

ⵜⴰⴳⴷⴰⵢⵜ ⵏ ⵎⵓⵔ
ⵜⴰⵎⴰⵏⴰ ⵏ ⵉⵎⵎⴰⵔ ⵏ
ⵉⵏⵉⵙⵉⵎⵉⵏⵜ ⵏ ⵉⵎⵎⴰⵏⴰ



المملكة المغربية
وزارة التعليم العالي
والبحث العلمي والابتكار

Royaume du Maroc
Ministère de l'Enseignement Supérieur,
de la Recherche Scientifique et de l'Innovation



CONCOURS NATIONAL COMMUN

d'Admission dans les Établissements de Formation d'Ingénieurs et
Établissements Assimilés

Session 2026

Épreuve de : **Chimie**

Filières : **MP**

Date : **18-05-2026** Durée **2 Heures** de **14H00 à 16H00**

Cette épreuve comporte **4 pages** au format A4 en plus de cette page de garde.

IMPORTANT

L'usage de tout document et de tout matériel électronique ou informatique (autre que la calculatrice qui doit être en mode examen) est interdit durant cette épreuve.

3.2. Justifier que $Ag_{(aq)}^+$ est un acide.

Quelle est sa base conjuguée ?

3.3. Affecter, en justifiant la réponse, les domaines A_1 , A_2 et A_3 , aux différentes espèces contenant l'élément argent, et les domaines E_1 , E_2 et E_3 aux espèces de l'eau.

3.4. On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité des ions $Ag_{(aq)}^+$ et on ajoute progressivement de la soude sans variation de potentiel et sans variation de la concentration initiale en ions $Ag_{(aq)}^+$ dans la solution.

Qu'observe-t-on ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

3.5. L'argent métallique est-il stable dans l'eau désaérée ?

3.6. On place un échantillon d'argent dans une solution aqueuse aérée à $pH = 2$. En supposant qu'il y ait réaction, quelles seraient les espèces formées ? Écrire l'équation correspondante. La réaction a-t-elle réellement lieu ? Répondre aux mêmes questions pour une solution aqueuse aérée à $pH = 12$.

Avec un montage à trois électrodes, on étudie les réactions électrochimiques se produisant à une électrode d'argent plongeant dans une solution à $pH = 4$ contenant du nitrate d'argent à la concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On reproduit une deuxième fois l'expérience en ajoutant un excès de chlorure de sodium à la concentration $C_4 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les courbes obtenues dans les deux expériences, 1 et 2, sont représentées sur la figure 3. On suppose que les seules espèces électroactives sont l'eau, $Ag_{(aq)}^+$ et $Ag_{(s)}$. On indique qu'un gaz pouvant se dégager le fait sous une pression partielle égale à $P^0 = 1,0 \text{ bar}$.

3.7. Exprimer le potentiel de NERNST du couple $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$. Calculer le potentiel de NERNST du couple $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$. L'oxydation de l'eau est-elle visible ?

3.8. Quels sont les processus physico-chimiques mis en jeu dans les trois domaines des courbes ?

3.9. À partir de la courbe enregistrée au cours de l'expérience 1 (figure 3), estimer la valeur du potentiel standard $E^0(Ag_{(aq)}^+ / Ag)$ du couple $Ag_{(aq)}^+ / Ag_{(s)}$. S'agit-il d'un couple lent ou rapide ?

3.10. À partir de la courbe enregistrée au cours de l'expérience 2 (figure 3), estimer la produit de solubilité $K_s(AgCl)$.

3.11. Exprimer le potentiel de NERNST du couple $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$. Estimer la surtension du couple $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$ dans les conditions de l'expérience.

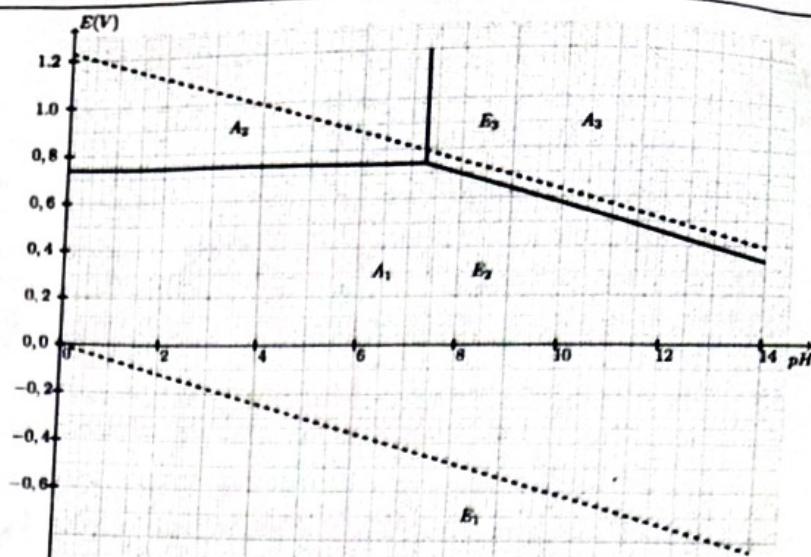
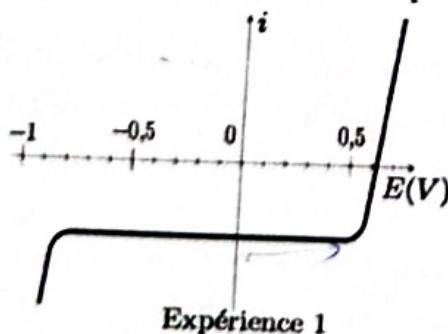
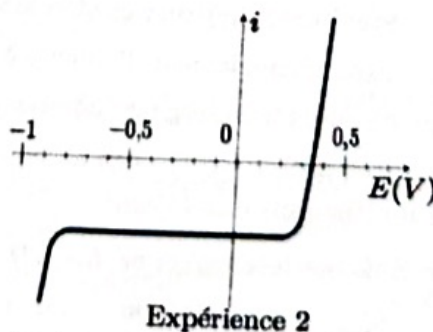


Figure 2 : Diagramme $E - pH$ de l'argent.



Expérience 1



Expérience 2

Figure 3 : Courbes intensité-potential enregistrées au cours de l'expérience.

On souhaite déterminer expérimentalement l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction de dissolution du chlorure d'argent en mesurant $K_s(T)$ en fonction de la température T . Le tableau suivant donne la liste de matériel nécessaire et suffisant pour réaliser une pile de concentration :

- Solution aqueuse de $AgNO_3$,
 $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Solution aqueuse de KCl ,
 $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Deux béchers thermostatés de 100 mL ;
- Pont salin (sans ions chlorure) ;
- Un bain marie thermostaté ;
- Plaque chauffante avec agitation magnétique, 3 barreaux aimantés (1 gros + 2 moyens) ;
- Millivoltmètre ;
- Deux électrodes d'argent ;
- Deux sondes thermométriques.

On constitue la pile de concentration en introduisant :

- $V_1 = 50 \text{ mL}$ de la solution de nitrate d'argent de concentration C_1 dans le compartiment (1) ;
- $V_2 = 50 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de potassium de concentration C_2 ainsi que quelques gouttes de nitrate d'argent ($AgNO_3$) dans le compartiment (2) de telle sorte qu'un précipité de $AgCl$ apparaisse.

On mesure la différence de potentiel $\Delta E = E_1 - E_2$ entre les deux compartiments (1) et (2). On obtient les résultats du tableau suivant :

$T(^{\circ}\text{C})$	20	23	26	30	33	38	42	45	48	54	57	60
$\Delta E = E_1 - E_2 \text{ (V)}$	0,323	0,32	0,317	0,313	0,31	0,302	0,297	0,295	0,292	0,287	0,285	0,282

- 2.5. Quel est le rôle du pont salin ? Pourquoi le pont salin employé ne doit pas contenir d'ions chlorure ? Proposer une solution alternative.
- 2.6. D'après la liste de matériel, proposer un schéma légendé de montage complet permettant d'étudier l'évolution de $K_s(T)$ en fonction de la température T .
- 2.7. Écrire le potentiel de NERNST du couple $Ag_{(aq)}^+ / Ag$.
- 2.8. Donner l'expression de la différence de potentiel ΔE en fonction, entre autres, des concentrations en ions argent $[Ag_{(aq)}^+]_i$ dans chaque compartiment i .
- 2.9. Pourquoi ajoute-t-on le nitrate d'argent dans le compartiment (2) ? Pourquoi n'est-il pas nécessaire de connaître le volume précis de solution de nitrate d'argent ajouté dans le compartiment (2) ?
- 2.10. En déduire la concentration en ions argent $[Ag_{(aq)}^+]_2$ dans le compartiment (2) en fonction du produit de solubilité $K_s(T)$ du chlorure d'argent et de la concentration en ions chlorure $[Cl_{(aq)}^-]_2$ dans le compartiment (2).
- 2.11. Montrer que $\ln(K_s(T))$ est donné par $\ln(K_s(T)) = a - b \frac{\Delta E}{T}$. Donner les valeurs des constantes a et b .
- 2.12. Expliquer brièvement comment exploiter les valeurs de $K_s(T)$ obtenues pour les différentes températures pour déterminer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S$ de dissolution de $AgCl_{(s)}$. Préciser les hypothèses effectuées.
- 2.13. Déterminer expérimentalement l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S$ de la dissolution du chlorure d'argent. Pourquoi peut-on assimiler $\Delta_r H$ (respectivement $\Delta_r S$) et $\Delta_r H^0$ (respectivement $\Delta_r S^0$). Commenter au regard des valeurs standard tabulées à 25°C .

3. Stabilité de l'argent dans l'eau

La figure 2 donne le diagramme $E - pH$ de l'argent, établi à 25°C en tenant compte des espèces $Ag_{(s)}$, $Ag_2O_{(s)}$ et $Ag_{(aq)}^+$ pour une concentration de tracé pour les frontières $C_r = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On superpose à ce diagramme les droites relatives aux couples de l'eau tracées pour $P(H_{2(g)}) = 1,0 \text{ bar}$ et $P(O_{2(g)}) = 1,0 \text{ bar}$.

- 3.1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les trois espèces considérées.

- Donner l'expression de la constante d'équilibre K_s de la réaction de dissolution du chlorure d'argent.
- Déterminer la relation entre la solubilité s et K_s du chlorure d'argent. Calculer la valeur de s .

Dans une solution aqueuse contenant initialement des ions $Ag^+_{(aq)}$ à la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute progressivement des ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ sans variation de volume.

- Que vaut la concentration en ions $Cl^-_{(aq)}$ au moment où la première particule de $AgCl_{(s)}$ apparaît ? En déduire la valeur P de $pCl = -\log \left[\frac{Cl^-}{C^0} \right]$ pour laquelle $AgCl_{(s)}$ précipite. Justifier que le chlorure d'argent n'existe que pour pCl inférieure à cette valeur.
- La figure 1 donne le diagramme de prédominance/existence de l'élément argent sous les deux formes, $Ag^+_{(aq)}$ et $AgCl_{(s)}$, en fonction de pCl , pour la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions $Ag^+_{(aq)}$. Tracer le diagramme de répartition de l'élément argent qui consiste à représenter $\%Ag$ en fonction de pCl .

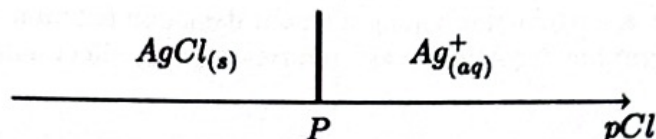


Figure 1 : Diagramme de prédominance/existence de l'élément argent.

Partie 2 : Chlorure d'argent

1. Structure du chlorure d'argent

La structure cristalline du chlorure d'argent, composé inorganique constitué d'ions argent et d'ions chlorure, est une structure de réseau cubique à faces centrées (structure de type $NaCl$). Le paramètre de la maille est $a = 555 \text{ pm}$.

- Donner, en justifiant la réponse, la configuration électronique de l'élément argent dans son état fondamental.
- En déduire, en justifiant avec précision, la position de l'élément argent dans le tableau périodique à 18 colonnes (on précisera le numéro de la ligne et celui de la colonne).
- Écrire la configuration électronique de l'ion Cl^- dans son état fondamental.
- Représenter la maille élémentaire donnant la structure cristalline du chlorure d'argent en plaçant les ions Ag^+ aux sommets du cube. Déterminer le nombre N de motifs $AgCl$ par maille.
- Sachant que la masse volumique du chlorure d'argent dans une structure cubique à faces centrées est $\mu = 5,58 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Cette valeur est-elle en accord avec le résultat de la question précédente ?

2. Étude thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent

On s'intéresse à l'aspect thermodynamique de la réaction de dissolution du chlorure d'argent solide dans l'eau distillée et qui donne $Ag^+_{(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$.

On néglige la variation de l'enthalpie et de l'entropie standard de cette réaction avec la température sur le domaine considéré.

- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ liées à la réaction de dissolution du chlorure d'argent à $25^\circ C$.
- Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ liées à la réaction de dissolution en fonction de la température T . Calculer sa valeur à $25^\circ C$.
- En déduire le produit de solubilité $K_s(T)$ de la réaction de dissolution en fonction de la température T . Calculer sa valeur à $25^\circ C$. Conclure.
- Comment varie la solubilité du chlorure d'argent en fonction de la température ?

- On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les **références** des questions abordées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.
- Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.

Le sujet est composé de deux parties totalement indépendantes. La partie 1 est notée sur **4 points**, la partie 2 sur **16 points**.

Le chlorure d'argent

Le chlorure d'argent, poudre blanche amorphe, existe dans la nature dans des affleurements de filons d'argent. On l'obtient au laboratoire en traitant un sel d'argent par de l'acide chlorhydrique. On peut également l'obtenir à partir d'une anode d'argent dans une solution contenant des ions chlorure. Il est utilisé en photographie, cosmétiques (conservateur), électrochimie (électrodes), médecine (antibactérien)...

Données :

- Numéro atomique de l'argent : $Z(\text{Ag}) = 47$;
- Numéro atomique du chlore : $Z(\text{Cl}) = 17$;
- Masse molaire du chlorure d'argent : $M(\text{AgCl}) = 143,3 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Produit de solubilité du chlorure d'argent à 25°C : $K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$;
- Potentiels standard à 25°C :

Couple	$\text{Ag}_{(aq)}^+ / \text{Ag}_{(s)}$	$\text{H}_{(aq)}^+ / \text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Potentiel standard	$E_1^0 = 0,80\text{V}$	$E_2^0 = 0,00\text{V}$	$E_3^0 = 1,23\text{V}$

- Grandeurs thermodynamiques à 25°C :

Espèce	$\text{Cl}_{(aq)}^-$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	$\text{AgCl}_{(s)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-166,8	105,3	-127,1
Entropie molaire standard $S_m^0 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	56,4	72,6	96,2

- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06\text{V}$ à 25°C ;
- Les gaz seront considérés parfaits, la pression de référence est la pression standard $P^0 = 1\text{bar}$ et les solutions aqueuses diluées, la concentration de référence $C^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$.
- Le constituant A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.

Partie 1 : Solubilité du chlorure d'argent

Le chlorure d'argent, $\text{AgCl}_{(s)}$, est un sel très peu soluble dans l'eau pure. L'équation-bilan de la réaction de dissolution de ce composé dans l'eau pure est :

