

PHYSIQUE C

Durée : 4 heures

Sujet de Chimie
(Durée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet de chimie de l'épreuve C proposait l'étude d'un matériau de construction : le ciment. Il permettait d'aborder différents aspects du cours de chimie : propriétés fondamentales, cristallographie, thermochimie et chimie des solutions aqueuses.

COMMENTAIRE GENERAL

La modification de l'organisation du concours (l'épreuve C étant désormais structurée en deux demi-épreuves de deux heures) a eu un impact positif sur la prestation des candidats en chimie. Le jury a constaté qu'il y avait très peu de copies très faibles. Dans leur ensemble, les candidats ont traité une ou plusieurs parties du problème. Rares sont en revanche les candidats qui ont traité la quasi-totalité du sujet. Nombre de candidats ont lu l'ensemble du sujet, ce qui a permis à certains d'entre eux d'aller glaner des points faciles de connaissance pure vers la fin de problème.

Les parties les mieux réussies sont la cristallographie et les premières questions de thermochimie.

La partie la moins réussie est celle de chimie des solutions qui comportait pourtant quelques questions très faciles.

Un travail sérieux en chimie pouvait ici être récompensé par une bonne note.

On peut féliciter les candidats pour la qualité de leur rédaction qui est le plus souvent de qualité, ce qui rend les copies agréables à lire.

ANALYSE PAR PARTIE

A Propriétés atomiques

La configuration électronique du calcium a été trouvée par l'ensemble des candidats, mais la notion de famille est parfois fantaisiste. La famille du calcium s'est ainsi appelée alcanes, alcalins, halogènes.... Une connaissance des grandes familles devrait faire partie du bagage d'un scientifique.

Les règles d'obtention des configurations électroniques sont moyennement sues.

B Cristallographie

Tous les candidats connaissent la représentation de la maille cubique faces centrées. Mais un assez grand nombre de candidats confondent la coordinence et le nombre d'atomes par maille. Le principe du calcul de la masse volumique est le plus souvent correct, mais certains candidats trouvent $10^{49} \text{ kg.m}^{-3}$ ou $4,77 \cdot 10^{-16} \text{ kg.m}^{-3}$! Quelques secondes de réflexion devraient faire réagir les candidats qui doivent avoir en tête l'ordre de grandeur d'une masse volumique moyenne telle que celle de l'eau.

C Le calcium dans l'industrie cimentière

Cette partie avait pour but de tester les connaissances en thermochimie tout en remplaçant ce sujet industriel dans une perspective actuelle, celle des équivalents en dioxyde de carbone

valables pour toutes les activités humaines.

Le début de cette partie a été traité par tous les candidats. Le calcul du $\Delta_R H^\circ$ n'a pas posé de problème, mais certains candidats confondent la variation de $\Delta_R H^\circ$ avec la température avec l'influence de la température sur l'équilibre. Le jury attendait une réponse rapide faisant appel à la loi de Van't Hoff ; certains candidats ont fait une belle démonstration -en repassant par l'affinité- qui est bien sûr tout à fait correcte.

Il y a eu de nombreuses erreurs dans la question C2c) portant sur la chaleur à fournir à pression et température constantes car un certain nombre de candidats a oublié de calculer l'avancement de la réaction dont dépend la chaleur à fournir.

Le sujet abordait alors l'apport en énergie par la combustion du méthane. Cette question a été généralement bien traitée même si le jury a pu voir apparaître assez souvent du dihydrogène dans l'équation de la réaction de combustion.

En revanche, tous les candidats sont sensibilisés aux problèmes climatiques et connaissaient donc l'effet des rejets du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Le jury attendait que les candidats observent que dans le cas du ciment, il y a deux causes de production de dioxyde de carbone, la réaction chimique elle-même et les besoins en énergie de cette réaction.

La partie C-4 abordait le problème des incendies et les variations de masse volumique lors de la réaction de déshydratation des murs en ciment. Trop de candidats ont interprété l'augmentation de masse volumique comme une augmentation de masse des murs..... ce qui est pour le moins surprenant. Une courte réflexion permettrait d'éviter de telles erreurs.

La question C-5 a) a donné lieu à des confusions entre changement d'état (type physique) et réaction chimique. Le $\Delta_R G^\circ$ de la réaction n'était pas nul. Beaucoup de candidats ont, eux, parfaitement fait ces calculs. Mais bien peu de candidats ont traité correctement les questions 5c), d), e) et f). La notion d'affinité n'est pas encore suffisamment maîtrisée et certains candidats déduisent le signe de l'affinité après avoir choisi d' \square alors que le raisonnement correct correspond au calcul de l'affinité dans l'état initial « figé », puis à l'application du critère d'évolution $A \text{ d}\square > 0$ pour en déduire le signe de $d\square$ et donc le sens d'évolution spontané. Ces raisonnements sur l'affinité méritent d'être approfondis par les futurs candidats.

D Analyse d'une solution représentative d'un ciment

Cette partie était consacrée à différents dosages des ions en solution. On peut regretter que peu de candidats aient été capables de déterminer trois concentrations.

D.1 Dosage des ions calcium

Il s'agissait d'un simple dosage par complexation. Bien peu de candidats ont compris la nécessité d'un milieu basique quand on a un ligand qui est à la fois ligand et base. On peut regretter que peu de candidats soient capables d'expliquer le rôle d'un indicateur coloré. Rappelons que la relation à l'équivalence fait intervenir les quantités de matière des réactifs.

D.2 Dosage des ions fer (II)

Il s'agissait cette fois de déterminer une concentration par spectrophotométrie. Malheureusement, tous les candidats ne connaissent pas la loi de Beer-Lambert . La notion de spectre est, elle aussi, mal connue. Quant à la courbe d'étalonnage (méthode non spécifique à la chimie) très peu de candidats ont tracé la courbe donnant A en fonction de la concentration obtenue en complexe : la courbe $A = f(V)$ n'était pas exploitable ici.

La valeur obtenue pour c_2 a souvent été erronée, du fait de l'oubli de l'effet de dilution.

D.3 Dosage des ions chlorure

Tous les candidats connaissent la réaction de précipitation des ions halogénure avec les ions

argent, mais les explications concernant la condition de précipitation montrent que les candidats ont encore du mal à manipuler les notions de quantité de matière et de concentrations. La conductimétrie est connue mais dans leur bilan, un grand nombre de candidats ne parlent que des ions intervenant dans la réaction de précipitation sans tenir compte de tous les ions, or un ion comme le nitrate apporté par le nitrate d'argent participe à la conduction sans intervenir chimiquement.

Rares sont les candidats qui ont pensé qu'on pouvait suivre la précipitation de AgCl par potentiométrie ; en revanche ils sont nombreux à proposer la pH-métrie ce qui est surprenant dans ce cas particulier. Même des questions simples demandent de réfléchir et de ne pas proposer de « recettes » toutes faites.

D.4 Les rares candidats ayant abordé cette ultime question ont parfois proposé une analyse en contradiction avec la neutralité de la solution.

Malgré toutes ces remarques destinées à aider les candidats à mieux se préparer, le jury a apprécié beaucoup de copies de bon niveau et quelques très bonnes copies.

Sujet de Thermodynamique (Durée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet proposait l'étude très simplifiée d'une centrale nucléaire. La première partie portait sur le calcul du rendement théorique maximal d'une telle centrale. La deuxième partie étudiait les conditions de température et de pression de l'eau du circuit primaire et leur représentation dans plusieurs diagrammes. La troisième partie traitait des échanges thermiques au sein de l'échangeur entre circuit primaire et circuit secondaire. Enfin la quatrième partie abordait le cycle thermodynamique de l'eau du circuit secondaire.

COMMENTAIRE GENERAL

Impression qui domine : la partie la plus « acquise » semble être l'étude du cycle thermodynamique et l'utilisation du premier principe pour les écoulements permanents, mais on note un net recul dans l'énonciation des principes et la conduite de calculs de bases de la thermodynamique.

ANALYSE PAR PARTIE

- 1. Le cycle de Carnot est rarement présenté. Le rendement idéal d'un moteur thermique ditherme est souvent donné sans démonstration. Quand le signe moins (devant le travail) est absent, le résultat final est néanmoins positif, signe que bon nombre de candidats juxtaposent des égalités mémorisées, plus qu'ils ne « redémontrent » l'expression recherchée. Rappelons enfin que le rendement d'un cycle moteur ditherme ne peut en aucun cas être supérieur à un et qu'un bon ordre de grandeur reste inférieur à 0,5. Enfin les candidats ne doivent pas oublier que l'écriture du second principe implique des températures en Kelvin. Il vaut mieux utiliser des grandeurs algébriques pour définir les

transferts mécaniques ou thermiques. Dans le cas contraire, il faut scrupuleusement justifier le signe devant Q ou W. Signalons aussi qu'on trouve encore des notations ΔQ ou ΔW pourtant à bannir et que nombre de candidats, par manque de rigueur, écrivent des expressions inhomogènes du type $U = TdS...$ ou $dU = w + q ...$

- 2. Une question de bon sens, et pourtant l'expression du rendement réel en fonction de la puissance thermique consommée P_{th} et de la puissance mécanique fournie P_m n'est pas toujours donnée.
- 4-5-6-7. D'assez nombreux candidats ont montré des lacunes sur le sujet : des diagrammes (P,T) ou (P,V) aux formes les plus improbables, aux domaines mal placés, on ne peut là encore que déplorer le manque de connaissances, de réflexion, de sens critique ou de compréhension sur l'état d'un corps pur. Soulignons aussi le manque de rigueur dans le vocabulaire (« une droite plus penchée » ou « plus vers la gauche ») ou de cohérence en annonçant une pente négative, en contradiction avec le tracé. Si le point M, dans le diagramme $P = f(T)$ du corps pur est souvent bien placé, le point N est souvent placé de manière aléatoire, et hors du domaine de l'état liquide.
- 8-9. Beaucoup de candidats ont fait preuve d'une bonne analyse mais on déplore certaines réponses aberrantes.
- 10. Question de cours classique. Pourtant cette question n'est pas souvent bien traitée, ou est carrément « maltraitée » : plusieurs candidats posent que pour un système fermé la transformation est nécessairement isochore, ou qu'en régime permanent la différentielle de son énergie est nulle ! Le système considéré est trop souvent mal défini (un schéma sans légende ne suffit pas), les étapes de la démonstration ne sont pas justifiées. On a l'impression de par cœur plus ou moins maîtrisé. L'essence de la démonstration est trop rarement clairement exposée.
- 11. Des absurdités sont parfois rencontrées dans les expressions des puissances thermiques reçues par les fluides, dans le générateur de vapeur : $q = 0$ ou $\Delta h = 0$ ou $w = c(T_s - T_e)$; c'est l'ensemble de l'échangeur qui est calorifugé et non chacun des circuits primaire et secondaire !!
- 15-18. La majorité des candidats « décrochent » dans les questions numérotées de 15 à 20 (échangeur thermique primaire-secondaire). Pour ceux qui s'y sont penchés, de nombreuses erreurs de signe et d'homogénéité de formules viennent perturber la démonstration. La plupart des candidats ne perçoivent pas toujours l'aspect physique du problème et cherchent à établir une équation de diffusion selon x dans les conduites, ce qui fait alors intervenir la loi de Fourier (pas de données pourtant dans ce sens de l'énoncé) dans un fluide en écoulement... Signalons dans la question 13 de nombreuses erreurs de signe : $P_{th1} + P_{th2} = 0$ et non $P_{th1} = P_{th2}$; il est dommage que nombre de candidats inattentifs fassent une erreur de signe dans la question suivante oblitérant du coup leurs chances de trouver la bonne équation différentielle par la suite.
- 21. Le diagramme $T = f(s)$ est parfois fantaisiste, d'autant plus que la courbe de saturation et les isothermes ne sont pas ou souvent très mal représentées. Beaucoup ont confondu diagramme entropique et diagramme de Mollier. Les isentropes ne sont pas forcément verticales pour trop de candidats inattentifs.
Dans l'expression des isenthalpes attention aux erreurs d'homogénéité dans l'intégration de $dS = c d \ln T$ ($T = cste \exp(s/c)$ et non $\exp(s)$).
- 22. Exemple de « surrreur » : la transformation subie par l'eau dans la pompe est isenthalpique car $\Delta h = C_p \Delta T$, avec $\Delta T = 0$ (évolution calorifugée du fluide)! De nombreux candidats essaient de répondre à partir de l'identité thermodynamique $dh = Tds + vdp$, en posant alors que dans la pompe, la transformation est isobare ! Les candidats doivent garder à l'esprit la réalité physique du problème.

- 23. Il fallait calculer x à partir des entropies massiques pour en déduire les valeurs des enthalpies massiques.
- 24. Il est incongru d'utiliser les formules de Laplace pour un mélange diphasé.
- 25. Un candidat a justifié l'intérêt de la surchauffe pour éviter l'apparition de blocs de glace dans la turbine qui se retrouverait endommagée !
- 27. Comme pour la question 1 beaucoup d'erreurs dans l'expression du rendement, qui fait pourtant partie, à notre sens, des premiers fondamentaux. Des candidats s'étonnent -ou ne s'étonnent pas- de trouver un rendement voisin de 1 (0,99) en l'ayant défini par $|\sum W_i|/|\sum Q_i|$: on ne saurait trop leur conseiller d'essayer la vigilance et de revoir la signification du 1^{er} Principe.

PRESENTATION DES RESULTATS

Physique C

