

PHYSIQUE C

Durée : 4 heures

Sujet de Chimie

(Durée conseillée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet de chimie de l'épreuve C proposait l'étude du tungstène, dans ses propriétés fondamentales, sa cristallographie, son comportement en solution aqueuse, ses propriétés d'oxydo-réduction, sa métallurgie préparative, enfin son utilisation comme filament de lampe.

COMMENTAIRE GENERAL

L'impression d'ensemble est que le temps consacré au traitement du sujet reste assez raisonnable - sans aucun superflu - si l'on reste dans les limites des constatations réalisées les années passées. La résolution totale du problème proposé demandait une implication plus profonde, partagée par de rares candidats.

On obtient un résultat statistique classique : la moyenne des copies est au niveau de celles des années précédentes.

Remarquons que nombre de candidats ont lu l'ensemble du sujet, ce qui a permis à certains d'entre eux d'aller glaner des points (qui ont pu être précieux par la suite), en fin de problème. Cette attitude de ténacité est positive.

Un bon nombre de candidats ont finalement compris l'intérêt des concepts et des méthodes développées dans le cours, et y ont consacré des efforts au cours de l'année. Le jour du concours, ils ont utilisé, avec plus ou moins de bonheur, ces savoirs et ces savoir-faire, pour leur profit.

ANALYSE PAR PARTIE

Première partie (élément et cristallographie)

Cette partie a été réalisée par l'ensemble des candidats.

L'étude de l'élément a été, dans l'ensemble, assez correctement réalisée. Les règles de remplissage sont moyennement sues, le schéma de Klechkowski étant souvent le seul outil permettant d'obtenir la configuration électronique d'un élément. Le principe de Pauli ou la règle de Hund ont parfois été utilisés sans être nommés, ou ont été oubliés. Dans quelques copies, par contre, ces notions ont été remarquablement exposées et utilisées.

La notion d'isotopie n'a guère posé de problème dans la plupart des copies, sauf quelques « excentricités », plus rares que les années passées. La masse molaire du tungstène a parfois encore été donnée en u.m.a. plutôt qu'en g.mol^{-1} , ce qui est surprenant.

La description de la maille cristallographique a été plutôt réussie, mais les définitions de la compacité et de la masse volumique sont finalement moins bien connues que ce à quoi on aurait pu s'attendre.

Seconde partie (le tungstène en solution)

Elle a été traitée par l'ensemble des candidats.

La notion de nombre d'oxydation d'un élément - et son calcul lorsque l'élément est engagé dans une structure moléculaire, par exemple - est globalement bien comprise et bien exposée dans la plupart des copies.

On trouve, de manière minoritaire heureusement, des hésitations lorsqu'il s'agit de définir ce qu'est une équation d'oxydo-réduction (transfert électronique), par comparaison avec une équation acido-basique au sens de Brönsted (transfert de proton entre deux espèces chimiques).

Certains candidats lisent le texte de l'énoncé à la va-vite, et oublient une information importante (nombre stœchiométrique de WO_3).

Rappelons que le domaine de prédominance d'un acide se trouve à pH plus faible que le pKa du couple considéré.

L'écriture formelle des demi-équations d'oxydo-réduction a, dans l'ensemble, été réussie.

Par contre, le calcul des potentiels standard semble être à revoir, pour un nombre assez élevé de candidats : la somme de deux demi-équations d'oxydo-réduction quelconques ne conduit pas à la somme des E°_i correspondants ! Pour déterminer le E° d'un couple à partir de deux autres, le plus rapide est de passer par le calcul de l'enthalpie libre standard de réaction, et son expression en fonction des E°_i : cela nécessite une ligne de calcul supplémentaire.

Le diagramme potentiel-pH partiel, fourni en annexe, a rarement été complété tout à fait correctement : les frontières demandées étaient fausses, à cause du calcul précédent, ou les domaines de prédominance (ou d'existence) des espèces chimiques étaient erronés ; par ailleurs, les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation n'ont pas été indiqués par la grande majorité des candidats.. Cette partie du sujet, relativement accessible, aurait pu être mieux traitée, avec un peu plus de rigueur et de précision.

Les couples rédox de l'eau sont connus. Par contre, la notion de dismutation doit être revue.

Troisième partie : métallurgie préparative

Cette partie n'a pas été traitée par l'ensemble des candidats, et c'est dommage, puisqu'elle contenait certaines questions de cours, a priori plus abordables.

La relation de Van't Hoff (ou celle de Gibbs-Helmholtz) n'est pas toujours bien connue, ou est maladroitement utilisée.

La définition de l'affinité chimique A est connue, mais, là encore, son utilisation est mal maîtrisée.

Ici encore, la notion de dismutation, dans un domaine différent de celui détaillé dans la précédente partie, n'est guère comprise.

Les notions développées dans cette partie (la thermodynamique chimique) méritent donc une attention renouvelée.

Quatrième partie : une utilisation du tungstène

Les réponses à la première question sont assez foisonnantes, mais deux notions ont été bien vues : la nécessité d'empêcher l'oxydation du tungstène dans une atmosphère chauffée contenant du dioxygène, et les difficultés techniques de réaliser une ampoule à vide.

L'étude de la sublimation du tungstène a généralement bien commencé, pour ceux qui ont poursuivi leur étude jusqu'à ce niveau, et les valeurs des coefficients A et B ont été déterminées, par résolution d'un système simple d'équations. Le calcul de la vitesse de sublimation, lui aussi, n'a guère posé de problème.

Par contre, le calcul de la durée de vie d'un filament a conduit parfois à des résultats aberrants, par suite d'une mauvaise intégration de l'équation locale : $dm = \square dV$ (algébrisation erronée, notamment).

L'étude du système contenant deux équilibres chimiques simultanés n'a guère été abordée : c'est la partie la moins bien réussie de ce problème. L'évaluation de la variance a souvent été fantaisiste, et les notions de déplacement et de rupture d'équilibre, si elles sont sues, sont plutôt mal comprises ; la loi de Van't Hoff n'a pas été correctement utilisée dans ce cas, sauf exception.

COMMENTAIRES SUR LES RESULTATS

Quelques candidats n'ont manifestement pas accordé les deux heures nécessaires à la réalisation du problème de chimie. Il s'agit d'un choix, qui n'est probablement pas le plus judicieux !

On ne peut pas dire que la rédaction soit en grand progrès, mais on note un intérêt pour la présentation (paragraphe, encadrement de formules, dessins qui peuvent être soignés ...)

Les points forts : la cristallographie en général, les réactions d'oxydo-réduction, et les demi-équations correspondantes, l'écriture des réactions chimiques simples, le calcul des constantes d'équilibre dans des cas classiques uniquement.

Les points faibles : le tracé des frontières et l'indication des domaines de prédominance d'espèces chimiques dans un diagramme $E = f(\text{pH})$, la thermodynamique chimique en général, le calcul des potentiels standard, le sens physique des signes dans une équation différentielle, et ses conséquences lors d'une intégration.

Sujet de Physique (Durée conseillée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet proposait l'étude du rendement thermique d'une installation motrice à vapeur en l'absence de surchauffe, et de l'impact du (ou des) soutirage(s) éventuel(s).

L'objet des quatre premières parties était d'établir simplement l'expression littérale du rendement thermique de l'installation en fonction des enthalpies massiques aux points caractéristiques des cycles.

On ne déterminait ces enthalpies massiques que dans la dernière partie, qui permettait une application numérique des résultats obtenus dans les parties précédentes.

COMMENTAIRE GENERAL

Nous avons dénoté une grande confusion dans les notations : beaucoup d'étudiants ne font pas la différence entre d , δ , Δ (et quelques fois ∂) et ne vérifient pas l'homogénéité des formules ($\Delta h = \delta w_i + \delta q$ ou $ds = q/T$).

Il faut veiller au respect des conventions thermodynamiques : on rencontre une utilisation aléatoire et mélangée de la majuscule ou de la minuscule (H ou h , Q ou q ...) ; la température absolue est notée quelquefois t (et le temps ?), la pression p ... Des notations sont utilisées sans la précision de leur signification (w_f , w_t ...) ; il en est de même pour certaines grandeurs. Certains étudiants font constamment référence au premier principe pour un système ouvert en écoulement permanent sans jamais l'écrire totalement une fois dans leur copie.

Il est bon de rappeler aux étudiants que l'objectif n'est pas de trouver ou retrouver le bon résultat par n'importe quelle méthode, mais de le démontrer correctement ; le barème de notation en tient largement compte.

ANALYSE PAR PARTIE

Première partie

Question 1 : peu de démonstrations rigoureuses ; confusion entre adiabatique et isentropique, entre échangeur calorifugé et évolution adiabatique (d'un flux). Certains résultats sont utilisés par les étudiants comme fondamentaux ; par exemple : $\delta w_i = v \cdot dP + \delta w_f + de_c + de_p$ (mais plus souvent on trouve : « on sait que $\delta w_i = v \cdot dP$ »). Premières apparitions de la loi de Joule ($dh = c_p \cdot dT$) et de la loi de Laplace.

Question 2 : trop souvent les résultats n'ont pas été correctement démontrés. Une fois sur deux, la définition du rendement est fautive (signe erroné ou expression inversée).

Seconde partie

Question 3 : généralement, peu de démonstrations rigoureuses. Le système isolé n'a pas été précisé, le premier principe a été évoqué sans être écrit. Souvent le résultat a simplement été justifié par « la loi des nœuds » ou « la conservation du débit masse » !

Question 4 : les remarques de la question 2 s'appliquent ici encore. Malgré l'énoncé (hypothèse écrite en caractère gras précédée de « important »), certains étudiants ont raisonné sur une masse unitaire entrant dans le générateur de vapeur ou dans la turbine. Certains résultats (erronés évidemment) ne vérifient pas la conservation du débit masse.

Question 5 : rarement traitée correctement. Toutes les justifications sont bonnes pour affirmer l'amélioration du rendement ($h_3 - h_5$ en est parfois devenu négatif !).

Troisième partie

Question 6 : généralement traitée correctement. Mais on trouve : « l'évolution étant isotherme et $dh = c_p \cdot dT$, elle est isenthalpe ».

Question 7 : mêmes remarques qu'à la question 3.

Question 8 : certaines réponses sont évasives : « le rendement ressemble au précédent », « le rendement aura une forme pratiquement identique » ou la discussion porte sur les valeurs comparatives de x_1 et y_1 .

Quatrième partie

Question 9 : si abordée, traitée correctement.

Question 10 : si abordée, traitée correctement mais simplement justifiée par un « comme précédemment » qui n'était pas toujours correct !

Question 11 : mêmes remarques qu'à la question 4.

Question 12 : mêmes remarques qu'à la question 5.

Question 13 : la réponse s'est généralement résumée à une affirmation assortie d'une discussion technique plus ou moins pertinente. Peu d'étudiants ont proposé une expression du rendement thermique correcte (avec l'indice n).

Cinquième partie

Question 14 : généralement traitée correctement (mais certains oublient de préciser que P et T sont ici constantes). Quelques confusions entre le diagramme de Mollier et le diagramme (T,s), voire (h,log P) !

Question 15 : traitée correctement par la majorité des étudiants.

Question 16 : généralement, seules deux valeurs numériques étaient correctes (h_1 et h_3). Certains étudiants ont rendu un tableau correct sauf pour le titre de vapeur des points 2, 6 et 8.

Question 17 : simple application numérique qui dépendait de la question précédente. Mais des rendements supérieurs à un n'ont pas interpellé leur auteur !

PRESENTATION DES RESULTATS DE L'EPREUVE C

