

Physique-chimie

Présentation du sujet

Le sujet 2014, rassemblant les disciplines physique et chimie, décrit les méthodes employées pour détecter et mesurer certains acides organiques contenus dans un vin. Il comprend quatre parties relativement indépendantes, quelques rares questions demandant de se référer à des parties antérieures ; les liens sont indiqués en préambule. Les première et dernière parties concernent la chimie, les parties centrales la physique.

Le sujet commence par l'étude des équilibres acido-basiques en solutions aqueuses. Le pH est un paramètre extrêmement important pour la qualité gustative d'un vin. Il est donc essentiel de maîtriser la nature et les quantités des couples acido-basiques présents. Pour cela, la description d'un dosage à l'aide d'une base forte de la totalité des acides est proposée. Les candidats doivent aboutir à la quantité totale d'acide, au pH du vin et à l'équivalence en acide tartrique de l'ensemble des acides organiques. On conclut sur la commercialisation possible ou non du vin analysé.

La deuxième partie traite de la technique de chromatographie en phase liquide. Le dispositif expérimental est décrit, après un bref préambule historique. Le principe de la séparation repose sur la différence de progression des molécules dissoutes dans une phase mobile. Cette dernière s'écoule dans une longue colonne contenant une phase dite stationnaire. Les premières questions ont pour sujet les écoulements comparés d'un fluide visqueux dans un tube cylindrique et de la phase mobile, ici de l'acide sulfurique dilué, à travers des micro-billes formant la phase stationnaire. L'équation de Navier-Stokes permet, grâce à son analyse physique et à la détermination d'une solution simple, de déterminer un coefficient de viscosité équivalent. Cette partie s'achève sur la séparation effective des différents acides du vin, ce que la première méthode (le dosage) n'autorisait pas.

La technique de la chromatographie nécessite la mesure de la quantité d'une espèce chimique donnée lors de son arrivée en fin de colonne. Pour cela, on règle un spectrophotomètre sur une radiation ultraviolette fortement absorbée par une fonction chimique (la fonction acide carboxylique) portée par les molécules visées. La loi de Beer-Lambert, justifiée du point de vue de l'électromagnétisme, permettait d'expliquer le principe de la mesure. Ces questions sont traitées dans la troisième et avant-dernière partie du sujet.

Enfin, la quatrième et dernière partie propose d'identifier six acides organiques du vin à partir des pics d'absorption successifs en sortie de colonne, puis à détailler l'évolution de la fermentation malolactique par cinétique chimique.

On le voit, ce sujet est riche du point de vue des thèmes abordés, de l'intérêt pratique de l'analyse d'un système complexe (le vin), des techniques utilisées et des compétences demandées aux candidats. Ceux-ci doivent mettre en œuvre ici une vaste palette de leurs savoir-faire acquis en classes PCSI et PSI.

Analyse globale des résultats

Les candidats ont eu l'occasion de montrer différentes facettes de leurs compétences scientifiques. Les trois quarts des points ont été obtenus en physique (parties II et III), contre un quart en chimie (parties I et IV). La principale raison de ce fait est l'esquive des questions de chimie, surtout des questions portant sur les équilibres en solutions aqueuses, pourtant en tête de sujet. Le jury déplore cet état des choses et fait remarquer que les meilleures notes ont récompensé les copies

dans lesquelles les questions de chimie étaient abordées et maîtrisées. Si la chimie des solutions a été maltraitée, c'est la mécanique des fluides qui a eu la faveur des candidats.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

La présentation de la grande majorité des copies est très satisfaisante mais il subsiste encore 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). Dans de très rares cas, le jury a rencontré un commentaire désobligeant et déplacé de la part d'un candidat. Doit-on rappeler que la copie n'est pas le lieu d'épanchements personnels ? Ces copies ont pu perdre jusqu'à un dixième de leur note brute. Sans exiger une trop forte contribution à la forme, le jury attend simplement une écriture lisible et rectiligne, un soulignement des réponses, un suivi des numéros de questions. Inutile de perdre un temps précieux à recouvrir une erreur d'un correcteur blanc puis à réécrire sur le correcteur ! Barrer l'erreur d'un simple trait est plus rapide et aboutit à un résultat plus propre.

I - Préliminaires : Acidité totale du vin

Globalement, cette partie traitant des couples acido-basiques a eu très peu de succès. Les causes en sont principalement :

- les énormes difficultés pour trouver le pH d'une solution d'un monoacide faible de pK_a et de concentration donnés ;
- la difficulté pour transformer une concentration obtenue initialement en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en concentration en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- le non respect de la précision des résultats numériques, précision pourtant exigée dans l'introduction du sujet ;
- le non respect de la formulation de la question, quand celle-ci impose une forme d'expression ou une unité précise par exemple.

II - Chromatographie en phase liquide

II.A.1 Si la description de l'équation de Navier-Stokes, sa solution sous la forme d'un écoulement de Poiseuille, la méthode de séparation des variables et le rôle du vecteur $\vec{\text{rot}} \vec{v}$ ont donné lieu à de bons résultats, encore fallait-il identifier des densités *volumiques* de forces dans le second membre de cette équation.

II.A.2 De nombreuses réponses souffrent de mauvaises connaissances mathématiques. La nullité d'une fonction en 0, ici la vitesse $v(r)$, n'autorise pas à annuler sa dérivée, ni à dire de celle-ci qu'elle est définie. La fonction $x \mapsto \sqrt{x}$ le prouve de façon simple.

II.A.6 L'écoulement de Poiseuille est laminaire mais le rotationnel du champ de vitesse est non nul, ce qui a étonné les candidats qui confondent l'existence d'un vecteur tourbillon avec le caractère turbulent de l'écoulement.

II.A.7 La mesure de la viscosité de l'acide sulfurique dilué n'a pas rencontré le succès escompté. Peut-être qu'en raison du recul nécessaire sur le dispositif présenté et du fait que la réponse demandait plusieurs raisonnements successifs, beaucoup de candidats ont abandonné la question en cours de route et ont préféré aborder des questions plus directes. Le jury sait pourtant apprécier ces

questions réputées plus difficiles et attribue généreusement les points à ceux qui prennent le temps de proposer un raisonnement précis et solide. En revanche, il n'est pas dupe des diverses tricheries, tels un changement de signe subreptice, une modification « discrète » de bornes d'intégrales, des facteurs numériques apparaissant ou disparaissant brutalement.

II.B.2 Le calcul de la compacité de l'empilement hexagonal compact a donné lieu à de nombreuses malhonnêtetés. Le jury attendait une expression algébrique du résultat ainsi que les étapes du calcul qui y menaient. Les principales relations géométriques relatives à cette structure sont fournies dans l'énoncé.

II.C.2 La détermination de la dimension de la grandeur A nécessitait quelques lignes de démonstration pour convaincre le jury. Pour cette question comme pour d'autres, une réponse laconique ne suffisait pas ; le jury exigeait un lien logique, explicite et mathématiquement cohérent entre les postulats initiaux et le résultat final.

III - Le détecteur

III.A.1 La notion d'onde plane ne doit pas être confondue avec celle d'onde progressive, ni le caractère transverse de l'onde avec sa polarisation.

III.A.4 Le caractère absorbant d'un milieu est décrit par la partie imaginaire de \underline{k} , ce que beaucoup de candidats connaissaient. En revanche, le caractère dispersif du milieu doit être étudié sur la vitesse de phase, qui est le rapport entre la pulsation et la partie réelle de \underline{k} .

III.B.1 et 2 La manipulation des nombres complexes n'est pas toujours maîtrisée, en particulier lors du calcul de la partie réelle, où certains candidats écrivent $\Re(\underline{a} \cdot \underline{b}) = \Re(\underline{a}) \cdot \Re(\underline{b})$!

III.B.4 La loi de Beer-Lambert, appliquée à la spectrophotométrie, permet de déterminer une concentration inconnue et non une longueur d'onde.

IV - Analyse d'un chromatogramme

IV.B.1.a La résolution de cette question, peu abordée, nécessitait l'écriture d'équations de conservation des acides organiques et des équilibres entre les différentes formes de ces acides.

IV.B.2 Les questions portant sur la cinétique chimique ont eu un succès relatif. La définition du temps de demi-réaction est connue, l'expression pour une réaction d'ordre un est souvent donnée correctement, mais le nombre de chiffres significatifs n'est pas toujours respecté.

Conclusions

Si quelques rares copies ont révélé une absence de contenu scientifique cohérent quel que soit le domaine étudié, ce qui est regrettable à ce niveau d'enseignement et d'exigence, le jury a été satisfait de voir que de très bons candidats ont su acquérir et utiliser leurs compétences dans des domaines très variés.