

PHYSIQUE C

Durée : 4 heures

Sujet de Chimie

(Durée : 2 heures)

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet portait cette année sur l'élément soufre.

Dans un premier temps (les deux premières parties du sujet), il était proposé d'étudier deux chaînes de transformation : celle du minerai de zinc, puis celle du soufre. La cristallographie de la blende était abordée plutôt succinctement, puis les différentes opérations de passage du minerai au zinc métal étaient détaillées, mettant en jeu plusieurs concepts-clés évoqués dans le cours de chimie : oxydo-réduction, domaines de prédominance ou d'existence des espèces chimiques, diagrammes $E = f(\text{pH})$...

La chaîne du soufre a été l'occasion de développer à plusieurs reprises les déplacements d'équilibres, dans différentes situations classiques, de rappeler l'approximation d'Ellingham et de l'utiliser à bon escient, de calculer une « température de flamme »... Bref, de mettre en pratique les concepts thermodynamiques abordés dans le cursus des candidats.

Dans un second temps, l'étude de quelques composés de l'élément soufre en solution aqueuse était envisagée : c'était la troisième partie du sujet.

La relation entre structure moléculaire et propriétés macroscopiques a pu y être abordée, en termes simples : la théorie de Gillespie, notamment, y était utilisée. Les calculs de solubilité, les valeurs-limites de pH de précipitation des sulfures, étudiés ici, font partie des grands classiques du genre.

Le sujet était donc assez généraliste, en ce sens que le programme de chimie des deux années y était représenté. Cela permettait aux candidats de choisir le biais par lequel ils souhaitaient aborder ce sujet. Dans la plupart des cas, cependant, l'ordre chronologique a été respecté : c'est probablement le reste d'un formalisme très profondément intégré, duquel ils ont encore du mal à se défaire...

Voici quelques remarques plus détaillées, concernant quelques points importants.

Première partie

- La maille de la blende est assez bien connue et plutôt correctement représentée, sans plus. On aurait pu espérer que cette question serait réussie par la très grande majorité des candidats : cela n'a pas été le cas. En particulier, certains d'entre eux se contentent de représenter les positions des ions sulfure, laissant à l'examineur le soin d'imaginer la position des ions zinc...
- La coordinence est souvent mal comprise.
- Le calcul de la masse molaire est, par contre, correctement réalisé.
- La condition géométrique d'existence du réseau a souvent été mal comprise, comme la coordinence. - La plupart des candidats vérifient simplement le résultat, à l'aide des données numériques fournies.
- L'incompatibilité de la taille des sites tétraédriques et de celle des cations a été rarement constatée : la conséquence de cette observation n'a quasiment jamais été entrevue.

- L'exothermicité d'une réaction chimique n'est pas une évidence pour tous : l'erreur de signe observée ici induisait, bien sûr, une erreur sur le sens de déplacement de l'équilibre, selon la température.
- La loi de Van't Hoff est connue par le plus grand nombre : elle n'est pas toujours bien écrite ni correctement utilisée.
- Le traitement de l'oxyde de zinc par la première lixiviation a été bien perçu : il fallait, pour cela, savoir lire le diagramme $E = f(\text{pH})$ joint en annexe. Par contre, la seconde lixiviation, avec présence de calcine et de dioxygène, est restée un mystère pour nombre de candidats.
- Enfin, la cémentation fait visiblement partie de ces notions dont on a entendu parler... un jour.

Seconde partie

- Dans l'ensemble, les propriétés acido-basiques de la solution destinée à piéger l'élément soufre, ont été bien vues, même si la valeur de la constante demandée a pu poser quelques difficultés.
- Les déplacements d'équilibres qui suivent ont été décrits de manière plutôt succincte, sauf exception : ils avaient pour but de justifier les conditions expérimentales industrielles, ce qui n'est pas rien.
- La dismutation, ou la rétrodismutation, ont été décrites valablement dans les bonnes copies : le jury invite les candidats à consulter, à ce sujet, les rapports des années précédentes.
- Dans l'approximation d'Ellingham, tous les candidats n'indiquent pas le fait que la linéarisation de l'enthalpie libre de réaction n'intervient qu'entre deux changements d'état ; la réaction pour laquelle on linéarise cette fonction n'est quasiment jamais précisée, ce qui fait que le correcteur a le sentiment que le candidat ne sait pas vraiment de quoi il parle.
- La loi de Kirchhoff relative à l'enthalpie de réaction est connue.
- Par contre, le calcul d'une « température de flamme », s'il est mieux traité que lors des précédentes sessions, reste à parfaire ; c'est un classique à connaître.

Troisième partie

Elle a été très peu traitée, ce qui est dommage.

- La description de la géométrie des molécules de l'eau et du sulfure d'hydrogène pose des difficultés auxquelles le jury ne s'attendait pas ; elle a donné lieu à quelques représentations exotiques, et parfois franchement surprenantes ; ainsi, de nombreux candidats ont représenté un ion HS^- , sans explication...
- La solubilité élevée de l'ammoniac dans l'eau n'a guère été justifiée. A contrario, l'influence de la pression sur l'équilibre de solubilisation a donné lieu à de bonnes interprétations lorsque cette question a été traitée.
- La formule classique donnant une valeur approchée du pH d'un acide faible dans l'eau est ignorée, sauf par quelques candidats. La solubilité des sulfures a été rarement abordée, et quasiment jamais traitée correctement : ce genre de problème ne fait plus partie de la culture chimique des élèves actuels.

CONCLUSION

Parmi l'ensemble des copies, le jury a pu remarquer quelques excellentes rédactions, d'un bon niveau scientifique, et bien présentées : cela prouve que le sujet proposé était compréhensible et abordable, sinon dans sa totalité, du moins dans sa majeure partie, au cours du temps imparti. Le jury a noté que la présentation générale des copies avait considérablement progressé : cette année encore, seules quelques copies insuffisamment soignées déparent au milieu d'un ensemble plutôt agréable à consulter

Nous ne pouvons que renouveler les conseils déjà formulés depuis quelques années :

« Il est impératif, avant d'aborder ce genre d'épreuve, de bien connaître son cours des deux années. Il est inutile de se présenter à l'examen en ayant uniquement à l'esprit la fin du cours de seconde année : c'est peine perdue. L'épreuve de chimie, comme celle de physique, demande une assimilation des concepts développés et une pratique certaine des exercices classiques normalement détaillés pendant les deux années de préparation.

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.

Est-il utile de rappeler qu'il est bien sûr indispensable de lire l'énoncé en détail ?

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».

Sujet de Thermodynamique
(Durée : 2 heures)

PRÉSENTATION DU SUJET

Le sujet traitait d'une turbine à gaz.

La première partie portait sur l'application du premier principe de la thermodynamique à un écoulement permanent. La deuxième partie proposait une modélisation selon un cycle de Joule du fonctionnement de la turbine. La troisième partie proposait la mise en place d'une compression étagée et permettait de préparer la partie IV. Enfin, la dernière partie concernait l'étude d'une turbine à gaz avec régénérateur et doubles compressions et détente.

COMMENTAIRE GÉNÉRAL DE L'ÉPREUVE

Les quatre parties étaient largement indépendantes ce qui a permis au plus grand nombre de toutes les aborder.

De manière générale, on regrette un manque de rigueur dans une majorité de copies. Les réponses aux questions nécessitent d'être clairement justifiées : on ne peut se contenter d'une suite d'affirmation au cours de la composition !

Beaucoup trop de candidats donnent les résultats aux applications numériques sans unité ou avec des unités fausses.

Précisons une fois de plus, que les résultats présentés doivent être homogènes. A ce propos, on rappelle qu'une exponentielle n'a pas d'unité...

Pour un nombre important de candidats, les questions proches du cours sont soit ignorées soit très mal traitées.

On note que dès que la question n'est pas détaillée (comme la question 14), peu de candidat l'aborde.

On peut, enfin, déplorer pour certaines copies, l'emploi d'une encre trop claire qui ne facilite pas la lecture...

ANALYSE PAR PARTIES

La première partie a donné lieu à des résultats très variés... Si l'on peut trouver des copies qui proposent une démonstration de l'expression demandée à la question 1 clairement argumentée, la majorité des candidats écrivent un raisonnement bâclé sans justification. Les notations employées sont peu précises. Le système fermé sur lequel le premier principe de la thermodynamique est appliqué n'est pas très bien défini. Beaucoup de candidats justifient mal (ou pas du tout) les différentes étapes du raisonnement (confusion entre régime permanent et système fermé). Enfin un grand nombre de candidats proposent une « démonstration » partant du résultat proposé... En conclusion, on regrette qu'une telle question (de cours) ne soit pas traitée avec plus de sérieux.

La deuxième partie a mis en évidence une confusion chez beaucoup de candidats entre l'application du premier principe aux systèmes fermés au repos macroscopique et l'application du premier principe aux systèmes fermés en écoulement. Ainsi, on notera que nombreux sont les

candidats qui justifient le fait que la variation d'enthalpie massique à travers un échangeur est égale au transfert thermique massique car une évolution isobare s'accompagne d'un travail nul ! De même la variation d'énergie interne massique serait égale au travail massique indiqué lors d'une évolution adiabatique... Le caractère adiabatique des évolutions dans la turbine et le compresseur est soit non justifié soit mal justifié (« isentropique implique adiabatique réversible). Peu de candidats se soucient de justifier le caractère adiabatique !

Très peu de copies ont traité la question 14 permettant d'exprimer le rendement. Beaucoup confondent avec le rendement de Carnot.

Les réponses aux questions 17 et 18 sont peu rigoureuses. Beaucoup se contente d'écrire que « l'aire est le résultat du produit d'un volume et d'une pression ».

La partie III a mis en évidence plusieurs lacunes chez les candidats. Le tracé des évolutions classiques dans les diagrammes (P,v) et (T,s) n'est pas maîtrisé (confusion fréquente entre compression et détente). L'intérêt d'une compression à deux étages a été rarement mis en évidence.

Lors de la quatrième partie, le fonctionnement du régénérateur, du réchauffement lors des détentes et du refroidissement lors des compressions n'ont pas été compris. Ainsi l'expression du rendement de la question 32 s'est souvent avérée fausse.

ANALYSE DES RÉSULTATS

On peut déplorer qu'un trop grand nombre de candidats perdent beaucoup de points sur des questions de cours ou très proches du cours. Certains candidats auraient pu obtenir de meilleurs résultats avec une meilleure gestion de leur temps.

Il faut cependant noter la présence d'excellentes copies qui présentent des raisonnements parfaitement argumentés et qui traitent une grande partie du sujet.