PHYSIQUE B

Durée : 4 heures

Sujet de Chimie : durée : 2 heures

En 2022, le thème du sujet de chimie concernait le baryum, abordé en 4 grandes parties indépendantes pour un total de 43 questions qui balayaient le programme de PTSI et de PT.

I Remarques générales

La cristallographie et la thermochimie sont des domaines assez bien maitrisés par les candidats. L'oxydo-réduction, la cinétique d'oxydo-réduction et la chimie des solutions (dont les titrages) semblent poser plus de difficultés.

Les applications numériques étaient toutes faisables à la main.

Les conseils et les remarques qui suivent viennent amender les recommandations formulées les années précédentes, et visent à permettre aux futurs candidats d'améliorer la qualité de leurs prestations écrites.

Le jury invite les candidats à bien lire l'énoncé de chaque question et à justifier leurs réponses de manière claire, concise et argumentée pour obtenir l'intégralité des points associés à la question. Ils doivent également être conscients qu'une valeur numérique sans unité n'a pas de sens et ne peut en aucun cas être créditée.

Le jury rappelle que la présentation et la clarté des réponses sont prises en compte dans le barème de notation. De manière générale, les candidats ont bien suivi les consignes concernant la présentation et ont accordé **plutôt un grand soin à la rédaction. Il est toutefois à noter qu'un grand nombre de fautes d'orthographe** existent dans les réponses nécessitant une rédaction. Il est vivement recommandé aux futurs candidats de faire preuve de rigueur aussi bien au niveau scientifique que rédactionnel et de prêter une **attention toute particulière aux calculs d'ordre de grandeur.**

II Remarques particulières

Les quatre différentes parties pouvaient être traitées séparément tout en étant reliées par le sujet.

La première partie traitait de l'élément baryum et de la cristallographie de l'oxyde baryum. Globalement cette partie a été correctement abordée par les candidats. Dans l'ensemble la configuration électronique est juste et les règles assez bien justifiées. Toutefois concernant le nom de la colonne du baryum, beaucoup de noms fantaisistes ont été relevés : « alcalino-ferreux, allogène, gaz nobles, gaz parfaits... ». La partie cristallographique a été bien traitée. Le nombre de sites interstitiels octaédriques et tétraédriques sont bien connues mais leur localisation n'a pas été toujours bien expliquée.

La deuxième partie concernait l'étude d'une pile Volta. Cette partie a été peu comprise et traitée de manière peu rigoureuse. La majorité des candidats n'a pas établi d'échelle d'oxydo-réduction et par voie de conséquence n'a pas convenablement repéré les espèces oxydantes et réductrices ; il fallait comprendre que seuls des protons (ou l'eau) pouvaient être réduits. Beaucoup de candidats ont confondu la pile Volta avec la pile Daniell. En aucun cas des ions cuivre (II) étaient présents d'où l'importance de bien relire les énoncés. Un dessin détaillé de la pile implique au minimum implique de repérer la cathode et l'anode en précisant leur signe et d'indiquer le sens du courant. Beaucoup de

candidats se sont contentés de mentionner des réaction d'oxydation et de réduction de manière générale sans écrire les équations associées. La définition d'un système rapide est peu maîtrisée et souvent exprimée maladroitement. L'interprétation des courbes intensité potentiel a été rarement effectuée de manière correcte.

La troisième partie traitait de l'étude thermodynamique de l'obtention du carbonate de baryum à partir d'oxyde de baryum et de dioxyde de carbone. Cette partie a été bien traitée et beaucoup de notions de thermochimie sont bien maîtrisées. Attention toutefois à l'unité de la pression dans l'expression de la constante d'équilibre associée à la réaction. Certains candidats confondent réaction endothermique et réaction exothermique.

La dernière partie, qui portait sur la solubilité du diiodate de baryum, sur le dosage indirect par oxydoréduction des ions iodates et sur le dosage conductimétrique des cations baryum en solution aqueuse, est une partie qui a été moins traitée par les candidats. La détermination de la formule de Lewis de l'ion iodate est parfois très fantaisiste. L'exploitation du diagramme potentiel pH de l'élément est globalement bien effectuée. Cependant, la formule de Nernst est écrite avec de nombreuses erreurs, notamment dans le terme logarithmique. Il est souvent relevé dans ce terme logarithmique une inversion des activités de l'oxydant et du réducteur. Le dosage conductimétrique est globalement compris mais les explications concernant le tracé de la conductance en fonction du volume versé de réactif titrant est insuffisamment explicité. L'exploitation du dosage indirect a été très peu abordée.

En conclusion, Le jury a eu le plaisir renouvelé cette année de corriger quelques excellentes copies. Il félicite vivement ces candidats pour la précision et la rigueur de leur analyse.

PRÉSENTATION DE L'ÉPREUVE

L'épreuve balaye une grande partie du programme. Les candidats ont ainsi pu montrer leurs connaissances. Les candidats n'ont pas le droit à la calculatrice. Le problème porte sur l'étude d'un système frigorifique avec un cycle de Brayton inversé et sur des techniques de refroidissement basses températures.

Les candidats ont réussi pour la plupart à trouver le cycle de la machine en première partie. La partie sur l'efficacité est moins réussi. La deuxième partie indépendante de la première est abordé par tous les candidats.

REMARQUES ET RECOMMANDATIONS

- 1. L'utilisation d'une encre trop claire, souvent d'un bleu délavé, est encore trop fréquente. Cela ne facilite vraiment pas le travail de correction et les candidats perdent bêtement les points de présentation, d'autant plus que la calligraphie laisse à désirer.
- 2. Les calculs intermédiaires sont souvent absents. Si le correcteur souhaite contrôler la réponse, il doit mener lui-même le calcul à son terme. Le résultat est parfois parachuté sans démonstration.
 - L'absence d'arguments de poids, dans les raisonnements, complique les choses et ne rend pas la correction sereine. Écrire, par exemple, $q = \Delta h$, sans la moindre explication, n'indique pas une démarche responsable.
- 3. Beaucoup d'expressions s'écrivent avec des variables sans signification(q, w, etc.). Il y a des étapes dans le cycle et pourquoi ne pas utiliser des indices: q_{BE} , $w_{i,AB}$, etc. ? Pourquoi vouloir compliquer le travail des correcteurs ?
- 4. Certains, heureusement rares, rédigent leur composition en n'utilisant que des valeurs numériques, sans, à aucun moment, identification des nombres engagés...
- 5. Les expressions non homogènes sont encore nombreuses: les éléments différentiels d côtoient les variations finies Λ...

0.1

6. Confusion, dans plusieurs copies, avec la formule de Bernoulli. On revoit le premier principe des milieux fermés... Travailler en milieu fermé n'est pas la meilleure solution pour traiter ce type de problèmes...

<u>Q.3</u>

- On oublie qu'au cours d'une transformation, $\Delta y = y_f y_i$ (et non $\Delta y = y_i y_f$).
- La simplification du premier principe doit être justifiée avec l'adiabacité.
- Certains n'ont pas compris que le fluide passant dans une turbine perdait du travail indiqué (w_{EF} <0), travail que l'on retrouve dans le fluide passant dans la partie compresseur w_{AB} =- w_{EF} et donc n'ont pas su correctement placer le cycle.

<u>Q.4</u>

- Les cycles avec une forme correcte (3 paliers isobares et 3 isentropiques) qui ont mal compris le lien compresseur-turbine ont été tout de même valorisées.

<u>Q.5</u>

- La loi de Fourier apparaît parfois au détour d'une copie!
- La simplification doit être justifiée avec l'absence d'organe mobile.

Q.6

- Beaucoup de confusion dans les signes, souvent on prend le transfert thermique reçu par l'air de la source froide qui est positif sur un schéma et on le retrouve négatif dans la définition de l'efficacité.
- Les Températures dans le calcul de l'efficacité sont maintenues en °C!

Q.10

- Trop de candidats n'ont pas compris comment fonctionne le système et additionnent ou multiplient la première efficacité.

Q.11

- Le manque de concentration: l'enthalpie ne dépend que du temps; confusion probable entre verticale & horizontale; confusion aussi entre détente de Joule et détente de Joule-Thomson!

Q.12

- Dans une détente, la pression diminue!

Q.14

- On attend un schéma ou une explication de l'utilisation du diagramme comme justification d'une plus grande température pour la transformation irréversible.

Q.15

- a) On se contente de retrouver l'expression de DS et on ne va pas plus loin, en général.
- b) L'identité thermodynamique est intégrée rapidement ! DS = T DS + P DV !

Q.16

- On attend un risque de corrosion ou mieux: un risque de coup de liquide sur la turbine.
- a) Les bulles d'air risquent d'endommager la turbine!
- b) La turbine va être prise dans la glace!
- c) Le fluide redevient de l'eau...
- d) Si la température devient trop basse, alors l'air va commencer à se solidifier...
- e) Le phénomène de cavitation apparaît!
- f) Une turbine n'a pas besoin de travail pour fonctionner... exact elle en fournit!

Q.17

- Il n'y a pas de turbine dans une détente isenthalpe ...
- g) Une réponse attendue est qu'il ne sert à rien de faire une transformation isenthalpique pour baisser la température dans la partie du diagramme ou isenthalpes et isothermes sont confondues.
- h) Une autre est qu'il est possible d'être en mélange diphasé contrairement à l'abaissement de température avec turbinage

Q.18

- La température d'inversion et les enthalpies de vaporisation n'ont rien à voir avec la réponse attendue...

Q.19

- On demande de lire les entropies non les enthalpies.
- Le théorème des moments est souvent faux: x_{liq} confondu, dans la formule, avec x_{vap} !
- Théorème des moments => comme seule réponse : $x_{liq} = (32-25)/(40-25) = 0.5$!

Q.21

- La température du réfrigérant doit être plus basse que le corps à refroidir...
- Certains n'ont pas vu le lien avec la question précédente et les paliers à 15 mbar et 1 bar de l'Hélium.

CONCLUSION

Les meilleurs candidats ont pu traiter la quasi-totalité du sujet ce qui montre que ce dernier est bien calibré pour une durée de 2h. Pour réussir cette épreuve, il est nécessaire de bien dominer les bases fondamentales du programme mais aussi de bien lire et comprendre les notions et concepts donnés ou rappelés dans le sujet. Il ne suffit pas de se contenter d'appliquer les formules, il faut aussi souligner les raisons de leurs utilisations et, surtout, justifier leurs simplifications, enfin, commenter le résultat lorsque le sujet le requiert.