

# Concours Blanc 2022

## Épreuve de chimie

### Exercice 1 – Autour des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont souvent considérés comme des molécules nuisibles. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> par exemple, sont des gaz toxiques qui contribuent largement à la pollution atmosphérique. Produit dans les moteurs à combustion interne, le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote. Ces rejets dans l'atmosphère sont à l'origine de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone.

La molécule de NO n'a cependant pas que des effets indésirables. Des découvertes récentes en médecine ont montré ses implications dans un très vaste domaine de fonctions biologiques telles que le contrôle de la circulation sanguine, la régulation de l'activité du cerveau ou celui du système immunitaire.

1. Proposer, en la justifiant, une structure de Lewis pour l'acide nitreux de formule brute HNO<sub>2</sub>, sachant qu'elle ne présente pas de charge formelle.
2. Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> et NO.

### Équilibre acido-basique

L'acide nitreux HNO<sub>2</sub>, et l'ion nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, forment un couple acido-basique de  $pK_a = 3,3$ .

3. Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.
4. Donner le diagramme de prédominance de HNO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en fonction du pH.

Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude (Na<sup>+</sup> + HO<sup>-</sup>) concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire croissante de pente plus importante que la précédente. On donne les conductivités molaires ioniques à 25 °C :  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{Na}^+} = 50,10 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{NO}_2^-} = 71,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{HO}^-} = 199,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

5. Écrire la réaction de dosage.
6. Exprimer la conductivité de la solution  $\sigma$ , en fonction des concentrations des ions présents en solution et leurs conductivités molaires ioniques. Justifier que l'évolution de la conductivité observée expérimentalement est cohérente avec cette expression. Représenter qualitativement l'évolution de  $\sigma$  au cours du dosage.

### Équilibre de dismutation de NO<sub>2</sub>

Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> appartient à deux couples oxydant-réducteur dans lesquels il peut jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur : NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub>(g) et NO<sub>2</sub>(g)/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

7. Indiquer, en le justifiant, le rôle (oxydant ou réducteur) du dioxyde d'azote dans chacun de ces couples.

8. Écrire les deux demi-équations électroniques associées aux couples oxydant-réducteur du dioxyde d'azote. En déduire l'équation de la réaction de dismutation de  $\text{NO}_2$ , obtenue quand il réagit sur lui-même en présence d'eau.
9. Exprimer sa constante de réaction  $K$  en fonction de la pression partielle,  $P_{\text{NO}_2}$  en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse. On donne, à  $25^\circ\text{C}$ ,  $K = 2,15$ .

Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides. Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de  $\text{pH} = 4$ , l'acidité provenant de la réaction de dismutation dans l'eau.

10. Déterminer la pression partielle,  $P_{\text{NO}_2}$  en bar, du dioxyde d'azote. En déduire la fraction molaire,  $x_{\text{NO}_2}$  du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.

## Exercice 2 – Analyse physico-chimique des acides d'un vin

Le vin est une boisson acide dont le  $\text{pH}$  est compris entre 2,70 et 3,70. Le vin contient naturellement de nombreux acides faibles (certains sont présents dans le raisin et d'autres apparaissent au cours de l'élaboration du vin) dont six organiques sont les plus abondants :

- l'acide tartrique  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  de  $\text{p}K_a$  successifs 3,04 et 4,34 et de masse molaire  $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide malique  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  de  $\text{p}K_a$  3,46 et 5,14 et de masse molaire  $134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide citrique  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$  de  $\text{p}K_a$  3,15, 4,71 et 6,41 et de masse molaire  $192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide lactique  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  de  $\text{p}K_a$  3,90 et de masse molaire  $90,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide succinique  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  de  $\text{p}K_a$  4,16 et 5,61 et de masse molaire  $118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide acétique  $\text{CH}_3-\text{COOH}$  de  $\text{p}K_a$  4,80 et de masse molaire  $60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le contrôle des acides présents dans un vin est très important car ces acides conditionnent les qualités gustatives du vin, le  $\text{pH}$  quant à lui agit sur la stabilité du vin.

On peut lire dans un traité d'œnologie :  
*l'acidité renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement. Un excès d'acidité donne un vin trop nerveux, souvent maigre ; alors qu'une carence en acidité donne un vin mou, de faible qualité.*

acide tartrique	$2,24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide malique	$0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide citrique	$0,08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide lactique	$1,90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide succinique	$1,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide acétique	$0,03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acidité totale	$5,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

On étudie un vin rouge (Bordeaux Supérieur 2002) dont l'analyse fait apparaître les données dans le tableau ci-dessus.

On se propose ici de mesurer la concentration des six acides organiques prépondérants présents dans ce vin rouge.

### Acidité totale du vin

L'acidité totale d'un vin est la quantité  $n$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérable par litre de vin que l'on exprime en  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour être commercialisable, un vin doit présenter une acidité minimale de  $50,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour déterminer cette acidité totale, la législation impose de mesurer le volume de soude nécessaire pour amener un échantillon de vin à tester à  $\text{pH} = 7,00$ .

On place un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  de vin dans un bécher, le dosage s'effectue par suivi pH-métrique avec une solution de soude de concentration  $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On mesure le pH en fonction du volume  $v_s$  de soude versé et on obtient la courbe de l'annexe 1.

1. Faire un schéma du montage utilisé pour le titrage.
2. Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de dosage fait apparaître un seul saut de pH, justifier ce fait.
3. La courbe de dosage montre que ce vin peut être modélisé par une solution de monoacide faible AH de  $\text{p}K_a = 4,00$ . Écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction de dosage. Calculer la constante d'équilibre  $K_r$  de cette réaction. Conclure.  
On donne la constante d'acidité du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  :  $K_e = 10^{-14}$ .
4. Sur l'annexe 1 **à rendre avec la copie**, faire apparaître la construction graphique permettant de déterminer le volume équivalent  $v_e$ . Donner la valeur de  $v_e$  et déterminer le pH à l'équivalence. Justifier que prendre le volume versé pour obtenir  $\text{pH} = 7,00$  est une bonne estimation du volume versé à l'équivalence.
5. Établir l'expression de la valeur  $\text{pH}_e$  du pH à l'équivalence, en fonction de  $K_r$ ,  $C_0$ ,  $v_e$  et  $V$ . Faire l'application numérique. Conclure.
6. En modélisant toujours les acides de ce vin par un monoacide faible AH de  $\text{p}K_a = 4,00$ , calculer l'acidité totale  $n$ . Ce vin est-il commercialisable ?
7. En déduire le pH du vin étudié.
8. En France, cette acidité est souvent exprimée en grammes d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par litre. Par définition, un litre de vin à  $m$  grammes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  préparé par dissociation de  $m$  grammes d'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur. Calculer l'acidité  $m$  (exprimée en grammes par litre d'acide sulfurique) en considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort de masse molaire  $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Commenter.
9. Pour l'Union Européenne, l'acidité d'un vin s'exprime en grammes d'acide tartrique par litre. Un litre de vin à  $m'$  grammes d'acide tartrique nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution d'acide tartrique préparée par dissociation de  $m'$  grammes d'acide tartrique pur. Calculer  $m'$  (exprimée en grammes par litre d'acide tartrique) en considérant que l'acide tartrique est un diacide fort.
10. Expliquer précisément comment la courbe de l'annexe 1 permet de vérifier le  $\text{p}K_a$  de l'acide AH dosé.

### Annexe 1 – Dosage d'un échantillon de vin par la soude

