

## PHYSIQUE – CHIMIE

Durée 4 heure

### PRESENTATION DU SUJET

Le problème était divisé en quatre parties indépendantes, avec pour la physique :

- une première partie se consacrait à l'étude de la production industrielle de l'azote liquide. Le processus étudié se basait sur le « procédé Claude » dans une version simplifiée et idéalisée, afin d'en rendre l'accès plus aisé ;
- une deuxième partie s'attachait à la conservation de l'azote liquide dans un ballon isolé et dans un cryostat, le but étant de comparer les performances des deux dispositifs.

et pour la chimie :

- la première partie traitait de la synthèse industrielle de l'ammoniac et des moyens d'en améliorer le rendement ;
- le problème s'achevait par quelques aperçus sur la synthèse de l'acide nitrique, à savoir la cinétique de l'oxydation de l'ammoniac et l'étude du mélange binaire eau-acide nitrique.

### COMMENTAIRE GENERAL DE L'ÉPREUVE

Entièrement orienté sur la production et la transformation de l'azote, le problème permettait à chaque candidat de valoriser chacune de ses compétences, que ce soit en analyse, en calcul ou en interprétation. L'épreuve restait en général très proche du cours et guidait l'étudiant, tout au long de l'épreuve, par des questions aux réponses souvent courtes destinées à le réorienter dans la bonne direction.

La partie « industrielle », qui se proposait une approche par « bilans » et qui se trouvait donc, peut-être la plus éloignée du programme de MP, a été en fait la mieux traitée. Cet état de fait est sans doute imputable à la grande directivité du sujet et à la répétition de raisonnements similaires ; cette interprétation est confirmée par le fait que la partie B.3., où les candidats se devaient d'approfondir leurs analyses, est de loin la moins bien traitée.

Les autres parties étaient « ancrées » dans le programme des Classes Préparatoires et furent abordées avec des fortunes diverses. Il est navrant de constater que, dès qu'une question nécessite une analyse un peu plus fine ou une explication plus détaillée, le taux de bonnes réponses chute dramatiquement.

L'alternance de questions d'application directe et de questions de réflexion basées sur le cours a cependant permis de trier convenablement les candidats. On peut néanmoins regretter que ces questions « de cours » soient si cavalièrement traitées : les hypothèses ne sont pas toutes énumérées ni vérifiées, les conclusions sont partiellement tirées, le raisonnement n'est pas toujours indiqué... Enfin, les correcteurs ne peuvent être que déçus par les trop nombreuses relations non homogènes.

De nombreux candidats ont su récolter des points en répondant préférentiellement aux questions dont la solution était immédiate (cours ou application directe de résultats), mais la quantité de copies où l'analyse a été construite de bout en bout (sur le procédé Claude et en thermochimie surtout) est loin d'être négligeable. Un comportement assez inhabituel pour la filière MP a été observé : un grand nombre de candidats, sans doute rebutés de prime abord par la partie « bilans », n'a pas hésité à se lancer directement dans la partie Chimie.

## ANALYSE PAR PARTIE

### 1<sup>ère</sup> Partie : procédé Claude pour la liquéfaction de l'azote

Afin de ne pas dérouter le candidat sûrement peu habitué aux bilans thermodynamiques sur les systèmes ouverts, le texte était très explicite. Par une démarche progressive, il a permis à la majorité d'aboutir correctement au bilan enthalpique (60% de réussite). De façon surprenante, une unité comme le Watt semble pratiquement inconnue (J/h, J/s, N.m/s font florès, mais W ..?). Il faudrait aussi que les candidats comprennent que les erreurs de calculs et de raisonnement ne les autorisent pas à modifier les définitions des objets qu'ils manipulent et, au contraire, qu'ils doivent se baser sur ces définitions pour corriger leurs erreurs : près d'un étudiant sur 5 écrira  $H = U - PV$  pour justifier une mauvaise évaluation des échanges thermiques.

L'établissement du bilan enthalpique, basé sur une approche de type «Joule-Thomson » a cependant été satisfaisant.

L'analyse des différents éléments de la chaîne conduit parfois à des surprises ; très souvent le bilan du compresseur et du détendeur conduit à  $D_1 > D_2$  ou  $D_1 < D_2$  sans que le candidat ne tente de chercher où disparaît la masse manquante.

La suite du problème (partie B) laissait un peu plus de latitude au candidat et les résultats s'en ressentent (20% de réussite), les choses s'aggravant vers la fin du problème. Cela dénote une réelle difficulté d'appréhension de la notion d'échange. Notons également que le lien entre enthalpie et chaleur latente est généralement assez ténu dans l'esprit de nos futurs ingénieurs

Déplorons toutefois qu'un certain nombre de copies affichent les valeurs numériques avec une quantité de chiffres significatifs totalement irréaliste. Ici deux chiffres significatifs étaient largement suffisants et huit chiffres certainement excessifs.

### 2<sup>ème</sup> Partie : Conservation de l'azote liquide

Cette partie fut la moins bien réussie, peut-être à cause de son caractère plus « calculatoire ». En tout état de cause, c'est ici que furent relevées des énormités.

Nous avons pu voir que le volume d'une sphère s'écrit (quand c'est écrit)  $\alpha \pi R^\beta$  où  $\alpha$  et  $\beta$  prennent des valeurs aussi aléatoires que fantaisistes. Le terme « diffusivité » est ignoré par 80 % des candidats et il semble bien que, pour certains, l'énergie thermique n'ait aucun mal à se déplacer des zones froides aux zones chaudes. La loi de Stefan est proposée sous la forme  $P = \sigma T^4$ , sans aucune précision de la nature de P (puissance surfacique).

Seul un tiers des candidats est à même d'intégrer correctement l'équation  $\Delta T = 0$  pour parvenir à la répartition en température et les dernières questions de la partie C ne sont presque jamais abordées.

L'impression générale sur cette partie est que les phénomènes de transfert thermique sont largement incompris : la notion de flux est, au mieux, floue et les problèmes de continuité (de température ou de flux) souvent très mal interprétés.

### 3<sup>ème</sup> Partie : Thermochimie de la synthèse de l'ammoniac

Cette partie, très classique, est presque aussi réussie que la première (50 à 35%). La connaissance des théorèmes généraux et des calculs usuels (partie A) est relativement

maîtrisée, mais l'interprétation et l'utilisation plus fine de l'expression de  $K^\circ$  (partie B) pose encore quelques problèmes.

Point étonnant : 30 % des élèves ne savent pas répondre aux deux premières questions (enthalpie de formation d'un corps pur et loi de Hess). La même proportion établit un lien étrange entre  $\Delta S^\circ < 0$  et exothermicité, voire irréversibilité.

Enfin, trop d'étudiants énoncent les lois de modération de façon parcellaire sans trop savoir quelles conclusions en tirer ; la réaction se déplace dans le sens endothermique, certes, mais quel est ce sens ?

Plus étonnant encore : malgré les notations systématiques  $K^\circ(T)$  de l'énoncé, seuls 20 % des candidats osent affirmer que la constante d'équilibre ne dépend pas de la pression. Cela induit évidemment de multiples erreurs dans l'analyse du déplacement d'équilibre à partir de l'expression donnée.

#### 4<sup>ème</sup> Partie : Formation de l'acide nitrique

Dans cette partie, les candidats ont plus « grappillé » des points que résolu le problème posé. La cinétique est très mal traitée, la loi d'Arrhenius presque jamais citée, la notion de réaction élémentaire ignorée.

Dans la partie mélange binaire, si la lecture du diagramme se fait à peu près correctement (60 % des copies), la description ou la représentation d'une colonne à distiller frise le n'importe quoi ; même si les températures extrêmes sont trouvées, les produits récupérés occupent tout le champ du possible.

### ANALYSE DES RESULTATS

Le barème choisi et le mode d'évaluation assez « souple » des réponses (souvent approximatives) a conduit un étalement tout à fait satisfaisant des notes. Malgré la progressivité affichée du sujet, près de 300 copies obtiennent des notes inférieures à 4/20. La moyenne s'établit à 8,54 avec un écart-type de 3,59.

### CONSEILS AUX FUTURS CANDIDATS

Les étudiants savent faire les calculs simples, appliquer les méthodes rabâchées, énoncer les résultats classiques. Mais le bachotage a ses limites : dès que le problème suggère une approche légèrement différente (étude de  $K^\circ(T)$  pour l'équilibre), dès que la détermination des conditions aux limites devient délicate (continuité des flux thermiques), dès que l'interprétation devient compréhension, les succès se comptent parfois sur les doigts d'une main.

Il semble donc bien, mais cela a déjà été dit, que seul l'approfondissement du cours permet aux candidats de sortir du lot. Ceux qui réussissent le mieux ne sont pas ceux qui ont inscrit la loi de Stefan dans les mémoires de leur calculatrice, mais ceux qui savent qu'il s'agit d'une puissance surfacique ; ce ne sont pas ceux qui jettent un peu au hasard trois ou quatre bilans enthalpiques, mais ceux qui savent que l'enthalpie ne dépend que de l'état du fluide ; ce ne sont pas ceux qui chauffent la colonne à distiller par le bas, mais ceux qui ont compris l'équilibre progressif et l'enrichissement au cours de la montée dans la colonne.

Afin de réussir leurs concours, beaucoup d'étudiants s'aveuglent sur les recueils d'exercices et de problèmes corrigés dans l'espoir illusoire qu'ils tomberont peut-être sur quelque chose qu'ils ont déjà lu. Cela arrivera rarement et toujours par hasard. Il est clair que nul ne saurait

apprendre tous les exercices. Ce dont ils doivent se persuader, c'est que la maîtrise d'un cours permet la résolution de n'importe quel exercice, quand bien même il constituerait une découverte au moment de l'énoncé... et c'est certainement ce qui fait la différence entre les bonnes (et quelques très bonnes copies) et les autres.