
CHIMIE

Rapporteur Mademoiselle Aurélie DELEUZE

Présentation de l'épreuve :

Le sujet de chimie 2009, centré sur l'élément manganèse, comportait cinq parties indépendantes :

- Partie 1 : architecture moléculaire ;
- Partie 2 : utilisation du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse ;
- Partie 3 : pile Leclanché ;
- Partie 4 : obtention du manganèse métallique par aluminothermie ;
- Partie 5 : utilisation de l'ion permanganate pour l'étude d'un alliage ferro-manganèse.

Ce sujet, assez long mais sans difficultés particulières, couvrait ainsi l'ensemble du programme des deux années de classes préparatoires de la filière TSI en mettant en avant les aspects expérimentaux liés à cette science expérimentale qu'est la chimie.

Remarques générales :

Les connaissances en chimie pour les candidats de la filière TSI restent encore faibles pour un trop grand nombre.

De nombreuses questions de cours permettent au candidat ayant travaillé régulièrement pendant ces deux années d'obtenir une note tout à fait correcte. En revanche, un apprentissage insuffisant entraîne des réponses erronées dès les premières questions et par conséquent une copie au contenu très faible.

Comme les années précédentes, le jury tient à rappeler aux candidats qu'une réponse sans justification n'est pas satisfaisante. A titre d'exemple, pour une question du style « Est-il nécessaire de mesurer avec une grande précision la masse de soude ? », une réponse par « oui » ou « non » sans autre commentaire n'est pas satisfaisante.

Il est également rappelé aux candidats qu'une épreuve scientifique nécessite de la rigueur. Ainsi, une valeur numérique donnée sans unité, une équation-bilan écrite à l'envers, ou encore des états physiques de constituants non précisés en particulier dans les diagrammes d'Ellingham n'ont pas donné tous les points au candidat.

Un minimum de connaissances expérimentales est exigible. La connaissance de la verrerie couramment utilisée (avec son nom, et pas simplement un schéma...) ainsi que l'exploitation des expériences réalisées lors d'une séance de travaux pratiques doivent être améliorées.

Si le soin apporté dans la présentation des copies est convenable pour la majorité des candidats, il n'en n'est malheureusement pas de même pour la maîtrise du langage scientifique et la précision de la rédaction. Des efforts doivent encore être faits en ce sens.

Remarques particulières :

Partie 1 :

Cette partie d'atomistique, très proche par son contenu de celle posée à la session 2008, n'a pas eu plus de succès. Il était pourtant facile de la réussir grâce à une connaissance du cours.

Le décompte des particules contenues dans un atome de manganèse n'est qu'assez rarement correct (I.2). De même, certains candidats trouvent un nombre incorrect d'électrons mais considèrent le nombre de protons pour établir la configuration électronique de l'atome (I.3)...

Pour l'obtention de cations, des électrons ont été enlevés, et pas ajoutés comme l'ont considéré un trop grand nombre de candidats. Pour les candidats ayant effectivement retiré des électrons, la configuration électronique de l'ion est néanmoins erronée car ils considèrent à tort que ce sont les électrons 3d qui sont arrachés avant les électrons 4s (I.3).

Enfin, le lien entre configuration électronique et place de l'élément dans la classification périodique est très mal établi (I.5). La connaissance des grandes familles chimiques est également très mal assimilée (le jury a trouvé presque autant de familles que de candidats ...).

Partie 2 :

Cette partie faisait l'objet de l'étude du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse. Il était alors utilisé pour étudier le dosage du dioxygène ~~dissout~~dissous dans l'eau par la méthode de Winkler.

Une des données de l'énoncé était erronée : il fallait considérer le potentiel standard du couple $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et pas celui du couple $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Mn}_{(\text{s})}$. Cette donnée n'était pas indispensable pour répondre aux questions posées et bon nombre de candidats ne l'ont pas utilisée. Cependant, les quelques candidats qui ont attribué les espèces dans le diagramme en calculant les potentiels à la frontière n'ont pas été pénalisés lorsque leur raisonnement les conduisait à inverser les domaines attendus pour $\text{Mn}_{(\text{s})}$ et $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$. Le jury a privilégié la cohérence du raisonnement pour l'attribution des points aux questions II.1 et II.4.1, pour lesquelles l'erreur dans les données pouvait avoir des conséquences.

Si le début de cette partie a globalement été bien traité (II.1 à II.3), il n'en n'est pas de même pour l'exploitation du diagramme pour les questions II.4.1 à II.4.5. Toutes sortes de réponses ont été trouvées, concernant la stabilité de deux espèces en présence l'une de l'autre. L'hypothèse formulée peut être correcte mais la conclusion fautive et réciproquement. La notion de « domaines disjoints » est trop souvent mal assimilée.

De même l'écriture d'équations-bilan pour les réactions d'oxydoréduction est très mal abordée, les candidats manquant de rigueur dans la façon de procéder. Très peu d'entre eux pensent à écrire les demi-équations électroniques avant de se lancer dans l'écriture de l'équation-bilan, qui est alors immanquablement fautive...

Les questions calculatoires (II.4.6 à II.4.8) de cette partie n'ont été abordées que par de très rares candidats.

Enfin, les questions expérimentales (II.4.9) restent particulièrement mal traitées, ce qui met en évidence les lacunes de la majorité des candidats dans ce domaine.

Partie 3 :

Cette partie traitait de l'étude de la pile « Leclanché ».

Malgré les données fournies, un trop grand nombre de candidats a écrit une équation de fonctionnement de la pile (III.1) à l'envers, ce qui ne saurait être une réponse recevable.

La notion d'électrode est mal assimilée, la majorité des candidats confondant le réactif réagissant à l'électrode et la nature de l'électrode (confusion entre MnO_2 et le graphite à la question III.3).

A la question III.5, beaucoup de candidats reproduisent un schéma classique de pile plutôt que celui donné dans l'énoncé pour la pile Leclanché. Ils ne répondent donc pas à la question.

Le rôle de l'électrolyte (III.6) est souvent donné de façon ambiguë, laissant penser qu'il permet le déplacement des électrons dans la solution le composant... Une réponse plus claire était attendue sur cette question.

Enfin, la dernière question (III.8) a été généralement non abordée, montrant un manque de recul de la majorité des candidats.

Partie 4 :

Cette partie, plutôt bien traitée dans l'ensemble, permettait d'aborder la thermodynamique chimique et les diagrammes d'Ellingham en étudiant la réaction de réduction du dioxyde de manganèse par l'aluminium.

Il est rappelé aux candidats que l'approximation d'Ellingham (IV.1.4) consiste à négliger les variations de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ en fonction de la température et pas du temps...

De même, l'oxyde se trouve au-dessus de la droite d'Ellingham (IV.1.5 et IV.2.1).

Un bon nombre de candidats connaissait les lois de modération de Van't Hoff et Le Châtelier (IV.1.6) mais, malheureusement, l'application à l'exemple étudié n'a pas toujours été traitée.

Quelques confusions ont été remarquées entre K et Q ou entre \mathcal{A} et \mathcal{A}° (IV.2.6).

Enfin, très peu de candidats ont été amenés à conclure que la réaction étudiée était totale (IV.6) à tout température (IV.7).

Partie 5 :

Cette dernière partie permettait d'aborder l'interprétation de deux dosages, l'un potentiométrique et l'autre spectrophotométrique.

La connaissance des électrodes utilisées pour un dosage suivi par potentiométrie (V.1.1) est cette année encore très insuffisante. Le jury rappelle aux candidats la nécessité d'utiliser une électrode de mesure et une électrode de référence. Il existe une confusion entre les éléments mis en jeu dans les couples et les électrodes utilisées. Certains candidats ont ainsi répondu qu'une électrode de fer et une de manganèse étaient nécessaires pour ce dosage.

L'équation-bilan de la réaction de dosage (V.1.2), bien que classique, n'est que très rarement écrite avec les bons coefficients stoechiométriques. Et même lorsqu'elle est correcte, la relation entre les quantités de matière à l'équivalence (V.1.5) est trop souvent fautive car assimilée de façon systématique à « $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$ » sans prendre en considération les coefficients stoechiométriques.

L'exploitation de la courbe de dosage pour retrouver le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ est très souvent fautive lorsqu'elle est traitée, les candidats se plaçant à l'équivalence plutôt qu'à la demi-équivalence...

La majorité des candidats ne connaît pas le mode opératoire utilisé pour réaliser une dilution (V.2.1), l'utilisation d'une éprouvette et d'un bécher étant souvent mentionnée à la place de la fiole jaugée et de la pipette jaugée...

Enfin, si les candidats ayant exploités la courbe du dosage par spectrophotométrie (V.2.2) l'ont fait correctement, beaucoup n'ont pas su en tirer parti pour retrouver le pourcentage massique de manganèse contenu dans l'alliage étudié (V.2.3).

Conclusion :

La réussite de cette épreuve de chimie passe tout d'abord par un apprentissage du cours, mais aussi par une rédaction précise et rigoureuse (justifications, unités...) indispensable en sciences et permettant de montrer la compréhension des notions apprises.

Les notions fondamentales que sont l'écriture dans le bon sens d'une équation bilan, l'équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction, l'exploitation d'un dosage ou encore les bases de l'expérimentation devraient être mieux maîtrisées par les candidats.

Enfin, le jury tient à féliciter ceux qui, par un apprentissage régulier du cours et un bon esprit d'analyse, ont réussi à traiter avec succès un grand nombre de questions. Nous invitons les futurs candidats à travailler en ce sens.

