

1. Session 2022 – Jour2 – Asie Pacifique

EXERCICE A – L'ACIDE FORMIQUE POUR STOCKER LE DIHYDROGENE ? (5 points)
Mots-clés : quantité de matière, conductivité, constante d'équilibre.

Le dihydrogène $H_2(g)$ est envisagé pour remplacer l'essence dans les moteurs à explosion, ou pour alimenter les piles à combustible, car son oxydation ne produit que de l'eau. Cependant, le dihydrogène pose certaines difficultés techniques : il est gazeux à température ambiante et hautement inflammable.

Une alternative consiste à « stocker » le dihydrogène en le faisant réagir avec du dioxyde de carbone pour former de l'acide formique, lequel est liquide et peu inflammable aux températures et pressions ambiantes. Pour récupérer le dihydrogène en vue de son utilisation, la transformation inverse est réalisée.

Dans cette perspective, des chercheurs de l'université de Rice (Etats-Unis) ont récemment trouvé un procédé catalytique permettant de produire de l'acide formique à bas coût.

Voici deux extraits parus dans des articles de vulgarisation scientifique :

Document 1. De l'acide formique dans le moteur.

« (...) Un litre d'acide formique contient plus de 53 grammes d'hydrogène, contre à peine 28 grammes pour un même volume d'hydrogène pur, pressurisé à 350 bar. »

D'après : www.enerzine.com

Document 2. Production de l'acide formique.

« (...) Avec leur réacteur actuel, les ingénieurs de l'université de Rice ont généré de l'acide formique, (...), en solution aqueuse contenant à peu près 30 % en masse d'acide formique, soit environ $7,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. »

D'après : www.futura-science.fr

Données :

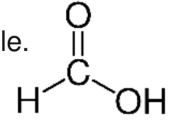
- Loi des gaz parfaits : $P V = n R T$, où P est la pression du gaz en Pa, V son volume en m^3 , n sa quantité de matière en mol, T sa température en K et R la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$
- Conversion de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$
- Masse molaire moléculaire de l'acide formique : $M_1 = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire moléculaire du dihydrogène : $M_2 = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'acide formique pur à 25°C : $\rho = 1,22 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
- Préfixes utilisés pour la nomenclature :

Nombre d'atomes de carbone	1	2	3	4	5
Préfixe	méth-	éth-	prop-	but-	pent-

Partie A - Intérêt de l'acide formique pour le stockage du dihydrogène

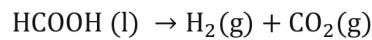
L'objectif de cette partie A est d'étudier l'intérêt de l'acide formique pour le stockage du dihydrogène par rapport au stockage du gaz sous pression.

1. La formule semi-développée de l'acide formique est donnée ci-contre. Justifier que cet acide se nomme acide méthanoïque dans la nomenclature officielle.



2. Vérifier qu'un litre de dihydrogène à la pression $P = 350$ bar et à la température $\theta = 25$ °C contient une masse $m = 28$ g de dihydrogène. On supposera que ce gaz obéit à l'équation des gaz parfaits dans ces conditions de température et de pression.

Pour récupérer le dihydrogène à partir de l'acide formique, on réalise une transformation dont l'équation de réaction est :



Cette transformation est considérée comme totale.

3. Vérifier qu'un litre d'acide formique permet de produire 53 g de dihydrogène, comme indiqué dans le **document 1**.
4. Citer deux avantages de l'acide formique pour le stockage du dihydrogène par rapport au stockage du gaz sous pression.

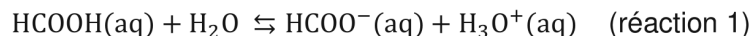
Partie B – Contrôle de la teneur en acide formique d'une solution aqueuse d'acide formique

On met en œuvre une méthode conductimétrique pour contrôler rapidement la teneur en acide formique d'une solution aqueuse d'acide formique préparée par les chercheurs de l'université de Rice.

À cet effet :

- On dilue 100 fois la solution aqueuse S_0 d'acide formique préparée par les chercheurs. On obtient une solution fille S_1 de concentration C_1 .
- On prélève un volume $V_1 = 1,00$ L de cette solution S_1 .
- On réalise une mesure de la conductivité de la solution S_1 .

L'équation de la réaction acido-basique de l'acide formique avec l'eau est :



En vue de relier la conductivité à la concentration, on fait les hypothèses suivantes :

- On néglige l'effet de l'autoprotolyse de l'eau.
- On suppose que les seules espèces contribuant significativement à la conductivité de la solution sont les ions oxonium, H_3O^+ , et les ions formiate, HCOO^- .

Données :

- L'acide formique est un acide faible, il appartient au couple acide-base, acide formique / ion formiate : $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$
- Constante d'acidité du couple acide-base de l'acide formique $K_A = 1,77 \times 10^{-4}$
- Conductivités molaires ioniques à 25 °C :
 $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{HCOO}^-) = 5,46 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- Concentration standard : $c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques des ions oxonium et des ions formiate.
- En déduire une relation entre σ , $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$, $\lambda(\text{HCOO}^-)$, V_1 et l'avancement x_f en fin de réaction pour la réaction 1 (x_f en mol).

La mesure de la conductivité de la solution S_1 donne : $\sigma = 144 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

- Montrer que l'avancement en fin de réaction a pour valeur :

$$x_f = 3,56 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3. Session 2023 – Jour1 – Amérique du Nord

EXERCICE 2 : TECHNIQUES DE DOSAGE DE L'URÉE (5 POINTS)

En 1773, le pharmacien Hilaire-Marin Rouelle isole de l'urine une substance déchet du métabolisme humain particulièrement riche en azote : l'urée, une molécule de formule brute $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

En 1828, le chimiste Friedrich Wöhler synthétise fortuitement pour la première fois de l'urée.

En 1928, le biochimiste Richard Fosse va réaliser le premier dosage précis de l'urée en solution par méthode gravimétrique. Un dosage de l'urée est une indication précieuse de l'état de santé d'une personne. Aujourd'hui, les professionnels des laboratoires d'analyses médicales utilisent une méthode colorimétrique.

D'après *Étonnante chimie – Une brève histoire de l'urée : de sa découverte à son dosage*, Bernard Bodo,

Données :

- table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500 ✓	moyenne
(N-H amide)	(3100 - 3500)	forte
(N-H amine ou amide)	(1560 - 1640) >	forte ou moyenne
$\text{C}_{\text{tri}} - \text{H}$	3000 - 3100	moyenne
$\text{C}_{\text{tét}} - \text{H}$	2800 - 3000	forte
$\text{C} = \text{O}$ ester	1700 - 1740	forte
$\text{C} = \text{O}$ amide ✓	(1650 - 1740)	forte
$\text{C} = \text{O}$ aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
$\text{C} = \text{O}$ acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

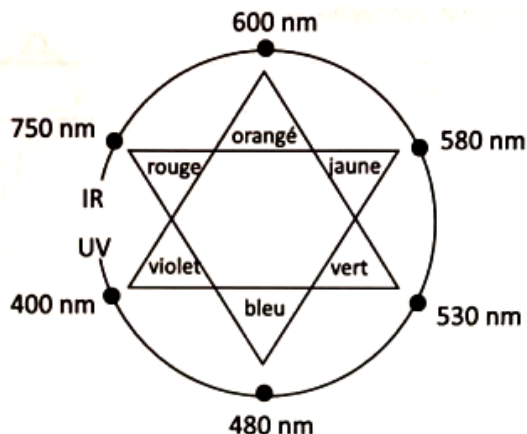
C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

$\text{C}_{\text{tét}}$ signifie que l'atome de carbone est tétraédrique, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

- masse molaire moléculaire : $M(\text{urée}) = 60,06 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (avec ce qui suit \pm correspondant à l'incertitude-type) ;
- masses molaires atomiques $M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$:

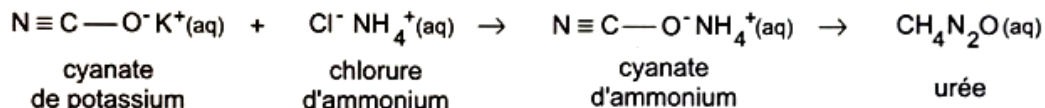
H	C	N	O
1,00	12,0	14,0	16,0

- cercle chromatique :



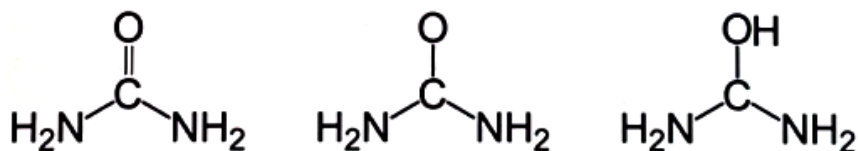
A. La synthèse de l'urée par Wöhler

Ayant maîtrisé la synthèse de l'acide cyanique, Friedrich Wöhler cherchait à préparer du cyanate d'ammonium par réaction du cyanate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{CNO}^-(\text{aq})$) sur le chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$). Mais le cyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CNO}^-(\text{aq})$) obtenu s'isomérisait spontanément en cristaux d'urée $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. L'ensemble du processus est schématisé ci-dessous.



~~Q.1.~~ Montrer que le cyanate d'ammonium et l'urée sont bien des isomères.

~~Q.2.~~ Choisir parmi les trois propositions suivantes la formule semi-développée de l'urée. Justifier.



~~Q.3.~~ Montrer que le spectre infrarouge obtenu pour les cristaux d'urée est cohérent avec la formule semi-développée proposée.

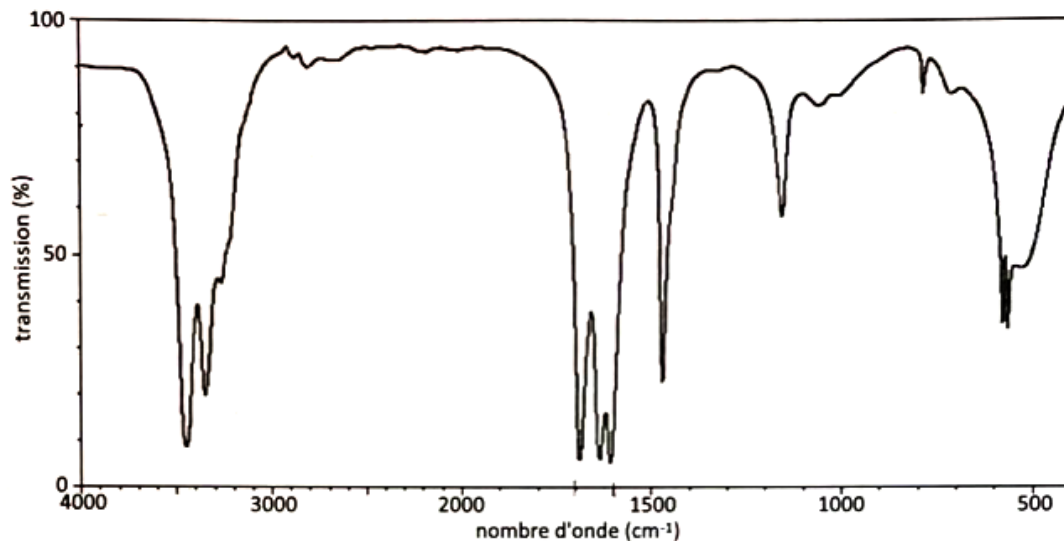


Figure 1. Spectre infrarouge de l'urée (KBr-médiachimie)

B. Dosages de l'urée

Soit une solution aqueuse S d'urée de concentration en quantité de matière $C = 6,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Q.4.** Déterminer la masse de cristaux d'urée à peser pour préparer 50,0 mL d'une solution S d'urée de concentration en quantité de matière $C = 6,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dosage colorimétrique

Un médecin prescrit une prise de sang à un patient âgé de 20 ans pour diagnostiquer une éventuelle insuffisance rénale. L'urémie est le terme médical utilisé pour qualifier la concentration d'urée contenue dans le sang.

Des techniciens d'un laboratoire d'analyse médicale reçoivent un échantillon sanguin du patient. Ils disposent d'un kit de dosage par étalonnage de l'urée qui s'appuie sur la formation d'une espèce chimique bleue. L'absorbance, notée A, de la solution bleue est directement proportionnelle à la concentration en urée dans l'échantillon, notée C. Elle est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre calibré à une longueur d'onde de 600 nm.

Les résultats du dosage sont :

$A_{\text{Référence}}$	$C_{\text{Référence}}$
1,58	$6,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

$A_{\text{Échantillon}}$
1,25

Dans le sérum ou le plasma	Intervalle de concentration en urée pour un patient en bonne santé (mmol/L)
< 1 an	[1,4-6,8]
Enfant	[1,8-6,4]
18-60 ans	[2,1-7,1]
60-90 ans	[2,9-8,2]
> 90 ans	[3,6-11,1]

- Q.10.** Justifier le choix de la valeur de la longueur d'onde.

La notice du kit de dosage indique la formule de calcul suivante :

$$C_{\text{Échantillon}} = \frac{A_{\text{Échantillon}}}{A_{\text{Référence}}} \times C_{\text{Référence}}$$

- Q.11.** Démontrer l'égalité indiquée sur la notice de dosage.

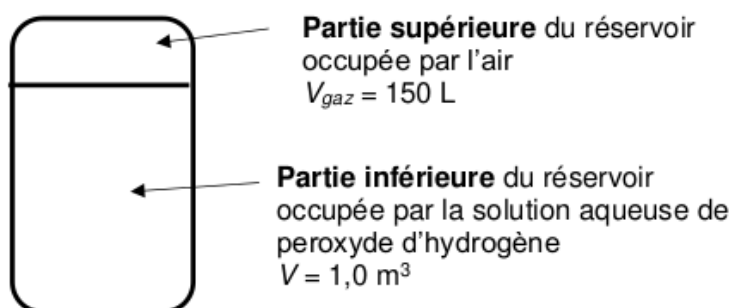
- Q.12.** Déterminer la conclusion posée par le médecin quant à une éventuelle urémie élevée chez le patient.

C. Étude d'un accident industriel

En 2015, un accident a eu lieu dans une usine agroalimentaire qui utilise une solution de peroxyde d'hydrogène pour désinfecter la ligne de production. Selon l'inspection des installations classées, l'explosion serait due à une surpression dans le réservoir de stockage de la solution de peroxyde d'hydrogène. Plusieurs pistes sont envisagées pour expliquer la cause de l'accident, parmi lesquelles une réaction violente générée par une impureté présente dans le réservoir de stockage liée au changement de capteur de pression du réservoir effectué 15 jours auparavant. La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène stockée dans ce réservoir a une concentration $[H_2O_2]_{réservoir} = 1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

- schéma du réservoir de stockage avant l'accident :



- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- pression dans le réservoir : $P = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- température dans le réservoir : $T = 293 \text{ K}$;
- $1,0 \text{ m}^3 = 1,0 \times 10^3 \text{ L}$.

Q.8. Déterminer la quantité de matière d'air, notée n_{air} , qui occupe la partie supérieure du réservoir.

On considère que le dioxygène formé par la décomposition accidentelle du peroxyde d'hydrogène ne se dissout pas dans la solution aqueuse.

L'équation de décomposition est : $2 \text{ H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$

Q.9. Calculer la pression finale atteinte dans le réservoir, notée P_{tot} , si le peroxyde d'hydrogène de la solution aqueuse se décompose totalement en considérant que la température est maintenue constante. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

5. Session 2024 – Jour2 – Asie Pacifique – Ne pas abuser des nitrites

L'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation (ANSES) a confirmé que les nitrites ajoutés dans certaines viandes pour leur conservation (viandes « en salaison ») sont un facteur de risque d'apparition du cancer colorectal. Elle recommande d'en réduire l'usage, sans les interdire.

À l'échelle individuelle, la dose journalière admissible (DJA) établie par l'autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) sert de repère pour permettre à chacun de réguler sa consommation et ainsi limiter les risques. Le principe d'une DJA est d'évaluer la quantité maximale d'un composé qu'un individu peut consommer quotidiennement toute sa vie sans risque pour sa santé. C'est une quantité exprimée en milligramme de composé par kilogramme de masse corporelle.

Donnée :

- Pour les nitrites, la DJA est de 0,07 mg par kilogramme de masse corporelle.

Dans cet exercice, on souhaite déterminer la quantité de nitrite contenue dans une tranche de viande en salaison et estimer combien de tranches peut manger une personne de 70 kg dans une journée en respectant la DJA.

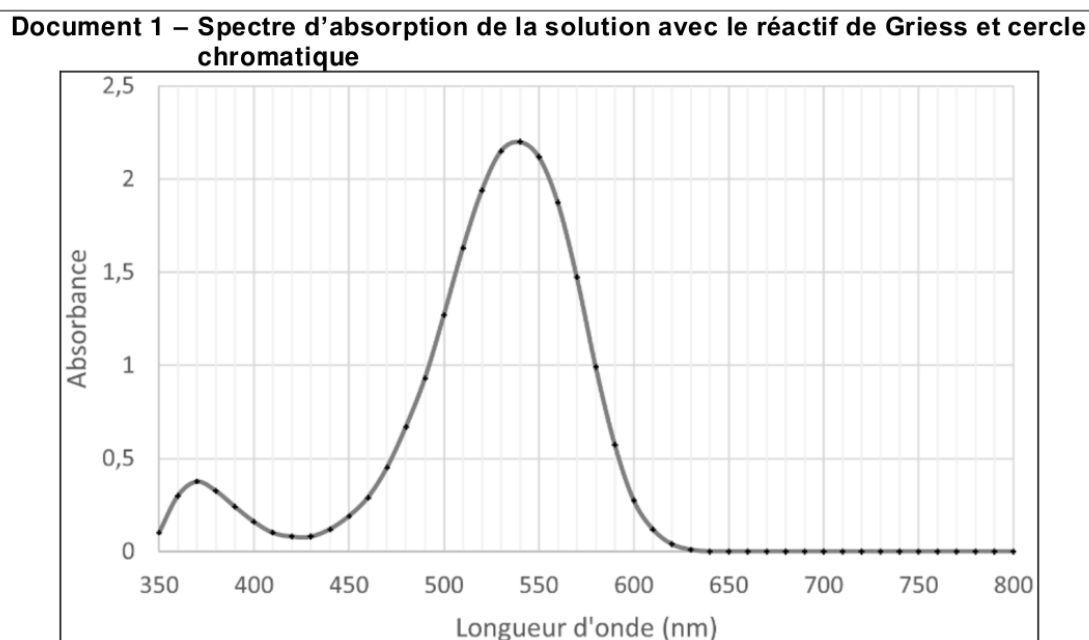
Mode opératoire : dosage par spectrophotométrie

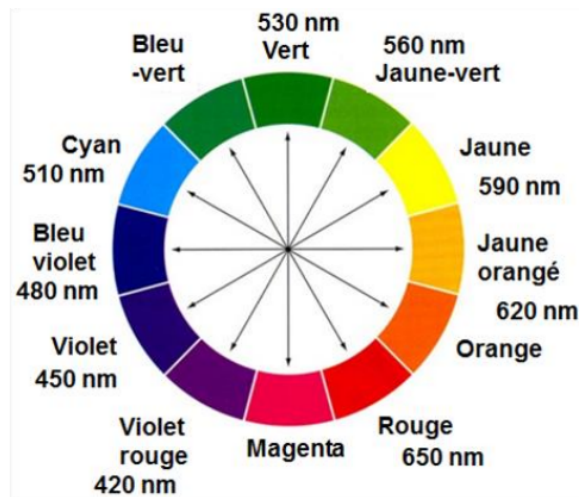
Pour déterminer la quantité d'ions nitrite présents dans une tranche de viande en salaison, on procède dans un premier temps à un traitement d'extraction de ces ions, non détaillé ici, suivi de leur mise en solution.

On souhaite alors procéder au dosage de ces ions par spectrophotométrie. Toutefois, les ions nitrite sont incolores en solution. Pour résoudre cette difficulté, on utilise le « réactif de Griess », une espèce chimique avec laquelle les ions nitrite interagissent de manière totale pour former une nouvelle entité colorée. Le document 1 présente le spectre d'absorption de la solution après ajout du réactif de Griess.

Q1- Déterminer, en justifiant, la couleur de la solution ainsi obtenue.

Q2- Préciser, en justifiant, la longueur d'onde à laquelle régler le spectrophotomètre pour réaliser les mesures d'absorbance.





Pour tracer la courbe d'étalonnage, cinq solutions étalons sont préparées à partir d'une solution mère S_0 ayant une concentration en ions nitrite : $c_0 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les concentrations c_f des solutions étalons sont indiquées dans le tableau ci-après.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
c_f (mol · L ⁻¹)	60×10^{-6}	100×10^{-6}	150×10^{-6}	250×10^{-6}	300×10^{-6}

Le préparateur dispose de la verrerie suivante :

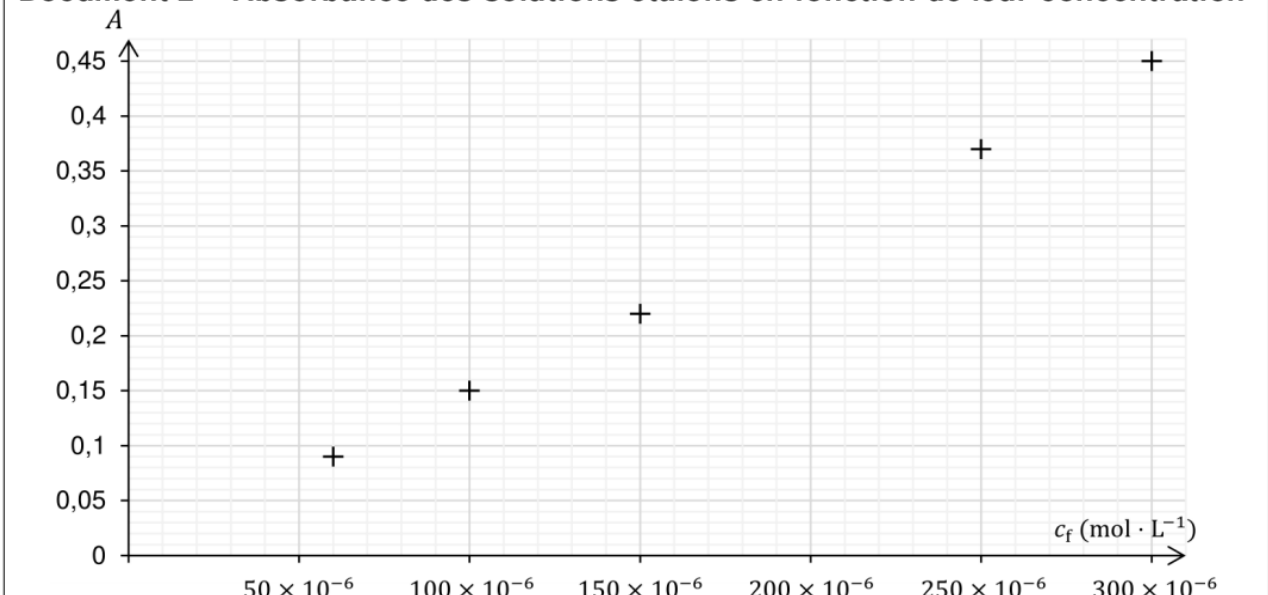
- Bêchers : 50 mL ; 100 mL ; 250 mL.
- Éprouvettes graduées : 50 mL ; 100 mL ; 250 mL.
- Fioles jaugées : 50 mL ; 100 mL ; 250 mL.
- Pipettes jaugées : 5,0 mL ; 10,0 mL ; 20,0 mL.

Q3- Présenter la démarche expérimentale à mettre en œuvre pour préparer la solution étalon S_1 en indiquant la verrerie à utiliser (dans la liste ci-dessus).

On ajoute le réactif de Griess à chaque solution pour obtenir la coloration. On homogénéise pendant dix minutes puis on mesure l'absorbance A des solutions à la longueur d'onde déterminée à la question **Q2**. Les points de mesure sont rassemblés dans le document 2.

Q4- Justifier que les points obtenus sont compatibles avec la loi de Beer-Lambert.

Document 2 – Absorbance des solutions étalons en fonction de leur concentration



Le procédé d'extraction des ions nitrite de la tranche de viande en salaison a permis d'obtenir un volume $V_j = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S_j . On y ajoute le réactif de Griess et on procède à la mesure de l'absorbance dans les mêmes conditions que précédemment.

On mesure l'absorbance : $A_j = 0,31$.

Q5- Déterminer la concentration en ions nitrite de la solution S_j .

Combien peut-on manger de tranches ?

On souhaite déterminer combien de tranches de viande en salaison une personne de 70 kg peut manger par jour en respectant la DJA.

Hypothèses et données :

- Les tranches de viande en salaison sont supposées avoir toutes une masse et une teneur en nitrite proches de celles de la tranche étudiée précédemment.
- Masse molaire des ions nitrite : $M(\text{NO}_2^-) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- DJA des nitrites : 0,07 mg par kilogramme de masse corporelle.
- Masse corporelle de la personne considérée : $m = 70 \text{ kg}$.

Q6- Estimer la quantité de tranches de viande en salaison que la personne considérée peut manger par jour en respectant la DJA.

Dans cette question, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.