

Le sujet abordait différents aspects de la chimie du chrome et couvrait une large partie des programmes de 1^{ère} et 2^{ème} années des classes préparatoires TSI. Sa longueur était raisonnable pour une durée de trois heures et la majorité des candidats a pu aborder l'ensemble du sujet. Ceux-ci ont bien su tirer profit du fait que les questions étaient largement indépendantes entre elles. Néanmoins, encore une fois, la chimie des solutions et notamment les dosages furent particulièrement maltraités.

La première partie traitait de l'élaboration du métal chrome. Elle a été abordée par la majorité des candidats avec cependant plus ou moins de succès.

Il convient de souligner les points suivants : concernant la structure cristallographique du minerai, la représentation de la maille CFC ainsi que le dénombrement des ions sont des notions souvent mal maîtrisées ; l'écriture de l'électroneutralité du cristal a néanmoins été souvent bien écrite.

Les questions relatives à la structure électronique de l'atome ainsi qu'à la structure de Lewis des molécules ont en général été abordées avec succès.

Il subsiste néanmoins de nombreuses confusions entre électrons de cœur et de valence et la place de l'oxygène dans le tableau périodique est rarement justifiée à partir de la configuration électronique.

Quelques candidats donnent les configurations électroniques sous forme de cases quantiques ; ceci est considéré comme incomplet si les nombres quantiques (1s, 2s, 2p etc....) ne sont pas précisés.

La partie thermodynamique de la réduction de l'oxyde par H₂ a souvent été assez bien traitée. Cependant les candidats devraient contrôler plus attentivement que les bilans sont équilibrés, une erreur à ce niveau étant souvent pénalisée par des applications numériques fausses dans les questions suivantes. Les grandeurs de réaction et la constante d'équilibre sont souvent bien calculées et l'on retrouve peu d'erreurs d'unités.

Quelques candidats confondent les termes endothermique et exothermique et l'effet d'une variation de température est souvent non justifié ou mal justifié. Nous rappelons que la justification ne peut en aucun cas se limiter à citer le nom de la loi.

Si le bilan de matière est en général bien posé, il n'est pas toujours bien exploité. Les candidats ne pensent pas à utiliser la constante d'équilibre pour calculer l'avancement. De plus, certains candidats ont considéré que P était constante alors que c'était le volume qui ne variait pas.

En ce qui concerne la réduction par l'aluminium et l'utilisation des diagrammes d'Ellingham, on retrouve beaucoup d'erreurs dans les équations des réactions tant au niveau du sens de la réaction que de la stoechiométrie.

Le calcul des pentes et de la variation de pente liée à la fusion du métal est bien traité. Dans beaucoup de copies néanmoins trop de candidats se contentent de dire qu'il y a un changement d'état sans préciser lequel et calculent la pente à partir des points du graphe.

Le fait que la réduction par l'aluminium soit totale est rarement justifié correctement. Ecrire qu'il s'agit d'une réaction entre espèces ayant des domaines disjoints ne suffit pas : il faut préciser que ces espèces sont en phase condensée donc que $Q = 1 < K^\circ$ quel que soit l'avancement.

La deuxième partie du sujet abordait différents domaines de la chimie des solutions aqueuses. Cette partie commença par une étude de l'ion dichromate.

Si le pH de précipitation de l'hydroxyde de chrome est bien calculé par un assez grand nombre de candidats, les questions relatives à la redissolution (équation, pH et domaines des trois formes) sont très rarement bien abordées.

La notion de nombre d'oxydation semble maîtrisée et le diagramme E-pH du fer fut bien traité par la majorité des candidats.

On note quelques erreurs dans le bilan de la réaction entre Fe^{2+} et l'ion dichromate ainsi que dans les relations de Nernst (inversion de l'oxydant et du réducteur, confusion entre log et Ln et oubli des ions H^+). Insistons encore une fois sur la nécessité de vérifier l'équilibrage d'une réaction.

La réaction entre l'ion dichromate et l'éthanol fut très rarement bien abordée et il y eut beaucoup de confusions entre les notions de couple rédox et de couple acido-basique (l'ion acétate étant souvent considéré comme étant la forme réduite de l'acide acétique).

On s'intéressait ensuite au dosage de l'éthanol dans un vin. Cette partie fut particulièrement mal traitée.

En ce qui concerne le matériel utilisé pour une dilution, nous n'attendions pas des candidats un recensement exhaustif de tout le matériel disponible au laboratoire (gants et lunettes compris ...) mais simplement qu'ils nous citent la fiole jaugée.

Le principe du dosage a été compris seulement par quelques rares candidats. Ceux-ci mènent alors généralement à bien les calculs.

Le sujet se terminait par un dosage suivi par conductimétrie. La plupart des candidats semblent avoir quelques notions sur cette technique et savent qu'il faut faire un bilan sur les ions présents dans le milieu. Malheureusement ces bilans sont souvent inexacts : oubli des ions spectateurs, mauvaise analyse de l'évolution de la composition au cours du dosage.

A ce propos, nous rappelons que « expliquer qualitativement l'allure de la courbe » ne signifie pas décrire l'allure de la courbe !

Nous retrouvons dans de trop nombreuses copies des erreurs dans la relation entre les quantités de matières à l'équivalence : les candidats ne tiennent pas compte des coefficients stoechiométriques et pour beaucoup d'entre eux un dosage semble se résumer à « $c_a v_a = c_b v_b$ ». Nous insistons donc sur le caractère fondamental de cette notion de dosage.

En conclusion, nous rappellerons qu'une simple connaissance des notions de base du cours de chimie permet de traiter la majorité des questions de cette épreuve. Les notions fondamentales que sont l'équilibrage d'une réaction d'oxydo réduction, l'écriture de la relation à l'équivalence d'un dosage mais aussi l'écriture d'un quotient de réaction ou l'influence de la température sur un équilibre devraient être mieux maîtrisées par les candidats. Nous insistons aussi sur le fait qu'une réponse ne saurait être – dans la plupart des cas – comptée juste si elle n'est pas justifiée (influence de T, place de O dans la classification ...).

Si nous regrettons le fait que certains candidats continuent à négliger visiblement cette matière au vu de certaines réponses aberrantes, nous félicitons aussi ceux ayant fourni le minimum de travail nécessaire à la réussite de cette épreuve et invitons les futurs candidats à travailler dans ce sens.

CHIMIE

