

ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

Présentation de l'épreuve

Le sujet avait pour fil conducteur cette année, la chimie du chlorure d'hydrogène. Il s'articulait autour de 4 parties indépendantes.

Partie I – Autour de l'élément chlore

Partie II – La solution commerciale d'acide chlorhydrique

Partie III – Mélange de deux produits : une solution commerciale d'acide chlorhydrique avec de l'eau de javel

Partie IV – Utilisation du chlorure d'hydrogène en industrie pour l'obtention du dichlore

A l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions étaient elles mêmes indépendantes (plusieurs points d'entrée). Certaines ne demandaient que des réponses rapides et concises mais justifiées, très proches du cours et d'autres que des calculs élémentaires (règle de 3).

Le sujet de durée correcte couvrait le programme de première année (atomistique, solutions aqueuses, thermochimie) et de seconde année (diagramme E-pH, thermochimie).

La majorité des candidats a parcouru la totalité de l'épreuve mais certaines parties ont été mieux réussies que d'autres. Néanmoins, il semble que certains candidats ne lisent pas au préalable le sujet en entier pour prendre connaissance des thèmes abordés. La partie IV est ainsi souvent non traitée.

Il y a de très bonnes copies comme chaque année mais certaines copies restent étonnantes au regard du peu de réponses fournies en 3 heures de temps. Un tel niveau est synonyme de manque de travail évident.

Remarques générales

Certaines questions étaient volontairement très proches du cours, de manière à savoir si le candidat le maîtrise, condition nécessaire de réussite.

Certaines questions, très classiques, ne trouvent toujours pas de réponse (ex : justification de la place de telle espèce dans un diagramme E-pH). Il est important de comprendre que lorsqu'il est demandé de justifier, des points sont attribués à cette justification.

Certaines questions avaient leur réponse dans l'énoncé, il suffisait de réfléchir. D'autres demandaient d'utiliser une calculatrice et les données fournies (thermochimie). Il n'est pas normal que bon nombre de candidats n'aient pas abordé la thermodynamique au-delà de la question IV-28.

La présentation des copies est très correcte mais l'orthographe est parfois à revoir.

On rappelle que les réactions d'oxydoréduction n'ont pas d'électron dans leur équation bilan contrairement aux demi équations électroniques qui servent à leur obtention.

Il convient de faire attention au sens d'écriture des réactions demandés, d'équilibrer les réactions chimiques avant tout calcul et de savoir lire une stoechiométrie : on trouve trop souvent des stoechiométries de 1 comme par exemple à la question III.22-, ce qui n'est pas normal. Bon nombre de candidats ne savent donc pas lire une équation chimique !

Analyse par question

Partie I – Autour de l'élément chlore

I.1- Cette question est relativement bien traitée pour ce qui est de la structure électronique fondamentale. Il n'en est pas de même pour les électrons de valence qui posent problème. Beaucoup de candidats comptent les 5 derniers électrons alors qu'il s'agit des électrons de la dernière couche et de la sous-couche en cours de remplissage.

I.2- L'anion chlorure est donné mais la justification est souvent absente ou fausse.

I.3- Beaucoup d'erreurs et d'approximations sur cette question. Pour HCl, il y a moins d'erreur que pour ClO⁻, la charge négative est absente ou pas sur le bon atome. Il manque pour beaucoup de candidats la totalité des doublets non liants, il faut revoir la définition du schéma de Lewis.

Partie II – La solution commerciale d'acide chlorhydrique

II.4- Cette question pose problème alors qu'il ne s'agit que d'une simple règle de trois. Beaucoup de candidats prennent une densité égale à 1 !

II.5- La réaction chimique de HCl sur H₂O conduit à ClO⁻ !! Il n'est pas normal que les candidats ne sachent pas que HCl est un acide fort qui se dissocie totalement dans l'eau en H₃O⁺ et Cl⁻ et que l'espèce acide est H₃O⁺ et non Cl⁻. Cette remarque est d'ailleurs reprise à l'oral.

Quelques réactions fantaisistes :
$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + 2 \text{H}^+$$
$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + \text{ClO}^-$$

II.6- Idem que II.4-

II.7- La réaction de dosage pose problème. On y retrouve dedans les contre ions Na⁺ et Cl⁻ qui n'ont rien à y faire puisqu'il s'agit d'un bilan.

Le calcul de la constante est parfois chaotique. Il s'agissait de 1/K_e.

La justification que la réaction peut être utilisée comme une réaction de dosage est absente.

Par contre, certains candidats donnent une valeur de K^o et concluent que la réaction est rapide. Il convient de ne pas mélanger les concepts cinétiques et les concepts thermodynamiques.

II.8- La donnée de la valeur du pH à l'équivalence pose problème. On assiste à des calculs qui conduisent à un pH faux en total désaccord avec la courbe de dosage. Il faut revoir le cours.

En général, le choix de l'indicateur coloré est juste, même avec une réponse fausse puisque la logique est respectée.

II.9- La notion de tableau d'avancement semble mal comprise. La quantité de soude introduite se retrouve mise dans l'état final. La notion d'état initial et d'état final est à revoir sérieusement.

Beaucoup donnent ensuite une concentration homogène à des moles.

II.10- Pour certains candidats (cas non isolés) la relation à l'équivalence est Ca/Va = Cb/Vb !!!

Il est important de revoir le cours sérieusement et les TP.

II.11- La méthode de GRAN a parfois été mal comprise. Il suffisait d'exploiter la courbe et son intersection avec l'axe des abscisses. Certains candidats sont partis dans des calculs compliqués et qui ne donnaient pas la bonne réponse.

II.12- La notion de chiffres significatifs est parfois mal connue.

La mauvaise compréhension de la méthode de GRAN a conduit à donner comme volume équivalent l'abscisse du point d'intersection entre la droite de GRAN et la courbe pHmétrique, ce qui donnait 12,8 mL au lieu des 16,0 mL attendus.

II.13- Peu de réponses.

II.14 Idem II.13-

II.15- et II.16- Idem II.13- . Attention la réponse à la question II.16- « l'information sur l'étiquette est-elle correcte ? » n'amenait pas l'écrit d'une pensée personnelle comme « le commerçant est un escroc » etc. On demandait de vérifier si oui ou non l'information fournie était correcte.

Partie III – Mélange de deux produits : une solution commerciale d'acide chlorhydrique avec de l'eau de javel

III.17- Les espèces sont, la plupart du temps, indiquées dans les bonnes cases mais la justification n'est pas faite ou alors incomplète. Seule la justification en potentiel est alors faite mais pas celle en pH. C'est pourtant une question qui revient régulièrement dans les épreuves.

III.18- La question est souvent mal faite par des calculs inutiles. L'équipartition des espèces acide et basique donne un pKa de 7,5 et non 6,5 ou autre. Il y a ensuite une inversion entre l'acide HClO et la base ClO⁻ dans le diagramme de prédominance, ce qui révèle une lacune dans l'apprentissage du cours.

III.19. Les questions a et b sont souvent bien faites à quelques exceptions qui écrivent la réaction en milieu basique faisant apparaître ClO⁻ et HO⁻.

Parfois l'équation bilan n'est pas écrite dans le bon sens.

Par contre, pour la question c- les mots rétrodismutation ou médiamutation sont inconnus.

Le calcul de la constante d'équilibre est souvent peu fait.

III.20- Question bien traitée.

III.21- Question bien traitée.

III.22- Peu de réponses, le protocole ne semble pas compris et l'exploitation de la question précédente semble poser problème car la lecture d'une équation chimique n'est pas comprise. Il faut revoir la notion de stoechiométrie, ce n'est pas toujours 1 pour 1.

Ici, il y avait 1 mole de I₂ pour 2 moles de S₂O₃²⁻ ! Les candidats ne savent pas exploiter un dosage.

III.23.a- Pas de problème si la réponse est justifiée. Il n'y a pas eu de points attribués à la phrase « d'après le diagramme E-pH, on voit qu'ils vont réagir » !

III.23.b- Peu de réponses.

II.24- Peu de réponses.

Partie IV – Utilisation du chlorure d'hydrogène en industrie pour l'obtention du dichlore

IV.25- Le calcul ne pose pas de problème si la loi de Hess est écrite dans le bon sens. Trop de candidats font la différence entre les enthalpies libres standard de formation des produits et des réactifs sans tenir compte des coefficients stoechiométriques, certains font même la somme.

Pas de souci pour le calcul de $\Delta_r S^\circ$.

IV.26- Bon nombre de candidats prennent $\Delta_r G^\circ(298)$ à la place de $\Delta_r H^\circ(298)$!

Néanmoins, on lit parfois aussi que l'approximation d'Ellingham est :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \text{cste} !!$$

Il faut revoir le cours.

IV.27- La définition de K° est très bien connue. Ce sont les erreurs précédentes qui rendent ensuite l'application numérique fautive.

IV.28- Il y a confusion entre mélange équimolaire et mélange stoechiométrique. La notion de fraction molaire, bien qu'expliquée, n'est pas exploitée comme il le faut car non comprise. Elle est confondue avec le degré d'avancement.

Il faut revoir sérieusement comment faire un tableau d'avancement. Le programme sur les deux années permet de bien l'assimiler.

IV.29.a- Peu d'erreur dans l'expression de K° sauf pour les candidats qui considèrent l'eau comme un solvant.

b- Peu de résultats du fait du mauvais bilan matière mais certains candidats trouvent la bonne expression par des tours de passe-passe. Il n'y a pas de points dans ce cas.

c- On remarque qu'un certain nombre de candidat ne savent pas exploiter la donnée du b-. Il est important de lire le sujet en entier pour tirer un maximum de points d'une épreuve.

IV.30- Idem question IV.29.b-

IV.31- Grande déception des correcteurs, il suffisait d'exploiter les deux formules du texte et de remplir le tableau à l'aide de sa calculatrice.

IV.32- Idem. Le tracé découlait des valeurs calculées précédemment.

IV.33- Peu de réponses mais quand la question est traitée, elle est très bien traitée.

Conclusion

Les correcteurs conseillent toujours aux candidats :

- de bien lire le sujet pour en tirer le maximum d'informations car les réponses à certaines questions y sont dissimulées ou bien l'exploitation de certaines d'entre elles peut être faite avec les précédentes,
- de bien justifier quand cela est demandé, cela est source de points et montre que la réponse est donnée avec un raisonnement,
- de prendre le temps de réfléchir aux définitions données dans le texte lorsque celles-ci ne sont pas dans le cours (ex : la notion de fraction molaire disparue à l'équilibre).

Malgré toutes ces remarques, les correcteurs ont eu la satisfaction de lire de bonnes copies, voire de très bonnes copies, mais aussi, un lot trop important de très mauvaises copies témoignant plus d'un manque de travail que d'une épreuve difficile pour le candidat. La chimie fait partie intégrante du concours et ne doit pas être négligée d'autant qu'on la retrouve à l'oral.

Nous invitons donc les candidats, de façon générale, à travailler leur chimie pour une bonne réussite au concours.