

Physique-chimie 2

Présentation du sujet

Le sujet comporte deux grandes parties indépendants, de tailles égales, la première traitant de l'électrolyse de l'eau de mer, la seconde décrivant un dispositif destiné à la cuisson des œufs. Les questions posées présentent des complexités diverses, allant de questions de cours à des questions nécessitant une plus longue réflexion et une mise en œuvre d'un raisonnement à plusieurs étapes : schématisation, algébrisation, calculs, discussions, applications numériques, commentaires. Les méthodes de résolution ne sont pas toutes imposées, une certaine liberté de moyen est laissée à l'appréciation du candidat.

La première partie de ce sujet est consacrée à la chimie du chlorure de sodium. Il s'agit tout d'abord d'obtenir, à partir de l'eau de mer, des cristaux de sel par évaporation sous l'effet d'éléments naturels, le vent et le soleil. L'eau de mer sert ensuite à produire du dichlore et de l'hydroxyde de sodium par électrolyse.

La seconde partie du sujet étudie un appareil de cuisson des œufs, dont on détaille le bilan thermodynamique de la cuisson, en fonction du nombre d'œufs et de la qualité gustative attendue (œuf coque, mollet ou dur). Le but de l'étude est d'expliquer pourquoi la quantité d'eau à faire bouillir est d'autant plus faible que le nombre d'œufs à cuire est grand, ce qui peut sembler paradoxal.

Ce sujet est riche du point de vue des compétences demandées aux candidats, qui doivent mettre en œuvre ici une vaste palette de leurs savoir-faire acquis en classe préparatoire.

Analyse globale des résultats

Les candidats ont profité de toute l'étendue des questions posées car beaucoup de parties ou sous-parties étaient indépendantes. Néanmoins, il fallait entrer au cœur des questions et détailler tous les arguments et explications nécessaires à la validation des réponses pour obtenir le maximum des points du barème. Le grappillage de points a été peu efficace en terme de stratégie.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

La présentation de la grande majorité des copies est satisfaisante mais il subsiste encore, comme les années précédentes, quelques copies de piètre qualité (orthographe aléatoire, non mise en évidence des réponses, présentation bâclée voire proche d'un brouillon, non respect de la hiérarchie des questions, écriture en biais dans la marge, ...). Dans de très rares cas, le jury a sanctionné des copies mal présentées. Sans exiger une trop forte contribution à la forme, le jury attend simplement qu'une copie soit agréable à lire, que les réponses soient mises en évidence, que le candidat montre, outre ses qualités de raisonnement, ses compétences de communication.

Le jury s'étonne qu'il puisse trouver des copies au contenu rare et dilué, qui montrent le peu de savoirs et de mise en œuvre acquises en physique au bout de deux ou trois années de classe préparatoire. En revanche, il se félicite d'avoir lu quelques excellentes copies dont la qualité l'a pleinement satisfait.

Dans certains cas, le niveau de langage entraîne des confusions voire des inexactitudes. Ainsi, « l'oxydation de l'eau a lieu à la place de... » n'a pas la même signification que « l'oxydation de

l'eau a lieu en plus de... ». En outre, on n'oxyde pas un couple ! De même, la notion de diminution de la diminution volumique a entraîné de mauvaises conclusions.

Le jury a noté une tendance à mélanger calculs analytiques et calculs symboliques, source de confusion et d'erreurs. Le choix par le candidat d'une notation doit être indiqué.

La notation employée se doit d'être précise : Cl^2 n'est pas Cl_2 et r_2 est encore moins r^2 !

Le chlorure de sodium

I.A.1) Le rôle du vent dans l'évaporation de l'eau de mer n'a pas été compris. Son action thermique, souvent invoqué, n'est pas la principale. Le jury attendait une explication parlant du renouvellement de l'air saturé en vapeur d'eau.

I.A.3) La bonne utilisation d'une constante de solubilité est oubliée, ainsi que l'influence sur la solubilité des ions communs à plusieurs sels.

I.B.1) Si les réactions à la cathode et à l'anode sont en général correctement identifiées, la réaction bilan est souvent écrite avec des espèces minoritaires voire ultraminoritaires (H^+) comme réactifs. Rappelons qu'une équation bilan d'oxydoréduction s'écrit sans électron.

I.B.2) Le calcul d'une constante d'équilibre peut se fonder sur la combinaison d'équations de réaction. Il ne faut pas oublier d'utiliser la constante de dissociation de l'eau K_e lorsque des ions hydroxydes HO^- remplacent les ions H^+ .

I.B.3) La tension de travail, hors chute ohmique, se lit sur le diagramme intensité-potentiel entre des abscisses correspondant à des intensités opposées. Il y a eu souvent confusion avec la tension de seuil.

I.B.6) L'écriture de la loi de Nernst était nécessaire à la justification du déplacement des courbes d'oxydation.

I.B.10) La réaction de dismutation du dichlore en milieu basique a été rarement comprise ou expliquée. Trop souvent, une demi-équation électronique avec un couple rédox de l'eau a été la seule réponse apportée.

I.B.11) Il y a eu de nombreuses réponses correctes à la température de flamme (malgré des applications numériques ne respectant pas le nombre de chiffres significatifs) mais de rares raisonnements rigoureux, voire des confusions entre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_f H^\circ$ pour un avancement de deux moles. Quand la température finale a été trouvée, bien peu de candidat ont justifié le caractère explosif de la situation par la pression élevée du système gazeux. De toute façon, quelle que soit la température calculée (parfois 298 K !), les candidats concluent que « ça explose ».

De la cuisson des œufs

II.A) Un bilan thermodynamique établi sans qu'apparaissent les travaux des forces de pression nécessite d'utiliser, et c'est bien son rôle, l'enthalpie à la place de l'énergie interne.

II.B.1) L'élimination de l'eau durant la cuisson et la dilatation sous l'effet de l'augmentation de température auraient dû guider les candidats quant à l'intérêt du trou dans l'œuf ! De nombreuses explications fantaisistes ont été lues (« faire tourner l'œuf »).

II.B.2) L'établissement de l'équation de la diffusion thermique doit être rigoureux. En particulier, on ne peut égaler un vecteur à un scalaire. Les notions de géométrie élémentaire (aire d'une sphère) doivent être connues.

II.B.3a Le jury scrute d'un œil vigilant les calculs aboutissant à une expression donnée dans le sujet. Il n'est pas dupe des démonstrations où les bons termes apparaissent spontanément et où tout se résout par l'emploi du mot « donc ». En outre, la séparation des variables nécessite une vraie justification de la constante. Une fonction bornée n'est pas obligatoirement décroissante.

II.B.3b La même remarque s'applique ici. Le jury sanctionne le manque de rigueur ou d'honnêteté intellectuelle.

II.B.3c Peu de candidat ont invoqué la linéarité de l'équation, propriété nécessaire à l'utilisation d'une combinaison linéaire de solutions.

II.B.4) L'erreur commune consistait en l'oubli du facteur r_2 obtenu dans le calcul du gradient. L'écriture $10^{-3} \simeq 0$ n'a pas grand sens : 10^{-3} est-il grand ou petit ?

II.C.2) Il s'agissait ici d'établir la loi expliquant que plus le nombre d'œufs était grand, moins il fallait d'eau. On attendait donc une application *rigoureuse* du premier principe au système ouvert en régime stationnaire, en terme d'enthalpie et d'échanges thermiques.

Conclusion

Rappelons, même si cela paraît évident, qu'il faut lire l'énoncé pour en retenir les diverses hypothèses (domaine acido-basique de travail, conditions isobare et adiabatique, ...) et de prendre le temps pour faire appel à ses savoirs associés au modèle étudié. Un schéma propre, un tracé précis et clair, forment une base solide et convaincante pour appuyer et démontrer les relations algébriques demandées. Le vocabulaire scientifique utilisé doit être précis et sans ambiguïté.

En outre, la qualité de la présentation des copies, souvent bonne voire excellente, constitue un gage de respect envers le lecteur. Les quelques « brouillons » rencontrés ça et là ont été sanctionnés.