8. Rapport relatif à la composition de chimie

Le sujet traite d'un grand nombre de questions classiques de chimie portant sur l'élément titane, notamment la préparation du métal et quelques applications de cet élément en chimie minérale et en chimie organique. Il est constitué de trois parties totalement indépendantes.

Après des questions d'atomistique, la partie A aborde quelques équilibres chimiques mis en œuvre dans la métallurgie du titane. L'étude des réactions qui permettent d'obtenir le métal à partir de l'oxyde est l'occasion d'utiliser un diagramme d'Ellingham alors que le traitement de l'ilménite aborde la chimie en solution aqueuse. Cette partie se termine par l'étude cristallographique de l'oxyde de titane sous sa forme rutile.

La partie B envisage deux utilisations, d'une part, celle du titane en métallurgie et tout particulièrement de ses alliages avec le fer et, d'autre part, celle du dioxyde de titane comme photocatalyseur dans la destruction de molécules organiques dissoutes dans l'eau. Une étude cinétique, suivie par spectrophotométrie, est proposée et comparée à une détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) par un dosage d'oxydoréduction. Cette partie est largement inspirée de l'article de H. Lachheb et coll., *Applied Catalysis B : Environmental* 39 (2002) 75-90.

La partie chimie organique est basée sur une synthèse d'hexoses due à S. Masamune et K.B. Sharpless (1983).

Le sujet, assez vaste, comportait de nombreuses questions faciles qui n'ont pas toujours obtenu le succès escompté mais qui ont contribué à classer les candidats les uns par rapport aux autres.

Remarques générales sur le sujet :

Beaucoup de candidats n'abordent qu'une petite partie du sujet en ne traitant, souvent incorrectement *qui plus est*, que les questions les plus faciles. Ils montrent ainsi clairement qu'ils ne maîtrisent pas les bases de la chimie et obtiennent une note très médiocre, contrairement à ceux qui s'appliquent à résoudre complètement au moins une partie. Ces derniers prennent en effet le temps de lire et de comprendre l'ensemble des questions. Logiquement, ils y répondent de manière plus satisfaisante.

N.B. - Dans ce qui suit, on appelle « score » d'un candidat dans une partie de l'épreuve le rapport en % du nombre de points obtenus au nombre maximal de points possibles (score d'un candidat, score moyen ou score de l'ensemble des candidats).

Les questions les plus réussies sont celles de la première moitié de la partie A avec un score moyen de près de 50%. La situation est très différente pour les parties B et C qui ont obtenu un score de moins de 25% mais avec une différence essentielle : la partie B a manifestement constitué un obstacle car les questions sont souvent traitées, mais incorrectement, alors que la chimie organique n'a été abordée que par un faible nombre de candidats qui ont souvent obtenu un bon score.

Globalement, on constate que la conduite des calculs prend trop de temps. L'écriture d'un grand nombre d'étapes et le report des valeurs numériques de l'énoncé sont devenus inutiles depuis que les calculatrices permettent facilement le contrôle des erreurs de saisie. Trop souvent, les réponses non numériques sont très succinctes et imprécises. Les candidats n'ont pas compris l'importance d'une utilisation rigoureuse du vocabulaire scientifique. En outre, l'orthographe et la présentation des copies sont, dans un nombre non négligeable de cas, insuffisantes pour de futurs enseignants. Tout cela est évidemment pris en compte dans la valeur de la note attribuée.

D'un autre côté, le jury a pu apprécier, dans quelques copies, une très grande maîtrise de tous les aspects de la chimie abordés dans ce sujet.

La répartition des notes traduit l'ensemble de ces remarques et permet un bon classement des candidats. Les notes se répartissent de 0 à 20 avec une moyenne de 7,5.

Remarques particulières concernant certaines questions :

Partie A

I-1 Il est plus clair et élégant de définir le terme isotope en comparant la composition de deux noyaux plutôt qu'en commençant maladroitement une phrase par "*Un isotope c'est quand ...*".

II-2 Le jury comprend bien que tous les candidats ne connaissent pas le détail des forces intermoléculaires. Mais il note avec inquiétude les nombreuses tentatives d'interprétation des variations des températures de changement d'état physique par des considérations de "force" des liaisons intramoléculaires. On imagine combien il serait difficile à ces candidats de faire comprendre à des élèves de collège que les molécules ne se "cassent" pas lors d'un changement d'état.

III-1 Souvent, le principe de la construction du diagramme est expliqué avec beaucoup de détails alors que l'équation de la réaction étudiée n'est pas écrite. Pour la réaction entre l'oxyde de fer et l'aluminium, le jury attend une démonstration simple (écriture de l'enthalpie libre standard de réaction) permettant de conclure quant au sens d'évolution favorisé. Or, trop souvent, il y a confusion entre grandeur de réaction et variation de la fonction d'état associée. Enfin beaucoup de candidats effectuent une démonstration pour déterminer les domaines d'existence du métal et de l'oxyde d'un même couple par rapport à la droite d'Ellingham. Cela traduit une mauvaise lecture de l'énoncé.

III-5a Certains candidats oublient de tenir compte de l'état physique de chaque constituant et écrivent la constante d'équilibre en faisant apparaître une pression pour TiO_2 solide.

III-5b La réaction est totale dans le sens (2) car il y a rupture d'équilibre par manque de réactif. Il faut le montrer en utilisant la constante d'équilibre et non en remarquant que le dichlore est en excès.

IV-1 Le diagramme de prédominance facilite l'analyse des espèces présentes dans les solutions d'acide sulfurique étudiées ici. Malheureusement il n'est presque jamais utilisé. Le calcul du pH est abordé par presque tous les candidats. Le taux de réussite très faible (score inférieur à 20%) est dû à l'absence quasi-systématique d'analyse correcte du problème chimique. Les réactions qui interviennent ne sont pas écrites et aucun bilan de matière n'est fait. Toutes ces erreurs de méthode conduisent les candidats à considérer l'acide sulfurique aussi bien comme un monoacide fort, un diacide fort ou un acide faible. Le cas des solutions concentrées trouble certains candidats qui affirment que les formules précédentes ne sont plus applicables car on trouverait alors un pH négatif, valeur qui leur semble irréaliste.

IV-2a La réponse attendue concerne le caractère endothermique de la réaction. La relation avec le (bon) signe de $\Delta_r H^\circ$ est souvent l'occasion d'erreur.

IV-3c Le manque de méthode indiqué ci-dessus pour aborder un problème de chimie en solution se retrouve dans le calcul de la concentration pour le seuil de détection de Fe^{3+} . La grande majorité des candidats "oublie" d'écrire l'équation de la formation du complexe et utilise la concentration introduite en ions à la place de la concentration à l'équilibre. Le résultat est éloquent : seulement 10% des candidats ayant abordé cette question trouvent la bonne réponse.

V-1-2 L'empilement des atomes fait l'objet d'un schéma qu'il faut compléter, ceci afin de faciliter le dessin des différentes couches. Manifestement, certains candidats sont déstabilisés par cette question posée sous une forme un peu inhabituelle. La plupart du temps, la figure obtenue est peu claire et

incomplète : atomes dessinés non tangents, alternance des couches (A-B-A) non indiquée, position des sites octaédriques et tétraédriques indiquée très vaguement et souvent fausse.

V-3-4 La confusion entre maille hexagonale et maille de la structure hexagonale compacte est très fréquente. Il en est de même entre nœuds et atomes.

V-6 La condition de stabilité d'un édifice ionique est $r(\text{cation}) > r(\text{site})$ où $r(\text{site})$ est la taille du site de la structure compacte d'anions et non le contraire.

V-8-9 Les calculs qui ne présentent pas de difficultés particulières sont souvent conduits laborieusement.

Partie B

I-1a Une caractéristique importante du titane est sa faible masse volumique. Trop souvent les candidats utilisent le terme "léger" au lieu de "peu dense".

I-2b La nature des différentes phases solides est demandée (solution solide α et/ou TiFe_2).

II-1 L'effet de la surface active en catalyse hétérogène est peu connu.

II-3a L'ajustement des nombres stœchiométriques de la réaction de minéralisation du bleu de méthylène pose des problèmes à un grand nombre de candidats et donne souvent lieu à des écritures fantaisistes (TiO_2 comme réactif, présence d'électrons ..)

II-4a La technique du tracé de la tangente à la courbe $c = f(t)$ pour déterminer la vitesse de disparition du rouge de Congo n'est pas connue de tous les candidats (loin s'en faut) alors qu'elle figure explicitement au programme de terminale S.

II-4b La propriété essentielle de la fonction $\exp(-kt)$ est que la variation relative pour un intervalle de temps donné est indépendante du point où l'on se place. La justification : "on voit bien que la courbe est une exponentielle décroissante" manque quelque peu de rigueur.

III Les calculs correspondant au dosage d'oxydoréduction pour la détermination de la DCO rencontrent peu de succès. Encore une fois, on note que l'absence d'une analyse rigoureuse de la situation et de l'écriture des équations chimiques empêchent la réussite à ce type de questions. La démarche est pourtant fortement suggérée par une suite de questions progressives. C'est le cas notamment pour la question III-2 où la simple écriture des demi-équations rédox pour O_2 et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ permet d'obtenir le résultat qui est ensuite utilisé dans les questions III-5c et e.

Partie C

Cette partie est peu abordée alors que les connaissances de base permettent d'obtenir facilement des points (formation et hydrolyse des époxydes, protection d'un groupement fonctionnel...). La principale difficulté concerne la représentation spatiale des molécules qui déconcerte bon nombre de candidats. Ceux-ci ont du mal à passer d'une conformation à l'autre en respectant les configurations. Les mécanismes réactionnels sont souvent mal représentés et les schémas peu soignés. Il est rappelé que les flèches symbolisant les transferts des doublets d'électrons doivent partir d'un doublet (de liaison ou libre).

II-2 La configuration R ou S des carbones asymétriques est trop rarement justifiée même succinctement.

IV-2b L'analyse thermodynamique (basée sur un raisonnement faisant intervenir l'entropie) n'est pratiquement jamais faite.

V-3a La représentation de Fischer n'est pas maîtrisée par un grand nombre de candidats.