

**Banque PC inter-ENS – Session 2018**  
**Rapport du jury de l'épreuve écrite Physique-Chimie (5 h)**

- **École** : ENS de Lyon
- **Coefficient** (en pourcentage du total admissibilité – admission) : 25,00 % – 8,77 %
- 5 • **Membres du jury** :
  - Partie chimie : Laure GUY, Bastien METTRA, Maëlle MOSSER, Martin VEROT ;
  - Partie physique : Anne-Emmanuelle BADEL, Hervé GAYVALLET, Sylvain JOUBAUD, Baptiste PORTELLI.

## I Bilan général.

10 Cette épreuve comprenait deux parties indépendantes participant à parts égales à l'évaluation globale. La première, consacrée à la physique, proposait une étude très simplifiée de l'instabilité de ROSENSWEIG. La seconde, dédiée à la chimie, étudiait l'obtention de nitrure de fer par différents traitements de surface. Le sujet de cette épreuve est accessible à l'URL :

[https://banques-ecoles.fr/cms/wp-content/uploads/2018/05/18\\_pc\\_suj\\_phychi\\_lyon.pdf](https://banques-ecoles.fr/cms/wp-content/uploads/2018/05/18_pc_suj_phychi_lyon.pdf)

15 Il est attendu que les candidats abordent les deux parties. Huit candidats ont toutefois rendu une copie blanche en chimie et trois en physique.

Sur les 1 215 candidats inscrits au concours PC 2018 de l'ENS de Lyon, 740 (61 %) se sont présentés à cette épreuve. Les notes attribuées s'étalent de 0,40 à 20,00 autour d'une moyenne de 9,58 et avec un écart-type de 3,60. La figure (1) présente leur distribution par tranche de cinq points.

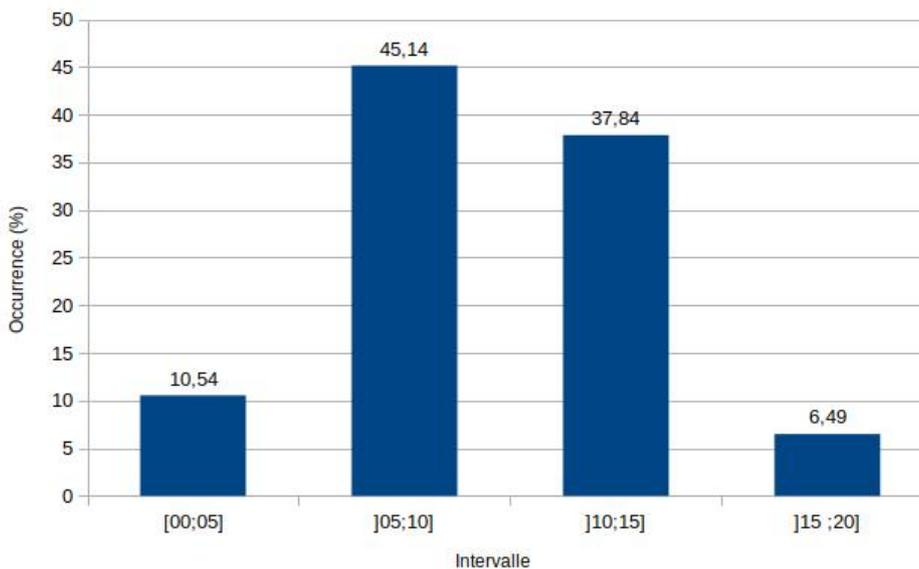


FIGURE 1 – Épreuve écrite PC 2018 Physique-Chimie de l'ENS de Lyon : Distribution relative des notes attribuées.

20 Nous déplorons encore l'importante proportion de candidats absents à cette épreuve et encourageons les futurs candidats à sélectionner les concours de la banque PC X-ENS-ESPCI avec davantage de discernement et moins de légèreté.

## II Partie physique : Étude de l'instabilité de ROSENSWEIG.

Le sujet porte sur l'étude des conditions d'apparition d'une instabilité magnéto-hydrodynamique et sur sa caractérisation, en particulier au seuil de son développement. L'approche choisie vise à contourner tous les développements mathématiques lourds afin que la physique demeure au premier plan dans les raisonnements. Elle consiste à former des grandeurs caractéristiques puis à les mettre en relation à travers les équations supports, notamment de bilan. Les résultats obtenus sont comparés à des données expérimentales.

Une nouvelle fois, nous rappelons que la rédaction d'une copie ne doit pas se réduire à la mise en correspondance d'un résultat avec un numéro de question. La structuration du raisonnement, la rigueur de la démarche et les commentaires qu'inspirent son développement prennent une part importante dans l'évaluation d'une réponse.

En dépit de cette même remarque dans les précédents rapports d'épreuve, nous regrettons que le bluff et les résultats "arrangés" restent d'usage chez quelques candidats. La pratique est d'ailleurs parfois si grossière que ceux qui la mettent en œuvre imaginent sans doute que les correcteurs ne s'attachent qu'aux résultats (qu'il est alors plus prudent de mettre largement en évidence). Les candidats ne tirent jamais profit de cette stratégie malhonnête qu'il faut absolument proscrire. En revanche, en dernier recours, détricoter un résultat donné, en indiquant ouvertement le cheminement suivi, est tout-à-fait acceptable. Un résultat peut être également déclaré admis. Ces alternatives ont d'ailleurs été utilisées, sans aucune ambiguïté, par quelques candidats.

Les candidats ont trouvé beaucoup d'occasions de révéler leur goût, apparemment prononcé, pour l'analyse dimensionnelle. Rappelons toutefois que cette méthode, alors basée sur la seule considération dimensionnelle, ne permet d'établir explicitement le lien entre  $n + 1$  grandeurs que si, et seulement si,  $n$  dimensions indépendantes sont mises en jeu par l'ensemble de ces grandeurs. Par ailleurs, aux mains de beaucoup de candidats, cet outil apparaît comme un moyen d'accéder à un résultat en s'affranchissant de toute réflexion. Ce n'est naturellement pas le cas, la réflexion change simplement de champ. Elle peut d'ailleurs demander davantage de profondeur, par exemple lorsque la règle " $n + 1$  variables et  $n$  dimensions" n'est pas satisfaite (ce qui est le plus souvent le cas) et qu'il devient nécessaire d'étayer l'analyse par d'autres considérations plus subtiles.

Si l'analyse dimensionnelle est une technique largement mise en œuvre par les candidats, nous avons pourtant recensé beaucoup d'erreurs qu'une simple vérification dimensionnelle aurait permis de déceler.

### II.A Remarques générales et conseils.

Nous présentons ici, question par question, les remarques que nous ont inspirés les réponses ou les réactions des candidats. Les numéros, **1** à **38**, se rapportent à ceux des questions.

#### 1 Cadre de l'étude.

1. Il est attendu que le résultat demandé soit accompagné d'une brève argumentation.

Pour traduire qu'une grandeur  $\theta$ , susceptible d'être négative, est "petite" devant l'unité, on écrit  $|\theta| \ll 1$  et non  $\theta \ll 1$ .

Naturellement, la condition  $|u| \ll 1$  (où  $[u] = L$ ) n'a aucune signification physique.

2. La propriété de décomposition en série de FOURIER d'un signal périodique (satisfaisant certaines conditions) ne relève que du point de vue mathématique. C'est la propriété de linéarité (entrée  $\rightarrow$  sortie) du système qui permet de tirer parti de cette décomposition par superposition des réponses.

L'hypothèse de faible déformation n'est pas équivalente au concept d'approche linéaire : le développement perturbatif doit comporter un terme linéaire non nul. Dans certaines situations particulières ce n'est pas le cas.

3. Cette question, pourtant simple, n'a été que très exceptionnellement bien traitée.

Nous avons constaté une confusion courante entre flux de fluide et déformation de l'interface. Si le champ de déformation coïncide avec le mouvement des particules fluides situées sur l'interface fluide-air, il ne renseigne pas sur le mouvement de celles situées au sein du fluide (ne serait-ce que parce que  $u$  n'est

pas fonction de  $y$ ). La question **6** (mieux traitée) permet pourtant de déduire l'existence nécessaire d'une composante horizontale des flux accompagnant la déformation de l'interface.

Ce sont d'ailleurs ces composantes qui nécessitent de vérifier que le domaine  $\mathcal{D}$  peut être considéré comme fermé. Dans la formulation de la question, l'emploi de "pouvait être" devait suggérer qu'il ne l'était pas au sens strict. Quelques candidats (moins de cinq) ont très justement fait remarquer qu'en translatant, d'un quart de longueur d'onde selon  $(Ox)$ , le domaine  $\mathcal{D}$ , tel qu'il est représenté figure (2), on se ramène à un système véritablement fermé.

## 2 Énergie de surface.

- 75 **4.** Bien qu'il est rappelé, dans la question même, que l'état de référence correspond à l'interface non déformée, peu de candidats (moins de 50%) en ont tenu compte.

Adopter comme état de référence l'interface plane ne signifie pas  $\gamma L \lambda = 0$  !

Rappelons une nouvelle fois que le symbole  $\oint$  spécifie que l'intégrale est calculée sur une surface fermée (c'est-à-dire qui délimite un volume).

- 80 **5.** Il s'agit d'effectuer un calcul classique de développement limité puis d'intégrale. Nous avons pourtant été surpris par la fréquence, tout autant que la diversité, des erreurs de calculs. Parmi les plus surprenantes, citons :  $\int (\cos kx)^2 dx = (1/3)(\cos kx)^3$ . On notera que ce type d'erreur reste aisément décelable par une simple vérification dimensionnelle.

Nous avons également noté quelques confusions entre primitive et intégrale (conduisant alors à une énergie de surface dépendant de  $x...$ ).

85 Comme nous l'avons évoqué dans l'une des remarques en introduction de la partie physique, faire mystérieusement disparaître, à l'occasion du passage d'une ligne (ou d'une page) à l'autre, le terme "gênant" correspondant à l'état de référence (que l'on n'a pas su identifier), relève de la malhonnêteté scientifique.

## 2 Énergie de pesanteur.

- 90 **6.** On attend ici qu'une justification accompagne le résultat.

Cette question, pourtant facile, a parfois conduit à des considérations tortueuses ou des calculs étranges et, dans certains cas, à des résultats faux (par exemple  $\delta m$  exprimée en fonction de  $u(x)...$ ).

Certains candidats prétendent avoir obtenu l'expression de  $\delta m$  par analyse dimensionnelle mais en se gardant bien (et pour cause : cinq grandeurs et deux dimensions !) de préciser de quelle manière.

95 Par ailleurs, il est maladroit d'utiliser cette méthode alors que l'estimation directe est immédiate.

- 7.** Rares sont les candidats qui ont évoqué l'élévation du centre de gravité de la masse de fluide déplacée effective.

Quelques candidats ont proposé une expression de l'élévation  $\delta z$  non homogène à une longueur.

- 100 **8.** Là encore, la stricte approche dimensionnelle ne permet pas d'obtenir le résultat (six grandeurs pour trois dimensions). On peut alors espérer que l'expression de l'énergie potentielle de gravité reste connue (avec le bon signe...) par l'ensemble des candidats.

- 9.** Cette question (ou le résultat donné) permet à l'ensemble des candidats d'aborder la suite de l'étude sur une base sûre. Pour certains, elle a apparemment inspiré quelques frauduleuses retouches des calculs ou des résultats précédents.

- 105 **10.** Le verbe "former" utilisé dans la question suggère qu'une méthode doit être proposée, pas que l'on énonce brutalement le résultat.

Quelques candidats ont habilement utilisé le fait que les deux grandeurs additionnées dans l'expression de l'énergie ont nécessairement la même dimension. D'une manière équivalente, d'autres ont formé deux grandeurs, l'une sur la base de  $\rho g$  et l'autre sur la base de  $\gamma$ , homogènes à une énergie, pour en faire ensuite un rapport sans dimension.

110 Notons que la méthode basée sur la détermination d'exposants ( $\rho^\alpha g^\beta \gamma^\theta$ ), si elle reste dans tous les cas une technique sûre, est souvent plus longue.

Nous avons noté couramment des confusions entre dimension et unité.

- 115 **11.** La relation (4), telle qu'elle est écrite, indique que la dépendance de l'énergie potentielle par rapport au nombre d'onde adimensionnalisé  $K$  est représentée par la fonction  $F$ .  
Si, comme certains candidats semblent l'avoir cru, une dépendance par rapport à  $K$  est dissimulée dans l'énergie caractéristique  $E^*$ , il se poserait le problème de sa répartition entre  $F$  et  $E^*$ . La donnée  $F(1) = 2$  permet seulement de fixer le préfacteur numérique mais n'est, bien sûr, pas un indice pour trouver la "bonne" fonction  $F$  !
- 120 **12.** Ce tracé sert de base à l'analyse de stabilité qui suit. Il doit donc y apparaître toutes les propriétés de la fonction  $F$  ainsi que les informations susceptibles de guider cette analyse (par exemple, y préciser les domaines de dominance capillaire ou gravitationnelle peut être éclairant).  
Pour compléter la remarque relative à la question **11**, notons que cette étude n'est pertinente que si toute la dépendance par rapport à  $K$  est traduite par la fonction  $F$  que l'on étudie.
- 125 **13.** D'une manière générale, cette question a été mal abordée. La grande majorité des candidats a analysé la dépendance  $F = F(K)$  comme celle décrivant une particule dans un puits de potentiel, faisant jouer le rôle de la variable d'espace à  $K$ . Très peu de candidates ont considéré que l'énergie potentielle dépend également de l'amplitude  $a$  (quadratiquement) de la déformation de l'interface et que l'analyse de stabilité doit alors considérer parallèlement  $a$  et  $K$  (système continu). C'est donc sur le signe de  $E_p(a, K) - E_p(0, K)$  que l'analyse s'appuie.  
130 Quelques candidats, semblant pourtant avoir compris le principe de cette analyse, ont rédigé leur réponse de façon assez obscure, n'indiquant pas ce qu'ils entendaient par "instabilité" de l'interface, ou ne précisant pas s'ils faisaient porter leur conclusion sur l'interface dans l'état plan ou l'état déformé.  
Enfin, conclure que l'interface est toujours dans un état instable nécessite un certain détachement de l'expérience du quotidien !
- 135 **14.** La traduction de la conservation du débit appliquée au modèle géométrique d'écoulement représenté figure (4) permet de relier la vitesse caractéristique horizontale à la vitesse caractéristique verticale. Certains candidats ont traité cette question avec toute la rigueur attendue.  
D'autres ont invoqué un principe de "conservation de la vitesse", ou ont confondu la vitesse de l'écoulement et la vitesse de phase de l'onde de déformation, quelques-uns ont tenté une approche par le théorème de BERNOULLI. Enfin, un bon nombre de candidats s'est contenté d'affirmer le résultat.
- 140 **15.** L'expression générale de l'énergie cinétique semble ne pas être connue par tous les candidats (confusion avec la quantité de mouvement).  
Il convient ici de préciser quelle est la masse à prendre en compte (en s'appuyant sur la figure (4)). Notons qu'il s'agit de la masse "cinétique" et non plus de la masse "gravitationnelle"  $\delta m$  intervenue en question (6). Cette dernière conduit d'ailleurs à une expression de l'énergie cinétique faisant intervenir le produit  $a \times (\dot{a})^2$  qui doit alerter (en plus du fait que  $a$  ne fait pas partie des paramètres donnés dans l'énoncé de la question...).  
Là encore, l'analyse purement dimensionnelle est inopérante (cinq variables pour trois dimensions).
- 150 **16.** Comme précédemment, il convient préalablement d'exprimer la masse à prendre en compte (toujours en s'appuyant sur la figure (4)).
- 155 **17.** La plupart des candidats ne justifie pas que le système est conservatif (selon la modélisation adoptée) et certains ne mentionnent simplement pas cette propriété. Le fait que le système considéré (fluide couplé gravitationnellement avec la TERRE) soit fermé énergétiquement n'implique en rien son caractère conservatif.  
Il convient encore de rappeler que l'on néglige les processus dissipatifs internes tels que celui associé à la viscosité. Il eut été apprécié que davantage de candidats rappellent le théorème de l'énergie mécanique dans son cadre général, c'est-à-dire en faisant apparaître également la puissance des forces non conservatives internes au système.
- 160 **18.** La réponse à cette question s'appuie directement sur un résultat donné dans l'énoncé, ce n'est pas une raison de la priver de toute rédaction. Certains candidats ont ici souligné le caractère dispersif du milieu.  
Quelques candidats ont injecté directement la grandeur complexe  $a_0 \exp(i\omega t)$  dans l'expression de l'énergie et, au prix de quelques pirouettes (par exemple, le choix particulier  $E_m = 0$ ), finissent par converger vers la relation de dispersion.

165 **19.** Les réponses manquent souvent de clarté, confondant l'argumentation mathématique et l'argumentation physique. Le vocabulaire peut manquer de précision (des candidats ont qualifié des oscillations de "normales").

La relation de dispersion décrit synthétiquement l'interaction entre l'onde et le milieu. Elle renferme toutes les propriétés de ce dernier traduites dans le cadre de la modélisation adoptée. Peu de candidats ont pensé à préciser quelle propriété (ou quelle hypothèse) conditionnait d'emblée  $\omega$  à être une grandeur réelle.

170 La justification " $\omega$  est réelle car un système ne peut pas diverger" relève davantage du dogme que de l'argumentation scientifique.

## 5 Influence d'un champ magnétique.

**20.** Nous restons étonnés par la diversité des dimensions attribuées au coefficient  $\alpha$  (et parfois à l'issue de longues considérations dimensionnelles).

175 **21.** Cette question, assez ouverte, n'a qu'exceptionnellement inspirés des arguments pertinents, voire seulement recevables.

D'assez nombreux candidats ont avancé qu'il s'agit d'une énergie de surface et qu'il est donc "normal" qu'elle soit proportionnelle à une aire, en l'occurrence à  $a^2$ . Pouvaient-ils être, eux-mêmes, convaincus par leur argumentation ?

180 Certains justifient la dépendance selon  $a^2$  par la "symétrie du système" sans oser d'argumentation. Sans autre précision, une telle réponse s'apparente au bluff.

**22.** Dans l'expression de l'énergie magnétique nous avons noté une confusion fréquente entre surface et variation de surface de l'interface (comme celle qui intervient dans l'énergie de surface). Cela conduit à une énergie magnétique proportionnelle à  $a^4$ , ce qui doit immédiatement alerter.

185 Par ailleurs, l'énoncé précisait qu'il s'agissait d'une énergie par unité de surface de l'interface plane. Quelques candidats l'ont rapportée à l'unité de surface déformée (ce qui introduisait naturellement un ordre  $a^4$  supplémentaire).

**23.** La relation (8) donnée permet de déceler les éventuelles erreurs dans la réponse à la question précédente. En remarquant que  $F(K) = G(K; \beta = 0)$ , elle offre également l'occasion de vérifier que la fonction  $F$  trouvée en réponse à la question (11) est la bonne. Elle n'a pourtant amené que très peu de candidats à remettre en cause l'expression erronée de la fonction  $F$  qu'ils avaient obtenue.

**24.** Le sens physique de  $\beta$ , comme rapport de l'action déstabilisante sur l'action stabilisante, n'a été entrevu que par une minorité de candidats.

195 Déclarer que  $\beta$  "représente la participation du champ magnétique à l'énergie" n'ouvre pas véritablement d'horizon nouveau.

**25.** Il s'agit d'analyser le comportement du système à travers la fonction  $G$  (comme cela fut réalisé avec la fonction  $F$ ) en vue d'associer des plages du paramètre  $\beta$  à des types de comportements de l'interface (en argumentant ses conclusions). Il pouvait être pratique de remarquer que  $G = F - \beta$ .

200 Quelques candidats ont défini les frontières des plages du paramètres  $\beta$  en fonction de  $K$  (notamment  $\beta = K$  et  $\beta = 1/K$ ) confondant un paramètre et une variable.

**26.** Si la valeur de  $\beta_c$  est généralement trouvée, peu de candidat précisent en quoi il s'agit d'une valeur critique. La question évoquant le terme d'instabilité, quelques candidats annoncent alors le contraire de ce qu'ils avaient préalablement conclu en réponse à la question (25).

Naturellement,  $\beta_c$  est une constante et non une fonction de  $K$  !

205 **27.** La plupart du temps, la valeur de  $K_c$  est donnée sans justification.

**28.** Il suffit simplement d'adapter le calcul développé en réponse à la question (17).

**29.** Nous formulons les mêmes remarques que celles relatives à la question (18).

La relation de dispersion découlant de l'équation différentielle, il est attendu qu'elle soit préalablement établie.

210 **30.** Les réponses sont souvent incomplètes ou confuses, sans problématique construite. L'analyse de la relation de dispersion est parfois superficielle sans mise au premier plan que le signe de  $\omega^2$  dépend de la variable  $K$

mais également du paramètre  $\beta$ .

Dans le cas où le paramètre  $\beta$  conduit  $\omega$  à être imaginaire, sur un certain intervalle de la variable  $K$ , beaucoup de candidats concluent à une décroissance exponentielle vers zéro sans envisager la solution croissante. Cela, toujours en vertu du principe déjà évoqué; “une divergence est impossible”. Pourtant, dans la question (26), l’instabilité est clairement envisagée.

31. Il ne s’agissait pas, contrairement à ce que certains candidats semblent avoir compris, d’établir le résultat donné mais simplement (et surtout !) de l’interpréter.

Lorsque  $\tau \rightarrow +\infty$  la croissance devient très lente (et donc le système moins instable). Beaucoup de candidats ont tiré la conclusion inverse.

32. Il est demandé de donner une expression et non pas une valeur (ou mesure). Cette question est liée à la question (27).

Annoncer que  $d_c$  est la longueur d’onde du motif est une tautologie.

33. Plutôt que d’annoncer brutalement une valeur, quelques candidats ont précisé ce sur quoi ils basaient (ou confirmaient) leur estimation.

34. Cette question a été peu abordée mais fut généralement bien traitée.

35. Il ne s’agit pas de résoudre l’équation d’énergie, en statique, comme certains candidats l’ont suggéré (dont quelques-uns en choisissant alors une énergie nulle ( $C_{ste} = 0$ )).

Les calculs se simplifient si l’on tient compte que l’étude est conduite au voisinage du seuil ( $G = 0$  et  $K = 1$ ), ce qui n’a pas échappé à quelques candidats.

Si la méthode conduisant à la détermination de l’amplitude d’équilibre indiquée par les candidats est le plus souvent bonne, rares sont ceux qui précisent sur quoi elle s’appuie.

36. Quelques candidats ont compris qu’il suffit simplement de “corriger” (même si ce n’est pas toujours avec le bon signe) la densité volumique de force de pesanteur pour accéder de façon rapide (et élégante) au résultat. Cette réaction révèle le recul que ces candidats ont su prendre sur cette étude.

37. Cette question fut généralement bien traitée par les quelques candidats l’ayant abordée.

38. Cette question fut rarement abordée.

### III Partie Chimie : Les nitrures de fer.

Le jury invite les candidats à lire attentivement ce rapport, ainsi que ceux des années précédentes, de nombreuses erreurs signalées se répétant malheureusement d’année en année.

La question 27 a révélé de nombreux comportements inadmissibles pour des étudiants normalement rompus à la démarche scientifique. Bien que le jury n’ait pas appliqué de malus aux copies ayant fait preuve de malhonnêteté scientifique, il n’exclut pas de le faire à l’avenir si ces errements persistent.

Le sujet a cherché à traiter de l’aspect de la synthèse des nitrures via le prisme de trois grands axes du programme : un point de vue thermodynamique, puis cinétique et enfin électrochimique.

#### III.A Composition des nitrures de fer.

L’analyse des diagrammes binaires a encore révélé certaines lacunes sur leur lecture et les connaissances de cours associées. La cristallographie a pour sa part souligné des lacunes en terme d’habileté mathématique sur du calcul rudimentaire.

1. Il fallait ici arrondir les résultats au plus petit multiplicateur commun.

2. La lecture est souvent erronée puisqu’elle ne fait pas intervenir les trois phases indiquées sur le diagramme :  $(\epsilon)\text{-FeN}_{(s)}$ ,  $(\gamma)\text{-FeN}_{(s)}$ ,  $(\gamma')\text{-FeN}_{(s)}$

De plus, la définition d’un eutectique étant mal connue, peu de candidats ont vu qu’ici les trois phases en présence étaient solides et que c’était donc la nature des phases en présence qui était différente pour un eutectoïde.

Au passage, pris par leurs habitudes certains candidats ont écrit qu'il s'agissait ici de courbes de refroidissement et non d'échauffement sans tenir compte de la légende de la figure.

3. Le lien entre l'observation de paliers et le diagramme binaire n'a pas toujours été très bien explicité. De même la lecture du diagramme a parfois mené à des interprétations incompréhensibles.

260 4. Certains candidats, heureusement peu nombreux, ne connaissent pas la maille CFC.

5. Les applications numériques étant simples (additions/soustractions et divisions par 2 ou 4), la précision attendue sur les calculs numériques était élevée. Le terme  $a\sqrt{2}$  était donné pour des candidats qui auraient établi de mauvaises conditions de tangence et n'était pas nécessaire pour répondre à la question.

265 À cette question, les étudiants ont mal exploité les données puisque le rayon atomique du fer leur était directement donné. Il n'y avait donc pas besoin de retrouver le lien entre l'arête de la maille et le rayon atomique. Pour les candidats qui l'ont tout de même utilisé, le résultat pouvait différer à cause de la covalence de la liaison. De plus, le modèle des sphères dures montre rapidement ses limites face aux données expérimentales – tout comme ces données pouvaient également souligner la problématique de la définition d'un rayon atomique. Le jury n'a pas pénalisé un des deux calculs du moment qu'ils étaient justes et cohérents.

270 De plus, certains candidats se sont perdus dans des calculs interminables, lorsque cela a été le cas, ils ont rarement abouti.

De manière général, les données numériques sont conçues pour aider les candidats sans non plus leur donner implicitement la réponse par manque de données annexes.

275 6. Beaucoup de candidats ont répondu à cette question en ignorant totalement la comparaison avec le rayon atomique du fer. Si le rayon de l'azote est plus grand que celui des sites, il est nettement plus petit que celui du fer. Cela rend ainsi improbable la possibilité d'avoir une solution solide de substitution par rapport à une légère déformation de la structure en cas d'insertion. Peu de candidats se sont aventurés à proposer une structure respectant la stœchiométrie – donc avec un remplissage partiel des sites.

### III.B Nitruration en phase gaz.

Sur les aspects thermodynamiques, le sujet consistait globalement à tenir un raisonnement simple sur deux expressions d'un potentiel chimique dans deux phases distinctes pour arriver au fait qu'à l'équilibre ils doivent être égaux. La partie de cinétique était un peu plus originale puisqu'elle regardait des courbes analogues à des courbes de cinétique sans qu'il n'y ait de réaction chimique. Elle demandait également plus de recul sur l'analyse et l'interprétation de courbes expérimentales. C'était donc l'esprit d'analyse plutôt que les connaissances brutes qui étaient testés.

280 7. Dans l'idéal il aurait fallu expliciter le lien entre  $x_V$  et  $y$ , en effet, plusieurs candidats ont ainsi interverti les deux fractions molaires par étourderie.

8. Certains candidats confondent égalité du potentiel chimique à l'équilibre pour un corps pur simple présent dans plusieurs phases distinctes et condition d'équilibre ( $\Delta_r G$  nul) pour des réactifs au sein d'une même phase. De même, il était important de préciser que la relation d'égalité n'est valable qu'à l'équilibre.

9. /

285 10. /

11. Beaucoup de candidats n'écrivent pas de pression standard de manière à avoir des grandeurs adimensionnées dans des fonctions logarithmiques. De même, trop peu de candidats indiquent que le lien direct entre activité et pression partielle n'est valable que pour des gaz parfaits.

290 12. Une fois l'égalité des potentiels chimiques établie, il suffisait d'indiquer qu'il était possible d'établir l'équation donnant  $y_{\text{éq}} = f(K_N)$ . Expliciter cette relation n'était pas nécessaire.

13. Peu de candidats sont conscients des limites qu'impose le modèle de mélange idéal. À trop forte teneur en azote, il devient impossible de négliger les interactions entre sites adjacents occupés.

14. Indiquer uniquement les phases sans les justifier n'est pas suffisant.

15. Ici, il fallait faire attention au fait que  $K_N$  était donné en  $\text{Pa}^{-0.5}$  et non en  $\text{atm}^{-0.5}$ . Comme à la question 5, une meilleure lecture des données annexes aurait pu permettre d'anticiper le besoin de conversion.
16. Si de nombreux candidats ont pu voir l'incohérence, peu ont tenté de l'expliquer par la présence d'un élément d'alliage.
17. Les unités du coefficient de diffusion sont mal connues, tout comme un raisonnement en ordre de grandeur a l'air de poser des difficultés aux candidats.
18. Des termes scientifiques précis étaient attendus : homogénéisation, croissance d'une couche/diffusion.
19. Les candidats qui se sont trompés sont souvent ceux qui n'ont pas compris qu'à  $t_{1/2}$  on a  $X_{N_2} = 1/2$ . Au passage, il n'y avait ici aucune réaction mais une simple dilution. Toutes les relations étaient pourtant analogues à celles obtenues pour une cinétique d'ordre 1.
20. La lecture graphique ainsi que le calcul ont posé de nombreux problèmes. Le lien entre temps de passage, volume et débit volumique est mal connu.  
De même certains candidats ont une mauvaise compréhension de la signification du temps de passage. Pour un RCPA, le temps de passage est uniquement la moyenne de la distribution des temps de séjour. Ainsi, celle-ci n'étant pas une fonction de DIRAC,  $2t_{1/2}$  ne correspond pas au volume du réacteur. Quasiment aucun candidat n'a été capable d'indiquer le fait que si le comportement observé suit la loi théorique alors cela indique que le réacteur suit le modèle associé (réacteur parfaitement agité idéal). En effet, le comportement idéal d'un réacteur n'a absolument rien d'évident quelle que soit sa conception.
21. Certains candidats n'ont en général pas compris que l'intérêt était de suivre la cinétique selon différentes conditions opératoires pour aboutir à un même état final théorique.
22. Cette question et la suivante ont été très peu traitées, mais il est vrai qu'elle demandait un effort élevé d'analyse du document.
23. Peu de candidats ont su découper la courbe en différentes phases cinétiques et encore moins comprendre les étapes cinétiquement déterminantes associées.

### III.C Nitruration en milieu non aqueux.

Toute cette partie demandait un effort d'adaptation pour transposer les savoirs acquis en solution aqueuse aux mélanges non aqueux. La question 27 a cristallisé beaucoup de comportements que le jury condamne fermement et espère ne pas revoir dans les prochaines années.

24. Cette question proche du cours a été globalement bien traitée. Il était à noter qu'ici le degré d'oxydation moyen des atomes de fer n'était pas toujours entier.
25. Si, lorsqu'elle est maîtrisée, la méthode de LATIMER est plus rapide, elle a par contre inévitablement mené à l'échec les candidats ne la maîtrisant pas. La méthode passant par le cycle de HESS et l'écriture des demi-équations rédox est certes plus longue mais a priori mieux maîtrisée.
26. La quasi totalité des candidats exprime le résultat final sous forme pseudo littérale en faisant intervenir le terme  $\frac{RT \ln(10)}{nF}$  sous sa forme numérique à 298 K. Ceci les a lourdement handicapé pour répondre à la question suivante puisqu'ici la température est de 723 K.  
De même, l'activité d'un solide seul dans sa phase vaut 1, c'est le critère qui permet de ne plus faire apparaître les activités correspondantes dans l'expression finale et non une convention d'égalité de concentration.
27. Trop de candidats oublient de donner une unité à la pente mesurée.  
De plus, en constatant un écart important par rapport à la valeur qu'ils espéraient les candidats ont généralement :
- incriminé un comportement thermodynamique complexe dû au milieu (coefficient d'activité en milieu sel fondu) ;

- trouvé la valeur correcte malgré un écart de plus de 100 % (du moment que c'est le bon ordre de grandeur...)
- 335 ● n'ont pas pris la peine de mesurer graphiquement la pente en se basant sur leur résultat théorique erroné
- n'ont rien dit
- subitement "oublié" le nombre d'électrons échangés pourtant mentionné une question plus haut afin de retrouver un résultat plus proche de celui mesuré
- 340 ● ou sciemment trafiqué leurs résultats (avec moult traces de blanco à l'appui) pour tendre le plus possible vers la valeur théorique.

Ces comportements allant jusqu'à la malhonnêteté scientifique sont lourdement répréhensibles, en particulier pour de futurs enseignants/chercheurs !

345 Ici, la cause première et de loin la plus simple était simplement la température de 723 K et non 298 K ! De par leur habitude de travailler en solution aqueuse à température ambiante, la vaste majorité des candidats est ainsi complètement passé à côté du fait que travailler en milieu sel fondu nécessite de travailler à une température bien plus élevée (ce qui était pourtant mentionné à trois reprises dans les problèmes).

- 28.** La question a été généralement bien traitée.
- 29.** Trop peu de candidats ont cherché à présenter plusieurs critères tangibles liés aux conditions opératoires (température, stabilité des espèces, nécessité de travailler en milieu anhydre, avec des sels fondus) plutôt que des réponses bateau/passe partout (sécurité, coût, chimie verte).
- 350 **30.** Pour cette question de cours globalement réussie, le jury a tout de même pu voir :
- des électrodes non immergées ;
  - des électrodes de références totalement isolées électriquement du milieu de mesure ;
  - de nombreux courts-circuits ;
  - 355 ● des montages à 2 électrodes ;
  - la présence d'ESH dans des montages expérimentaux ;
  - de simples traits non légendés ni commentés.
- 31.** Les candidats ont trop souvent listé les réactions d'oxydation possibles en oubliant les données plus précises du diagramme  $E$ - $pL$  – par exemple, l'oxydation du chlore n'était pas observable dans la gamme de potentiel observée.
- 360 **32.** Si globalement le terme d'anode et de cathode a été bien attribué, cette année encore, l'attribution de la polarité des électrodes a encore été problématique.
- 33.** Plusieurs candidats ont commis des étourderies sur les réactions ayant lieu lors de l'électrolyse alors qu'elles avaient été bien écrites précédemment.
- 365 Certains candidats ont proposé d'avoir une réduction des ions chlorures ce qui était impossible en électrolyse vu que le potentiel du couple  $Cl_2/Cl^-$  est largement supérieur à celui d'oxydation du fer en nitrure de fer.
- 34.** La photo et la lecture de l'échelle sur la photo de gauche ne permettaient pas de répondre correctement à la question puisqu'il manquait une donnée essentielle : la teneur en azote. Il fallait donc exploiter le graphique de droite qui avait, lui, une échelle en ordonnée.
- 370 **35.** Encore une fois, les candidats devaient se laisser guider par les observations expérimentales pour répondre : la couche était plus épaisse mais beaucoup moins régulière. Au passage, le temps d'électrolyse n'était pas égal et les phénomènes limitants étant diffusif, il aurait normalement fallu prendre en compte un facteur  $\sqrt{2}$  qui ne changeait en rien la conclusion ou les observations.
- 375 **36.** Il fallait voir ici que lors de la phase à haute différence de potentiel, il y avait également oxydation du fer en fer(II), ce qui permettait une diffusion à contre courant pour maximiser la formation de nitrure de fer. La figure (8) et son analyse question **31** permettait de rendre ce raisonnement plus accessible.
- Cette dernière question qui demandait beaucoup de recul sur la partie a été assez logiquement très peu traitée et encore moins réussie.

