



1/ REMARQUES GÉNÉRALES

1.1 Remarques sur le texte, sa compréhension

L'épreuve de chimie 2014 de la filière MP était composée de deux parties totalement indépendantes abordant de nombreuses notions traitées dans le cadre du programme de chimie des deux années de CPGE. Le sujet, jugé original et de difficulté progressive, n'a occasionné aucun problème de compréhension et les différentes questions n'ont pas été sujettes à des interprétations. Le sujet pouvait être traité dans le temps imparti malgré la longueur initiale de l'énoncé : les meilleurs candidats ont abordé toutes les questions.

1.2 Erreurs courantes

Parmi les erreurs récurrentes, il est navrant de constater que la maille NaCl est peu connue, voire inconnue, par les candidats.

De plus, elle est également confondue avec la maille CsCl dans bon nombre de copies.

Cette année, des difficultés non négligeables ont été constatées dans les applications numériques des grandeurs thermodynamiques faisant suite à l'utilisation des lois de Hess ainsi que l'interprétation du signe de l'entropie standard molaire de réaction qui a donné lieu à des réponses fantaisistes (réaction endothermique/exothermique, réaction spontanée...).

Ceci est d'autant plus dommageable que les calculatrices étaient autorisées. A ce titre, nous rappelons qu'une application numérique doit être un nombre réel - avec un nombre de chiffres significatifs adéquats - suivi obligatoirement, si nécessaire, d'une unité. Un résultat numérique sans unité pour une grandeur dimensionnée ne donne lieu à aucune attribution de points : de nombreuses valeurs de solubilité ou d'enthalpie standard molaire de réaction n'étaient pas accompagnées de leur unité respective !

Autre problème majeur, la plupart des équations de réaction ne sont pas équilibrées correctement et font intervenir des espèces physico-chimiques inadaptées avec les conditions de l'expérience (présence d'ions oxonium en milieu basique).

A ce titre, les correcteurs soulignent l'importance de préciser, pour chaque équation de réaction, l'état physique (gazeux, liquide, solide ou aqueux) des constituants engagés, permettant ainsi d'écrire correctement l'expression littérale des constantes d'équilibre associées. Rappelons enfin qu'un proton n'existe pas à l'état libre en solution aqueuse : il est fixé par une molécule d'eau pour donner l'ion hydronium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$: cette notation doit être privilégiée pour l'écriture des équations de réaction.

2/ RAPPORT DETAILLE

Nous espérons que ces quelques remarques pourront être utiles aux futurs candidats.

2.1 Partie I : les olivines

2.1.1 Diagramme solide-liquide forstérite-fayalite

Question I.1 – Peu de justifications apportées sur la miscibilité à l'aide du fuseau.

Question I.2 – Les phases en présence ont rarement été précisées. Dans le cas contraire, on trouve dans un nombre conséquent de copies l'existence de deux phases solides voire de deux phases liquides.

Question I.3 – Question bien traitée bien que la température de fusion demandée soit souvent donnée sans justifications.

Question I.4 – Beaucoup de réponses témoignent d'une méconnaissance sérieuse du refroidissement d'un mélange. Plusieurs profils de courbe $\theta = f(t)$ ont été trouvés : linéaire, présence d'un palier (propre des corps purs) ou encore exponentielle. De plus, peu de copies justifient correctement les différents événements physico-chimiques ou encore les ruptures de pentes.

Question I.5 – Confusion gênante entre fraction molaire et fraction massique qui ne conduisent pas du tout à la même valeur.

$$x_{\text{Fa}}^s = 0,34 \quad w_{\text{Fa}}^s = 0,43$$

Question I.6 – Question bien traitée.

Question I.7 – Malgré une utilisation correcte du théorème des moments chimiques, les bilans de matière sont mal maîtrisés et conduisent chez certains candidats à une masse de fayalite dans la phase liquide supérieure à la masse initiale 8,55 g.

2.1.2 Etude cristallographique

Question I.8 – Un très faible nombre de candidats connaît la structure cristallographique de NaCl. Cette dernière a été, par ailleurs, souvent confondue avec celle de CsCl.

Question I.9 – Un nombre non négligeable de copies fournissent la réponse $d = 0$ pour des ions tangents.

Question I.10 – La population de la maille est généralement bien donnée, ainsi que la relation de tangence (lorsque la longueur de la diagonale d'une face d'un cube est connue). Il y a malheureusement trop d'erreurs sur le calcul du volume d'un cube... De plus, un calcul de compacité n'est pas un calcul de masse volumique.

Question I.11, I.12, I.13, I.14 – Questions généralement bien traitées.

Question I.15 – Trop peu de candidats ont apporté une réflexion suffisante pour montrer quels ions pouvaient être en contact.

2.2 Partie II : processus de carbonatation des olivines

2.2.1 Aspect thermodynamique

Question II.1 – Les lois de Hess sont généralement bien utilisées. Malgré cela, il subsiste des erreurs d'unités et/ou de calculs des grandeurs thermodynamiques demandées. L'association de la diminution du désordre et du signe de $\Delta_r S^\circ$ est rarement faite. Un nombre conséquent de candidats écrit : $\Delta_r S^\circ < 0$ la réaction est exothermique.

Question II.2 – Si l'indépendance par rapport à T est très souvent citée, la précision *en dehors des changements d'état* n'est que très rarement évoquée. Nous rappelons une nouvelle fois qu'elle est pourtant indispensable.

Question II.3 – La définition de l'affinité chimique A est insuffisamment connue. On trouve souvent $A = -\Delta_r G^\circ$. De plus, il manque la plupart du temps dans les expressions, p° ou encore le carré :

$$A_1(T) = -\Delta_r G_1^\circ - RT \ln Q_{r,1} = -\Delta_r G_1^\circ - RT \times \ln \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{CO}_2}} \right)^2$$

Question II.4 – Beaucoup de candidats donnent le bon critère d'évolution mais de trop nombreuses erreurs de calculs sur les inégalités les empêchent d'arriver au résultat attendu $T < 253 \text{ K}$.

2.2.2 Altération chimique de la forstérite et contrôle du dioxyde de carbone atmosphérique

Question II.5 – Cette question de cours a malheureusement donné lieu à des diagrammes de prédominance non légendés, mal légendés (pK_a à la place de pH) ou encore scindés en deux parties.

Question II.6 – Expression de K relativement bien traitée en dépit de quelques erreurs de calculs.

Question II.7 – Le calcul de pH est rarement mené à son terme. Lorsque celui-ci est réalisé, aucun commentaire en lien avec le diagramme de prédominance n'est fourni (les espèces HCO_3^- et CO_2 prédominant).

Question II.8 – Les équations de réaction proposées sont rarement équilibrées correctement, ce qui n'empêche pas les candidats de répondre correctement à la seconde partie de la question.

Question II.9 – Un trop grand nombre de candidats oublie de préciser la phase solide pour MgCO_3 .

Question II.10 – La détermination de la valeur de la solubilité est généralement bien traitée bien que très souvent l'unité correspondante soit absente. Malheureusement, la deuxième partie de la question est traitée à l'aide de réponses trop laconiques OUI ou NON. Le fait de vérifier si les propriétés physico-chimiques de l'ion carbonate était négligeable n'a quasiment jamais été évoqué.

Question II.11, II.12, II.13, II.14 et II.15 – Rarement traitées, ces quelques dernières questions montrent la grande difficulté qu'ont les candidats à s'appropriier le formalisme lié aux solutions aqueuses (équations de réaction avec les espèces physico-chimique adaptées, expression et calcul des constantes d'équilibres associées,...).

3/ CONCLUSION

Cette épreuve reprenait les fondamentaux du programme de chimie de la filière MP : thermodynamique chimique (diagramme binaire, calculs de grandeurs de réaction), cristallographie, solution aqueuses (réactions acido-basiques et de précipitation, bilan de matière...). Les deux parties étaient totalement indépendantes et, à l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions étaient indépendantes des précédentes.

Des efforts non négligeables (écriture lisible, justification des réponses, résultats encadrés...), dont les correcteurs tiennent compte dans l'attribution de points de présentation, ont été réalisés par une grande majorité des élèves. On ne peut qu'inciter les futurs candidats à suivre cet exemple. Toutefois, une rigueur nécessaire dans le langage scientifique ainsi qu'un souci permanent de justification des réponses sont exigés, même pour des questions jugées « triviales ». Enfin, tous les correcteurs rappellent que les règles élémentaires d'orthographe et de grammaire s'appliquent lors de la rédaction d'une copie scientifique.

Compte tenu de la longueur du sujet et de sa difficulté moyenne, celui-ci pouvait être traité entièrement à condition de ne pas "traîner en route". Un effort régulier tout au long des deux ou trois années de CPGE devrait permettre aux candidats d'obtenir une bonne, voire très bonne note, à l'épreuve de chimie : trop peu de candidats ont obtenu une note élevée (> 12/20) voire très élevée (> 15/20). Il est évident que le but de l'épreuve de chimie en MP n'est pas de sélectionner les meilleurs chimistes, mais d'évaluer (et de classer) les candidats autour des concepts fondamentaux de la chimie, abordés en cours.

La moyenne de l'épreuve est de 10,51 et l'écart type de 3,22.