

Le sujet traitait de l'obtention du dichlore par différentes méthodes. Il comportait trois parties indépendantes couvrant l'ensemble du programme des deux années de la classe préparatoire TSI. Sa longueur était raisonnable pour une durée de 3 heures. D'ailleurs le sujet a été abordé dans son intégralité par la plupart des candidats qui ont bien su tirer profit du fait que les questions étaient largement indépendantes les unes des autres.

La première partie concernait l'étude thermodynamique de l'équilibre de Deacon. Les questions proches du cours (calcul de $\Delta_r G^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$, déplacement d'équilibre, bilan de matière, expression du quotient de réaction et de l'affinité chimique) sont dans l'ensemble bien traitées mais beaucoup de candidats ont une erreur de signe ou d'unité dans l'application numérique de $\Delta_r G^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$.

Le résultat de l'influence de la température et de la pression sur le sens de déplacement d'un équilibre est souvent connu mais nous rappelons que sa justification ne se résume pas à citer le nom de la loi correspondante. Celle-ci doit être énoncée clairement. En particulier dans la loi de Le Châtelier il est question du nombre de moles de GAZ. Certains candidats ont pris l'activité de l'eau gazeuse égale à 1, comme s'il s'agissait d'un équilibre en solution aqueuse, au lieu de considérer (P_{H_2O} / P°). Les questions relatives à l'ajout de diazote sont souvent mal comprises car sa contribution dans le nombre de moles total gazeux est omise dans le quotient de réaction. Enfin, la définition du rendement était trop souvent fautive avec une confusion entre ce qui a réagi et ce qui reste, entraînant des résultats absurdes comme des nombres de moles négatifs à l'équilibre. L'intégration de la loi de Van't Hoff s'accompagne parfois d'une erreur de signe. La question de thermochimie 2 e) a été très rarement traitée alors qu'elle était pourtant bien détaillée.

Cette partie se poursuivait par quelques questions relatives aux équilibres acido-basiques mis en jeu dans les solutions de lavage : comme les années précédentes ces questions sont peu et souvent assez mal abordées. L'utilisation d'une formule de pH sans aucune justification concernant la nature du système a été pénalisée.

La seconde partie traitait de l'obtention de dichlore par oxydation des ions chlorure par le permanganate de potassium. Cette partie a été bien abordée par la plupart des candidats malgré beaucoup d'erreurs dans les demi-équations rédox : les candidats devraient systématiquement contrôler que ces réactions sont correctement équilibrées avant de poursuivre.

Le principe de calcul de la constante d'équilibre semble bien maîtrisé. Les relations de Nernst sont en général bien écrites sauf parfois l'oubli de l'activité des ions H^+ et la confusion entre l'activité de $Cl_{2(gaz)}$ et celle de $Cl_{2(dissous)}$. La formule de Nernst est en général connue avec une confusion fréquente entre log et Ln. La configuration électronique du manganèse a été bien écrite par la quasi-totalité des candidats. Par contre, celle de Mn^{2+} était presque toujours fautive : $3d^3 4s^2$ au lieu de $3d^5$: les élèves ignorent que l'ionisation s'effectue d'abord sur la couche électronique la plus externe. Nous avons pu lire encore dans certaines copies des configurations électroniques mal écrites (confusion entre indice et exposant) ou incomplètes : l'écriture de la configuration de la seule couche externe ($4s^2 3d^5$ pour Mn) n'est pas une réponse correcte.

Le calcul des nombres d'oxydation et les questions qualitatives relatives au diagramme E-pH sont bien traitées mais quand il s'agit d'interpréter quantitativement le bilan de matière des réactions, les réponses se font beaucoup plus rares.

La dernière partie concernait la production anodique du dichlore. Les demi-équations anodique et cathodique ont souvent été écrites à l'envers et très peu de candidats ont su équilibrer les réactions en milieu basique (intervention fréquente de H^+ et OH^- dans la même équation). Les questions relatives à la dismutation ont été mal comprises. Pour ce qui concerne le dosage, les équations bilans des réactions étaient souvent correctes mais les relations à l'équivalence étaient presque toujours écrites sans tenir compte des coefficients stoechiométriques.

En conclusion, il est regrettable que quelques candidats ne semblent pas avoir fourni le minimum de travail nécessaire pour la réussite de cette épreuve au vu de certaines erreurs ou réponses aberrantes dont entre autres : un résultat de calcul de pH égal à 25,5, la demi équation des couples H^+/H_2 ou Cl_2/Cl^- fautive, la formule de Nernst dans laquelle $n = PV/RT...$! Il faut rappeler que dans cette matière la majorité des questions peut être traitée avec la simple connaissance des bases du cours et que des notions aussi importantes que l'influence de T ou P sur un équilibre, l'écriture d'un quotient de réaction ou encore l'équilibrage d'une réaction d'oxydo réduction, présentes dans chaque épreuve de chimie, devraient être mieux connues par les candidats. Heureusement certains l'ont compris et semblent avoir acquis correctement les notions fondamentales du programme. Beaucoup d'erreurs pourraient encore être évitées avec plus de rigueur. Nous invitons les futurs candidats à travailler dans ce sens.