المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية والتكوين المهني
والتعليم العالي والبحث العلمي

Concours d'entrée en première Année du Cycle de Préparation à l'Agrégation des Sciences Physiques
Option : Physique
Session : Septembre-2021

ÉPREUVE DE CHIMIE

DURÉE 4 HEURES
COEFFICIENT 2

- Cette épreuve comporte 8 pages au format A4, en plus de cette page de garde.
- L'usage de la calculatrice programmable est non autorisée.
- On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.
- L'épreuve contient une annexe à rendre avec la copie.

12 septembre 2021

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4252 - Wadifa Info - page 1/9

Données générales

- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en $mol.L^{-1}$.
- Toutes les équations bilan des réactions chimiques seront écrites en respectant les règles de l'UICPA : les coefficients stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- $1eV = 1,6.10^{-19}J$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}mol^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Numéro atomique : Hydrogène Z(H)=1, Oxygène Z(O)=8 , Iode Z(I) = 53
- Masses molaires : $M(Cl) = 35,5g.mol^{-1}$ et $M(air) = 29g.mol^{-1}$
- **Energies de première ionisation :**

Elément	H	F	Cl	Br	I
Energie d'ionisation (eV)	13,6	17,4	13,0	11,8	10,5

- **Données thermodynamiques :**

Composé	HCl(g)	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^0(kJ.mol^{-1})$	-92	-242

Composé	HCl(g)	$O_2(g)$
$C^0_{P,m}(J.mol^{-1}.K^{-1})$	29	29

— Produits de solubilité : $pk_s(AgCl) = 9,8$; $pk_s(AgSCN(s)) = 12$; $pk_s(Ag_2CrO_4 = 12$; $pk_s(AgBr) = 12,3$; $pk_s(AgOH) = 7,7$ à T=298K

— Constante de formation β de complexe : $[Fe(SCN)]^{2+}$: $\log\beta = 2,90$

— Couple acide-base : $pK_a(HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 6,4$

— Produit ionique de l'eau : $pk_e = 14$

— **Potentiel standard d'oxydoréduction :** : $E^0_1(Ag^+/Ag) = 0,8V$.

— A 25^0C : $\frac{RT}{F}.\text{Ln}(10) = 0,06$

— La pression standard : P°=1bar.

— On assimilera les conductivités molaires ioniques aux conductivités molaires équivalentes limites ($\lambda°$) données dans le tableau ci-dessous :

	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
$\lambda°$ en $(mS.m^2.mol^{-1}$	5,01	7,63	6,19	7,14

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Chlore , dichlore et ions chlorure

1 Architecture de la matière :

Le chlore est un élément de la 17ème colonne du tableau périodique nommée famille des halogènes. On l'on rencontre facilement dans la nature sous différentes formes. A l'état de corps simple,il se présente sous la forme de la molécule de dichlore Cl_2 , qui est un gaz jaune-vert 2,5 fois plus dense que l'air, aux conditions normales de température et de pression. Ce gaz a une odeur suffocante très désagréable et est extrêmement toxique. Il entre dans la constitution de très nombreux produits qui sont utilisés dans pratiquement tous les domaines : matières plastiques (PVC), produits phytosanitaires, des chlorofluorocarbones, des oxydes de propylène, traitement de l'eau (désinfection). Les usines de papier utilisent aussi le chlore pour blanchir le papier. On se propose dans cette partie d'étudier quelques propriétés des halogènes et particulièrement le chlore.

1. Dans quelle(s) ressource(s) naturelle(s) et sous quelle forme trouve-t-on majoritairement l'élément chlore sur la Terre ?
2. Le chlore naturel existe sous deux formes isotopiques le chlore 35, de masse molaire atomique $M_1 = 34,969 g.mol^{-1}$, et le chlore 37 de masse molaire atomique $M_2 = 36,966 g.mol^{-1}$. La masse molaire atomique du chlore naturel vaut $M = 35,453 g.mol^{-1}$. En déduire l'abondance relative de ces deux isotopes.
3. Indiquer le nombre d'électrons de valence des atomes d'halogènes.
4. Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental de l'atome de chlore, deuxième élément de la famille des halogènes. On indiquera et on explicitera les règles utilisées.
5. Indiquer les valeurs possibles des 4 nombres quantiques qui caractérisent l'électron célibataire de l'atome de chlore.
6. Quels nombres d'oxydation peut-on prévoir pour le chlore ?
7. Les halogènes (notés X) forment des molécules homonucléaires du type X_2 ; Proposer une justification simple.
8. A partir de la position des halogènes dans la classification périodique des éléments, classer les dihalogènes Cl_2, Br_2 et I_2 par ordre de pouvoir oxydant croissant.
9. A l'aide du tableau ci-dessous, élaborer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

Composé	$Cl_2(aq)$	$Br_2(aq)$	$I_2(aq)$dans I^-
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun
Composé	$(K^+ + Cl^-)(aq))$	$(K^+ + Br^-)(aq)$	$(K^+ + I^-)(aq)$dans I^-
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore

10. Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes :

Dichlore Cl_2, Acide hypochloreux ClOH, Ion triiodure I_3^-.

11. Déduire de la question précédente la géométrie de la molécule d'acide hypochloreux. La dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4252 - Wadifa Info - page 3/9

12. A 298 K, le dichlore est un gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide. Interpréter ces propriétés physiques .

    Les orbitales moléculaires de la molécule de dichlore résultent de l'interaction des orbitales atomiques de valence des deux atomes de chlore mis en jeu. L'axe passant par les deux noyaux de chlore est l'axe z'z. Les diagrammes d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires mettant en jeu des éléments de la troisième période sont corrélés. Leur allure est donnée sur l'annexe $N^0 1$ qui sera rendu[illegible] a copie.

13. Que signifie le terme corrélé ?
14. Déterminer la configuration électronique de valence de la molécule de dichlore Cl_2 et de l'ion Cl_2^+ dans leur état fondamental.
15. Comparer l'indice de liaison de ces deux édifices. Dans lequel de ces deux édifices la distance internucléaire d'équilibre est-elle la plus courte ?
16. Quelles sont les orbitales frontières de la molécule de dichlore ?
17. Quelle est la couleur des radiations absorbées par le dichlore gazeux ? Donner un ordre de grandeur de leur longueur d'onde dans le vide.
18. On donne les électronégativités de quelques halogènes selon l'echelle de Pauling : 3,0 ; 4,0 ; 2,5 ; 2,8. En justifiant votre réponse, attribuer à chaque atome d'halogène (F, I, Cl, Br) son électronégativité .
19. Montrer que l'on peut comparer les électronégativités des éléments en se basant sur les bilans énergétiques de processus du type :
    $AB(g) = A^+(g) + B^-(g)$ enthalpie standard de réaction connue et notée $\Delta_r H^0$
    $AB(g) = A^-(g) + B^+(g)$ enthalpie standard de réaction connue et notée $\Delta_r H^{0'}$

20. Montrer que le raisonnement précédent permet de retrouver la définition de l'électronégativité de Mulliken.
21. Comment évoluent les rayons atomiques au sein de cette famille ? Justifier simplement.
22. Donner la définition de l'énergie d'ionisation d'un atome. Proposer une justification simple à l'évolution observée des valeurs des énergies d'ionisation au sein de la famille des halogènes.

2 Thermodynamique de la production de dichlore :

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :

$$4HCl(g) + O_2(g) = 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation de HCl(g) et $H_2O(g)$.

2.1 Influence de la température sur l'équilibre :

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène HCl(g) ($n(HCl)_i = 4,0mol$) et de dioxygène $O_2(g)$ ($n(O_2)_i = 1,0mol$).

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

23. En tenant compte du fait que les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques et que les produits sont formés dans les mêmes proportions, définir et calculer la variance du système (nombre de degrés de liberté à l'équilibre).
24. Indiquer les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ pour le dioxygène $O_2(g)$ et le dichlore $Cl_2(g)$. Justifier la réponse.
25. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction . Indiquer – en justifiant brièvement – l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre.
26. Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K.

2.2 Choix de la température d'équilibre :

Dans le système précédent, la pression P=1,0 bar est maintenue constante. L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à connaître la température finale T_f au-dessus de laquelle le taux d'avancement final τ est inférieur à 0,50.

27. Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où $\tau = 0,50$.
28. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^0(T_f)$ à la température T_f. Le résultat pourra être présenté sous forme d'une fraction irréductible.
    A cette température on obtient $K^0(T_f) \approx 5,6.10^{-1}$ et à la température $T' = 450K$, la constante d'équilibre $K^0(T')$ est égale à $3,2.10^6$.
29. Rappeler la relation de Van't Hoff. Après intégration, exprimer T_f en fonction de $K^0(T_f)$, $K^0(T')$, $\Delta_r H^0$, R et T'.
    On obtient $T_f = 9,0.10^2 K$.

2.3 Choix de la température initiale :

On cherche à déterminer quelle doit être la température initiale T_i pour que le système précédent :

- soit siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur calorifugé
- atteigne la température T_f une fois l'équilibre thermodynamique établi.

30. Montrer que la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique s'annule.
    On néglige l'influence de la température sur les capacités calorifiques molaires standard isobares.
31. En détaillant la réponse, exprimer T_i en fonction de T_f, $\Delta_r H^0$, $C^0_{(P,m)}$ et τ. Déterminer la valeur numérique de T_i.

2.4 Optimisation du procédé chimique :

La température étant imposée, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant :

- une quantité n_1 de chlorure d'hydrogène $HCl_(g)$;
- une quantité n_2 de dioxygène $O_2(g)$;
- une quantité n_3 de dichlore $Cl_2(g)$;
- une quantité n_4 d'eau $H_2O(g)$;
- une quantité n_5 de diazote $N_2(g)$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4252 - Wadifa Info - page 5/9

32. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de n_1 , n_2, n_3,n_4 , n_{tot}, P et P^0.
33. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.
34. On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.
35. Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.
36. On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.
37. Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).

3 Ions chlorure en solution aqueuse :

Le dosage des ions chlorure est important car il permet de détecter des fraudes dans le lait et les produits à base de viande. Différentes méthodes utilisant les ions Ag^+ peuvent être utilisées pour effectuer un tel dosage. Nous nous intéresserons ici au titrage des ions chlorures par différentes méthodes.

3.1 Dosage conductimétrique

On réalise le mode opératoire suivant : $10,0cm^3$ (volume V_0) de la solution à analyser (contenant du chlorure de sodium de concentration C_0) sont prélevés à la pipette et transférés dans un bécher de $200,0cm^3$. $90,0cm^3$ d'eau (V_e, volume d'eau) sont ensuite ajoutés. La cellule de conductimétrie est alors introduite. La burette est remplie d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 0,10mol.L^{-1}$. Un volume V de nitrate d'argent est versé, et, pour chaque valeur de V, la conductance G de la solution est mesurée, ce qui permet ensuite de tracer la courbe G = f(V).
Le volume équivalent est mesuré et vaut $V_{PE} = 15,1cm^3$.
On notera V_t le volume total : $V_t = V_0 + V_e + V$

38. Rappeler le principe de fonctionnement d'une cellule conductimétrique. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage. Quelle relation existe-t-il entre la conductance G et la conductivité σ de la solution ? Expérimentalement, comment détermine-t-on la constante de cellule ?
39. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage en faisant intervenir tous les ions présents.
40. Définir l'équivalence et calculer la concentration en chlorure de sodium dans la solution à analyser.
41. Pourquoi introduit-on un volume V_e d'eau à la solution à analyser ?
42. Exprimer les concentrations des différents ions au cours du dosage pour différents volumes V de nitrate d'argent versé : $V = 0$; $V < V_{PE}$; $V = V_{PE}$ et $V > V_{PE}$. On donnera les expressions littérales complètes.
43. En déduire la conductivité σ de la solution au cours du dosage pour les différents volumes V versés : $V = 0$; $V < V_{PE}$; $V = V_{PE}$ et $V > V_{PE}$. On donnera les expressions littérales complètes.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

3.2 Méthode de Charpentier-Volhard

Cette méthode a pour but de déterminer la concentration des ions chlorure dans le lait. Il s'agit d'un dosage indirect qui utilise les ions argent Ag^+. Certains constituants du lait peuvent réagir es ions Ag^+ et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cette partie.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

Première étape : Réaction des ions chlorure présents dans le lai ın excès d'ions Ag^+ pour former un précipité blanc de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$.

Deuxième étape : Dosage de l'excès d'ions Ag^+ par une solution de thiocyanate d'ammonium (NH_4^+(aq) $+SCN^-(aq)$) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent $AgSCN_{(s)}$.

Troisième étape : Repérage de la fin de précipitation de $AgSCN_{(s)}$ grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de $Fe(III)$, qui forme 'excès d'ions thiocyanate SCN^-, un complexe de formule $[Fe(SCN)]^{2+}$. Le milieu prend alors une teinte rose saumon.

Protocole

On dissout une masse $m = 6{,}33$ g de poudre de lait dans $V_S = 100$ mL d'eau tiède. On ajoute $V_1 = 50$ mL de solution de nitrate d'argent à la concentration $C_{Ag^+} = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} puis on procède à la minéralisation.

Le milieu est rendu acide par ajout de $V_2 = 10$ mL d'acide nitrique.

On prélève $V_0 = 50$ mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (indicateur coloré) et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à $C_{SCN^-} = 2{,}50 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}. La couleur rose saumon apparaît pour un volume $V_{eq} = 20$ mL de thiocyanate d'ammonium versé.

45. Parmi les différents volumes à prélever, quels sont ceux qui doivent être mesurés de façon précise ? Quelle verrerie doit-on utiliser dans ce cas ?
46. Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode.
47. La méthode de Charpentier-Volhard nécessite un milieu fortement acide. Justifier.
48. La coloration rose saumon est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à $5{,}0 \times 10^{-6}$ mol · L^{-1}. En considérant que la concentration **totale** en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à $1{,}0 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1}, calculer la concentration en ions Ag^+ à l'apparition de la couleur rose saumon. Cette méthode vous paraît-elle précise ?
49. Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume $V_0 = 50$ mL, puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse $m = 6{,}33$ g de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en gramme d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 505 mg de Cl^- dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

3.3 Protocole de M. Knudsen (1901) :

prélever 15,0mL d'un échantillon d'eau de mer et y ajouter 10 gouttes (0,5mL) de solution de chromate de potassium $0,4mol/.L^{-1}$. Dosei ıne solution de nitrate d'argent préparée en ayant ajouté 37,1g de nitrate d'argent $AgNO_3$ dans $1,00L$ d'eau distillée.

On indique que AgCl(s) est blanc, Ag_2CrO_4 est rouge, AgBr est blanc, AgOH est brun.

50. Un litre d'eau de mer contenant environ 20g d'ions chlorure, justifier que AgCl précipite avant Ag_2CrO_4 . Calculer la concentration des ions chlorure quand Ag_2CrO_4 précipite. Comment l'équivalence du dosage est-elle mise en évidence ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4252 - Wadifa Info - page 7/9

51. Le pH de l'eau de mer est d'environ 8 . Montrer que le dosage décrit ci-dessus n'est pas perturbé par la précipitation de l'hydroxyde d'argent et que l'ion chromate CrO_4^{2-} est bien majoritaire devant son acide conjugué.

52. L'échantillon de 15mL pèse 15,3g . Le volume du nitrate d'argent versé à l'équivalence du dosage est de 37,8mL . Justifier que la présence des ions bromure dans l'eau de mer ne permet pas de déterminer la concentration $[X^-] = [Cl^-] + [Br^-]$ en ions chlorure de cette eau mais seulement la concentration en ions halogénure. Calculer cette concentration. En déduire la chlorinité de la solution définie par « la masse d'une quantité de chlore équivalente à la quantité totale d'halogènes contenus dans 1Kg d'eau de mer » (Sørensen 1902).

3.4 Pile de concentration :

Dans un bécher n_1, on verse environ 40 mL d'une solution de chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$) de concentration $C_A = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}$; après addition d'une goutte de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) de concentration $C_B = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}$, on observe la formation d'un précipité de chlorure d'argent $AgCl(s)$.
Dans un bécher n_2, on verse environ 50 mL de nitrate d'argent de concentration $C_B = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}$. On plonge une lame d'argent dans chacun des béchers que l'on relie par un pont salin au nitrate d'ammonium ($NH_4^+ + NO_3^-$). On mesure alors à 27°C la force électromotrice de la pile ainsi constituée : $E = E_2 - E_1 = 0,36V$ où E_1 et E_2 représentent les potentiels des lames d'argent plongeant respectivement dans les béchers 1 et 2.

53. Réaliser un schéma légendé de la pile, en spécifiant les branchements du voltmètre (bornes COM et mV).

54. Préciser le rôle du pont salin ; expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser un pont au bromure de potassium ($K^+ + Br^-$).

55. Prévoir quel serait le sens de circulation des électrons à l'extérieur de la pile si on la faisait débiter. Identifier, en justifiant, l'anode et la cathode.

56. Proposer une expression de chacun des potentiels E_1 et E_2 en fonction du potentiel standard E_1^0 du couple Ag^+/Ag , du produit de solubilité Ks du chlorure d'argent et des concentrations C_A et C_B .

57. En déduire l'expression et la valeur du pKs du chlorure d'argent à 27°C.

58. Exprimer puis calculer le potentiel standard E_2^0 du couple AgCl/Ag . Expliquer qualitativement pourquoi sa valeur est inférieure à celle du couple Ag^+/Ag.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4252 - Wadifa Info - page 8/9

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