

### 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 2014 est une étude autour de l'élément vanadium. Le sujet comporte cinq sous-parties : une étude structurale électronique et cristallographique, le diagramme potentiel-pH, les batteries rechargeables à flux, un dosage rédox d'un complexe de vanadium par les ions permanganate, puis une étude thermodynamique d'un équilibre en phase gaz catalysé par un oxyde de vanadium.

Les thèmes abordés sont variés et couvrent une large part du programme de chimie de la filière MPSI-MP. Mise à part la sous-partie sur les batteries rechargeables, la plus délicate et comportant des notions hors-programme, les questions posées sont classiques et valorisent les candidats qui n'ont pas délaissé la chimie durant les deux années de préparation. Il est évident que l'épreuve de chimie de la filière MP n'a pas pour but de sélectionner les meilleurs chimistes, mais d'évaluer et de classer, les candidats sur des concepts fondamentaux vus en cours.

Le jury regrette la difficulté qu'ont les candidats à proposer des réponses concises, rigoureuses et argumentées. Lorsqu'il est nécessaire d'enchaîner plusieurs étapes dans un raisonnement, celui-ci n'est quasiment jamais mené à bien. La capacité de réflexion semble très limitée lorsque la réponse à la question n'est pas immédiate. C'est inquiétant pour des futurs ingénieurs.

La durée de l'épreuve (1h30) est très courte, mais la longueur de l'énoncé était bien adaptée. Les meilleures copies ont abordé toutes les questions.

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 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. Le jury note cependant une amélioration dans ce domaine. 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.

#### **Remarques particulières sur les questions :**

Question 1 : Les règles de remplissage des électrons dans les orbitales atomiques sont toujours aussi mal connues. C'est pourtant une question qui revient presque tous les ans dans cette épreuve. Les noms des chimistes sont souvent folkloriques et le vocabulaire utilisé rarement précis. On rappelle à ce sujet qu'une sous-couche, par exemple, n'est pas la même chose qu'une couche.

La deuxième partie de la question, sur la configuration électronique, est mal traitée, car le numéro atomique n'était pas donné et qu'il fallait utiliser la position de l'élément dans la classification périodique.

Question 2 : Généralement bien traitée.

Question 3 : Assez bien traitée, une justification rapide était attendue.

Question 4 : Cette question a été très mal abordée pour un grand nombre de candidats. Il y a confusion fréquente avec la structure centrée du vanadium pur. Les sites octaédriques sont de plus rarement bien placés, ce qui rend délicate la détermination de la coordinence.

Question 5 : Les espèces sont généralement bien placées dans le diagramme. Attention cependant à donner une justification claire et précise, pour l'évolution selon le potentiel mais et selon le pH.

Question 6 : Globalement bien traitée. Attention aux erreurs de calculs avec les logarithmes...

Question 7 : L'utilisation de la frontière a généralement été bien faite.

Question 8 : Contrairement aux autres questions, la réponse ici n'est pas immédiate. Le jury constate la difficulté qu'ont les candidats à enchaîner les étapes d'un raisonnement construit. Le raisonnement a été valorisé. La grande majorité des candidats s'arrête ici à  $E^{\circ}=E_D$  mais l'utilisation de la pente de la frontière CD, ainsi que le point C, n'est que très rarement faite.

Question 9 : Les demi-équations électroniques sont bien données. Il fallait ici justifier le sens d'écriture de l'équation de réaction finale en utilisant le fait que la pile est en situation de décharge. Plusieurs justifications sont possibles (polarités des électrodes, sens du courant, domaines du diagramme E-pH, etc.)

Question 10 : De trop nombreuses erreurs pour la relation de Nernst, ce qui démontre la très faible connaissance du cours. Les erreurs les plus fréquentes sont l'oubli de l'activité des ions  $H^+$ , ou bien l'inversion de la position au numérateur ou dénominateur des termes de l'oxydant ou du réducteur.

Question 11 : Très rarement traitée

Question 12 : Question hors programme, le jury ne s'attendait pas à trouver des réponses.

Question 13 : Question calculatoire sans aucun intérêt. Presque jamais traitée.

Question 14 : Question ouverte, souvent non traitée par les candidats alors que le bon sens était récompensé.

Question 15 : La connaissance du cercle chromatique n'étant pas exigible (la grande majorité des candidats repère cependant que 775 nm se situe dans le rouge, c'est bien), la seule notion fondamentale indispensable ici est celle de couleur complémentaire. Notion qui semble totalement inconnue pour 90% des candidats ! Le jury rappelle également que le bleu n'est pas la couleur complémentaire du rouge...

Question 16 : L'écriture d'une réaction de titrage ne devrait pas poser autant de problème. Le jury rencontre de trop nombreuses erreurs. Il n'est pourtant pas compliqué de vérifier si une réaction est équilibrée. Les erreurs proviennent souvent du fait que la demi-équation électronique relative au couple du vanadium est mal écrite (nombre d'électrons farfêlu, présence de  $H^+$  et de  $OH^-$  simultanément, etc.).

Question 17 : Beaucoup d'erreurs, dans la relation qui donne la constante, ou bien dans le calcul.

Question 18 : Il est désolant de constater que les candidats ne savent pas écrire la relation à l'équivalence d'un dosage pour lequel les nombres stœchiométriques ne sont pas égaux à 1...

Question 19 : La réponse est souvent donnée sans aucune justification, ce qui ne peut pas être valorisé. Une justification, à l'aide de la relation de Van't Hoff, ou bien en comparant les rendements à deux températures, était indispensable. Notons également un grand nombre de copies dans lesquelles la justification est totalement délirante (en regardant la quantité de gaz consommée par exemple)...

Question 20 : Très mal traitée : les activités des gaz sont mal notées, le terme  $P^{\circ}$  quasiment jamais écrit, on trouve même des concentrations. Le taux de conversion pose énormément de problème alors qu'il s'agit d'un simple pourcentage. Ne pas hésiter à faire un bilan d'avancement rigoureux, faisant apparaître la quantité totale de gaz, pour écrire les fractions molaires. La relation de Guldberg et Waage à l'équilibre donne alors simplement l'expression de la constante cherchée.

Question 21 : Une nouvelle fois, lorsqu'il faut enchaîner quelques étapes, le jury constate que ce n'est pas quasiment jamais fait en entier. La relation de Van't Hoff est souvent donnée (attention aux erreurs classiques sur le signe et le carré) mais rarement utilisée pour la suite. Il fallait calculer les

valeurs numériques de la constante d'équilibre aux deux températures à l'aide de l'expression de la question précédente et les utiliser en intégrant la relation de Van't Hoff pour aboutir à l'enthalpie standard de réaction.

Question 22 : Le jury a souvent constaté des confusions sur les lois de modération. La démonstration complète n'a presque jamais été faite. Le jury s'attendait cependant, au moins, à ce que la loi soit correctement citée et appliquée.