
CHIMIE

Rapporteur Madame Elisabeth ARCHELAS

Le sujet, autour du thème du plomb, comportait 4 parties indépendantes qui couvraient l'ensemble du programme (cours et TP) des 2 années de classes préparatoires TSI. L'épreuve, bien que longue, ne présentait pas de difficulté particulière, les questions étaient séparées, souvent indépendantes, afin de ne pas bloquer les candidats. Mais les résultats sont décevants, les connaissances de base, comme la composition d'un atome ou l'écriture d'une demi équation redox, ne sont pas maîtrisées. Le jury rappelle que les réponses doivent être justifiées avec précision, et non « pile ou face » comme l'écrit un candidat, et qu'un effort de rédaction s'impose en général.

Partie A L'élément plomb

A.I.1. La formulation des réponses à la première question sur la composition de l'atome de plomb a amené le jury à s'interroger sur les connaissances réelles des candidats. Est-ce que le terme de nucléon couramment employé représente l'ensemble des particules qui composent le noyau atomique ou un autre type de particules ?

Il ne fallait pas oublier les électrons dans la description de la composition de l'atome.

A.I.2. Dire que A est différent est insuffisant.

A.I.3. Question peu abordée où l'on trouve des réponses très fantaisistes comme : *en s'oxydant le plomb peut donner du carbone, du silicium, du germanium et de l'étain.*

A.II. Cette partie, qui n'avait pas été abordée dans des sujets du concours commun polytechnique TSI depuis quelques années, a été bien traitée dans l'ensemble. L'étude cristallographique utilisait les notions de base vues en cours et les appliquait à une structure totalement décrite. Le calcul du nombre d'ions par maille est souvent mal compris et les candidats ne s'étonnent que rarement que l'électroneutralité de la maille ne soit pas respectée. Les charges ne doivent pas figurer dans la formule brute. Le décompte des ions oxyde est exact pour Ti^{4+} mais pas pour Pb^{2+} où les candidats se limitent à la maille dessinée.

Partie B Les accumulateurs

B.I. Le bilan sur 2 réactions simultanées n'est pas posé et la concentration en ion sulfate est prise égale à 4 mol.L^{-1} sans explication.

B.II. L'écriture des demi équations redox pose encore des problèmes à de nombreux candidats ; les erreurs les plus fréquentes sont ; non respect du couple donné, équation sans électron, équation écrite simultanément avec H_3O^+ , H^+ , et/ou OH^- .

Un certain nombre de candidats méconnaissent la relation de Nernst ou n'y font pas figurer tous les termes. La concentration en H_3O^+ est prise arbitrairement égale à 1 mol.L^{-1} ou à c sans établir de bilan molaire.

Pour trouver la relation entre $E^\circ(PbSO_4(s)/Pb(s))$ et $E^\circ(Pb^{2+}/Pb(s))$ les candidats écrivent une égalité entre $E(PbSO_4(s)/Pb(s))$ et $E(Pb^{2+}/Pb(s))$ en justifiant par le terme « à l'équilibre », cette explication n'est pas suffisante pour le jury.

Les réponses aux questions concernant le fonctionnement global et l'autonomie sont données sans justification et les points n'ont pas été attribués. La demi pile 1 n'est pas le pôle positif parce que $E_1 > 0$. De même ce n'est pas parce que chaque potentiel dépend de c que la fem en dépend obligatoirement.

B.III. La partie recharge de l'accumulateur a rarement été traitée.

Partie C Métallurgie : obtention du métal

C'est généralement une partie abordée par tous les candidats et la mieux traitée surtout pour les calculs, l'énoncé des conclusions manque ou laisse à désirer.

C.I. Les calculs de $\Delta_r G^\circ$ sont corrects et les unités sont mentionnées, quelques erreurs dues à une confusion entre PbS(s) et Pb(s) et aux unités pour le calcul de la constante d'équilibre. Les lois de modération sont mal connues ou les conclusions n'en sont pas tirées.

C.II. Le calcul de $\Delta_r G^\circ$ dans le cas de Pb(l) a été ignoré par certains candidats, d'autres ont oublié le coefficient stoechiométrique 2 du Pb et donc pour $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$. Trouver 2 valeurs différentes pour $\Delta_r G^\circ$ à la température de fusion du plomb ne les surprend pas.

Le calcul de la variance s'est amélioré par rapport aux années précédentes mais la rédaction de la conclusion n'est pas satisfaisante en général.

Les domaines de stabilité des espèces dans le diagramme d'Ellingham sont mal attribués et le plus souvent sans justification.

La température de l'intersection est donnée sans explication et sans préciser si la réaction est possible pour des températures moins élevées ou plus élevées.

Partie D Dosage du plomb(II) par la dithizone

D.I. C'est toujours aussi catastrophique dans les calculs de pH. L'ammoniac peut être un acide ou une base, fort ou faible, d'où des valeurs de pH de 1,6 à 20 !

Trouver une constante d'équilibre inférieure à 1 pour une réaction d'un dosage ne surprend pas. Le calcul du volume équivalent est effectué grâce l'égalité $C_A V_A = C_B V_B$ sans écrire le bilan molaire.

D.II. La partie spectroscopie a été peu abordée. La loi de Beer-Lambert est mal connue, l : longueur d'onde, ϵ : permittivité du vide, c est une concentration ou la célérité de la lumière !

La courbe d'étalonnage a été tracée et le calcul de la concentration en Pb^{2+} a été effectué sans comprendre le principe du dosage.

En conclusion

Le jury conseille aux candidats d'apprendre les notions élémentaires du cours des 2 années de classes préparatoires, ce qui leur permettrait de rendre une copie honorable.

Il leur recommande de rédiger leurs réponses clairement et d'expliquer leur raisonnement.

Le jury souhaite l'emploi d'un vocabulaire approprié, des expressions telles « le plomb fusionne » ou « la réaction est en phase terminale » devraient être évitées.

Un futur élève-ingénieur doit avoir un esprit critique vis-à-vis des résultats numériques, des valeurs telles que $\text{pH} = 20$, $c = 2 \cdot 10^{30} \text{ mol.L}^{-1}$, $E = -8,23 \cdot 10^6 \text{ V}$ devraient amener le candidat à se poser des questions sur son raisonnement.

