

Concours National Commun (CNC) - Corrigé
Session 2026 : Epreuve de Chimie - Filière MP

Corrigé proposé par : **Pr.JENKAL RACHID**
jenkalrachid.agr@gmail.com
www.chtoukaphysique.com
 Classes Préparatoires aux Grandes Écoles
 Beni Mellal - 19 / 05 / 2026

- **Partie I : Solubilité du chlorure d'argent - 4 points**

Exercice 1 (Partie I : Solubilité du chlorure d'argent - 4 points)

1. Expression de la constante d'équilibre :

Par définition :

$$K_s = \frac{[Ag^+]_{\text{eq}} \cdot [Cl^-]_{\text{eq}}}{C^{\circ 2}}$$

2. Relation entre la solubilité s et K_s :

À l'équilibre , on a :

$$[Ag^+]_{\text{eq}} = s \quad \text{et} \quad [Cl^-]_{\text{eq}} = s \quad \Rightarrow \quad K_s = \frac{s^2}{C^{\circ 2}} \quad \Rightarrow \quad s = C^{\circ} \sqrt{K_s}$$

A.N :

$$s = \sqrt{1,7 \times 10^{-10}} = 1,30 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

3. Domaine d'existence de précipité $AgCl_{(s)}$:

☞ La première particule du précipité $AgCl_{(s)}$ apparaît si :

$$Q_r = K_s \quad \Rightarrow \quad [Cl^-] = \frac{K_s \cdot C^{\circ 2}}{[Ag^+]} = \frac{K_s \cdot C^{\circ 2}}{C}$$

AN :

$$[Cl^-] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-2}} \quad \Rightarrow \quad [Cl^-] = 1,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

☞ Le précipité $AgCl_{(s)}$ existe lorsque :

Le précipité existe si :

$$Q_r \geq K_s \quad \Rightarrow \quad \frac{[Ag^+][Cl^-]}{C^{\circ 2}} \geq K_s \quad \Rightarrow \quad pCl = -\log\left(\frac{[Cl^-]}{C^{\circ}}\right) \leq pK_s + \log \frac{C}{C^{\circ}}$$

D'où :

$$pCl \leq P \quad \text{avec} \quad P = pK_s + \log \frac{C}{C^{\circ}} = 7,77$$

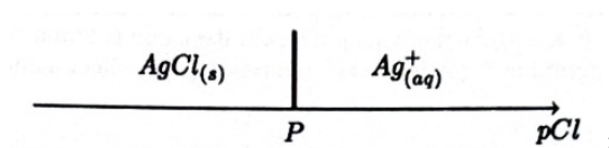


FIGURE 1 – Domaine de prédominance/d'existence de l'élément d'argent @Chtoukaphysique

4. Diagramme de répartition de l'élément argent :

Le diagramme ci-dessous donne l'évolution du pourcentage d'ions Ag^+ en solution en fonction de $p\text{Cl}^-$

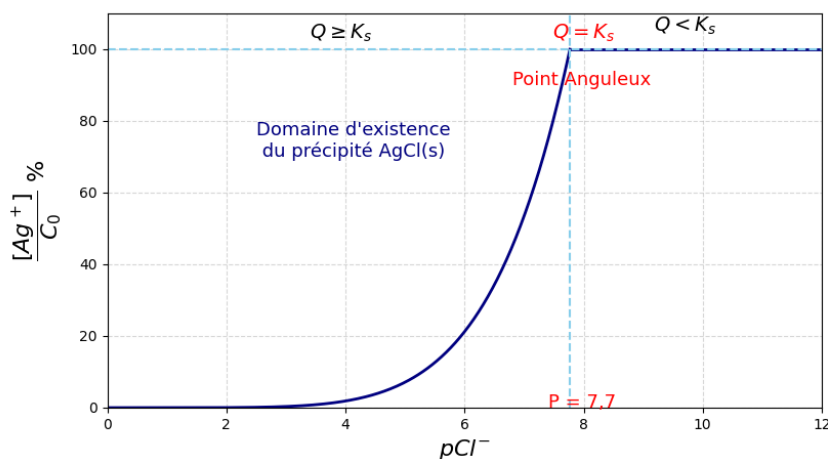


FIGURE 2 – Évolution du pourcentage d'ions Ag^+ en solution en fonction de $p\text{Cl}^-$ @Chtoukaphysique

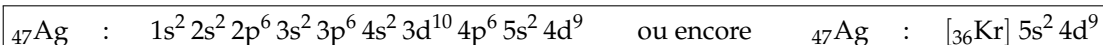
– Partie II : Chlorure d'argent - 16 points

Problème 1 (Partie II : Chlorure d'argent - 16 points)

1. Structure du chlorure d'argent

1.1. Configuration électronique de l'argent dans son état fondamental :

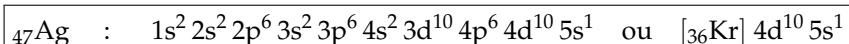
☞ Configuration électronique attendue de l'argent dans son état fondamental selon les règles de remplissage (Pauli, Klechkowski et Hund) :



☞ Remarque :

En réalité, cet élément constitue une exception à la règle de Klechkowski :

☞ La configuration électronique réelle (la plus stable) est :



Car la sous-couche est stable lorsqu'elle est pleine ou demi-remplie.

$4d^{10}$: pleine;

$5s^1$: à moitié remplie;

1.2. Position dans le tableau périodique :

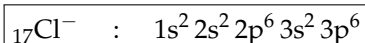
— Plus grand nombre quantique principal : $n = 5$

— Sous-couche externe : $5s^2 4d^9$

Donc l'argent appartient :

à la période 5 et à la colonne 11

1.3. Configuration électronique de l'ion Cl^- dans son état fondamental :



1.4. Structure cristalline de du chlorure d'argent AgCl :

La structure du chlorure d'argent est de type NaCl . Les ions Ag^+ occupent CFC (sommets et centres des faces), alors que les ions Cl^- occupent tous les sites octaédriques (centre et les milieux des arrêts du cube). La maille correspondante est donnée par la figure suivante :

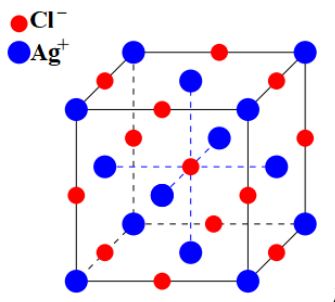


FIGURE 3 – Maille élémentaire de chlorure d'argent @Chtoukaphysique

☞ **Nombre de motifs AgCl par maille :**

$$N^- = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4\text{Cl}^- / \text{maille} \quad \text{et} \quad N^+ = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4\text{Ag}^+ / \text{maille} \implies N = 4\text{AgCl} / \text{maille}$$

1.5. Vérification : Masse volumique du chlorure d'argent dans la structure CFC :

★ La masse volumique est donnée par :

$$\mu = \frac{N \cdot M(\text{AgCl})}{N_A \cdot a^3}$$

A.N :

$$\mu = \frac{4 \times 143,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (555 \cdot 10^{-12})^3} \implies \mu \approx 5,57 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

Cette valeur est très proche de celle donnée dans l'énoncé :

$$\mu = 5,58 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

➡ Le résultat est donc cohérent.

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

2.1. Calcul de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à $T = 298 \text{ K}$:

D'après la loi de Hess, on a :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ag}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{AgCl})$$

A.N

$$\Delta_r H^\circ = 105,3 - 166,8 + 127,1 \implies \Delta_r H^\circ = 65,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Par définition, on a :

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{Ag}^+) + S_m^\circ(\text{Cl}^-) - S_m^\circ(\text{AgCl})$$

A.N

$$\Delta_r S^\circ = 72,6 + 56,4 - 96,2 \implies \Delta_r S^\circ = 32,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2.2. Expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$:

D'après l'approximation d'Ellingham : En absence de phase, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température

Par conséquent, on a :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

AN : À 25°C ($T = 298 \text{ K}$)

$$\Delta_r G^\circ(298) \approx 55,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.3. Produit de solubilité $K_s(T)$ en fonction de la température :

Par définition, on a :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_s \implies K_s(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

AN :

$$K_s(298) \approx 1,66 \times 10^{-10} \approx 1,7 \times 10^{-10}$$

➡ Conclusion :

- Ce résultat est cohérent avec la valeur donnée dans l'énoncée.
- $K_s \ll 1 \implies \text{AgCl}$ est très peu soluble dans l'eau.

2.4. Influence de la température T sur la solubilité s de chlorure d'argent :

Comme $\Delta_r H^\circ > 0$, la dissolution est endothermique.

D'après la loi de van 't Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$$

➡ Plus T augmente, plus K_s augmente, donc plus la solubilité du précipité AgCl augmente.

2.5. Rôle du pont salin :

☞ Le pont salin permet de fermer le circuit électrique tout en maintenant l'électroneutralité des deux solutions grâce à la migration des ions.

☞ Le pont salin ne doit pas contenir d'ions chlorure Cl^- , car ces ions pourraient migrer vers le compartiment contenant la solution de nitrate d'argent AgNO_3 , où ils se précipiteraient sous forme de AgCl . Cela modifierait la concentration en ions Ag^+ et fausserait les mesures.

☞ Solution alternative : La solution de nitrate de potassium (K^+ , NO_3^-).

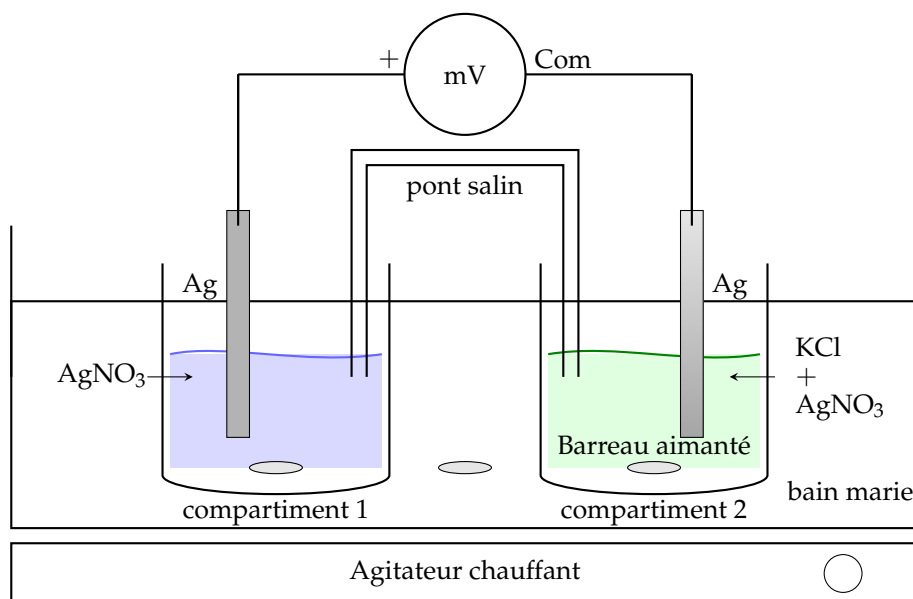
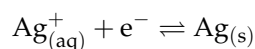
2.6. Schéma légendé de montage complet permettant d'étudier l'évolution de $K_s = f(T)$:

FIGURE 4 – Schéma légendé du montage expérimental complet @Chtoukaphysique

2.7. Potentiel de Nernst pour le couple Ag^+/Ag :

La demi-équation associée à chaque électrode d'argent est :



D'après la formule de Nernst :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ}$$

Remarque :

Dans ce problème, il faut utiliser l'expression générale de la loi de Nernst, car la température n'est pas fixée et constitue un facteur d'équilibre. Il ne faut donc pas utiliser la forme simplifiée à 25 °C ($\frac{RT}{F} \approx 0,06 \text{ V}$).

2.8. Expression de la différence de potentiel ΔE :

La différence de potentiel entre les deux électrodes vaut donc :

$$\Delta E = E_1 - E_2 \implies \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]_1}{[\text{Ag}^+]_2} \right)$$

2.9. L'ajout de AgNO_3 dans le compartiment (2) permet de saturer la solution en Ag^+ afin d'établir l'équilibre de solubilité de AgCl .

Comme K_s est très faible, quelques gouttes de AgNO_3 suffisent pour que le précipité AgCl se forme quasi immédiatement. Par conséquent, le volume ajouté est négligeable devant $V_2 = 50 \text{ mL}$; il ne modifie donc pas la concentration en ions chlorure Cl^- . On peut ainsi considérer que : $[\text{Cl}^-]_2 \approx C_2$

2.10. Dans le compartiment 2, il y a présence du précipité $\text{AgCl}_{(\text{s})}$.

L'équilibre de dissolution impose alors :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2}{C^{\circ 2}} \implies [\text{Ag}^+]_2 = \frac{K_s \cdot C^{\circ 2}}{[\text{Cl}^-]_2}$$

2.11. En remplaçant $[\text{Ag}^+]_2$ dans l'expression de ΔE , on obtient :

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]_2 [\text{Ag}^+]_1}{K_s C^{\circ 2}} \right)$$

Ainsi :

$$\ln K_s = \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]_2 [\text{Ag}^+]_1}{C^{\circ 2}} \right) - \frac{F \Delta E}{R T} \implies \ln K_s \approx \ln \left(\frac{C_1 C_2}{C^{\circ 2}} \right) - \frac{F \Delta E}{R T}$$

D'où la relation :

$$\ln K_s = a - b \frac{\Delta E}{T}$$

Avec :

$$a = \ln \left(\frac{C_1 C_2}{C^{\circ 2}} \right) \quad \text{et} \quad b = \frac{F}{R}$$

A.N :

$$a \approx -9,21 \quad \text{et} \quad b \approx \frac{298 \cdot \ln 10}{0,06} = 11436 \text{ K} \cdot \text{V}^{-1}$$

Remarque :

La constante F n'est pas fournie dans l'énoncé. On peut la calculer à partir de la relation :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad F \approx \frac{R \cdot 298}{0,06} \ln 10 \approx 95080 \text{ C.mol}^{-1} \approx 9,51 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

2.12. Étapes à suivre pour déterminer expérimentalement $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ à partir de valeurs $K_s(T)$:

- La mesure de ΔE permet d'accéder au produit de solubilité K_s en utilisant la relation obtenue :

$$\ln K_s = a - b \frac{\Delta E}{T}$$

- On trace la courbe $\ln K_s$ en fonction de $\frac{1}{T}$;

- On doit obtenir une droite (une fonction affine) d'équation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_s \quad \Rightarrow \quad \ln K_s = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

de pente p :

$$p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \approx -\frac{\Delta_r H}{R}$$

et d'ordonnée à l'origine q :

$$q = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \approx \frac{\Delta_r S}{R}$$

Hypothèses effectuées :

On peut assimiler $\Delta_r H$ à $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S$ à $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H;$$

$$\Delta_r S^\circ \approx \Delta_r S;$$

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température.

2.13. Les solutions étant diluées, elles peuvent être considérées comme idéales ; les activités sont donc assimilées aux concentrations. De plus, l'expérience est réalisée à une pression atmosphérique voisine de la pression standard. Ainsi, les grandeurs thermodynamiques expérimentales peuvent être assimilées aux grandeurs standard :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r S \approx \Delta_r S^\circ$$

Méthode pratique de détermination expérimentale de $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$

On a :

$$\ln K_s = a - b \frac{\Delta E}{T} \quad \text{et} \quad \ln K_s = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

D'où :

$$\Delta E = \left(\frac{a \cdot R - \Delta_r S^\circ}{F} \right) T + \frac{\Delta_r H^\circ}{F}$$

Par régression linéaire de la courbe $\Delta E = f(T)$ (sous la forme $Y = A + BX$), à l'aide d'une calculatrice, on obtient :

$$\Delta E = 0,6319 - 1,0554 \times 10^{-3} T$$

Avec :

$$A = 0,6319 \text{ V} ; \quad B = -1,0554 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1} \quad \text{et} \quad r^2 = 0,9917$$

Comme le coefficient de corrélation $r^2 \approx 1$, alors la loi est vérifiée et la modélisation affine est satisfaisante.
Par identification :

$$A = \frac{\Delta_r H^\circ}{F} \implies \Delta_r H^\circ = AF$$

et :

$$B = \frac{aR - \Delta_r S^\circ}{F} \implies \Delta_r S^\circ = aR - BF$$

A.N :

$$\Delta_r H^\circ = 0,6319 \times 9,51 \times 10^4$$

$$\Delta_r H^\circ \approx 60,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

et :

$$\Delta_r S^\circ = (-9,21) \times 8,314 - (-1,0554 \times 10^{-3}) \times 9,51 \times 10^4$$

$$\Delta_r S^\circ \approx 23,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

📎 **Commentaire sur les résultats expérimentaux :**

Les écarts relatifs sont :

$$\varepsilon_H = \frac{|\Delta_r H^\circ(\text{exp}) - \Delta_r H^\circ(\text{tab})|}{\Delta_r H^\circ(\text{tab})} \times 100 \approx 8\% < 10\%$$

➡ La valeur expérimentale de $\Delta_r H^\circ$ est acceptable.

$$\varepsilon_S = \frac{|\Delta_r S^\circ(\text{exp}) - \Delta_r S^\circ(\text{tab})|}{\Delta_r S^\circ(\text{tab})} \times 100 \approx 27\% > 10\%$$

➡ L'écart relatif sur $\Delta_r S^\circ$ est important.

Ces écarts proviennent des approximations et des hypothèses effectuées précédemment .

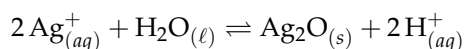
🔪 3. Stabilité de l'argent dans l'eau :

3.1. Nombres d'oxydation de l'élément argent dans les trois espèces considérées :

Espèce chimique	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{Ag}^+_{(aq)}$
Nombre d'oxydation de Ag (n.o)	0	+I	+I

TABLE 1 – Nombres d'oxydation de l'élément argent dans les espèces considérées @Chtoukaphysique

3.2. L'ion Ag^+ peut régir avec l'eau pour former le précipité d'oxyde d'argent selon la réaction :



L'ion Ag^+ est donc "un acide" et "sa base conjuguée" est $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$.

📎 **Remarque :** Ag^+ n'est pas un acide de Brønsted, car il ne peut pas céder de proton H^+ . Dans le cadre des diagrammes de Pourbaix (diagrammes E-pH), on dit que Ag^+ est "la forme acide" et Ag_2O "la forme basique" du couple, car Ag^+ est l'espèce prédominante en milieu acide alors que Ag_2O est l'espèce prédominante en milieu basique.

3.3. Attribution des domaines et justification :

☞ Pour l'agent :

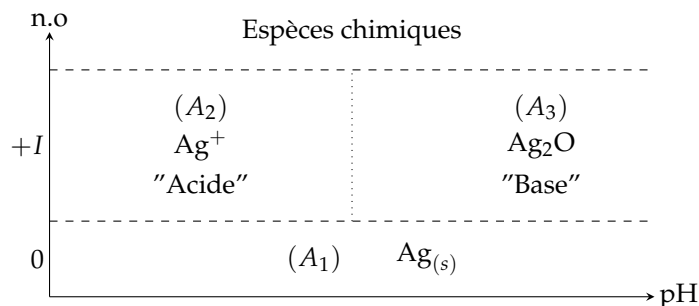
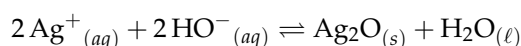


FIGURE 5 – Diagramme de situation / simplifié (nombre d'oxydation en fonction du pH) : @Chtoukaphysique

☞ Pour l'eau :

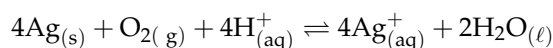
- E_1 : domaine de stabilité du dihydrogène H_2 .
- E_2 : domaine de stabilité de l'eau H_2O .
- E_3 : domaine de stabilité du dioxygène O_2 .

3.4. Lorsqu'on ajoute de la soude à une solution contenant initialement des ions Ag^+ , on observe la formation d'un précipité d'oxyde d'argent $Ag_2O_{(s)}$ selon la réaction suivante :

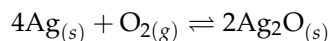


3.5. L'argent métallique $Ag_{(s)}$ est thermodynamiquement stable dans l'eau désaérée, car il possède un domaine de stabilité commun avec celui de l'eau.

3.6. Dans une solution aérée (riche en O_2) à $pH = 2$, l'argent et le dioxygène ont des domaines disjoints, donc ils réagissent selon la réaction suivante :



☞ Cette réaction est possible thermodynamiquement, mais l'écart ΔE diminue avec pH . Dans une solution aérée à $pH = 12$, la réaction attendue est :



☞ En milieu basique, l'écart ΔE est très faible : l'argent Ag est alors dit métastable dans ces conditions.

3.7. Potentiel de Nernst du couple de l'eau $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$:

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P(O_2)[H^+]^4}{P^\circ C^4} \right) \implies E_3 = 1,23 - 0,06 pH$$

AN :

$$\text{À } pH = 4 \implies E_3 = 0,99 V$$

➡ L'oxydation de l'eau sur une électrode d'argent n'est pas observée, car elle se produit à un potentiel supérieur à celui de l'oxydation de l'argent (voir les courbes fournies).

3.8. Processus physico-chimiques des 3 domaines de la figure 3 :

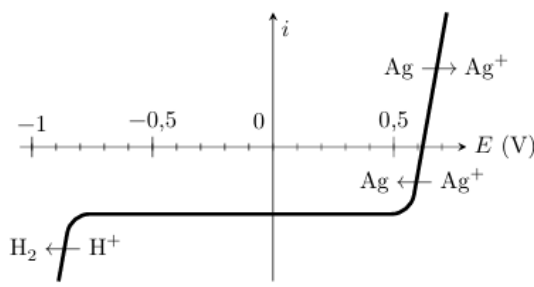
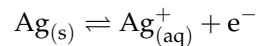
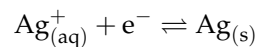


FIGURE 6 – Courbe intensité-potentiel légendée @Chtoukaphysique

☞ La vague anodique à droite du diagramme correspond à l'oxydation anodique de Ag en Ag^+

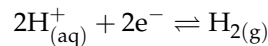


☞ On a aussi la réduction cathodique des ions Ag^+ en Ag selon l'équation suivante :



☞ Le palier à courant constant est forcément le palier de diffusion de Ag^+ , ce qui permet d'interpréter la vague cathodique démarrante à un potentiel positif

☞ La dernière vague cathodique est le mur du solvant, dû à la réduction de l'eau (ou, de manière équivalente, de H^+) en dihydrogène.



3.9. Expérience 1 : L'intensité s'annule au potentiel d'équilibre thermodynamique de l'électrode : $E_{\text{eq}} = 0,62 \text{ V}$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{C}_3]}{C^\circ} \right) \implies E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{eq}} - 0,06 \log \left(\frac{[\text{C}_3]}{C^\circ} \right)$$

AN :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,62 + 0,18 = 0,80 \text{ V}$$

La portion de courbe relative au couple Ag^+/Ag ne coupe l'axe des abscisses qu'en un unique point, il s'agit donc d'un couple rapide.

3.10. Expérience 2 : En présence du chlorure de sodium, les ions argent précipitent pour former le chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$. Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{C^{\circ 2}} \quad \text{donc} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_s \cdot C^{\circ 2}}{C_4}$$

$$E'_{\text{eq}} = E^\circ + 0,06 \log \frac{K_s \cdot C^\circ}{[\text{Cl}^-]} \implies E'_{\text{eq}} \approx E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log \frac{K_s \cdot C^\circ}{C_4}$$

Soit :

$$\text{p}K_s = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E'_{\text{eq}}}{0,06} - \log C_4$$

AN :

$$\text{p}K_s = \frac{0,80 - 0,34}{0,06} - \log(5 \cdot 10^{-3}) \implies \text{p}K_s = 9,97 \implies K_s = 1,07 \cdot 10^{-10}$$

3.11. Surtension η du couple H^+/H_2 :

Le potentiel de Nernst du couple H^+/H_2 :

$$E = -0,06 \cdot \text{pH} \quad \text{à} \quad \text{pH} = 4 \implies E_{\text{eq}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,24 \text{ V}$$

La vague de réduction de H^+ en H_2 se superpose à celle de Ag^+ en Ag. On lit graphiquement qu'elle démarre aux environs de $-0,8 \text{ V}$. Ainsi, la surtension η du couple H^+/H_2 est donné par :

$$E_{\text{eq}}(\text{H}^+/\text{H}_2) + \eta = -0,80 \text{ V} \implies \eta_c \approx -0,56 \text{ V}$$

***** Fin *****

"Apprendre d'hier, vivre pour aujourd'hui, espérer pour demain." Albert Einstein