

PHYSIQUE B

Durée : 4 heures

Sujet de Chimie

(Durée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet porte cette année sur les dérivés halogénés. Il fait appel essentiellement aux capacités des programmes de première année (PTSI) et de deuxième année (PT) listées ci-dessous.

La première partie privilégie une approche structurale.

La position des halogènes dans la classification périodique permet de retrouver leur configuration électronique fondamentale et de prévoir le caractère oxydant des dihalogènes. Laissant une grande part d'initiative aux candidats, le sujet propose d'élaborer un protocole illustrant qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans la 17^{ème} colonne.

Après avoir établi plusieurs schémas de Lewis, les candidats sont amenés à lier qualitativement l'intensité des forces intermoléculaires à la polarisabilité des dihalogènes.

La deuxième partie traite d'un titrage colorimétrique des ions hypochlorite et du suivi cinétique par spectrophotométrie de la décoloration de l'érythrosine B.

Les candidats sont invités à prévoir qualitativement le caractère thermodynamiquement favorisé des réactions d'oxydo-réduction support du titrage indirect, puis à exploiter le volume équivalent.

Dans le cadre du suivi cinétique, l'énoncé suggère d'appliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre puis de déterminer les ordres partiels de réaction pour les deux réactifs en exploitant en particulier la méthode intégrale.

La troisième partie est une étude thermodynamique du procédé Deacon.

Après un calcul de variance pour le système siège de l'équilibre de Deacon, le sujet s'intéresse à l'influence de la température dans le cadre de l'optimisation du procédé chimique.

Après avoir établi la composition chimique dans l'état final, les candidats calculent la valeur que doit prendre la constante d'équilibre thermodynamique et en déduisent grâce à la relation de Van't Hoff la température vers laquelle doit converger le milieu réactionnel.

Connaissant cette température, ils peuvent trouver la température que doit avoir initialement le mélange pour que la réaction soit auto-entretenu. Le modèle est alors celui d'une transformation chimique supposée isobare et adiabatique.

L'optimisation du procédé chimique est à nouveau évoquée, avec l'identification de deux paramètres d'influence (la pression et la quantité de matière de gaz inerte) et l'étude de leur sens d'évolution pour optimiser le rendement. Les choix industriels sont analysés.

La quatrième partie traite du dosage des ions cuivre (II) dans une bouillie bordelaise par iodométrie.

Le sujet invite d'abord à décrire le montage à trois électrodes et à analyser l'allure d'une courbe intensité-potential en reconnaissant le caractère rapide d'un système et en identifiant les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.

L'énoncé propose ensuite d'exploiter les courbes intensité-potential pour comprendre comment réaliser un titrage potentiométrique des ions cuivre (II).

Le sujet aborde donc assez largement les programmes de chimie des classes PTSI et PT. L'évaluation de notions simples y est privilégiée de façon à valoriser des étudiants ayant fourni un travail sérieux en chimie.

REMARQUES ET RECOMMANDATIONS

Les conseils et les remarques qui suivent viennent compléter les recommandations formulées les années précédentes. Ils ne doivent pas être accueillis comme des critiques du jury envers le travail des étudiants, mais bien en tant que conseils utiles pour améliorer la qualité de leurs prestations écrites.

Le jury a souvent apprécié la qualité de la présentation (résultats numériques soulignés, expressions littérales encadrées, utilisation de couleurs) et de la rédaction. Il encourage les futurs candidats à maintenir ces exigences.

Les candidats doivent être conscients que seule une réponse justifiée et argumentée est récompensée par l'intégralité des points associés à la question.

Les unités doivent impérativement être précisées pour que les points correspondant aux applications numériques soient attribués (constantes de vitesse, grandeurs de réaction).

L'écriture de la configuration électronique fondamentale de l'iode à partir de sa position dans la classification périodique a parfois posé problème. De nombreux candidats ayant mal lu l'énoncé ont curieusement proposé une configuration électronique pour le brome. Certains d'entre eux ont énoncé – alors que ce n'était pas attendu – le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski. Ces deux constats conduisent aux recommandations suivantes : il faut éviter toute précipitation et ne pas écourter le temps de l'analyse ; en revanche, une fois la réflexion achevée, la réponse fournie doit être concise, se limitant à la seule question posée.

Les candidats ont rarement su construire un protocole permettant de classer le pouvoir oxydant des dihalogènes et – dans la précipitation – ont parfois fourni des réponses inattendues, en ne distinguant pas par exemple des notions cinétiques (vitesse de la réaction d'oxydo-réduction) et thermodynamiques (caractère plus ou moins oxydant du dihalogène). Lorsque cette question qui demande à la fois un esprit d'analyse et de synthèse a été correctement abordée, les copies ont été valorisées. De même pour la question portant sur l'analyse des forces intermoléculaires.

Lors de l'étude du titrage des ions hypochlorite, l'écriture des réactions d'oxydoréduction nécessitait d'établir dans un premier temps des demi-équations d'oxydo-réduction. Les réactions proposées étant support d'un titrage, de nombreux candidats ont compris qu'elles devaient être thermodynamiquement favorisées et ont su le justifier qualitativement. L'exploitation du volume équivalent est en revanche très décevante, les candidats raisonnant rarement sur des bilans de quantité de matière.

En cinétique, l'écriture des équations différentielles régissant l'évolution des concentrations a été inégalement traitée, de nombreux candidats ne sachant pas résoudre les équations différentielles. Le jury invite les candidats à analyser les résultats obtenus (homogénéité, conditions limites, ...). Dans les copies où les expressions temporelles des concentrations ont été établies, l'analyse des résultats expérimentaux pour trouver les ordres partiels a souvent été menée à bien.

En thermodynamique, les calculs de variance ont souvent été incertains, et insuffisamment justifiés ; les relations entre paramètres extensifs n'ont pas été comptabilisées. On rappelle à ce

titre que la relation de Gibbs est hors programme. Si son intégration a trop souvent posé problème, la relation de Van't Hoff est en général connue, mais parfois confondue avec la loi de Van't Hoff qui est elle aussi hors programme. Dans les rares copies où elle a été correctement abordée, l'étude de la transformation adiabatique isobare a été valorisée. Les réponses sur l'optimisation du procédé chimique ont donné assez régulièrement satisfaction.

En électrochimie, le montage à trois électrodes n'est que trop rarement connu des candidats qui n'exploitent pas convenablement les valeurs des potentiels standard pour proposer les demi-équations d'oxydoréduction. Beaucoup de confusions sont à déplorer entre couples rapides et couples lents et entre diffusion et surtension. En conséquence, le dosage des ions cuivre (II) par iodométrie a rarement été exploité.

CONCLUSION

Le jury a été surpris de corriger de nombreuses copies d'un niveau plus faible que les années passées même s'il a eu le plaisir de lire à nouveau d'excellentes copies de la part de quelques candidats ; il tient à les féliciter vivement pour la précision et la rigueur de leur analyse.

Sujet de Thermodynamique
(Durée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet porte sur la géothermie et son utilisation dans l'habitat. La première partie traite des ondes thermiques, la deuxième d'un puits canadien et la troisième d'une pompe à chaleur. Le sujet a permis de couvrir le programme à l'exception de la partie mécaniques des fluides.

Les candidats ont eu des difficultés dans beaucoup d'attendus: compréhension des phénomènes en jeu, hypothèses avant utilisation des formules, calculs numériques et commentaires des résultats.

REMARQUES GENERALES

Il ne suffit pas de poser un calcul ou de donner un résultat pour avoir la totalité des points réservés à une application numérique, il faut poser le calcul, calculer et exprimer le résultat final avec une unité.

Les résultats numériques donnés sans unité n'ont pas de sens.

Les résultats numériques ne sont pas commentés. Il y a des cas extrêmes et farfelues: un candidat trouve de l'ordre de grandeur du GW pour la différence de puissance avec et sans puits, un autre économise un million d'euros en installant la pompe à chaleur. Le programme précise qu'il faut savoir citer des ordres de grandeur de puissance mécanique et thermique.

Les conditions sur le système pour l'utilisation du premier principe sont très rarement indiquées. Le système est-il ouvert ou fermé ? L'écoulement est-il stationnaire ? Très peu de candidats se soucient de ces précisions essentielles pour utiliser une forme ou une autre du premier principe. Beaucoup de candidats font « un bilan d'énergie » et démarrent ensuite sur des expressions littérales sans autres précisions.

Beaucoup de candidats partant d'équations totalement inadéquates aboutissent à la bonne réponse donnée par l'énoncé. Le jury n'a pas prévu de point de pénalité mais le candidat doit avoir à l'esprit que l'inconscient bienveillant du correcteur n'est ainsi pas optimal pour corriger sa copie.

Le principe d'une pompe à chaleur est méconnu de certains candidats. Pour une partie non négligeable d'entre eux, la source chaude est ainsi l'air extérieur.

Question 1.1

Il ne faut pas se contenter d'un bilan de puissance thermique mais faire un bilan d'énergie interne. La justification de phase condensée pour l'expression de la variation d'énergie interne est très rarement indiquée.

Question 1.2

Question bien traitée.

Question 1.3

Question assez bien traitée.

Question 1.4

Des réponses parfois très farfelues. Il ne suffit pas d'indiquer la grandeur.

Question 1.5

Des réponses parfois très farfelues.

Question 1.6

Question assez bien traitée. Beaucoup de candidats ne mettent pas d'unité et sont pénalisés.

Question 1.7

Question assez bien traitée.

Question 2.1

Des réponses parfois très farfelues ne prenant pas en compte la nécessité de chauffer l'air entrant.

Question 2.2

Pour certains candidats, la température en fin de puits est celle du logement.

Il est nécessaire de faire une différence de variation d'enthalpie pour répondre correctement.

Des candidats trouvent des ordres de grandeurs farfelus (GW) sans pour autant s'en inquiéter.

Question 2.3

Question mal traitée.

Seuls quelques candidats précisent qu'il faut prendre un système ouvert en régime stationnaire pour appliquer le bilan d'enthalpie nécessaire à la démonstration.

Question 2.4

Question assez mal traitée. Beaucoup de candidats confondent $\theta(x)$ et $T(x)$ et ne peuvent faire la question malgré la réponse du 2.3 donnée par l'énoncé.

Question 2.5

Seuls quelques candidats utilisent l'expression de h pour justifier l'effet du débit à diamètre constant. Deux phénomènes s'opposent: la durée du réchauffement et la variation du coefficient modélisant le transfert thermique.

Question 2.6

Deux phénomènes s'opposent: la surface d'échange et la variation du coefficient modélisant le transfert thermique. Certains candidats sont pertinents dans leurs remarques sans avoir recours à l'expression de h .

Question 3.1

Trop de candidats n'ont pas compris le principe d'une pompe à chaleur.

Question 3.2

La réponse est souvent très mal justifiée. Beaucoup de candidats imaginent le circuit capteur à l'intérieur de la maison car ils n'ont pas correctement lu l'énoncé. Beaucoup confondent le fluide du circuit capteur et le fluide qui subit le cycle de la pompe à chaleur.

Question 3.3

Des candidats confondent puissance et énergie. Beaucoup divise par deux la consommation annuelle sans réfléchir au sens et aux données de la question.

Question 3.4

Beaucoup de candidats se contentent d'une comparaison.

Question 3.5.a

Des candidats ne connaissent pas la forme des isothermes dans le diagramme P,v et ne prennent pas en compte le caractère diphasé du cycle.

Question 3.5.b

Question assez bien traitée.

Question 3.5.c

Question assez bien traitée. Certains candidats ont eu du mal à placer les points 2 et 3 sur la même isobare.

Question 3.6

Question assez mal traitée.

Certains candidats utilisent la capacité thermique de l'eau du circuit capteur. Peu de candidat justifient l'utilisation d'une variation nulle d'enthalpie sur un cycle.

Question 3.7.a

Question peu ou mal traitée certains candidats ne connaissant pas le principe d'une pompe à chaleur.

Question 3.7.b

Question assez mal traitée. Les candidats n'utilisent pas l'efficacité dans leurs calculs.

Question 3.7.c

Question très peu traitée.

Question 3.7.d

Question très peu traitée.