

Concours Blanc 2022

Épreuve de chimie

Exercice 1 – Autour des oxydes d'azote

1. H a 1 électron de valence, N en a 5 et O en a 6, ce qui fait pour HNO_2 18 électrons de valence, soit 9 doublets à répartir. On a donc :



2. On a, puisque $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$:

Oxyde	NO_3^-	NO_2	HNO_2	NO
n.o.(N)	+V	+IV	+III	+II

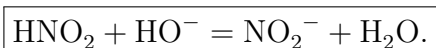
3. $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$, d'où

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]c^0}.$$

4. On a



5. L'équation bilan de la réaction de dosage est :



6. On a, d'après la loi de Kohlrausch :

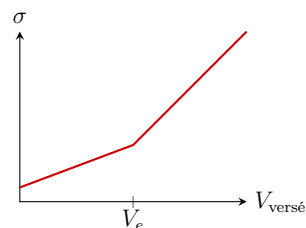
$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{HO}^-]\lambda_{\text{HO}^-} + [\text{NO}_2^-]\lambda_{\text{NO}_2^-} + [\text{Na}^+]\lambda_{\text{Na}^+}$$

Avant l'équivalence :

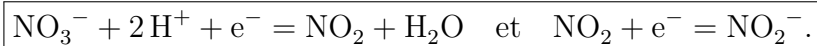
- les concentrations de H_3O^+ et HO^- sont quasi constantes car le pH varie peu ;
- des ions NO_2^- sont formé et on ajoute des ions Na^+ : leurs concentrations augmentent.

La conductivité de la solution avant l'équivalence augmente.

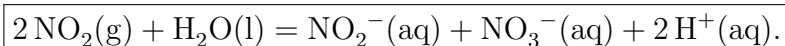
Après l'équivalence : on ajoute des ions Na^+ et HO^- , or $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{NO}_2^-}$: la conductivité de la solution augmente, mais plus rapidement.



7. Dans un couple oxydant-réducteur, l'oxydant est l'espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons : son nombre d'oxydation est le plus élevé. D'après la question 2, le n.o. de N dans NO_3^- est supérieur à celui dans NO_2 : NO_3^- est l'oxydant du couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$. De même, NO_2 est l'oxydant du couple $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2^-$.
8. Les demi-équations électroniques sont :



En présence d'eau, la dismutation de NO_2 s'écrit :



9. On a

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{NO}_3^-] [\text{NO}_2^-] (P^\circ)^2}{P_{\text{NO}_2}^2 (c^\circ)^4}.$$

10. Puisque les ions H^+ sont formés par la réaction de dismutation, on trouve avec un tableau d'avancement $[\text{NO}_2^-] = [\text{NO}_3^-] = [\text{H}^+]/2$. On en déduit :

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{H}^+]^2 P^\circ}{2\sqrt{K} (c^\circ)^2} = \frac{10^{-2\text{pH}} P^\circ}{2\sqrt{K}}$$

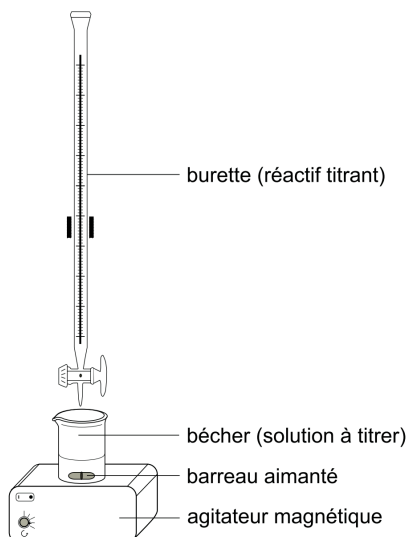
A.N. : $P_{\text{NO}_2} = 3,4 \times 10^{-9} \text{ bar}$.

On en déduit immédiatement :

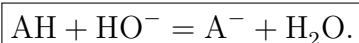
$$x_{\text{NO}_2} = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P^\circ} = 3,4 \times 10^{-9}.$$

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

1. Schéma du montage (la sonde pH-métrique n'est pas représentée).



- Les pK_a des différents acides sont tous très proches et voisins de 4, avec un écart inférieur à 4, ce qui est insuffisant pour donner lieu à des sauts de pH individuels.
- L'équation bilan s'écrit



Sa constante d'équilibre s'exprime

$$\boxed{K_r = \frac{K_a}{K_e}.}$$

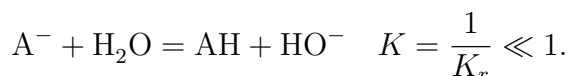
A.N. : $K_r = 10^{10} \gg 1$: la réaction est quantitative, ce qui en fait une réaction adaptée pour un dosage.

- En utilisant la méthode des tangentes, on lit

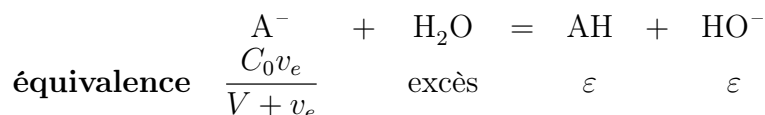
$$\boxed{v_e = 10,5 \text{ mL} \quad \text{et} \quad \text{pH}_e \approx 8,2.}$$

Pour $\text{pH} = 7$, on lit $v_s = 10,5 \text{ mL} = v_e$: le saut de pH est brutal et l'erreur commise est faible en approximant v_e à la valeur du volume versé pour obtenir un pH égal à 7.

- À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : les espèces majoritaires sont A^- et l'eau. La réaction prépondérante est l'inverse de la réaction de dosage :



On dresse le tableau d'avancement en concentration à l'équivalence



où $\varepsilon \ll [\text{A}^-]$ car la réaction est peu avancée. On a donc :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{C_0 v_e}{(V + v_e) K_r}} c^\circ$$

et finalement

$$\boxed{\text{pH}_e = -\log K_e + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_0 v_e}{(V + v_e) K_r} c^\circ \right)}$$

A.N. : $\text{pH}_e = 8,35$, ce qui est proche de la valeur déterminée graphiquement.

- Par définition de l'acidité totale n correspond à la concentration en acide AH, on a donc

$$\boxed{n = \frac{C_0 v_e}{V}.}$$

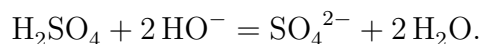
A.N. : $n = 105 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} > 50,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: le vin est commercialisable.

7. On veut déterminer le pH d'une solution d'acide faible AH de concentration n et de $pK_a = 4,00$. On a donc :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log n) .}$$

A.N. : $\text{pH} = 2,5$, valeur que l'on retrouve au début de la courbe de dosage.

8. L'acide sulfurique est un diacide. L'équation de la réaction de dosage associée est



D'après l'énoncé, m est vérifiée

$$\boxed{m = \frac{nM}{2} .}$$

A.N. : $m = 5,14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur proche de celle indiquée dans le tableau d'analyse du vin.

9. Le raisonnement est le même que précédemment, avec la valeur de masse molaire indiquée au début de l'énoncé. On obtient $m' = 7,88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
10. À la demi-équivalence, on a directement $\text{pH} = pK_a$ car alors $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$. Il suffit donc de lire le pH de la solution pour un volume de soude versé égal à $v_e/2$. Graphiquement, la courbe passe bien par le point de coordonnées $(5,025 \text{ mL}, 4)$, ce qui est cohérent avec la valeur de pK_a utilisée précédemment.