

3 - CHIMIE

3.1 - Épreuves écrites

3.1.A - CHIMIE - filière MP

I) REMARQUES GENERALES

L'épreuve écrite de chimie de la filière MP session 2013 est une étude autour de l'élément plomb. Le sujet comporte cinq sous-parties : une petite étude structurale, le diagramme d'Ellingham, le diagramme potentiel-pH, l'accumulateur au plomb, puis un dosage du plomb dans une peinture. L'oxydoréduction est le principal thème abordé et de nombreuses questions font appel au cours de première année MPSI.

Le jury est conscient que l'épreuve de cette année a pu être perçue comme difficile par des candidats de la filière MP. Certaines questions nécessitent un recul que peu de candidats ont eu et qu'il était compliqué de mettre en place dans le temps très limité de l'épreuve (1h30). Cela s'est ressenti par le faible nombre de très bonnes copies par rapport aux années précédentes.

Le jury a fait en sorte de valoriser au mieux les connaissances des candidats, les raisonnements rigoureux et cohérents, les calculs bien menés et une présentation soignée. Le niveau moyen des candidats est cependant assez faible. Il est en outre regrettable que les questions ayant donné lieu à l'attribution de l'essentiel des points soient celles traitant de la pile, de niveau lycée. Cela en dit long sur l'acquisition de connaissances en chimie durant les deux années de CPGE dans cette filière.

Comme tous les ans, les calculatrices ne sont pas autorisées. Il convient donc de savoir faire les opérations élémentaires : additions, soustractions, divisions et multiplications. Aucun calcul de cette épreuve n'est trop compliqué pour ne pas être fait à la main. Le jury rappelle une nouvelle fois qu'un résultat ne saurait être donné sous forme d'une fraction. L'application numérique finale doit être un nombre réel, suivi obligatoirement, si nécessaire, de son unité. Un résultat sans unité pour une grandeur dimensionnée ne donne lieu à aucune attribution de points.

De trop nombreuses copies sont particulièrement mal présentées, sales, raturées, ou illisibles. La présentation est prise en compte dans le barème de notation. Il n'est pas très compliqué d'encadrer un résultat et de mettre en valeur une copie. Enfin, le jury rappelle que l'orthographe et la grammaire s'appliquent aussi dans une copie scientifique.

2) REMARQUES PARTICULIERES SUR LES QUESTIONS :

Question 1 : Le jury est choqué de constater le très faible nombre de candidats connaissant l'existence des neutrons. L'ordre de grandeur $2Z$ en raison de la présence des neutrons était attendu. Une remarque sur la stabilité des éléments lourds et leur nombre élevé de neutrons, était valorisée.

Question 2 : Si la première ionisation est souvent donnée, la deuxième n'est généralement pas maîtrisée. Le jury rappelle que la précision de la phase gaz est indispensable pour avoir la totalité des points. La relation donnant l'énergie en fonction de la longueur d'onde est connue, mais les calculs donnent lieu à de trop nombreuses erreurs, en particulier sur l'unité. Les valeurs données étaient molaires, ce qui a posé des problèmes de comparaison aux candidats qui ont oublié d'utiliser le nombre d'Avogadro.

Question 3 : La population de la maille est généralement bien donnée, ainsi que la relation de tangence (lorsque la longueur de la diagonale d'un cube est connue). Il y a malheureusement trop d'erreur sur le calcul du volume d'un cube... Les candidats doivent réfléchir et se rendre compte que

le volume de la maille n'a rien à voir avec le volume des ions (souvent confondus avec des atomes). Un calcul de masse volumique n'est pas un calcul de compacité. Le nombre d'Avogadro est régulièrement oublié.

Question 4 : 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. Le jury rappelle une nouvelle fois qu'elle est pourtant indispensable.

Question 5 : Bien traitée. Une faible fraction de candidats s'étonne à juste titre de la valeur non entière pour l'oxyde mixte, mais très peu proposent une répartition d'atomes avec des degrés d'oxydation entiers. Ceux qui l'ont fait ont été récompensés.

Question 6 : Correctement traitée moins d'une fois sur deux, alors que ce genre de question est quasiment présent chaque année ! La justification est rarement donnée alors qu'il suffit d'invoquer les nombres d'oxydation (la démonstration complète n'est pas attendue). Notons que le plomb est régulièrement oublié dans le diagramme... Peut-être parce qu'il est absent de la question précédente.

Question 7 : Très peu et très mal traitée. Certains candidats ne font qu'une lecture graphique à la température de fusion ! D'autres se lancent dans des calculs compliqués et sans fondements. Le raisonnement simple consistant à combiner les équilibres PbO/Pb dans les deux phases est rarement fait. Lorsque c'est le cas, le facteur 2 est souvent oublié. Le signe du résultat n'est jamais vérifié pour ceux qui trouvent une enthalpie standard de fusion négative.

Question 8 : Très peu traitée et globalement jamais correctement. L'immense majorité des candidats se contente de dire que des droites parallèles ont la même pente... Il fallait bien sûr argumenter sur les phases gaz ou condensées pour la contribution à l'entropie standard de réaction.

Question 9 : Le raisonnement est souvent correct mais le jury déplore que pour une grande majorité de candidats MP la pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère soit égale à P° . Le fait que l'air contienne 80% de diazote semble inconnu...

Question 10 : Certaines espèces ne sont pas évidentes à placer. Il est donc indispensable de justifier correctement, en particulier pour les frontières acido-basiques, ce qui n'est que très rarement bien fait. Seule la justification avec les nombres d'oxydation est donnée régulièrement.

Question 11 : Lorsque le couple est juste, la pente est souvent retrouvée. Notons que certains candidats font une lecture graphique malgré la précision de l'énoncé (« par le calcul »). D'autres n'utilisent pas le bon couple alors que l'attribution des domaines était juste dans la question précédente.

Question 12 : Quasiment jamais traitée correctement. L'équation de dissolution n'est presque jamais écrite avec les bonnes espèces.

Question 13 : Question abordée par la grande majorité des candidats, avec très souvent de bonnes choses, mêmes partielles. Les erreurs récurrentes sont l'oubli de la présence d'un pont salin si le schéma fait apparaître deux compartiments (ce qui n'est pas indispensable ici), l'oubli des ions sulfate est fréquent, le sens du courant n'est pas toujours bien donné.

Question 14 : Très mal traitée. Les candidats se contentent généralement de la valeur de E à pH=0 ! L'écriture de la relation de Nernst permettait pourtant de se rendre compte immédiatement de la présence de termes de type 0,12 V.

Question 15 : Quasiment jamais traitée. Il fallait utiliser l'égalité des potentiels pour se ramener aux couples ne faisant pas apparaître les sulfates, écrire les relations de Nernst et utiliser la valeur du produit de solubilité donnée dans l'erratum pour connaître la concentration en ions Pb^{2+} .

Question 16 : Question très ouverte. Le jury acceptait tout ce qui avait un sens physique correct. Malheureusement très peu de choses a été proposée par les candidats à part le très classique

« l'oxyde protège le métal » qui n'avait pourtant aucun sens ici.

Question 17 : Lorsque la question est traitée, la réaction est écrite. Le produit de solubilité est généralement bien exprimé mais la dilution est systématiquement oubliée. Il suffit pourtant de lire l'énoncé pour constater que l'on introduit 0,5 mL dans un volume de 5 mL de solution. Le facteur de dilution 11 est alors approximé à 10 pour le calcul.

Question 18 : Les équations-bilan d'oxydoréduction donnent lieu à de nombreuses erreurs. La précipitation, d'écriture simplissime, est souvent donnée.

Question 19 : Généralement pas traitée.

Question 20 : Seule une petite poignée de candidats a tenté la résolution de ce titrage, souvent sans grand succès. Ces quelques dernières questions montrent la grande difficulté qu'ont les candidats à comprendre un protocole expérimental.