

PHYSIQUE C

Durée : 4 heures

Sujet de Chimie

(Durée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet, plutôt copieux, portait cette année sur l'élément cuivre.

Dans une première partie, l'étude succincte d'un minerai était envisagée : on proposait d'étudier d'abord la précipitation sélective d'hydroxydes métalliques, puis d'expliquer le processus de traitement d'un minerai complexe, à l'aide de diagrammes $E = f(\text{pH})$.

Dans une seconde partie, l'étude d'un alliage cuivre/zinc était détaillée : les propriétés du complexe « bleu céleste » étaient mises en évidence et utilisées pour la détection de traces d'ions cuivriques dans une solution aqueuse.

Enfin, dans une troisième partie, la composition et l'utilisation de la liqueur de Fehling dans un dosage particulier étaient analysées.

Le sujet était donc assez ciblé, puisqu'il portait globalement sur la chimie des solutions aqueuses : la plupart des candidats n'a guère apprécié ce choix restrictif, bien qu'il fasse appel aux connaissances délivrées durant les deux années de préparation. A l'avenir, il conviendra d'interroger les étudiants sur un spectre plus large des notions vues pendant les deux années, afin de mieux cerner leurs connaissances en chimie.

Un certain nombre d'erreurs classiques (donc évitables), ont été commises. Nous les rappelons ci-dessous.

Première partie

- L'expression de la solubilité S des hydroxydes métalliques est souvent confondue avec le produit de solubilité K_s , ce qu'une simple équation dimensionnelle devrait permettre d'éviter.

- Le passage de S à pS (l'opposé du logarithme décimal : $-\log S$) semble poser de grandes difficultés à un nombre trop important de candidats... Du coup, la zone de pH recherchée dans le paragraphe I.1.3. est rarement exacte.

- Quelques candidats isolés ont confondu le diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du cuivre, dont le tracé était demandé, avec ceux du cobalt et du manganèse, qui étaient donnés.

Le traitement général du minerai (paragraphe I.2.2.), problème relativement complexe il est vrai (car l'analyse proposée impose la comparaison de plusieurs diagrammes $E = f(\text{pH})$ superposés), a été mal compris, bien que les différentes opérations y soient présentées de manière progressive ; mais les questions posées n'ont pas reçu de réponses globalement satisfaisantes :

- Le tracé de la droite-frontière du couple H^+/H_2 doit être connu de tous : visiblement, ce n'est pas le cas.

- Les conventions de frontière, pour le tracé des droites séparant les différents domaines d'un diagramme $E = f(\text{pH})$, sont insuffisamment connues.

- Le passage du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ au couple $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_{(s)}$ a conduit à de nombreuses erreurs pour le moins surprenantes ; pourtant, l'étude exhaustive de diagrammes $E = f(\text{pH})$ de ce type (Eau, fer, zinc), a été effectuée au cours de la classe de PT.

- La lecture simple d'un tel diagramme est à parfaire : beaucoup de candidats hésitent encore à y placer correctement les oxydants et les réducteurs, et à reconnaître l'action oxydante ou réductrice d'un composé sur un autre.
- La définition d'une réaction de dismutation n'est pas connue ; celle du dichlore n'échappe pas à la règle.
- Le calcul de la constante d'une réaction d'oxydo-réduction pose des difficultés inattendues : la connaissance de la formule classique donnant la valeur de $\log K^{\circ}(T)$ évitait de perdre beaucoup de temps, alors que celui-ci est compté dans ce genre d'exercice. N'oublions pas que l'on ne peut écrire une constante d'équilibre K°_T (à valeur finie), tout en supposant que l'un des réactifs est entièrement consommé.

Malgré tout, nous avons eu le plaisir de lire quelques excellentes rédactions sur cette partie du sujet, preuve que le travail demandé était dans les « cordes » des candidats qui s'y étaient bien préparés.

Seconde partie

Il s'agissait ici d'une adaptation de l'analyse d'un laiton proposée en lycée (TS) il y a quelques années.

- Le sujet proposait, en II.1.1.1., un calcul de pH. La concentration d'ammoniac dans la solution aqueuse était telle ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) que, rigoureusement, l'on sortait quelque peu du cadre des approximations classiques. Mais rien n'était précisé à ce sujet, et le calcul pouvait être réalisé comme d'habitude. On observe que très peu de candidats sont capables de calculer le pH d'une solution de base faible.
- La définition de l'affinité chimique, par contre, est bien écrite dans nombre de copies. De même, le sens de déplacement d'un équilibre est traité plutôt correctement, alors que ce n'est pas, a priori, un concept évident. Mais il s'agit de notions développées dans le cours de seconde année, donc peut-être plus fraîches dans la mémoire des étudiants.
- Il fallait, par la suite, effectuer un bilan de matière, et résoudre une équation en mettant en évidence une simplification classique. De nombreuses erreurs ont été remarquées pour cet exercice.
- Dans le paragraphe II.2.2., on demandait, à l'aide d'un calcul simple, de déterminer la masse de cuivre présente dans un échantillon contenant autant d'atomes de cuivre que de zinc. Nous avons eu la surprise de voir que ce calcul, pourtant élémentaire, a été assez mal réalisé.
- L'équation de la réaction d'attaque du cuivre par l'acide nitrique est plutôt bien écrite. Le calcul de sa constante pose les mêmes problèmes que précédemment.
- Peu de candidats connaissent l'existence du dioxyde d'azote, gaz roux caractéristique. Son obtention à partir du monoxyde d'azote et de l'atmosphère reste inconnue pour nombre d'étudiants.

Troisième partie

Visiblement, le temps a manqué aux étudiants pour traiter cette partie, qui était, à nos yeux, assez originale. C'est dommage, car ceux qui l'ont abordée ont généralement bien réussi.

Quelques remarques peuvent être formulées :

- La formule du sulfate de cuivre a été retrouvée par la majorité de ceux qui ont abordé cette question.
- Le calcul du pH a été ici mieux réussi que précédemment. Il est vrai que peu de gens sont arrivés jusque là.
- Le fait d'opérer en milieu acide (pour éviter la formation d'hydroxydes), a été compris.

- A contrario, l'équation de dosage du glucose en milieu basique a posé de sérieuses difficultés, et l'équation-bilan n'a pas été exploitée comme cela aurait dû se faire.

CONCLUSION

En résumé, il est impératif, avant d'aborder ce genre d'épreuve, de bien connaître son cours des deux années. Il est évidemment inutile de se présenter à l'examen en ayant uniquement à l'esprit la fin du cours de seconde année. L'épreuve de chimie, comme celle de physique, demande une assimilation des concepts développés et une pratique certaine des exercices classiques détaillés en cours.

La plupart du temps, il ne faut pas se contenter de donner une formule littérale parfois approximative, mais poursuivre le calcul jusqu'au bout, application numérique comprise.

C'est à cette condition que le candidat engrange le maximum de points.

Rappelons qu'il est indispensable de lire le texte de chaque question en détail, afin de ne pas oublier une indication fondamentale de l'énoncé.

Il est obligatoire de présenter correctement son devoir, afin que l'examineur puisse le lire sans le déchiffrer, et comprendre ainsi sans effort démesuré ce qui y est écrit. De ce point de vue, nous avons noté, avec plaisir, des progrès au cours des sessions écoulées. Cette année, seules quelques copies insuffisamment soignées déparent au milieu d'un ensemble plutôt agréable à consulter.

Certaines compositions ont été très bien notées, preuve qu'un travail constant au cours des deux années, une réflexion critique le jour de l'épreuve, une rédaction agréable à lire, trouvent leur récompense logique.

Sujet de Thermodynamique

(Durée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet portait sur le fonctionnement d'une pompe à chaleur (PAC). Les questions de la 1^{ère} partie portaient sur le principe de fonctionnement et les propriétés du coefficient de performance (COP) d'une PAC. La deuxième partie portait sur l'étude du cycle thermodynamique et faisait écho à la première partie en étudiant la nature des échanges d'énergie au sein de la PAC ; elle s'appuyait sur un diagramme des frigoristes fourni en Annexe. La troisième partie portait sur l'état du fluide dans les différentes transformations au cours du cycle et sur les limites de fonctionnement de la PAC qui en découlent. Enfin la quatrième partie traitait plus particulièrement du transfert thermique au niveau de l'évaporateur.

REMARQUES GENERALES

Sur les questions de cours basiques

Le net recul perçu dans l'énonciation et les démonstrations des principes et calculs de bases de la thermodynamique, déjà consigné dans le rapport de l'année dernière, est hélas toujours d'actualité pour cette année, aggravé par une syntaxe et une orthographe parfois choquantes. La démonstration RÉDIGÉE, exacte et comprise du premier principe des systèmes ouverts en régime stationnaire n'est connue que par une minorité de candidats, alors que le rapport de l'année dernière déplorait les mêmes défauts. À savoir ne pas aligner une succession d'équations dont la signification n'apparaît pas, confusion entre système ouvert et fermé, parachutage des conséquences du régime permanent, manque de rigueur dans l'enchaînement logique des étapes de la démonstration. La démonstration de l'inégalité de Clausius est sue de moins d'un candidat sur deux, quand il en connaît la définition.

La définition du COP est méconnue d'un grand nombre de candidats. On peut copier-coller la remarque du rapport de l'année dernière « Quand le signe moins 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 » ! Pire, des candidats, donnant la bonne définition du COP, affirment que le COP d'une PAC idéale est égal à 1, dénotant une absence manifeste de compréhension, de rigueur et de souci de justesse de leur réponse.

Il existe de nombreux énoncés du second principe, il est donc important d'être rigoureux dans les notations et la rédaction : $\Delta S \geq 0$ n'est pas nécessairement vrai. Beaucoup de candidats ne savent pas justifier $\Delta S = 0$ pour le fluide sur un cycle.

De nombreux candidats ne connaissent pas la signification d'« idéale » pour une PAC, et de nombreuses copies recèlent des perles du genre une PAC idéale est adiabatique, qu'il n'y a pas d'effet Joule ou qu'il n'y a pas d'échanges thermiques avec l'extérieur (sic).

Plusieurs copies affichent un travail négatif échangé dans le compresseur, suivi quelquefois d'un résultat numérique positif !

La PAC est une machine « réceptrice » : son cycle est nécessairement parcouru dans le sens anti-horaire. De nombreux candidats l'ignorent apparemment. On ne peut que féliciter ceux qui, soucieux de cohérence et de rigueur, le soulignent.

Sur la compréhension des phénomènes physiques

Dans la partie I, une notion fondamentale comme le sens des transferts thermiques dans une PAC n'est pas maîtrisée. Une PAC réchauffe la source chaude et non la source froide : on n'a pas besoin d'une machine thermique pour réaliser un transfert thermique d'une source chaude vers une source froide, un radiateur suffit ! Également inquiétant, le signe des échanges thermiques dans un condenseur ou dans un évaporateur est souvent erroné, entraînant de mauvaises réponses à de nombreuses questions du problème.

Un condenseur est le siège d'une condensation, phénomène exothermique et un évaporateur celui d'une évaporation, phénomène endothermique. On en déduit logiquement le rôle de l'un ou de l'autre dans une PAC.

De nombreux candidats, ayant bien identifié le sens des transferts thermiques, pensent néanmoins, à tort, que « la source froide est forcément l'eau du circuit de chauffage puisque c'est celle que l'on chauffe » et donc que le condenseur doit se trouver au contact de la source froide : il suffit que la source en question soit à une température inférieure à celle du changement d'état du fluide.

On note une absence totale de cohérence ou de sens critique de candidats qui, ayant identifié à tort l'eau du circuit de chauffage avec la source froide, positionnent correctement son transfert thermique sur le palier supérieur du cycle, ou, à l'inverse, de candidats qui ayant correctement identifié la nature des sources au contact du condenseur ou de l'évaporateur mais, se trompant à la question 8, positionnent le transfert thermique vers la source chaude sur le palier inférieur et réciproquement.

On trouve certaines copies très confuses où les candidats font l'amalgame entre eau et fluide thermodynamique et également entre l'air de la salle et l'eau du circuit de chauffage. L'énoncé reprenait ces questions dans la partie II et il n'était pas rare de voir des candidats se contredire d'une partie à l'autre.

Enfin les réponses aux questions 6-7-21-22-23-24 révèlent aussi bien l'aptitude au raisonnement et la bonne culture scientifique de certains candidats que la propension à écrire n'importe quoi.

Sur les calculs

On remarque une (fâcheuse) tendance à oublier le C de Celsius dans la notation des températures. Une simple lecture du diagramme permettait de répondre aux questions 10-11-12. De nombreux candidats se sont trompés en exprimant les transferts énergétiques sous la forme $c\Delta T$, en prenant la valeur $c = 4,18 \text{ kJ/kg /K}$, montrant là encore une absence de réflexion et de rigueur : il aurait fallu que le fluide ne change pas d'état, et que l'énoncé donnât la valeur de sa chaleur massique.

Réponses plutôt satisfaisantes à la question 13, mis à part celles des candidats qui, sans réfléchir une fois de plus, considèrent que les débits massiques du fluide et de l'eau sont égaux ou bien trouvent des débits massiques négatifs. Signalons sur quelques copies des unités fantaisistes pour le débit massique, et des confusions entre W et J.

On ne peut que déplorer des ordres de grandeurs invraisemblables pour certaines températures, COP, fraction ou débit massique.

Sur le raisonnement

La réponse à la question 6 ne saurait se limiter à « on peut jouer sur les températures ou le travail du compresseur » sans préciser, par exemple, quelle température (ici on ne peut pas modifier la

température extérieure) et dans quel sens (on peut par contre programmer une température d'eau chaude du circuit de chauffage moins élevée) la modifier.

De même pour la question 18 répondre « pour vaporiser entièrement le fluide » ou « s'assurer qu'il n'y a plus de liquide », ou pour la question 20 « oui » n'avance guère, si l'on ne développe pas pourquoi et comment.

On se demande si certains candidats se relisent : il n'est pas rare qu'ils se contredisent d'une ligne à une autre ou au sein d'une même phrase.

Sur la rédaction

Certes une épreuve scientifique n'est pas une dissertation, mais la réflexion et la communication dans les domaines scientifiques ou techniques nécessitent un vocabulaire précis et rigoureux. Ce qu'ignore la MAJORITÉ des candidats écrivant condensateur au lieu de condenseur tout au long de l'épreuve. Un nombre inquiétant de copies sont écrites quasi phonétiquement. Informons ces candidats qu'une mauvaise maîtrise du français constitue de plus en plus fréquemment un handicap pour trouver un emploi.

Sur la présentation

Hormis les recommandations d'usage, le jury apprécierait que les candidats n'usent pas d'une encre trop claire de mauvaise qualité qui ne facilite pas la lecture des copies et rend la correction pénible.