

PHYSIQUE C

Durée : 4 heures

Sujet de Chimie

(Durée conseillée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Cette année, le problème de chimie de l'épreuve C était constitué de quatre parties indépendantes : l'étude du Platine, dans sa structure, sa réactivité lorsqu'il est engagé dans des couples oxydo-réducteurs, son importance en tant que catalyseur, enfin les transformations nécessaires à l'obtention du produit pur, à partir de son minerai.

Les modèles théoriques proposés faisaient partie des « grands classiques », dont le programme impose l'étude.

Le sujet a été abordé dans ses trois premières parties par beaucoup de candidats, ce qui indique que la plupart d'entre eux ont consacré un temps convenable à l'étude de ce problème de chimie.

COMMENTAIRE GENERAL

L'impression d'ensemble est qu'on reste dans les standards définis les années passées : peu de changement, ni sur le fond, ni dans la forme.

Nous devons cependant reconnaître que, si le niveau global des candidats a progressé, il peut encore s'améliorer sur certains points. Les résultats classiques, par exemple, ne sont pas toujours bien compris, ce qui conduit à quelques erreurs très dommageables : calcul du contenu d'une maille de platine (première partie) ; écriture des demi-équations d'oxydo-réduction (seconde partie) ; écriture des équations des réactions intervenant dans la synthèse de l'acide nitrique, ou écriture des formules de Lewis (troisième partie).

On note un manque de rigueur dans le raisonnement et dans l'application des définitions de thermodynamique : ainsi, dans la partie III, la discussion de la dismutation des ions Pt^{2+} a-t-elle été bien mal comprise.

Concernant la quatrième partie, il est visiblement utile de préciser qu'il ne s'agissait pas de tester telle ou telle combinaison de chiffres, un peu au hasard, pour déterminer la stoechiométrie des réactions proposées, mais bien de déterminer un jeu d'équations permettant de trouver ces coefficients.

Les correcteurs ont apprécié les efforts des candidats qui ont essayé de déterminer ces équations, et ont bien sûr repéré les copies où les candidats ont « tenté leur chance ».

ANALYSE PAR PARTIE

1. La première partie a été réalisée par l'ensemble des candidats.

L'étude de l'élément a été, dans l'ensemble, assez correctement réalisée. Le numéro atomique et le nombre de masse sont deux notions bien distinctes dans l'esprit des étudiants, sauf exception (heureusement !).

Les règles de remplissages sont moins bien 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 sont parfois utilisés sans être nommés, ou alors oubliés. Dans quelques copies, par contre, ces notions sont remarquablement exposées et utilisées.

La notion d'isotopie ne pose guère de problème dans la plupart des copies, sauf quelques excentricités.

La masse molaire du platine est assez souvent donnée en u.m.a., plutôt qu'en g.mol^{-1} , ce qui est surprenant, et conduit la plupart du temps à des valeurs numériques erronées.

La description de la maille cristallographique est plutôt réussie, comme l'on pouvait s'y attendre.

Une incompréhension surgit cependant : qu'entend-t-on par *distance interatomique* (I.B.2.) ? Certains étudiants (minoritaires) considèrent qu'il s'agit de la distance séparant les surfaces des atomes, et trouvent ainsi une distance interatomique nulle, dans le modèle proposé, alors que le calcul classique suppose qu'on détermine la distance qui sépare les centres de masse des deux atomes de platine (et l'on trouve alors le résultat attendu).

On trouve, en I.B.5.a., et de loin en loin, la confusion habituelle entre sites tétraédriques et octaédriques...

Le calcul du rayon maximum des impuretés susceptibles d'occuper les sites tétraédriques semble peu évident pour les étudiants.

2. La seconde partie a été traitée par l'ensemble des candidats.

Les conventions d'écriture des équations d'oxydo-réduction ont gêné certains candidats, qui sont revenus vers les sentiers bien balisés (pourquoi indiquer \square_1 pour Ox_1 et pas \square_1 pour Red_1 ?).

Sinon, la partie théorique est réussie dans l'ensemble.

On remarque ceux qui oublient de passer en log pour déterminer le $\square E^\circ$... Erreur classique.

Dans l'étude pratique, on note les mêmes difficultés d'adaptation aux conventions d'écriture, pour les mêmes candidats que précédemment. Pourtant, tout cela fait partie du cours de première année.

Dans l'énoncé des couples rédox susceptibles d'être mis en jeu dans le milieu, on constate assez fréquemment l'absence du couple NO_3^-/NO . Il semble que la formule de l'acide nitrique ne soit pas connue de tous.

Notons que quelques candidats n'aiment pas les coefficients stœchiométriques fractionnaires, et sont prêts, pour ne pas les faire apparaître, à ne pas suivre les recommandations de l'énoncé : dommage...

L'appréciation de la transformation (totale ou non-totale) est assez bien réussie, même si la technique de calcul en était découverte à l'occasion de ce problème.

On regrette souvent que les candidats ne lisent pas assez attentivement les énoncés qui leur sont proposés : la question II.B.2.a. pouvait, à cet égard, servir de test, puisque la réponse était donnée dans l'annexe. Observons avec optimisme que la majorité des candidats s'en sont bien sortis, mais pas une écrasante majorité d'entre eux, comme on aurait pu s'y attendre. Cette réponse était pourtant nécessaire pour achever le paragraphe 2. et réaliser le 3., d'où la précaution prise par l'auteur du sujet.

Le paragraphe 3. a donc été traité par les étudiants qui ont bien répondu au précédent. Ceux qui ont abordé cette partie dans ces conditions s'en sont bien sortis, dans l'ensemble.

Le paragraphe 5. portait sur la réaction de dismutation de l'espèce chimique Pt^{2+} . Il n'a guère été traité, mis à part l'écriture de la réaction de dismutation, qui était simple.

3. La troisième partie a été relativement bien réalisée.

Les trois équations ont été écrites correctement par nombre de candidats. Une « coquille » dans l'énoncé en a pourtant gêné certains : *oxygène* à la place de *dioxygène* (alors que, plus loin, on parle de *diazote*), ce qui laisse voir des *O* dans les équations, à la place de O_2 .

Les structures de Lewis nous ont permis de voir à peu près tout ce que l'on peut imaginer en terme de structures chimiques ... (indépendamment de la règle de l'octet, que tout le monde

connaît de nom, mais n'applique pas). Les espèces chimiques radicalaires, en particulier, semblent poser des difficultés insurmontables pour certains étudiants.

Les nombres d'oxydation ont donc été déterminés par le calcul classique (en attribuant la valeur $-II$ à l'élément oxygène), puisque la formule de Lewis n'était pas forcément dessinée.

4. C'est la partie de loin la moins réalisée, aussi y a-t-il peu à en dire. On trouve pourtant, dans quelques copies, des réponses correctes d'un point de vue numérique, mais cela résulte quasiment toujours d'un traitement mécanique du problème. Le calcul, dans son intégralité, n'est que rarement présent. Peut-être la lecture de cette partie nécessitait-elle plus d'attention qu'une autre, car plus originale ? Toujours est-il qu'elle n'a guère rapporté de points.

Sujet de Physique

(Durée conseillée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet de thermodynamique proposait l'étude d'une installation de climatisation.

La première partie comportait quelques questions, d'ordre qualitatif, sur le principe d'une telle installation, plus précisément sur le rôle de l'évaporateur et le sens des transferts thermiques.

La deuxième partie abordait, modestement, l'étude des échanges thermiques du local à climatiser avec l'extérieur, et l'évaluation de la résistance thermique associée, en régime permanent.

Enfin, les dernières parties, plus « classiques », portaient sur l'étude du cycle du fluide frigorigène, et des possibilités de son amélioration.

COMMENTAIRE GENERAL

Signalons encore quelques copies brouillonnes, où rien n'est souligné ni entouré et où l'écriture et la rédaction sont déplorables ; toutefois, elles sont minoritaires (et pénalisées).

La démonstration redemandée du premier principe des systèmes ouverts montre que très peu de candidats ont bien assimilé certains raisonnements délicats de leur cours. De même, la notion d'efficacité n'est pas toujours bien comprise. Pour autant, le niveau global de compréhension de la thermodynamique est satisfaisant, et la thermodynamique industrielle reste un point fort de cette filière PT.

ANALYSE PAR PARTIE

La première partie a révélé des lacunes et des faiblesses dues à un manque de rigueur et de réflexion. Il suffisait de rappeler le caractère endo- ou exothermique du changement d'état et d'en tirer les conclusions ad hoc ; en fait, la majorité des candidats ont peiné à identifier clairement source froide et source chaude, sans parler de la confusion classique entre l'air du local ou extérieur et le fluide de la machine thermique, ou d'un improbable gradient de température pendant le changement d'état.

Dans la deuxième partie, beaucoup de candidats partent du fait établi que J_{th} est uniforme en régime stationnaire sans le démontrer, mais ceux qui prennent la peine de le prouver ont visiblement bien assimilé le cours. Beaucoup d'erreurs de signe dans le calcul de la puissance

transmise montrent que les candidats ne prennent pas la peine de vérifier la cohérence de leurs expressions : tous les flux sont de même sens donc de même signe et un signe moins au dénominateur laisse la possibilité théorique d'une puissance infinie, ce qui n'est pas réaliste.

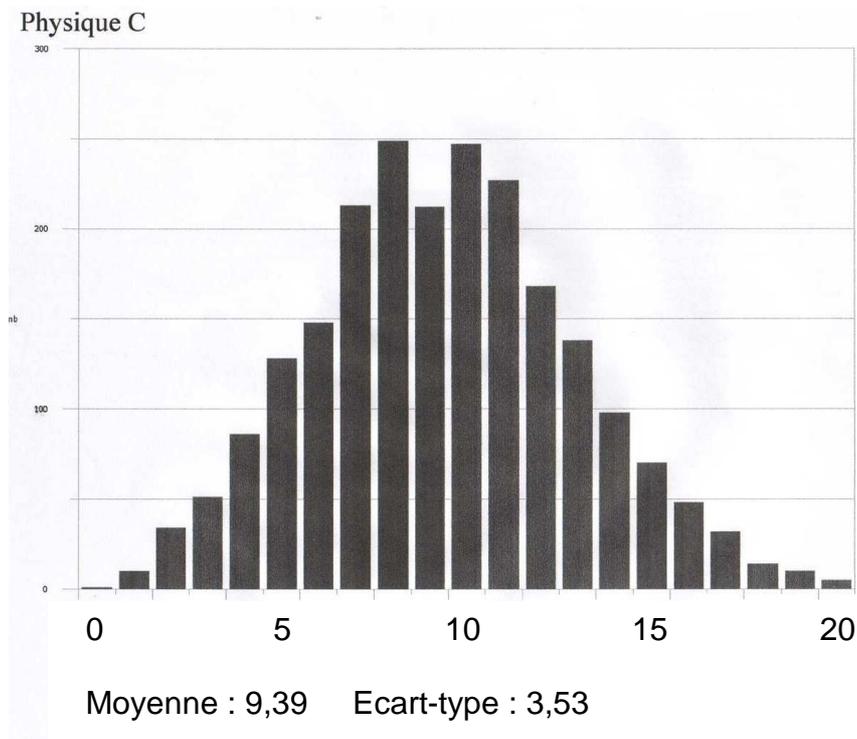
À signaler aussi trop d'expressions inhomogènes de J_{th} : maîtrise imparfaite de l'opérateur gradient ? Beaucoup de candidats « ne savent plus calculer » et n'obtiennent pas la bonne expression de J_{th} en fonction de $(T_{pe} - T_{pi})$ ou abandonnent carrément le calcul ; par contre plusieurs candidats introduisent d'eux-mêmes la résistance thermique et mènent rondement leurs calculs.

Dans la troisième partie, la démonstration redemandée du premier principe des systèmes ouverts n'a que rarement été faite. Par contre l'étude de l'allure des isentropes et isothermes est mieux traitée par un nombre important de candidats qui exploitent bien les identités thermodynamiques et les propriétés du gaz parfait, en n'oubliant pas de commenter l'écart au modèle éventuel mis en évidence sur le diagramme fourni.

La lecture du diagramme est satisfaisante dans l'ensemble mais un nombre non négligeable de candidats s'étonnent de trouver des efficacités voisines de 4 ou 5, ou affichent des efficacités de 655.7 ou même négatives, montrant par là une méconnaissance des ordres de grandeurs et une absence de réflexion.

La dernière partie traitait de l'amélioration du cycle ; elle a été abordée sporadiquement, avec plus ou moins de bonheur : si d'assez nombreux candidats répondent machinalement « pour augmenter l'efficacité » à plusieurs questions, d'autres apportent des réponses pertinentes et bien rédigées montrant qu'ils sont bien rentrés dans le problème. Signalons une réponse très fréquente et très surprenante sur l'état du fluide après la désurchauffe : l'état de vapeur saturée sèche ...

PRESENTATION DES RESULTATS DE L'EPREUVE PHYSIQUE C



EPREUVES DE PHYSIQUE A, B, C : CONSEILS AUX FUTURS CANDIDATS

Ces épreuves doivent permettre aux correcteurs d'apprécier les connaissances acquises par les candidats au cours des deux années écoulées, et d'apprécier leur *sens physique et chimique*, c'est-à-dire leur capacité à s'adapter au problème, et à comprendre, par-delà les calculs, les descriptions, les évolutions ou phénomènes étudiés.

Il est donc peu rentable de sauter d'une question à l'autre dans l'espoir de grappiller quelques points : mieux vaut saisir la logique interne, le fil directeur de l'épreuve.

Rappelons toute la place que les candidats doivent réserver à la vérification des critères de pertinence, notamment celui de l'homogénéité, cher au chimiste et au physicien.

Il faut accorder à la rédaction et à la présentation toute l'attention nécessaire (clarté des explications, paragraphes, qualité de l'orthographe, encadrement de formules, dessins...).

En ce qui concerne l'épreuve C, les candidats de ces dernières années ont bien compris l'intérêt qu'ils ont à respecter les durées conseillées par l'énoncé pour chacun des deux problèmes (l'un de chimie, l'autre de physique). Souhaitons aux futurs candidats de suivre, sur ce point, leurs « aînés ».