Concours Commun Marocain		Session : 1995
Option : MM'	Epreuve de chimie	Durée : 2 h

L'épreuve, constituée de quatre parties largement indépendantes entre elles, propose l'étude de quelques aspects de la chimie de l'argent ; aucune connaissance préalable des propriétés de cet élément n'est demandée.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies ; en particulier, il convient de rappeler avec précision les références des questions abordées.

Données numériques

→ Données générales :

$R=8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln 10 = 0,06\ V$ à 298 K ; $\mathcal{F}$: faraday.

→ Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$) :

Elément	H	C	N	O
Masse molaire	1	12	14	16

→ Enthalpies standards de formation et entropies standards absolues à 298 K :

	$Ag_2O_{(s)}$	$Ag_{(s)}$	$O_{2\,(g)}$
$\Delta_rH_f°(kJ.mol^{-1})$	−30,54		
$S°(J.K^{-1}.mol^{-1})$	121,6	42,90	204,8

→ Constantes d'acidité (solution aqueuse à 298 K) :

Couple Acide/Base	CH_3COOH/CH_3COO^-	NH_4^+/NH_3
pKa	4,8	9,2

→ Constante d'autoprotolyse de l'eau à 298 K :

$pK_e=14$

→ Produit de solubilité de Ag_2O en solution aqueuse à 298 K :

$pK_s(Ag_2O)=15,2$: $2\ Ag^+ + 2\ OH^- \rightleftharpoons Ag_2O_{(s)} + H_2O$

→ Constante de dissociation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ en solution aqueuse à 298 K :

$pK_d([Ag(NH_3)_2]^+/Ag^+)=7,2$

→ Potentiels standards d'oxydoréduction (solution aqueuse à 298 K) :

Couple Oxydant/Réducteur	Ag^+/Ag	CH_3COOH/CH_3CHO
E°(V)	0,80	−0,12

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2867 - Wadifa Info - page 1/5

1. Première partie
Quelques propriétés structurales

1.1. Le numéro atomique de l'argent est Z=47.

1.1.1. Donner la configuration électronique de l'argent dans son état fondamental.

1.1.2. A quel groupe de la classification périodique appartient cet élément ? Sur quelle ligne et quelle colonne se situe-t-il ? On justifiera la réponse à l'aide de la configuration électronique.

1.1.3. L'argent possède un état d'oxydation +I beaucoup plus stable que les états d'oxydation supérieurs. Comment doit être modifiée la configuration établie en 1.1.1. pour être en accord avec cette constatation expérimentale ? En déduire la configuration électronique de Ag^+.

1.2. L'élément argent est composé de deux isotopes stables ^{107}Ag de masse molaire atomique M_1=106,91 g.mol^{-1} et ^{109}Ag de masse molaire atomique M_2=108,90 g.mol^{-1}.
Déterminer les abondances naturelles x_1 de ^{107}Ag et x_2 de ^{109}Ag sachant que la masse molaire de l'élément argent est M=107,87 g.mol^{-1}.

2. Deuxième partie
Oxydation sèche de l'argent

On considère l'équilibre en phase sèche suivant :

$$Ag_2O_{(s)} \leftrightarrows 2\ Ag_{(s)} + 1/2\ O_{2\ (g)}$$

2.1. Calculer la variance de cet équilibre lorsqu'il est réalisé.

2.2. Montrer que, lorsque l'équilibre est réalisé, la pression totale d'équilibre ne dépend que de la température. Ecrire la relation qui relie ces deux grandeurs.

2.3. Calculer, à 298 K, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH°$ ainsi que l'entropie standard de réaction $\Delta_rS°$.

2.4. On néglige les variations de $\Delta_rH°$ et $\Delta_rS°$ avec la température (approximation d'Ellingham).

2.4.1. Exprimer les variations de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_rG°(T)$ en fonction de la température.

2.4.2. Faire l'application numérique à 298 K puis à 500 K.

2.4.3. Déterminer les valeurs de la constante d'équilibre à 298 K puis à 500 K. Commenter.

2.4.4. En déduire la pression de dioxygène en équilibre avec Ag et Ag_2O à 298 K puis à 500 K.

2.4.5. L'argent est-il oxydé en Ag_2O en présence d'air sous p=1,013 bar à 298 K ? à 500 K ? Justifier.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2867 - Wadifa Info - page 2/5

On rappelle que l'air peut être considéré, en première approximation, composé de 1/5 de dioxygène et de 4/5 de diazote en quantité de matière.

3. Troisième partie
Test de Tollens des aldéhydes

Les aldéhydes, contrairement aux cétones, sont oxydés par le réactif de Tollens. Cette réaction conduit à la formation d'argent métallique (expérience du miroir d'argent).

3.1. On fait réagir le réactif de Tollens ($[Ag(NH_3)_2]^+,NO_3^-$), dont la préparation est décrite en qutrième partie, sur un aldéhyde RCHO en milieu basique.

3.1.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de RCHO par le réactif de Tollens en ne faisant intervenir que les espèces majoritaires en milieu basique. Soit K la constante de cet équilibre.

3.1.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K en fonction des potentiels standards $E°_1=E°([Ag(NH_3)_2]^+/Ag)$ et $E°_2=E°(RCOO^-/RCHO)$.

3.2. Applications numériques :

3.2.1. Calculer $E°([Ag(NH_3)_2]^+/Ag)$.

3.2.2. Calculer $E°(CH_3COO^-/CH_3CHO)$.

3.2.3. En déduire la valeur numérique de la constante de l'équilibre d'oxydation de l'éthanal par le réactif de Tollens. Commentaire.

3.3. Application du test de Tollens

On considère un composé organique A de formule brute C_7H_6O. L'action de la 2,4-dinitrophénylhydrazine sur A donne un précipité jaune orangé caractéristique de la présence d'une fonction carbonyle.

3.3.1. Donner la formule semi-développée plane de A sachant qu'il est oxydable par le réactif de Tollens et que sa molécule contient un seul cycle. Donner le nom systématique du composé A.

3.3.2. En présence d'hydroxyde de potassium (K^+,OH^-), A réagit avec la propanone pour donner un composé B de masse molaire 164 $g.mol^{-1}$.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'obtention de B et donner le nom systématique du composé B.

b) Donner le mécanisme de la réaction et préciser le rôle joué par (K^+,OH^-) ?

c) Combien le composé B possède-t-il de stéréoisomères ? Les représenter tous en perspective de Cram en donnant pour chacun d'eux la configuration absolue du carbone asymétrique.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2867 - Wadifa Info - page 3/5

4. Quatrième partie
Préparation du réactif de Tollens

Le réactif de Tollens est préparé par addition d'un volume v_1 d'une solution S_1 d'ammoniaque de concentration c_1=1 mol.l^{-1} à une solution aqueuse S_2 de nitrate d'argent de volume v_2=10 ml et de concentration c_2=5.10^{-2} mol.l^{-1}.

4.1. Calculer le pH de début de précipitation de l'oxyde d'argent Ag_2O lors de l'addition à S_2 d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

4.2. Montrer que, lors de la préparation du réactif de Tollens, Ag_2O précipite dès qu'on ajoute la première goutte de S_1. Pour cela on calculera le volume $v_{1,0}$ de la solution S_1 nécessaire pour provoquer le début de précipitation de Ag_2O et on évaluera approximativement le volume d'une goutte que l'on comparera à $v_{1,0}$.

4.3. Si on ajoute suffisamment d'ammoniaque, Ag_2O se dissout. Expliquer qualitativement pourquoi.

4.4. On cherche à déterminer le volume minimum $v_{1,m}$ de S_1 qu'on doit ajouter à S_2 pour dissoudre complètement le précipité de Ag_2O formé.

4.4.1. Ecrire l'équation bilan de dissolution de Ag_2O en présence d'un excès d'ammoniaque.

4.4.2. Exprimer les concentrations de NH_3, NH_4^+ et $[Ag(NH_3)_2]^+$ en fonction de c_1, c_2, $v_{1,m}$ et v_2 en expliquant les hypothèses qu'il est légitime de faire à la limite de disparition du précipité.

4.4.3. En déduire la valeur numérique de $v_{1,m}$.

4.4.4. Calculer numériquement les concentrations de toutes les espèces dissoutes et justifier les approximations faites dans les calculs précédents.

4.4.5. En déduire qu'il est légitime de représenter le réactif de Tollens sous la forme $([Ag(NH_3)_2]^+,NO_3^-)$.

4.5. Pourquoi, dans la préparation du réactif de Tollens, ne peut-on pas utiliser, par exemple, l'hydroxyde de sodium (Na^+,OH^-) comme base ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2867 - Wadifa Info - page 4/5

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me