



1/ CONSIGNES GÉNÉRALES :

Le sujet traite de la chimie de l'aluminium et comporte quatre parties indépendantes :

- A- Propriétés de l'atome d'aluminium
- B- Obtention de l'aluminium
- C- Utilisation de l'aluminium dans l'industrie automobile
- D- Présence de l'aluminium (III) dans un vaccin

Il s'agit d'un sujet classique, comparable à ceux des années précédentes. Il est de longueur raisonnable puisque la plupart des candidats ont pu parcourir toute l'épreuve. Au sein de chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

Les copies sont dans l'ensemble bien présentées. La qualité des réponses est, en revanche, variable d'un candidat à l'autre.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES :

Le sujet couvre les deux années du programme de TSI (atomistique, diagramme d'Ellingham, cristallographie, diagramme E-pH, solutions aqueuses ...), en conformité avec le programme.

L'essentiel des questions fait appel à des connaissances ou capacités proches du cours. Ces questions visent à récompenser les étudiants qui se sont investis de façon régulière durant leur préparation. Quelques questions mobilisent la capacité à résoudre une tâche complexe. Les correcteurs ont pu remarquer que certains candidats ont réussi à se démarquer dans la résolution de ces questions plus difficiles.

Comme les années précédentes, les questions relatives à la thermodynamique ont été les mieux réussies alors que des lacunes importantes sont constatées en solutions aqueuses. Beaucoup de candidats ne savent pas extraire les informations d'un diagramme E-pH (prédominance d'une espèce à pH donné, détermination d'une valeur numérique de potentiel standard). La construction d'un tableau d'avancement pose toujours beaucoup de problèmes, alors qu'il est la base de la chimie. Enfin, la majorité des candidats peine à modéliser des transformations chimiques par des équations de réaction : ils ne parviennent pas à distinguer les ions spectateurs des solutés réactifs. Une lecture plus attentive du sujet et une plus grande culture chimique (acquise aussi en travaux pratiques) pourraient permettre de remédier à ce problème.

La partie cristallographie a créé quelques déceptions. La maille cubique à faces centrées étant entièrement décrite dans le sujet, les correcteurs ont été surpris de voir des schémas erronés (maille cubique centrée, maille hexagonale ...). Enfin, de trop nombreux candidats ont assimilé le volume de la maille à celui d'une sphère.

De façon générale, les candidats doivent s'attacher à une lecture plus attentive de l'énoncé et à une rédaction plus rigoureuse des réponses. Les réponses doivent être justifiées avec soin et une unité doit être associée à tout résultat numérique. Ceci est pris en compte dans le barème.

3/ REMARQUES PARTICULIERES QUESTION PAR QUESTION :

- A1. Le numéro atomique n'est pas toujours correctement défini. Trop de candidats associent le numéro atomique d'un élément à son nombre d'électrons, alors qu'il s'agit du nombre de protons.
- A2. La configuration électronique a souvent été convenablement donnée. Les sous-couches de valence et de cœur ont été bien identifiées.
- A3. L'ion le plus probable pour l'aluminium est souvent farfelu et la justification n'est pas suffisamment rigoureuse.
- B4. L'approximation d'Ellingham est très souvent énoncée de façon approximative.
- B5. Les domaines de $C_{(s)}$ et $CO_{(g)}$ sont souvent correctement placés mais sans justification.
- B6. Peu de candidats ont fait le lien entre le signe de la pente de $\Delta_r G^{\circ}_1(T)$, la variation d'entropie standard de réaction et $\sum \nu_{\text{gaz}}$. Certains se sont contentés de « justifier » le signe de la pente à l'aide du coefficient « - 0,179 » placé devant T sans voir le lien avec la chimie.
- B7. Cet ensemble de questions a été abordé de façon très satisfaisante.
- B8. L'identification de $\Delta_r H^{\circ}_3$ n'a pas posé de problème. Les rares candidats qui ont réussi à construire un cycle ou effectuer une combinaison linéaire, ont souvent oublié les coefficients stœchiométriques comme facteurs de pondération.
- B9. Question bien traitée mais rappelez-vous, un diagramme d'Ellingham est une fonction continue de la température.
- B10. Les candidats se contentent d'évoquer un croisement entre deux courbes. Ceci est insuffisant : il faut que les domaines soient disjoints.
- B11. Cette question est généralement bien traitée mais attention toutefois à écrire l'équation de réaction dans le bon sens et à préciser les états physiques des constituants.
- B12. Question bien traitée lorsqu'elle est abordée. Malgré tout, le nombre de chiffres significatifs n'est pas toujours adapté : une température de 2 255,58 K n'est pas très pertinente.
- B13. Peu de candidats pensent à utiliser une loi de modération. La loi de Le Chatelier n'est pas toujours correctement énoncée (l'analyse doit porter uniquement sur les moles de gaz et non sur les moles des constituants physico-chimiques de l'équilibre). Un énoncé général de loi de Le Chatelier est insuffisant : il ne faut pas oublier de l'appliquer au cas étudié.
- C14. Les correcteurs ont été surpris de voir des mailles farfelues alors que la position des atomes était décrite dans le sujet.
- C15. Le calcul du nombre d'atomes appartenant en propre à la maille pose parfois problème (les atomes au sommet sont partagés entre huit mailles et non quatre). Le volume du cube est trop souvent assimilé à celui d'une sphère. Les correcteurs sont satisfaits de voir que les conversions de masse et de longueur n'ont pas posé de problème, en général. Des applications numériques farfelues (masse volumique de l'ordre de $10^{-25} \text{ kg.m}^{-3}$!) ont tout de même été trouvées dans les copies.

- C16. Beaucoup de candidats connaissent la relation $\Delta G_{1/2}^\circ = - nF.E^\circ$ pour une demi-équation électronique mais peu ont réussi à effectuer une combinaison linéaire pour obtenir le ΔrG° de la réaction de fonctionnement de la pile.
- C17. Question bien traitée lorsqu'elle est abordée.
- C18. La construction d'un tableau d'avancement pose toujours problème. Des tableaux d'avancement en gramme ont été vus dans quelques copies.
- C19. La durée de fonctionnement est bien calculée par la majorité des candidats. Dans certaines excellentes copies, le calcul du pourcentage d'aluminium restant a été déterminé avec succès.
- D20. La détermination des nombres d'oxydation de l'aluminium ne pose pas de problème même si elle n'a pas toujours été justifiée.
- D21. Les espèces sont correctement placées dans la majorité des cas. En revanche, les justifications sont confuses.
- D22. Sur un diagramme potentiel-pH, on trace un potentiel de frontière avec des conventions de frontière et non pas des potentiels standards. Pour retrouver la valeur numérique du potentiel standard E°_1 du couple $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$, trop de candidats se contentent d'une lecture graphique à pH = 0. La valeur trouvée alors ($E = - 1,72$ V) n'est pas égale à la grandeur tabulée au début du sujet ($E^\circ = - 1,66$ V) mais cela ne semble pas déstabiliser les candidats. Quelques rares candidats pensent à utiliser la loi de Nernst mais elle est souvent mal écrite et l'activité de l'aluminium solide est assimilée à une concentration.
- D23. Cette question nécessitait un peu de culture scientifique mais peu de réponses convenables ont été lues.
- D24. Les correcteurs sont satisfaits de voir que la définition de la constante d'acidité K_a est maîtrisée. Les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée étant données, c'était la seule notion à connaître pour trouver la valeur du pH.
- D25. Les candidats peinent à exploiter un diagramme E-pH. L'espèce donnée est parfois incohérente avec le pH calculé.
- D26. Les candidats ne différencient pas les ions réactifs des ions spectateurs. Cela aboutit à des équations de réactions très complexes et souvent farfelues.
- D27. La méthode des tangentes parallèles doit s'appliquer en deux points de grande concavité.
- D28. Ne pas confondre équivalence et équilibre. Le bilan de matière à l'équivalence est correctement écrit mais peut-être parce qu'il y a une mole d'acide qui réagit avec une mole de base.
- D29. Pour choisir un indicateur coloré, il faut trouver sur la courbe le pH à l'équivalence (et non pas le volume à l'équivalence), ce pH doit être compris dans la zone de virage de l'indicateur. Certains oublient qu'un changement de couleur met en jeu deux couleurs : la couleur avant l'équivalence et celle après l'équivalence et pas simplement l'une des deux.
- D30. Ici encore les candidats ne différencient pas les ions réactifs des ions spectateurs. Cela aboutit à des équations de réactions farfelues. De plus, l'indication de l'énoncé concernant la formation d'un solide n'a pas été exploitée. En revanche, les deux volumes équivalents ont été correctement lus même si certains n'utilisent pas les coordonnées du point D données dans l'énoncé et préfèrent une lecture graphique approximative.
- D31. Peu de candidats ont fait le rapport avec le premier dosage pour déterminer l'espèce dosée en premier. La superposition des deux courbes de dosage n'a été citée que dans très peu de copies.
- D32. Le bilan de matière à l'équivalence n'a pas été correctement écrit en raison du coefficient stœchiométrique écrit devant $OH^-(aq)$.

- D33. Bien traitée lorsqu'elle est abordée.
- D34. La définition de K_s est bien maîtrisée.
- D35. Bien traitée lorsqu'elle est abordée.
- D36. Très rarement abordée mais plutôt bien traitée.
- D37. Très rarement abordée mais plutôt bien traitée.

4/ CONSEILS ET ENCOURAGEMENTS POUR L'ANNEE SUIVANTE :

Le sujet visait à valoriser les candidats qui se sont préparés avec sérieux à cette épreuve. Si certaines parties du programme, comme la thermochimie, ont été correctement traitées par le plus grand nombre, les correcteurs déplorent que beaucoup de questions classiques et proches du cours n'aient pas reçu de réponse dans de nombreuses copies. Ils encouragent donc les candidats à travailler avec régularité durant leurs deux années de préparation. Ils suggèrent également aux candidats de s'investir dans les séances de travaux pratiques afin d'acquérir une « culture chimique » indispensable à la bonne compréhension des phénomènes en solution aqueuse.

Pour finir, les correcteurs ont eu la satisfaction de lire de très bonnes copies et espèrent que les remarques contenues dans ce rapport aideront les futurs candidats à se préparer à la partie chimie du concours CCP TSI.