

## Physique-chimie 2

### Présentation du sujet

Le sujet s'articule autour de la question de la conservation des aliments. Il se compose de deux parties physique (58 % du barème) et chimie (42 % du barème) distinctes.

La partie physique débute par l'étude d'une machine frigorifique à absorption, ayant la particularité de fonctionner sans compresseur : l'apport mécanique y est remplacé par un apport thermique dû à une source chaude. Dans un second temps, le sujet s'intéresse à une machine frigorifique ditherme à compression de vapeur, constituée d'un compresseur, d'un condenseur, d'un détendeur et d'un évaporateur, en s'appuyant sur un diagramme des frigoristes. Enfin, un dispositif original de réfrigération, basé sur l'effet magnétocalorique, est étudié et discuté.

La partie chimie comporte deux volets : dans le premier, on réalise le dosage par un procédé iodométrique de la vitamine C présente dans un jus d'orange, la vitamine C étant utilisée comme agent anti-oxydant pour la conservation de certains aliments. Dans le second volet sont étudiées les propriétés chimiques en solution aqueuse de l'acide benzoïque, utilisé comme conservateur alimentaire.

### Analyse globale des résultats

La partie I sur la machine frigorifique à absorption a été de loin la plus mal traitée : seuls 11 % des points de cette partie ont en moyenne été attribués. Les candidats ont été déstabilisés par l'originalité de cette machine, qui présente la particularité de ne pas nécessiter de compresseur. Beaucoup de candidats se trompent alors pour exprimer l'efficacité.

La partie II, sur la machine frigorifique à compression de vapeur, a en revanche été bien traitée puisque 30 % des points alloués à cette partie ont en moyenne été décernés. Il faut dire que cette machine frigorifique ditherme avec surchauffe est très proche de celle qu'ont l'habitude d'étudier les étudiants en cours. Cependant, des questions plus qualitatives ont révélé parfois un manque de compréhension physique du fonctionnement d'une machine thermique. Une grande partie des candidats a réussi à obtenir la majoration du coefficient de performance à partir des principes de la thermodynamique, montrant ainsi une bonne maîtrise de la thermodynamique de première année. Dans cette partie, une question de cours demandait de redémontrer le premier principe pour un système ouvert à une entrée et une sortie. Cette démonstration, bien rétribuée au vu de sa longueur, a permis aux candidats connaissant bien le cours d'obtenir un nombre de points conséquent.

La partie III, portant sur la réfrigération magnétique, a également été bien traitée dans l'ensemble puisque 32 % des points réservés pour cette partie ont été attribués en moyenne. Cette partie ne nécessitait pas de connaissances particulières, l'effet magnétocalorique étant décrit par l'énoncé. Il suffisait dès lors aux candidats de faire preuve de bon sens pour répondre aux questions.

La partie IV a été moyennement bien traitée (20 % des points attribués). Cette partie commençait par l'exploitation d'un diagramme potentiel-pH. Il est rappelé aux candidats qu'il convient d'expliquer tous les résultats, notamment la manière dont on place les espèces sur le diagramme après avoir déterminé les nombres d'oxydation de l'élément chimique (ici l'iode). Beaucoup de candidats sont ensuite très hésitants sur l'exploitation des résultats d'un titrage. Le jury engage par conséquent les futurs candidats à ne pas négliger cet aspect important de la chimie des solutions que constituent les titrages.

Enfin, la partie V sur l'étude des propriétés en solution de l'acide benzoïque a également été moyennement bien traitée (23 % des points attribués). Rappelons aux candidats qu'il est bien plus pertinent, lorsqu'il s'agit d'exploiter un ensemble de points de mesure sur un graphe, de se baser sur l'équation de la droite

de régression linéaire plutôt que de choisir deux points sur la courbe pour estimer la pente. La question finale qui portait sur un déplacement d'équilibre a très rarement été correctement traitée.

## Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

### I Machine frigorifique à absorption

La toute première question demande d'expliquer pourquoi les grottes humides constituaient un réfrigérateur « naturel » pour les hommes préhistoriques. Malgré le fait que la question est relativement guidée, les réponses apportées, la plupart du temps paraphrasant l'énoncé, montrent une difficulté pour les candidats à tirer profit de leurs nombreuses connaissances pour analyser un phénomène physique. Les candidats ont ensuite été perturbés par le dispositif original de réfrigération à absorption présenté dans cette partie : même si la définition générale de l'efficacité d'une machine thermique est connue de la plupart, peu de candidats parviennent à identifier clairement l'énergie utile et l'énergie dépensée dans ce cas de figure inhabituel où il n'y a pas d'apport d'énergie sous forme mécanique. La question des signes des échanges thermiques a donné lieu de manière générale à des réponses hasardeuses et rarement justifiées. En revanche, les candidats font pour la majorité preuve de sens pratique lorsqu'il s'agit, dans la dernière question, d'identifier le point fort de ce mode de réfrigération : absence de compresseur donc pas besoin d'une source d'énergie électrique, moins de risque d'usure des pièces mécaniques, absence de bruit...

### II Machine frigorifique à compression de vapeur

Cette partie débute par des questions classiques qualitatives de compréhension physique : rôle du condenseur et de l'évaporateur, et source (chaude ou froide) avec laquelle ils doivent être mis en contact. Ce dernier point est très rarement correctement expliqué, alors qu'il s'agit d'un point essentiel de compréhension en thermodynamique. Les candidats sont ainsi censés savoir quel type de changement d'état libère ou nécessite un apport d'énergie. La détermination du coefficient de performance optimal, en fonction des températures des sources, a en revanche souvent été correctement conduite. Dans cette partie est demandée la démonstration du premier principe de la thermodynamique appliqué à un système ouvert à une entrée et une sortie. Un certain nombre de candidats connaît le canevas de la démonstration, mais le jury déplore un manque de rigueur sur l'utilisation des symboles  $d$ ,  $\delta$  et  $\Delta$ . Rappelons que ces trois symboles ont évidemment des significations tout à fait différentes et des emplois bien spécifiques. Cette partie utilise un diagramme des frigoristes à partir duquel il est demandé de relever des données pour compléter un tableau. Rappelons qu'il est difficilement concevable de lire une pression ou une température avec trois voire quatre chiffres significatifs dans ce genre de diagramme. Les candidats ne doivent pas penser que plus la réponse est précise numériquement, plus ils auront de points : en l'occurrence, c'est l'inverse. Cette seconde partie se termine par l'amélioration de la puissance frigorifique grâce à un sous-refroidissement, elle a été bien comprise par les meilleurs candidats.

### III Réfrigération magnétique

Les raisonnements dans cette partie sont essentiellement fondés sur la notion d'entropie et son lien, rappelé par l'énoncé, avec le désordre d'un système. La description de l'effet magnétocalorique en jeu dans le processus de refroidissement suffisait dès lors amplement pour répondre de manière logique à la plupart des questions posées. L'énoncé rigoureux du second principe pose cependant problème pour beaucoup de candidats, il n'est pas rare de voir écrits les termes d'échange et de création d'entropie avec des symboles  $\Delta$ . Dans la dernière question, la majorité des candidats a bien conscience que l'utilisation d'un champ magnétique de 5 T est peu compatible avec un cadre d'utilisation domestique.

#### IV Utilisation d'un anti-oxydant

Le placement des espèces dans leur domaine de prédominance, dans un diagramme potentiel-pH, est bien acquis par les candidats, encore faut-il le justifier de manière précise. En revanche, l'écriture correcte d'une demi-équation rédox impliquant plusieurs espèces chimiques pose une réelle difficulté à la majeure partie des candidats : rares sont ceux qui parviennent à obtenir une équation équilibrée en éléments chimiques et en charge. L'exploitation du diagramme pour déterminer le  $pK_a$  d'un couple acido-basique se borne pour la plupart des candidats à affirmer  $pH = pK_a$  à la frontière, sans autre justification. Dans ce cas, les points ne sont évidemment pas attribués. La dismutation de l'iode en milieu basique a été perçue par très peu de candidats. Très rares sont ceux qui parviennent à écrire la réaction de dismutation. L'exploitation du titrage a également posé des problèmes, peu de candidats comprenant bien le principe du dosage indirect. Signalons un nombre non négligeable de candidats pour qui la relation entre concentration molaire, volume et quantité de matière s'écrit  $n = c/v$ . Enfin, le calcul de la constante d'équilibre pour une réaction d'oxydoréduction est très rarement mené correctement, beaucoup de candidats calculant cette constante d'équilibre non pas à partir des potentiels d'équilibre des deux couples mais en utilisant les concentrations initiales, montrant ainsi une confusion entre constante d'équilibre et quotient de réaction initial. Face à une constante d'équilibre très grande ou très petite, un nombre non négligeable de candidats conclut à une réaction rapide ou lente, prouvant ainsi un défaut de compréhension entre les aspects thermodynamique et cinétique d'une réaction chimique.

#### V Étude d'un conservateur agroalimentaire

La question sur la solubilité de l'acide benzoïque a en général été bien traitée. Les questions qui suivent, assez classiques, portent sur l'aspect thermochimique de la réaction de dissolution. Malgré les indications de l'énoncé, peu de candidats remarquent que la solubilité s'identifie à la constante d'équilibre, ce qui permet alors de déterminer le signe de l'enthalpie standard de réaction via la relation de Van't Hoff. La technique de primitivation (ou d'intégration) de la relation de Van't Hoff est en revanche bien maîtrisée par la majorité des candidats, qui pensent alors à utiliser les courbes fournies en annexe pour identifier l'enthalpie de réaction à partir de la valeur d'une pente.

### Conclusion

De manière générale, les correcteurs sont sensibles au soin et à qualité de la rédaction. Il est en conséquence recommandé aux candidats de rédiger de manière à la fois claire et concise, en écrivant lisiblement, et en utilisant un vocabulaire scientifique précis : un condenseur et un condensateur ne désignent pas la même chose par exemple. L'utilisation de couleurs est également la bienvenue, en particulier lorsqu'il s'agit de compléter un document graphique dense comme c'était le cas ici avec le diagramme des frigoristes. Rappelons aux candidats de veiller à la bonne numérotation des questions dans leur copie : en cas d'erreur de numérotation, aucun point n'est accordé, même si la réponse est bonne. Ce genre d'étourderie arrive malheureusement régulièrement.

Signalons que le sujet comportait, comme souvent, un certain nombre de questions à réponse « binaire » : signe d'une grandeur, sens de variation d'une grandeur, comparaison de deux grandeurs, nature de la source (chaude ou froide) à mettre en contact... Les candidats doivent avoir présent à l'esprit que face à ce genre de questions, une réponse argumentée est évidemment attendue, même si l'énoncé n'en fait pas la demande explicite. Il est également rappelé aux candidats que les réponses numériques doivent impérativement être suivies d'une unité adéquate, faute de quoi aucun point n'est attribué au calcul. En thermodynamique, les candidats doivent veiller à bien expliquer les signes des échanges énergétiques. Par exemple, dans une machine frigorifique, la question de savoir avec quelle source, chaude ou froide, le condenseur et l'évaporateur doivent être mis en contact fait partie des b-a-ba exigibles.

Le jury recommande enfin aux candidats d'être attentifs à la formulation de la question, de manière à y répondre de la manière attendue. Ce sont des questions de bon sens :

- « expliquer », « justifier » imposent de rédiger une réponse argumentée ;
- « montrer que » nécessite une démonstration rigoureuse ;
- « déterminer » demande une réponse argumentée, à fortiori si le choix des réponses est limité ;
- « exprimer » signifie donner au final une expression littérale.

Le jury tient pour finir à signaler la présence pour cette session de quelques excellentes copies. Le jury adresse ses vives félicitations à ces candidats brillants.