

3 - CHIMIE

3.1 - Épreuves écrites

3.1.A - CHIMIE - filière MP

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet traitait de la chimie de la colonne 13. Les thèmes abordés étaient l'atomistique, la thermodynamique, la cristallographie ainsi que la chimie des solutions, notamment les diagrammes potentiel-pH. Il couvrait donc l'ensemble du programme des deux années de classes préparatoires de la filière MPSI-MP.

Même si le jury a pu trouver quelques très bonnes copies, l'ensemble des prestations reste encore assez modeste sur un sujet qui comporte des questions largement abordables par un étudiant ayant travaillé sérieusement et régulièrement la chimie au cours de ses deux années de formation.

Nous souhaitons cette année évoquer le problème des applications numériques : elles sont très souvent laissées sans unités ou avec des unités fausses. De plus un résultat sous forme de fraction, même réduite, n'est pas une application numérique. Il faut signaler un très grand nombre d'erreurs de calcul et d'inattention : somme de nombres négatifs donnant un nombre positif ; on donne la structure de l'aluminium et non celle du bore ; on confond : temps et température dans l'approximation d'ELLINGHAM ; enthalpie libre et enthalpie ; joule et kilojoule, etc.

Enfin, même si le jury a trouvé que la présentation des copies était tout à fait correcte dans l'ensemble, il rappelle que celle-ci est prise en compte dans le barème de notation. Il ne nous semble pas très compliqué d'encadrer un résultat avec une règle ou de barrer proprement un résultat ou un raisonnement faux. Les meilleures copies sont souvent les mieux présentées, ce qui montre que présentation rigoureuse et réussite vont de pair.

II) REMARQUES PARTICULIERES

Structures électroniques

1 – Pas de problème pour la structure électronique du bore mais il n'en a pas été de même pour le gallium, quand les candidats n'inventent pas des orbitales atomiques.

2 – Beaucoup d'étudiants ont juste répondu à cette question par le fait que les éléments avaient trois électrons externes, ce qui n'est pas suffisant puisque les éléments de la colonne 3 satisfont aussi à cet argument.

3 – En général les réponses ont été assez confuses. Les limites du spectre du visible et le fait que la couleur absorbée était le complémentaire auraient été les bienvenus.

Propriétés atomiques

4 – Quelques très rares réponses correctes. L'équation de première ionisation doit être écrite en précisant que l'atome et l'ion sont en phase gazeuse.

5 – L'évolution des propriétés dans la classification n'est pas connue de tous les candidats mais pour ceux qui y ont répondu, l'explication était souvent correcte.

6 – Voir question 5

Equilibre : fluorure et oxyfluorure de bore

7 – Question traditionnelle et réponses toujours aussi incomplètes ; il manque la plupart du temps le fait que l'on se place dans un intervalle de température n'incluant aucun changement d'état.

8 – Pour BF_3 , la structure est souvent correcte (certains vont même jusqu'à proposer des formules mésomères satisfaisant à la règle de l'octet), mais on trouve quand même de nombreux candidats qui omettent les doublets ou en rajoutent en nombre quelconque. Rappelons qu'écrire une formule de LEWIS consiste non pas à satisfaire à tout prix à la règle de l'octet mais à répartir le nombre d'électrons de valence des atomes, ni plus, ni moins, en essayant de satisfaire au mieux à cette règle. Rares sont ceux qui ont donné une structure correcte ou simplement cohérente de la structure $(\text{OBF})_3$.

9 – Pas de difficultés pour ceux qui connaissent leur cours de chimie. Rappelons néanmoins qu'il n'est pas adroit de parler d'activité pour un gaz et, qu'au sens strict, l'activité d'un gaz parfait n'est pas égale au quotient de sa pression partielle par la pression standard mais à la fraction molaire de celui-ci...

10 – Beaucoup d'erreurs de calcul.

11 – Il fallait retrouver l'expression de $\ln K^\circ(T)$ en fonction de $1/T$ et justifier l'allure de la courbe à savoir une droite dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

12 – Il fallait comparer avec les valeurs de la question 10. Beaucoup affirment trouver le bon ordre de grandeur sans que ce soit le cas à cause d'erreurs de calcul. On peut alors douter de leur honnêteté scientifique.

13 – Beaucoup d'étudiants ont justifié par un changement d'état ou par une imprécision des mesures, ce qui était correct. Il ne faut pas cependant confondre imprécision de mesure (qui était acceptable) et erreurs de manipulations de l'expérimentateur.

14 – Il faut écrire la relation de HESS littérale avant de faire l'application numérique. Là encore beaucoup d'erreurs de calcul.

15 – Voir question précédente.

Structures : arséniure d'aluminium et de gallium

16 – Il fallait raisonner sur le $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale et justifier le contact selon celle-ci, sinon, il y avait un risque d'erreur sur le nombre de rayons sur la diagonale.

17 – Coordinence de l'aluminium (ou du gallium) généralement trouvée et égale à 4. En ce qui concerne la coordinence de l'arsenic la réponse était 4, mais certains ont trouvé 6 ou 12. Un nombre notable de candidats confondent compacité, nombre d'atome par maille et coordinence.

Diagramme potentiel-pH : indium et thallium

18 – Très peu d'étudiants ont remarqué qu'il y avait dismutation pour l'indium(I) à $\text{pH} = 0$, alors qu'une simple observation des valeurs des potentiels standard le faisait apparaître rapidement.

19 – La conséquence de la question précédente a été immédiate lorsqu'il fallait indiquer les espèces dans chaque domaine. Beaucoup de réponses ont malheureusement été incompatibles avec une bonne observation de la dismutation de l'indium(I). Peu de candidats ont vu une différence dans le nombre de domaines présents dans les deux diagrammes, ce qui était un indice, même sans avoir répondu à la question précédente.

20 – Beaucoup d'erreurs de calcul.

21 – Très peu de bonnes réponses, du fait notamment de la mauvaise attribution des couples.

22 – La valeur numérique de la pente est facile à avoir en écrivant la demi-équation rédox du couple mis en jeu ainsi que la relation de NERNST. On rappelle que la pente possède une unité (V/unité de pH) et un signe. Très peu d'étudiants ont trouvé la valeur du potentiel standard du couple $M(OH)_3/M^+$.

III) CONCLUSION

Le jury rappelle que l'épreuve couvre les **deux** années du programme de classe préparatoire et qu'il n'y a pas de calculatrice : il convient donc de savoir faire des multiplications et des divisions (élémentaires !) à la main ainsi que des additions !!

De plus, un effort régulier tout au long des deux années de CPGE devrait permettre au candidat d'obtenir une bonne voire très bonne note à l'épreuve de chimie. Le jury rappelle que le but de l'épreuve de chimie en MP n'est pas de repérer les meilleurs chimistes mais d'évaluer et de classer les candidats sur des concepts fondamentaux en chimie.