المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين مراكش تانسيفت الحوز
Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Marrakech Tensift El Haouz

CONCOURS D'ENTREE AU CYCLE DE PREPARATION DE L'AGREGATION
EPREUVE DE CHIMIE

2013-2014

Durée : 4 heures
Les calculatrices non programmables sont autorisées

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 1/10

ÉTUDE DE PROPRIÉTÉS DE COMPOSÉS CONTENANT LES ÉLÉMENTS IODE ET ARGENT

Découvert en 1812, le diiode (I_2) est un solide noir qui se transforme à température ambiante en vapeur de couleur violette. Jadis obtenu à partir d'algues, le diiode est maintenant principalement issu du traitement de saumures de certains puits de pétrole. Nous consommons quotidiennement de l'iode (sous forme d'iodure (I^-)), le sel de table est iodé pour des raisons diététiques : le manque d'iode provoque des troubles thyroïdiens.

L'argent de symbole Ag est l'un des métaux les plus anciennement connus. Il semble cependant que sa découverte soit postérieure à celle des deux autres métaux de la même famille chimique : l'or et le cuivre. Dès la première dynastie égyptienne, vers 3500 avant J.-C., sa rareté, son blanc très pur et son inaltérabilité le faisaient employer comme monnaie, sa valeur étant supérieure à celle de l'or. L'histoire de ce métal est intimement liée à celle de l'alchimie : ainsi, c'est la coupellation, opération dans laquelle le plomb semble se transformer en argent, qui donne vraisemblablement naissance aux théories des alchimistes. Les alliages d'argent remontent aussi à la plus haute antiquité : certains d'entre eux (par exemple l'électrum, alliage d'or et d'argent) existent à l'état natif.

Dans ce problème, nous allons étudier la structure de l'atome et de la molécule du diiode ainsi que celle de l'atome d'argent (partie A). L'élément iode se rencontre très souvent en chimie car il existe dans différents états d'oxydation ce qui conduit à de nombreuses réactions d'oxydoréduction et à son utilisation pour la réalisation de solutions titrante. Enfin, sous la forme d'iodure, l'iode est dosé par argentimétrie (partie B). L'influence de certains paramètres sur la solubilité des ions Ag^+ a été abordée (partie C). Dans la partie D, nous nous sommes intéressés à la thermodynamique de l'oxydation de l'argent.

Données et recommandations pour l'ensemble de l'épreuve

Toutes les équations bilan des réactions chimiques seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stoechiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
L'état de référence utilisé pour exprimer l'activité des espèces en solution aqueuse est une solution de l'espèce de molarité $C_o = 1$ mol.L^{-1} se comportant comme une solution infiniment diluée. Dans ces conditions l'activité de l'espèce i est : $a_i = \gamma_i C_i/Co$. Pour toute l'épreuve on considérera que les espèces sont suffisamment diluées pour avoir $\gamma_{ii} = 1$.
Constante des gaz parfaits : R = 8,3145 J.mol^{-1}.K^{-1} T (K) = 0 (°C) + 273,15

A- Atomes, molécules et ions

Données spécifiques à la partie A

Numéros atomiques des éléments iode Z = 53 et argent Z=47.
Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}$ = 6,02 10^{23} mol^{-1}
Charge élémentaire e = 1,6 10^{-19} C

Règles de Slater

Groupe de l'électron étudié i	Contribution σ_{ji} des électrons j des niveaux n'						
	n' < n-1	n' = n-1	n' = n				n' > n
			1s	n's et n'p	n'd	n'f	
1s	----	----	0,30	----	----	----	0
n s et n p	1,00	0,85	----	0,35	0	0	0
n d	1,00	1,00	----	1,00	0,35	0	0
n f	1,00	1,00	----	1,00	1,00	0,35	0

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4	4,2

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

1- Donner la configuration électronique de l'iode dans son état fondamental. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence?

2- Enoncer les règles et principe qui ont servi à établir cette configuration.

3- Préciser la place de cet élément dans la classification périodique.

4- A quelle famille d'éléments chimiques appartient-il ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.

5- Donner le schéma de Lewis de l'atome d'iode.

6- Donner également le schéma de Lewis de l'ion iodure : I^-, du diiode I_2, et de l'ion iodate IO_3^- (l'iode est l'atome central). En déduire la géométrie de l'ion iodate en précisant l'angle approximatif entre deux liaisons iode-oxygène de cet ion.

7- Sous quel état physique trouve-t-on le diiode pur au laboratoire à 25°C ? Pourquoi sa solubilité dans l'eau est-elle faible?

La molécule d'iodure d'hydrogène présente un moment dipolaire de 1,27 10^{-30}C.m et un caractère ionique partiel de 4,8%.

8- Expliquer ce que celà signifie. En déduire en nm la longueur de la liaison iode- hydrogène.

L'argent existe sous 2 formes isotopiques. ^{107}Ag(51,83%) de masse 106,90 uma et ^{109}Ag (48,17%) de masse 108,90 uma.

9- Rappeler la définition de l'unité de masse atomique. U.m.a =

10- Donner la structure de chacun des isotopes.

11- Calculer la masse molaire de l'argent naturel.

12- Donner la structure électronique de l'atome d'argent. Justifier l'anomalie de remplissage observée.

13- L'argent donne naissance à l'ion Ag^+. Quelle est sa structure ?

14- Calculer dans le modèle de Slater l'énergie d'ionisation de l'argent.

B- Solubilité et complexation du diiode en phase aqueuse. Application à la préparation d'une solution titrante.

***Données et recommandations spécifiques à la partie* B**

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 3/10

intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront apparaître ni H^+ ni HO^-).

Solubilité du diiode dans l'eau pure à 25 °C : s = 0,340 $g.L^{-1}$ (c'est la concentration massique maximale en diiode, I_2, que peut contenir une phase aqueuse).

L'iodure de potassium (KI) et l'iodate de potassium (KIO_3) sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.

Potentiel standard, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène :

$E°(Ag^+/Ag) = 0,800V$

Produit de solubilité de l'iodure d'argent (AgI) à 25°C : $K_s° = 10^{-16}$

2,302 R T/F = 0,060 V (à 25°C)

Volume d'une goutte versée avec la burette : 0,05 mL

Masse molaire atomique des éléments exprimée en $g.mol^{-1}$: O : 16,00 ; K : 39,10 ; I : 126,90

Solubilité et complexation du diiode en phase aqueuse

15- On veut dissoudre, à 25°C, 5 g de diiode dans 0,5 L d'eau. Montrer que cette opération n'est pas réalisable dans de l'eau pure.

En phase aqueuse, le diiode et l'iodure donnent lieu à une réaction de complexation rapide (réaction 1) dont la constante d'équilibre, à 25 °C, est $K_1° = 750$:

$$I_2 + I^- = I_3^- \quad \text{(réaction 1)}$$

C'est d'ailleurs l'absorbance (à 352 nm) de l'ion I_3^- qui est à l'origine de la couleur jaune des solutions aqueuses obtenues à partir de diiode et d'iodure.

16- Exprimer la constante d'équilibre $K_1°$ en fonction des concentrations molaires $[I^-]$, $[I_2]$ et $[I_3^-]$.

On prépare une solution A en introduisant, à 25°C, 5 g de diiode et 20 g d'iodure de potassium dans une fiole jaugée de 500 mL et en complétant avec de l'eau déminéralisée.

17- Calculer la concentration molaire en ion potassium $C_2 = [K^+]$.

18- Exprimer la concentration molaire en ion iodure ($[I^-]$) et celle en diiode ($[I_2]$) à l'équilibre, en fonction de celle en I_3^- .

19- Déduire de la question précédente et de l'expression de la constante d'équilibre $K_1°$, la valeur de la concentration molaire $[I_3^-]$ puis celle en ion iodure et en diiode.

20- Montrer que le diiode est bien totalement solubilisé dans la solution A.

Préparation d'une solution aqueuse de diiode

Les solutions aqueuses de diiode de titre parfaitement défini utilisées dans divers dosages sont généralement obtenues à partir de la réaction totale, en milieu acide, entre les ions iodate (IO_3^-) et iodure (I^-) en excès. Cette production de diiode en phase aqueuse évite la manipulation du diiode solide qui présente l'inconvénient de se sublimer à température ambiante et d'être peu soluble dans l'eau.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 4/10

21- Ecrire la demi-équation électronique du couple IO_3^-/I_2 dans le sens de la réduction.

22- Ecrire la demi-équation électronique du couple I_2/I^- dans le sens de l'oxydation.

23- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions iodate en phase aqueuse.

24- Quelle masse d'iodate de potassium (KIO_3) doit-on utiliser, en présence d'un excès d'ions iodure, pour préparer, à 25°C et en milieu acide, 2 L de solution C ayant une concentration molaire totale en diiode libre $[I_2]$ ou complexé $[I_3^-]$: $C_T = [I_2] + [I_3^-] = 0{,}0100\ mol.L^{-1}$?

Les ions iodure introduits sont utilisés pour réduire l'iodate et pour complexer en ion I_3^- une partie du diiode formé de telle sorte que la concentration en diiode libre restante reste inférieure à sa solubilité.

25- Déduire de la solubilité massique s la valeur numérique de la solubilité molaire du diiode notée $[I_2]_{max}$ exprimée en $mol.L^{-1}$.

26- Pour $[I_2] = [I_2]max$ calculer les concentrations molaires $[I_3^-]$ et $[I^-]$ de la solution C.

27- Donner l'expression et la valeur numérique de la masse minimale d'iodure de potassium qu'il faut utiliser pour préparer 2 L de solution C.

28- Expliquer pourquoi cette masse minimale correspond à $[I_2] = [I_2]_{max}$

Dosage d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium par la solution C

La solution aqueuse C préparée à la partie B-24 est maintenant utilisée pour doser une solution D de thiosulfate de sodium.

29- Lors de la réaction de dosage, l'élément iode passe de la forme I_2 à la forme I^- tandis que le soufre passe de la forme $S_2O_3^{2-}$ à la forme $S_4O_6^{2-}$. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction associée à ce dosage.

On introduit 10,00 mL de solution D à doser dans un erlenmeyer puis on verse progressivement la solution C.

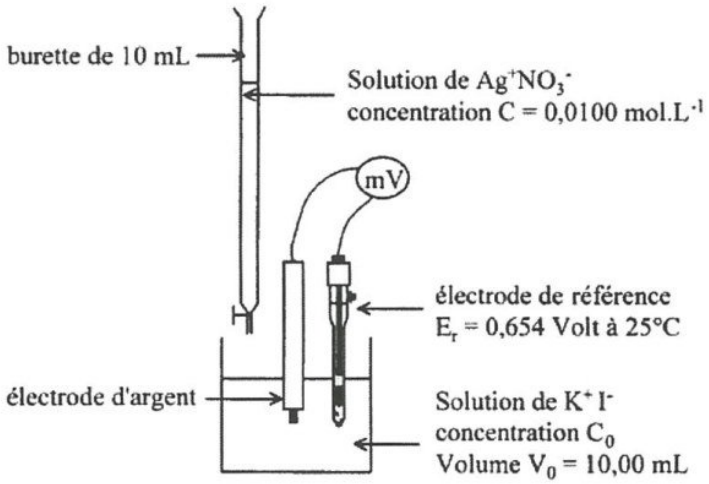
30- Comment repère-t-on la fin du dosage ? Quel indicateur faut-il ajouter pour faciliter ce repérage ?

31- La fin du dosage est obtenue après avoir versé 18,50 mL de solution C. Déduire de ce résultat la valeur de la concentration molaire en thiosulfate ($[S_2O_3^{2-}]$) de la solution D.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 5/10

Dosage des ions iodure par argentimétrie



L'argentimétrie est une technique analytique qui met à profit la faible solubilité dans l'eau des sels d'argent. Cette technique est particulièrement adaptée au dosage des iodures.

32- Ecrire l'équation bilan de la réaction de formation du précipité d'iodure d'argent et l'expression littérale du produit de solubilité, Ks°, de ce sel.

33- Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la solubilité (exprimée en mol·L^{-1}) de l'iodure d'argent dans l'eau pure à 25°C.

A 25°C le dosage potentiométrique suivant est réalisé en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence ($\Delta E = E_{Ag} - E_r$) en fonction du volume de solution titrante versée.

34- Ecrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage.

35- Montrer qu'une électrode d'argent qui plonge dans une solution contenant des ions Ag^+ est une électrode indicatrice de la concentration en ion argent ($[Ag^+]$).

36- Sachant que le volume équivalent est de 6,20 mL, quelle est la concentration C_0 de la solution d'iodure de potassium ?

37- Montrer que, dès la première goutte de solution titrante versée, la précipitation de l'iodure d'argent se produit.

38- Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la différence de potentiel ΔE mesurée à l'équivalence.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 6/10

Après avoir versé 6,15 mL de solution titrante, calculer :

39- La valeur numérique de la concentration molaire en ion I^- et celle en ion Ag^+ dans le bécher.

40- La valeur numérique de la différence de potentiel AE entre les deux électrodes.

Après avoir versé 6,25 mL de solution titrante, calculer :

41- La valeur numérique de la concentration molaire en ion Ag^+ et celle en ion I^- dans le bécher.

42- La valeur numérique de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.

43- Expliquer pourquoi l'équivalence est facilement détectable avec précision.

C- Solubilité du chromate d'argent

Données pécifiques à la partie C

On s'intéresse à la solubilité du chromate d'argent, Ag_2CrO_4, dans divers milieux.

Données (à 25 °C)

Masse molaire du chromate d'argent : 331,8 $g.mol^{-1}$

Produit de solubilité du chromate d'argent : $K_s = 1,6\ 10^{-12}$

Constante de dissociation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$: $K_D = 6,3\ 10^{-8}$

Solubilité dans l'eau pure

Le chromate d'argent est un composé très peu soluble dans l'eau.

44- Écrire l'équation de la réaction traduisant la mise en solution de ce composé.

45- Donner l'expression littérale du produit de solubilité K_s.

46- Calculer la solubilité s_{1m} du chromate d'argent dans l'eau en $g.L^{-1}$.

Solubilité dans une solution de nitrate d'argent

47- Montrer qualitativement comment doit évoluer la solubilité s_2 du chromate d'argent dans une solution de nitrate d'argent par rapport à sa solubilité s_1 dans l'eau pure.

48- Calculer la nouvelle solubilité s_{2m} (en $g.L^{-1}$) du chromate d'argent dans une solution de nitrate d'argent de concentration 0,10 $mol.L^{-1}$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 7/10

Dissolution du chromate d'argent dans une solution d'ammoniac

Une solution d'ammoniac peut dissoudre le chromate d'argent par formation de l'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$.

49- Donner le nom de l'ion complexe formé en nomenclature officielle.

50- Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec le chromate d'argent.

51- Donner l'expression de la constante de dissociation K_D du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$.

52- On veut dissoudre 10,0 g de chromate d'argent dans 200 mL d'une solution S d'ammoniac. Calculer la concentration minimale nécessaire de la solution S (on ne tiendra pas compte des propriétés basiques de NH_3 et on considérera que la dissolution s'effectue sans variation de volume).

D- Thermodynamique de l'oxydation de l'argent

Recommandations de la partie D

Dans tout le problème, les gaz sont supposés parfaits et le volume des phases condensées est négligé. Les composés solides sont repérés par l'indice (s) et les gaz par l'indice (g) .
On notera $P^0 = 1$ bar.

On considère la réaction chimique suivante :

$$Ag_2O(s) \rightleftarrows 2Ag(s) + 1/2\ O_2(g) \qquad (1)$$

pour laquelle on donne l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température, valable dans l'intervalle de températures considéré dans le problème:

$$\Delta_r G^0(T) = A - BT$$

où A et B sont des constantes dont les valeurs numériques sont :

$$A = 29{,}0.10^3\ J.mol^{-1}, \quad B = 63{,}0\ J.K^{-1}mol^{-1}.$$

53- Définir et calculer la variance de l'équilibre (1).

54- Définir la « constante d'équilibre » d'un équilibre chimique. Quelle est la dimension de cette constante ? Calculer la constante d'équilibre K_1, de la réaction (1) à la température $T_1 = 450$ K.

55- Déterminer les grandeurs standard de réaction : $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$. Donner la signification concrète du signe de $\Delta_r H^0(T)$. Le signe de $\Delta_r S^0(T)$ était-il prévisible ?

56- A température ambiante (300 K), calculer numériquement l'affinité chimique de la réaction dans l'air où la pression partielle en $O_2(g)$ vaut 0,2 bar. Pourquoi est-il nécessaire d'astiquer régulièrement l'argenterie ?

57- A quelle température T_2 l'équilibre est-il possible pour une pression partielle en $O_2(g)$ de 0,2 bar ? Calculer numériquement T_2.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 8/10

On place une quantité $n_0 = 0,1$ mol de $Ag_2O(s)$ dans un récipient initialement vide, de volume $V_0 = 10^{-3}$ m^3 , maintenu à la température T_1=450 K.

58-Déterminer, d'abord sous forme littérale puis numériquement, les quantités de matière de chacun des composés, sachant que l'équilibre est atteint.

On place une quantité $n_0 = 0,1$ mol de $Ag_2O(s)$ dans un récipient initialement vide, de volume variable V, maintenu à la température $T_1 = 450$ K.

59- Déterminer d'abord sous forme littérale puis numériquement le volume V_1 tel que, pour $V > V_1$, tout $Ag_2O(s)$ est consommé.

60- Représenter graphiquement l'évolution de la pression P dans le récipient en fonction du volume V, pour toute valeur de V.

61-Dans chaque domaine, préciser la relation P(V), et identifier clairement le domaine de V où l'équilibre (1) est réalisé.

On introduit maintenant une quantité $n_0 = 0,1$ mol de $Ag_2O(s)$, initialement à la température $T_1 = 450$ K, dans un récipient adiabatique de volume invariable $V_0 = 10^{-3}$ m^3, initialement vide.
On aboutit à un état d'équilibre à la température T_3, pour lequel ξ moles de $Ag_2O(s)$ ont été consommées.

62- La température T_3 sera-t-elle supérieure, inférieure ou égale à T_1 ? Justifier qualitativement.

63- Montrer que la réaction chimique se produit à énergie interne constante.

On considère une transformation fictive en deux étapes :
première étape : n_0 moles de $Ag_2O(s)$ sont portées de la température T_1 à la température T_3.
deuxième étape : La réaction chimique (1) se produit à la température constante T_3 et ξ moles de $Ag_2O(s)$ sont consommées.

64- Justifier que la variation d'enthalpie calculée pour la transformation fictive en deux étapes est la même que pour la transformation réelle.

65-Exprimer la variation d'enthalpie ΔH du système au cours de la réaction chimique réelle en fonction de n_0, ξ , A, T_1, T_3 et C_f, capacité calorifique molaire à pression constante de $Ag_2O(s)$.

66- En utilisant le résultat du 63, écrire sous forme littérale un système de deux équations liant ξ et T_3.

67- On donne $C_f = 65,9$ J.K^{-1}.mol^{-1}. Une résolution numérique du système précédent permet d'obtenir $\xi = 9,45\ 10^{-3}$ mol. Calculer T_3.

FIN DE L'EPREUVE.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4223 - Wadifa Info - page 9/10

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

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

نموذج مباراة ولوج مسلك تكوين أطر الإدارة التربوية - اختبار في علوم التربية - دورة 2025

Modèle : Concours d'accès à la filière de formation des cadres de l'administration pédagogique - épreuve de sciences de

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1329

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