



1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Cette année, le sujet de l'épreuve de chimie avait pour thème le fer et quelques aspects de sa chimie. Il était constitué de trois parties indépendantes :

- A. Hauts fourneaux et métallurgie : obtention du fer à l'état métallique
- B. Procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac utilisant un catalyseur à base de fer
- C. Dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire

Au sein de chaque partie, de nombreuses sous-parties étaient indépendantes et beaucoup de questions attendaient une réponse simple et proche du cours.

Le sujet était de durée correcte (puisque de nombreux candidats ont eu le temps de parcourir toute l'épreuve) et abordait le programme de première (solutions aqueuses, thermochimie, etc.) et de seconde année (diagramme d'Ellingham, diagramme potentiel-pH, etc.). La première partie a été la mieux traitée.

Les candidats doivent faire l'effort de lire attentivement les énoncés, ce qui leur évitera de perdre des points en oubliant de répondre à une partie des questions, en ne répondant pas tout à fait à la question posée, etc. Dans certains cas, la réponse à la question était même présente dans le texte. De même, l'en-tête du sujet précise que « **Toutes les réponses devront être justifiées** » et certaines questions insistent même sur cette justification. Malgré cela, de trop nombreux candidats ne justifient pas les réponses qu'ils apportent et perdent ainsi de précieux points.

À de nombreuses reprises, nous avons vu des équations de réactions écrites dans le sens inverse : équation de formation d'un oxyde écrite dans le sens de sa décomposition, équation de la réaction de titrage des ions fer (II) par les ions dichromate écrite de manière à faire apparaître ces deux espèces comme produits de la réaction, etc. Nous conseillons aux futurs candidats de prêter une attention particulière à ce point.

Cette année encore, nous ne pouvons que déplorer le fait que de trop nombreux candidats ne savent pas construire correctement un tableau d'avancement. En particulier, l'écriture des quantités de matière à l'état initial pose problème, les étudiants confondant visiblement mélanges stœchiométrique et équimolaire...

Enfin, nous souhaitons encourager les étudiants à mettre l'accent sur les titrages lors de leurs préparations, une grande majorité de candidats n'ayant en effet pas réussi à définir correctement l'équivalence et n'ayant pas su tenir compte de la stœchiométrie de la réaction de titrage proposée pour donner la bonne relation entre les quantités de matière à l'équivalence.

2/ REMARQUES SPECIFIQUES

A. Hauts fourneaux et métallurgie : obtention du fer à l'état métallique

A.1. Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes

1. Cette question a été bien traitée, certains candidats ont toutefois omis de donner le nombre d'oxydation du fer dans le fer métallique, ce qui indique une lecture insuffisante du sujet.
2. Question globalement bien traitée mais nous avons rencontré plusieurs fois deux types d'erreurs :
 - équations écrites dans le sens de la décomposition de l'oxyde et non dans le sens de sa formation ;
 - écriture d'une demi-équation redox et non d'une réaction d'oxydation en phase sèche ;
 - oubli des états physico-chimiques.
3. Dans la majorité des cas, l'application des lois de Hess n'a posé aucun problème.
4. Il fallait d'abord calculer la capacité thermique de réaction à pression constante pour en conclure que l'approximation d'Ellingham pouvait être appliquée.
5. Question correctement traitée.
6. Lorsque la question précédente a été traitée, le tracé est bien effectué.
7. Sur un diagramme d'Ellingham, tout segment est associé à une réaction de formation d'un oxyde, certains candidats ont proposé des réponses surprenantes (dismutation d'un oxyde, par exemple).
8. Cette question est, dans la grande majorité des copies, bien traitée.

A.2. Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes

9. La bonne réponse est très souvent donnée mais sans justification.
10. Quelques rares candidats ont su réfléchir et indiquer que le monoxyde gazeux serait plus facilement en contact avec l'oxyde de fer à réduire que le carbone solide.
11. Pour certains candidats, le monoxyde de carbone donne du carbone, pour d'autres, il donne du dioxyde de carbone ; le monoxyde de carbone donne du carbone et du dioxyde de carbone par dismutation.

A.3. Obtention du fer par réduction de ses oxydes

12. Une fois encore, la lecture de l'énoncé n'est pas assez scrupuleuse. Ainsi, on a trouvé la bonne équation de la réaction mais il manquait les couples mis en jeu ou bien l'équation de la réaction était écrite avec le coefficient stœchiométrique relatif au monoxyde de carbone égal à 2.
13. Le principe général (combinaison linéaire des enthalpies libres standards de réaction) est connu mais beaucoup de copies mettent en évidence un manque de rigueur : utilisation des mauvaises enthalpies libres standards de réaction, erreur de signe, oubli du facteur 1/2.
14. L'expression de la constante d'équilibre grâce aux pressions partielles du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone n'a pas posé problème. En revanche, les candidats n'ont pas su reconnaître qu'on leur demandait ensuite d'appliquer les lois de modération de l'équilibre à une diminution de température.

B. Procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac avec catalyseur à base de fer

B.1. Le fer, base du catalyseur du procédé Haber-Bosch

15. Il s'agissait simplement de répondre que le but de diviser finement le fer était d'augmenter la surface de contact avec les réactifs.
16. Question bien traitée même si certains candidats proposent une structure cubique à faces centrées ou omettent de représenter les atomes se trouvant au sommet de la maille.

B.2. Détermination de la constante d'équilibre à 450 °C

17. La réponse attendue était d'indiquer que la réaction était exothermique.
18. On attendait ici que le candidat indique que la réaction s'accompagnait d'une diminution de la quantité de matière de gaz ou calcule la quantité de matière de gaz de réaction pour justifier que l'entropie standard de réaction était négative.
19. Les candidats ont bien vu qu'il fallait utiliser les lois de Kirchhoff mais certains concluent quant à l'enthalpie libre standard de réaction alors que d'autres se trompent en intégrant la relation différentielle.
20. Il s'agissait simplement de réaliser l'application numérique en utilisant la relation liant la constante d'équilibre à l'enthalpie libre standard de réaction. Malheureusement, de nombreux candidats oublient le signe « - » ou bien la facteur 10^3 , l'enthalpie libre standard de réaction étant en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

B.3. Détermination du rendement de la synthèse

21. Cette question a été bien traitée par la plupart des candidats (omission de la pression standard dans quelques copies).
22. Les candidats ayant abordé cette question l'ont bien traitée.
23. Cette année encore, nous ne pouvons que déplorer le fait que les candidats ne savent pas écrire un tableau d'avancement correct sur un exemple pourtant très classique... L'énoncé indiquait que les réactifs de la synthèse étaient introduits en proportions stœchiométriques mais on a retrouvé un mélange équimolaire des réactifs dans la plupart des copies. Il faut lire les énoncés !
24. De même, l'énoncé rappelait la définition du rendement mais, malgré cela, les candidats ont eu toutes les difficultés pour exprimer cette grandeur en fonction des variables utiles.
25. Quelques trop rares bonnes réponses.
26. Sur des questions du type « montrer que... », les étudiants doivent faire preuve d'honnêteté intellectuelle : on ne peut pas partir d'un résultat incorrect, écrire quelques lignes et conclure par « on a donc... » en reproduisant le résultat attendu...
27. De rares candidats ont su mener le calcul jusqu'au bout.

B.4. Commentaires sur les conditions de la synthèse

28. Les lois de modération de l'équilibre chimique sont connues mais la question attendait une réponse claire en donnant l'évolution attendue du rendement de la synthèse, cette conclusion est absente de beaucoup de copies.
29. Voir remarque précédente.
30. De nombreux candidats ayant apporté la conclusion inverse à la question précédente, ils n'ont pas su identifier que les conditions de la synthèse étaient un compromis entre bon rendement (pression élevée) et vitesse de la réaction (température élevée).

C. Dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire

C.1. Aspect expérimental du titrage

31. Dans l'ensemble, les étudiants pensent à représenter un bécher et une burette mais oublient de placer les électrodes utiles à ce titrage.
32. L'allure de la « courbe donnant l'évolution du potentiel en fonction du volume de solution de dichromate de potassium » a donné lieu à des réponses fantaisistes : pH sur l'axe des ordonnées, courbes en cloche, droites, sinusoïdes, etc.

C.2. Étude des couples mis en jeu

33. Cette question a été correctement traitée dans la grande majorité des copies.
34. Un nombre non négligeable de candidats ne savent pas écrire la loi de Nernst et inversent oxydant et réducteur...
35. L'écriture de la demi-équation redox du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ a donné lieu à beaucoup de difficultés, il y a vraisemblablement un manque de méthode de la part des candidats.
36. En plus de la remarque faite à la question 34., nous avons noté que de trop nombreux candidats omettaient le nombre d'électrons échangés ou la concentration des ions hydronium dans l'écriture de la loi de Nernst.

C.3. Étude de la réaction support du titrage

37. Le principe général est connu mais beaucoup trop d'équations de réaction proposées par les candidats sont écrites dans le sens inverse. Là encore, une meilleure lecture de l'énoncé aurait permis d'éviter cette erreur.
38. La méthode semble familière à beaucoup de candidats mais peu ont réussi à mener le calcul jusqu'au bout et la valeur numérique correcte n'a été que très exceptionnellement rencontrée.

C.4. Détermination du titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale

39. Les correcteurs ont été très étonnés de constater qu'une question aussi élémentaire que celle demandant de définir l'équivalence lors d'un titrage n'ait reçu que très peu de réponses correctes. Pour un nombre trop important de candidats, le volume à l'équivalence est le volume pour lequel les quantités de matière des réactifs sont égales (ou pour lequel il y a un saut de pH ou un changement de couleur de l'indicateur coloré). Nous rappelons que le volume à l'équivalence est le volume de réactif titrant pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
40. Pour beaucoup de candidats, le volume à prendre en compte pour l'expression de la concentration C' n'est pas correct (prise en compte du volume d'acide sulfurique ajouté).
41. La dilution par un facteur 10 a été correctement identifiée dans de nombreuses copies.
42. Pour l'expression du titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale, beaucoup de réponses incorrectes auraient sûrement pu être évitées en contrôlant simplement l'homogénéité de la relation proposée.

C.5. Justification de la réaction support du titrage à l'aide des diagrammes potentiel-pH

43. L'attribution correcte des différents domaines du diagramme potentiel-pH du chrome a donné lieu à beaucoup de difficultés. De plus, les réponses doivent être justifiées.

44. Dans l'écrasante majorité des copies, la valeur du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}$ est lue directement à l'ordonnée à l'origine du diagramme. Pour éviter les erreurs, nous conseillons donc aux étudiants de faire l'effort d'écrire la loi de Nernst.
45. Question peu abordée. Lorsqu'elle l'a été, les réponses ont mis en évidence un manque de méthode.
46. Question peu abordée également mais nous avons lu quelques bonnes réponses et déploré quelques réponses du type « les deux espèces ayant un domaine commun, elles vont réagir entre elles ».

Conclusion

Le sujet était plutôt facile et volontairement proche du cours afin de valoriser les candidats qui se sont préparés avec sérieux à cette épreuve. De ce point de vue, de nombreuses copies témoignent d'un manque flagrant de travail. Cette année encore, nous déplorons que beaucoup de questions « de base » n'aient pas reçu de réponse dans de nombreuses copies.

Malgré ces remarques, nous avons eu la satisfaction de lire de très bonnes copies, bien présentées et à l'orthographe impeccable. Nous espérons que les remarques contenues dans ce rapport aideront les futurs candidats à se préparer à l'épreuve de chimie du concours TSI.