

8. Rapport relatif à la composition de chimie

Le sujet de la composition de chimie traitait de différents modes de conversion de l'énergie chimique. Après quelques questions portant sur des généralités et des définitions de thermochimie, la première partie propose deux applications, l'une analytique et l'autre application industrielle des transferts thermiques au sein d'un système chimique.

La deuxième partie porte sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Elle propose l'étude à des fins analytiques d'une première pile électrochimique puis la description d'une pile à hydrogène.

La troisième partie envisage la conversion en énergie mécanique. Elle propose la synthèse d'un explosif et la description du coussin gonflable de sécurité automobile.

Enfin, la quatrième partie aborde le phénomène de chimiluminescence.

Ce sujet, mêlant chimie organique et chimie générale, aborde des domaines divers au travers de questions de difficulté variable qui ont toutes reçu au moins une bonne réponse sur l'ensemble des copies.

❖ Remarques générales

Comme les années précédentes, le jury note que beaucoup de candidats abordent presque exclusivement les questions les plus faciles, celles qui ne nécessitent pas une réflexion approfondie de leur part. Ils traitent ainsi le sujet de manière superficielle et cette stratégie de « pêche aux points », peu rentable, témoigne d'une connaissance et d'une compréhension insuffisantes de la chimie. Ce n'est pas ce qu'on attend de candidats à un concours de recrutement d'enseignants.

Des progrès restent à faire dans la rédaction des réponses. Certains candidats délaient leur rédaction et rendent des copies comportant un trop grand nombre de pages pour le contenu qui y figure. Dans les questions où il est demandé d'être descriptif, il est judicieux de réfléchir aux points essentiels avant de les formaliser par écrit.

Les questions de chimie organique sont traitées de manière satisfaisante. Si l'on rencontre encore beaucoup de flèches de déplacement d'électrons partant des charges au lieu des doublets, les mécanismes proposés sont en règle générale logiques et cohérents.

En revanche, le traitement des questions de thermodynamique est assez médiocre : pour beaucoup de candidats, thermodynamique et thermochimie sont deux domaines indépendants.

Enfin, pour les questions sur les solutions aqueuses, il est recommandé de réfléchir aux ordres de grandeur des différentes concentrations, ainsi qu'à la logique de la réaction prépondérante et de la conservation de matière. Il faut éviter de se lancer dans l'écriture de formules interminables et des calculs qui n'aboutissent pas, alors que les solutions ne prennent que quelques lignes.

Les meilleures copies révèlent de solides connaissances en chimie et une bonne capacité d'analyse des phénomènes étudiés. Mais le jury regrette globalement un manque de rigueur, tant dans la présentation et l'orthographe que dans le raisonnement ou la lecture de l'énoncé et une approche trop superficielle dans le traitement de nombreuses questions. La chimie ne se résume pas à un catalogue de connaissances : les lois physiques fondamentales régissent les phénomènes chimiques et permettent de décrire les interactions entre entités (des particules élémentaires aux entités moléculaires).

❖ Remarques concernant la première partie du sujet

Il est vrai que la thermodynamique exige de la rigueur, tant dans les notations que dans l'établissement de bilans d'échanges énergétiques. Ces derniers nécessitent le respect de conventions algébriques alors que trop souvent les problèmes de signes sont traités avec la plus grande désinvolture (A.II.2. et B.I.2.).

La présentation d'une méthode de détermination de la capacité thermique du calorimètre est rarement complète et rigoureuse.

La justification des valeurs des températures T_1 et T_2 pour la détermination de l'enthalpie de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée est très rarement donnée. Il n'est pas suffisant d'affirmer qu'il s'agit de valeurs extrapolées. Cela traduit un manque de réflexion sur la question. Dans un tel cas, il est évidemment nécessaire de mentionner non seulement le caractère instantané de la réaction mais aussi les pertes thermiques inévitables du dispositif calorimétrique.

Les lois de déplacement d'équilibre sont connues et bien appliquées (B.II.2.). Mais l'établissement et l'exploitation d'un simple bilan de matière faisant apparaître le taux de dissociation semblent dérouter les candidats.

La majorité des candidats n'a pas établi de lien entre le caractère exothermique de la combustion du méthane et l'utilisation de cette réaction dans le réacteur autothermique qui fonctionne donc sans apport d'énergie supplémentaire pour le reformage secondaire. Ceci montre que trop peu de candidats utilisent le fil directeur d'un sujet et réfléchissent aux liens qui existent entre les différentes questions.

Les connaissances des structures cristallographiques sont bonnes mais le modèle des sphères dures et ses limites ne sont pas maîtrisés. Rappelons qu'un modèle n'est valable que si l'on en maîtrise à la fois les concepts, les limites et les champs d'application.

❖ Remarques concernant la deuxième partie du sujet

Très rares sont les candidats qui donnent l'expression des concentrations demandées en complexe et en ligand, alors qu'il suffit d'établir avec soin un tableau d'avancement. En conséquence, l'exploitation des mesures de forces électromotrices des piles de concentration (terme souvent inconnu) n'est quasiment jamais menée, les candidats se limitant à une comparaison des constantes de formation des complexes au lieu d'une comparaison rigoureuse des concentrations en ces deux complexes (A.II.5.).

La schématisation du fonctionnement de la pile à combustible est presque toujours fautive : des électrons ainsi que des sites d'adsorption semblent circuler dans l'électrolyte. Il est pourtant primordial, pour un futur professeur, de savoir donner à ses élèves une représentation schématique d'un dispositif, ce qui va de pair avec une réflexion approfondie.

Seuls quelques candidats ont su démontrer l'égalité entre le facteur de conversion de la pile et le rendement thermodynamique. Une telle absence de lien généralement constatée entre la thermodynamique de la réaction de fonctionnement de la pile et les échanges énergétiques qu'elle engendre semble traduire un cloisonnement intellectuel des connaissances.

Il convient de rappeler aux candidats qu'une lecture attentive du texte du sujet est nécessaire. Par exemple, il est facile d'obtenir la valeur de $\Delta_r G^\circ_1(353 \text{ K})$ de la réaction $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ et d'en déduire la valeur de la fem à la température $T = 353 \text{ K}$. Nombreux sont les candidats qui, faisant appel à leurs souvenirs, donnent simplement la valeur standard à 298 K soit 1,23 V.

L'étude de la membrane polymère amène à considérer une polymérisation radicalaire, qui se déroule en trois phases : amorçage, propagation et terminaison. Ces différentes étapes sont rarement

mentionnées toutes les trois. L'étude de la polymérisation anionique est proposée sur l'époxypropane, et non sur son équivalent fluoré dont la réactivité est différente. Là encore, de nombreux candidats se sont limités à une lecture trop superficielle ou trop rapide de l'énoncé.

Construction et remplissage des diagrammes d'orbitales moléculaires obéissent à des règles générales simples qui sont souvent mal énoncées ou ne le sont pas du tout.

Le diagramme binaire isotherme d'un mélange idéal est un fuseau délimité par une courbe d'ébullition linéaire. Le diagramme isobare pour ce même mélange présente lui un fuseau très fin. L'absence d'azéotrope ne saurait justifier le caractère quasi idéal du mélange. Quelques candidats manquent de rigueur dans l'application du théorème des moments inverses (masses et non pas nombres de moles) et beaucoup n'ont pas reconnu ce théorème dans l'expression à démontrer au B.IV.2.1.e. La lecture du diagramme est, quant à elle, globalement bien maîtrisée.

❖ Remarques concernant la troisième partie du sujet

Dans l'ensemble, la chimie organique est correctement traitée si l'on excepte le mécanisme de nitration d'un alcool. Seuls quelques rares candidats savent en effet analyser la réactivité électrophile de l'ion nitronium et la nucléophilie de l'alcool pour travailler par analogie avec la nitration des aromatiques.

La dismutation est une notion mal définie et mal comprise (en A comme en B).

Le formalisme de Lewis pour l'écriture des structures n'est pas maîtrisé. En particulier, les formes cycliques proposées pour l'ion azoture demanderaient énormément de torsion. Elles ne sont donc pas correctes.

La discussion demandée sur l'ionicité des azotures n'est que très rarement menée. Les modélisations des différents types de liaisons chimiques sont mal connues.

L'élucidation correcte et complète des rôles des entités intervenant dans la réaction de formation de l'azoture de sodium n'est quasiment jamais menée. Il s'agit pourtant d'une démarche de réflexion et d'analyse qu'un futur enseignant devrait savoir conduire.

❖ Remarques concernant la quatrième partie du sujet

Comme indiqué en préambule, cette partie ne nécessite aucune connaissance sur la photochimie organique. Il s'agit là d'amener les candidats, futurs enseignants, à une analyse des informations expérimentales fournies. Ceux qui ont sérieusement abordé cette partie l'ont souvent réussie. Une réflexion insuffisante a conduit les autres à commettre des erreurs de compréhension ou d'analyse : confusion émission/absorption, mauvaise analyse des rôles des espèces mises en jeu, ...

❖ Conclusion

Ce sujet a permis de bien classer les candidats. Le présent rapport souligne les faiblesses relevées lors de la correction. Le jury tient néanmoins à féliciter les nombreux candidats dont les notes honorables récompensent un travail sérieux et approfondi en chimie.