

Rapporteur Madame Myriam PAGIS

Le sujet traitait d'applications concrètes de la chimie : l'obtention et les propriétés du ciment. Il couvrait l'ensemble du programme des deux années des classes préparatoires TSI.

Généralités

Le sujet semble avoir dérouté beaucoup de candidats qui ont essayé de répondre ça et là à quelques questions, sans comprendre le fil du problème. Ils n'ont pas su rapprocher les phénomènes présentés des exemples vus au cours de l'année dans le cadre du programme, voire même dans le cours (dosage de OH^- par H_3O^+ , phénomènes de corrosion, de passivation, calcul de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction...). *Pourtant un futur élève-ingénieur devrait savoir faire preuve d'adaptation face à une situation nouvelle.*

De plus, il devrait avoir un peu d'esprit critique face à un résultat :

Exemples : la valeur d'une température de flamme (question A-I-4-b) est certes élevée mais bon nombre de candidats ne s'interrogent pas sur les 82 000K trouvés ! Et que penser de $4,11 \cdot 10^9$ K soit 4 milliards de kelvin !

Dans le même ordre d'idée, pour certains, il suffit de brûler quelques grammes de méthane pour fournir l'énergie à la transformation d'une tonne de carbonate de calcium (question A-I-4-c).

Il devrait aussi pouvoir mener un calcul avec cohérence :

Exemple : pour les équilibres (3) et (4), l'activité des solides est prise, à juste titre, égale à un dans les questions A-II-1, puis subitement elle devient égale au nombre de moles de l'espèce dans les questions A-II-2.

Ces exemples montrent le manque de logique dans le raisonnement et le manque de maîtrise des notions du programme.

Question après question

La partie A qui s'intéressait à l'obtention du ciment, faisait appel aux connaissances sur la thermodynamique des systèmes chimiques en phase sèche.

- I-1 : Ce sont 3 questions d'atomistique convenablement traitées dans l'ensemble. Rappelons cependant qu'une configuration électronique doit donner la répartition de tous les électrons de l'édifice dans les différentes sous-couches nommément citées. La répartition des électrons dans des cases quantiques sans citer leur nom est donc une réponse incorrecte.

Quant à la représentation de Lewis, elle doit faire figurer tous les électrons de valence (y compris les doublets non liants) ainsi que les charges éventuelles.

- I-2 : Le calcul de l'enthalpie standard de réaction est juste dans la majorité des copies.
- I-3 : Très souvent, la quantité de chaleur demandée est écrite $Q_p = n_{\text{CaCO}_3} \cdot \Delta_r H^\circ$ au lieu de $Q_p = \xi \cdot \Delta_r H^\circ$ avec ξ avancement de la réaction égal ici à $(n_{\text{CaCO}_3})_{\text{initial}}/3$.
- I-4 : C'est un calcul classique de température de flamme. Certains candidats ont traité avec clarté et concision cette question mais beaucoup ont utilisé la loi de Kirchhoff ce qui était hors sujet. Attention de ne pas oublier le gaz inerte diazote dans le bilan enthalpique.

- II-1 : La variance est maintenant souvent calculée et utilisée avec clarté. Dans le cas où on part uniquement des réactifs de l'équilibre (3), la plupart des candidats ont considéré à tort que seul le premier équilibre pouvait s'établir (même si dans la suite ils trouvent des pressions partielles en dioxygène et dioxyde de soufre différentes de zéro !).

Les constantes d'équilibres sont correctement exprimées en fonction des pressions partielles.

- II-2 : Le bilan molaire sur les deux équilibres est souvent correct mais mal exploité. En effet, les candidats utilisent le bilan partiel du premier équilibre seul pour écrire la constante K_3 . De plus, ils utilisent ici pour les solides non miscibles une activité différente de un !
- II-3 : Seules quelques rares copies abordent la rupture d'équilibre.
- II-4 : Affinité chimique : plutôt bien traitée même si quelques candidats confondent encore affinité chimique et affinité chimique standard.

La partie B sur les solutions aqueuses (propriétés chimiques du ciment hydraté) est, comme les années précédentes, moins bien traitée.

- I-1 : Le calcul de la solubilité d'un solide pose encore problème. On trouve aussi bien $K_s=s^2$, $2s^2$, $2s^3$ ou s , alors qu'un peu de rigueur dans le bilan molaire permet de montrer facilement que $K_s=4s^3$. Certains confondent solubilité et produit de solubilité !
- I-2 : Dosage classique (vu en cours) d'un acide fort par une base forte. Il semble que beaucoup de candidats ne s'en soient pas aperçus, simplement parce que la base forte OH^- était accompagnée d'un ion indifférent au point de vue acido-basique, Ca^{2+} . Les calculs de concentration mettant en jeu les dilutions ne sont pas maîtrisés.
- I-3 : Dissolution du ciment en milieu acide, qui correspond à la dissolution d'un hydroxyde métallique par ajout d'acide : là encore une question classique. La justification qualitative est souvent donnée (avec plus ou moins de clarté) mais le calcul est rarement mené jusqu'à son terme.
- II : Diagramme potentiel-pH : l'attribution des domaines est très souvent exacte même si la justification est incomplète ; par contre l'utilisation du diagramme est mal maîtrisée, voire inexistante. Ainsi la corrosion du fer par l'eau est mal traitée aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide.
- III-1 : Pour montrer que l'aluminium est oxydé, il suffit de calculer son nombre d'oxydation avant et après la réaction. Certains confondent réaction d'oxydoréduction et réaction acide-base.
- III-2 : Le calcul des constantes d'équilibre est bien abordé même si des erreurs de calcul sont à déplorer.
- III-3 : Un simple bilan molaire permettait de traiter les questions. Il est souvent exact mais seul le volume de dihydrogène dégagé a été calculé.
- III-4 : Le raisonnement est en général faux. De plus, la concentration en ion Al^{3+} est fixée arbitrairement par les candidats à une mole par litre.

Conclusion

L'ensemble est bien terne ! Un nombre non négligeable de candidats n'est capable de répondre à quasiment aucune question, en 3 heures ! ce qui prouve que rien n'a été assimilé du cours de chimie !

Pour les autres, une maîtrise des connaissances de base du cours et un peu plus de pratique leur permettraient d'obtenir une note acceptable en chimie.

Quant aux bonnes copies (trop rares !), ce sont celles des candidats qui savent traiter les exercices classiques et utiliser leurs connaissances pour les quelques questions de réflexion plus difficiles.

Enfin, les candidats doivent percevoir la nécessité de justifier clairement (et de façon concise) leur réponse ainsi que de mener les calculs avec rigueur, ce qui leur éviterait la perte d'un bon nombre de points.

MOYENNE **7,04**
ECART TYPE **3,62**
NOTE MAX **20**
NOTE MIN **0**

