

---

## CHIMIE

### Rapporteur Madame Myriam PAGIS

#### Présentation de l'épreuve

Le sujet avait pour fil conducteur la pollution de l'air. Il s'articulait autour de cinq parties indépendantes :

- Partie A-I : Etude d'une pile et de son incinération
- Partie A-II : Pollution d'un local par du mercure liquide
- Partie B-I : Structure de la matière autour du dioxyde de soufre
- Partie B-II : Dosage du dioxyde de soufre dans l'air
- Partie B-III : Etude d'un équilibre d'hydrodésulfuration

A l'intérieur de chaque partie, certaines sous parties et questions étaient elles-mêmes indépendantes. Ce sujet était assez long, mais il permettait de couvrir ainsi l'ensemble du programme de première et de seconde année de la filière TSI.

Tous les candidats ont parcouru l'ensemble de l'épreuve.

Le taux de réponses justes est très variable : il y a quelques très bonnes copies mais une partie importante des copies révèle le faible niveau en chimie des candidats.

#### Remarques générales

Certaines questions étaient une transposition directe de ce qui a été fait en cours. D'autres sont très classiques (et certains candidats ne savent toujours pas y répondre !)

Les réponses montrent clairement si le candidat maîtrise son cours ou pas.

Elles montrent aussi qu'un nombre important de candidats semble négliger la chimie !

La présentation des copies est satisfaisante pour la majorité des candidats mais parfois la rédaction est confuse ou manque de rigueur dans les termes scientifiques employés.

Le jury rappelle qu'il attend des réponses claires et justifiées : exemple dès la première question, avec l'attribution des zones du diagramme potentiel-pH qui est souvent juste mais souvent non justifiée ou de façon incomplète.

Il attend aussi les résultats numériques avec une unité convenable et un nombre de chiffres significatifs cohérent avec les données.

Il est aussi conseillé aux candidats de vérifier la cohérence de leurs applications numériques :

- une masse de mercure de  $2.10^{10}$  g soit  $2.10^4$  tonnes, formée par une pile bouton, c'est beaucoup trop !
- une constante d'équilibre égale à  $10^{-15}$  pour une réaction de dosage n'est pas acceptable. Relisez le cours à ce sujet !
- et que penser d'une pression de mercure gazeux formée par un thermomètre cassé, égale à  $10^6$  bar soit environ 1 million de fois la pression atmosphérique ?

#### Analyse par question

##### **A-I-1 Diagramme potentiel-pH du zinc**

L'attribution des espèces aux différentes zones du diagramme est souvent correcte. Pour justifier, il fallait indiquer qu'à pH fixé, lorsque le potentiel augmente, le nombre d'oxydations augmente. A nombre d'oxydations fixé, lorsque le pH augmente, on va vers des espèces contenant de plus en plus d'ions hydroxydes.

Le calcul de pH de précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  est souvent assez bien traité alors que le pH de sa redissolution est très rarement abordé.

Il est à noter que, lorsqu'un candidat trouve 2,2 pour le pH de précipitation alors que sur le document réponse on lit clairement 6,5, le correcteur attend un peu d'esprit critique. Une phrase pour montrer que le candidat s'est aperçu de l'incohérence du résultat aurait été appréciée.

Le tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau est une question classique traitée en cours. Très peu de candidats ont su écrire les deux demi-équations rédox et retrouver l'expression des potentiels de frontière.

Une réponse par oui ou non à la question « le zinc est-il stable dans l'eau » n'a pas donné lieu à l'attribution des points. Il fallait justifier par les domaines thermodynamiques disjoints quel que soit le pH entre Zn et  $\text{H}_2\text{O}$ .

### **A-I-2 Etude de la pile**

L'écriture des couples rédox nécessitait de lire simplement la représentation conventionnelle de la pile.

L'écriture des demi-équations rédox devait se faire avec des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  (et non des ions hydroniums  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

L'égalité de la force électromotrice avec la fem standard apparente se justifiait par l'activité de l'ion  $\text{OH}^-$  égale à 1 (pH=14) et les activités des autres espèces aussi égales à 1.

Ces 3 questions ont souvent été traitées correctement.

### **A-I-3 Incinération de la pile**

Par contre, le calcul de la masse de mercure métallique formée lorsque la pile est usée est rarement abordé. Les candidats ne semblent pas savoir exprimer la quantité d'électricité fournie par une pile.

### **A-II Pollution d'un local par du mercure liquide**

Cette partie a été dans l'ensemble mal traitée !

Pour la première question, il suffisait d'appliquer l'équation d'état des gaz parfaits en faisant, bien entendu, attention aux unités. Il est rappelé que si on travaille en USI, on trouve la pression en USI, soit en Pascal.

Ensuite, c'est l'étude d'un équilibre physique. La question du calcul de la constante d'équilibre de cette transformation ( $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ ) a posé des problèmes de confusion entre log et Ln à certains ; si R est pris en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , alors il faut prendre  $\Delta_r G^\circ$  en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et non en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; oubli du signe négatif.

### **B-I Structure de la matière**

L'écriture des configurations électroniques est correcte même si quelques-uns ne respectent pas les conventions :  $1s^2$  et non pas  $1s_2$ , ni  $2s^1$ .

Mais ce qui a posé le plus de problème dans cette partie est l'écriture de la représentation de Lewis du dioxyde de soufre qui doit faire figurer tous les électrons de valence, y compris les doublets non liants.

### **B-II Dosage du dioxyde de soufre**

Les candidats ne savent toujours pas exploiter un dosage.

D'abord, l'écriture des réactions de dosage : il est rappelé que pour écrire une réaction rédox en solution aqueuse, il est plus simple d'écrire d'abord des demi-équations rédox.

Mais surtout, la relation à l'équivalence ne correspond pas à la formule magique,  $C_1 V_1 = C_2 V_2$ .

Cette partie de l'épreuve nécessitait de comprendre le principe de ce dosage. Seuls quelques candidats ont fait cet effort.

### B-III Hydrodésulfuration

Il s'agit d'étudier un équilibre.

L'idée première est d'écrire un tableau d'avancement : il est absent dans la plupart des copies.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques est souvent correct mais la justification du signe de  $\Delta_r S^\circ$  (signe lié à la diminution du désordre) est des plus farfelues.

Comme d'habitude, si la loi de modération est parfois citée, elle est souvent mal ou pas appliquée à l'équilibre étudié.

L'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des pressions partielles est souvent juste mais pour arriver à l'expression en fonction du taux de conversion du thiophène,  $\alpha$ , il était indispensable d'écrire le tableau d'avancement.

Pour la majorité des candidats, la dernière question (3d) n'est pas aboutie car la valeur numérique de  $K^\circ$  n'a pas été trouvée dans (3c). Cependant, le candidat qui a montré la démarche à adopter s'est vu, bien entendu, attribuer des points.

### Conclusion

Les conseils du jury sont les suivants :

- lire attentivement le sujet, se rappeler que, dans une partie, la difficulté des questions est souvent progressive ;
- faire attention aux unités, aux ordres de grandeur ;
- toujours justifier sa réponse pour montrer au correcteur que sa démarche est raisonnée.

La réussite à cette épreuve de chimie passe d'abord par un apprentissage du cours, puis par un entraînement à ce type d'épreuve.

Une telle démarche permettra à chacun d'avoir un niveau correct en chimie. Certains candidats l'ont compris mais ils restent minoritaires.

Il est à souhaiter que les candidats travailleront en ce sens pour la prochaine session.

Bon courage à tous.

