Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

Concours du second degré

Rapport du Jury

AGRÉGATION INTERNE

PHYSIQUE – CHIMIE

SESSION 2019

Rapport du jury présenté par Marie HOUSSIN,
Présidente du jury

RAPPORT DU JURY DES CONCOURS DE L'AGRÉGATION INTERNE ET D'ACCÈS à l'ECHELLE de RÉMUNÉRATION DES PROFESSEURS AGRÉGÉS (CAERPA) DE PHYSIQUE - CHIMIE

SESSION 2019

1. Composition du jury 3

2. Avant-propos du président 4

3. Épreuves et programmes 2019 6

4. Déroulement des épreuves 10

5. Informations statistiques 12

6. Épreuves écrites, questions disciplinaires et pédagogiques : attentes et évaluations 17
   6.1. Rapport relatif à la composition de physique 19
   6.2. Rapport relatif à la composition de chimie 23

7. Épreuves orales : attentes et évaluations 27
   7.1. Rapport sur les épreuves orales de physique 28
   7.2. Rapport sur les épreuves orales de chimie 33

8. Épreuves et programmes 2020 40

9. Annexes 45
   9.1. Proposition de solution de la composition de physique 2019 .....
   9.2. Proposition de solution de la composition de chimie 2019 .....

1. Composition du jury

Présidence

HOUSSIN Marie	Professeure des universités	Aix-Marseille
OBERT Dominique	IGEN	Paris
ROBERT Vincent	Professeur des universités	Strasbourg

Membres du jury

AROULANDA Christie	Maître de conférence	Versailles
BACHER Edith	Professeure de chaire supérieure	Besançon
BOULESTEIX Thierry	Professeur agrégé	Aix-Marseille
BOURSIER Corinne	Maître de conférence	Paris
COLAMONICO Giani	IA-IPR	Toulouse
COLOGNAC Sophie	IA-IPR	Nancy-Metz
DUBILLARD Sébastien	Professeur agrégé	Strasbourg
GUIGLIARELLI Bruno	Professeur des universités	Aix-Marseille
LARBAUD Jean-Christophe	IA-IPR	Grenoble
MEYER Thierry	Professeur de chaire supérieure	Strasbourg
MOMBELLI Bruno	IA-IPR	Bordeaux
MURCUILLAT Claude	IA-IPR	Créteil
PALACIO Delphine	Professeure agrégée	Paris
PERRIN Mélanie	IA-IPR	Orléans-Tours
RESTAGNO Frédéric	Chargé de recherche	Versailles
RIBIERE Philippe	Professeur agrégé	Paris
SAVEYROUX Maud	Professeure de chaire supérieure	Versailles
TULOUP Marc	Professeur de chaire supérieure	Besançon
VANENGELANDT Catherine	Professeure de chaire supérieure	Lille

2. Avant-propos du président

Le rapport du jury de la session 2019 du concours de l'agrégation interne de physique-chimie et du concours d'accès à l'échelle de rémunération des professeurs agrégés (CAERPA) de physique-chimie est disponible sous forme numérique sur le site du ministère de l'Éducation nationale à l'adresse suivante : http://www.education.gouv.fr/cid4927/sujets-des-epreuves-admissibilite-rapports-des-jurys.html.

Les nombres de places proposés à la session 2019 étaient fixés à 42 pour l'agrégation interne et à 12 pour le concours d'accès à l'échelle de rémunération des professeurs agrégés (CAERPA). La sélectivité des deux concours reste très forte en 2019. En effet, pour le concours de l'agrégation interne, 869 candidats ont composé et 93 ont été déclarés admissibles, soit un ratio de l'ordre d'un admissible pour neuf candidats. Pour le CAERPA, 178 candidats ont composé et 14 ont été déclarés admissibles, soit un ratio d'un admissible pour douze candidats. Ces chiffres montrent que, malgré la difficulté des concours, de nombreux professeurs s'y inscrivent et y participent, parfois plusieurs années de suite. La préparation à ce concours de promotion interne contribue à la formation continue des professeurs.
Les barres d'admissibilité ont été fixées à 25 sur 40 pour le concours de l'agrégation interne et à 24,9 sur 40 pour celui du CAERPA. La barre d'admission de 48,2/80 pour le concours de l'agrégation interne a permis de pourvoir les 44 places mises au concours. Concernant le CAERPA, le jury a fixé la barre au même niveau que pour l'agrégation interne ; ainsi 6 places sur les 12 places proposées au concours ont été pourvues. Le jury regrette de ne pas avoir été en mesure d'attribuer les 12 places mises au CAERPA, mais garantit au travers de cette décision la légitimité des candidats déclarés admis.
Concernant le profil des candidats et en globalisant sur les deux concours, l'âge moyen des candidats admissibles est de 42 ans. L'âge moyen des candidats admis est de 41 ans. Notons que le concours vise non seulement à vérifier les connaissances disciplinaires des candidats mais également à valoriser leurs compétences professionnelles notamment lors des questions pédagogiques des épreuves écrites et de l'épreuve d'exposé des épreuves orales. Les compétences professionnelles avérées d'enseignants de physique-chimie exerçant au collège ou au lycée et ayant une dizaine d'années d'expériences sont ainsi valorisées.
Sur l'ensemble des deux concours, le pourcentage de femmes admises est de 38%, il est identique à celui des femmes présentes aux deux épreuves écrites. Cette proportion de femmes reste un peu en deçà de leur représentation dans le corps enseignant. En physique-chimie, le pourcentage de femmes parmi les enseignants du second degré devant élèves est de 43 % dans le secteur public et de 51 % dans le secteur privé[1].

De manière générale, les épreuves écrites et orales permettent d'apprécier le niveau de maîtrise scientifique de la discipline physique-chimie à un niveau post-baccalauréat, niveau en accord avec l'accès au corps des agrégés pour les professeurs exerçant dans l'enseignement public ou à l'échelle de rémunération des professeurs agrégés pour ceux qui relèvent de l'enseignement privé. Une remise à niveau en physique et en chimie ainsi que sur les outils mathématiques associés est donc indispensable pour réussir le concours.

Les épreuves écrites et orales sont aussi conçues pour permettre aux candidats de faire la preuve d'une expertise professionnelle acquise, d'une part, au cours de leur pratique quotidienne et, d'autre part, lors des différentes formations proposées par exemple dans le cadre des plans académiques de formation. En effet, il est indispensable que les professeurs confortent leur expertise en matière d'analyse de leur pratique professionnelle sur les plans pédagogique et didactique. Lors de la

[1] DEPP, Repères et références statistiques 2017.

session précédente et pour la session 2019, des ajustements ont été proposés pour la partie relative à la présentation d'un « aspect pédagogique de l'enseignement du concept » de l'épreuve d'exposé : une consigne complète le sujet et donne au candidat deux axes possibles de traitement pédagogique ou didactique d'éléments concrets sur le thème proposé, le candidat choisissant de traiter l'un ou l'autre de ces deux axes, ou les deux. Comme en 2018, la prise en compte de ces axes a conduit en 2019 à des analyses plus étoffées et plus pertinentes que lors de la session 2017. Les rapports d'épreuve d'exposé de physique et de chimie proposent une critique constructive des prestations des candidats.

Comme à l'occasion des sessions 2017 et 2018, l'accès « sans rebond possible » à des sites internet a été rendu possible grâce à un système de filtrage et de contrôle mis en place sur le réseau informatique de l'établissement. Pour la session 2019, les sites ouverts à la consultation ont été les suivants :

1. http://www.cea.fr/
2. http://www.cnrs.fr/
3. http://eduscol.education.fr/physique-chimie/
4. http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/
5. http://culturesciences.chimie.ens.fr/
6. http://www.mediachimie.org/
7. http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm
8. http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/
9. http://www.olympiades-chimie.fr/
10. http://www.odpf.org/
11. http://uel.unisciel.fr/
12. http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/selections.php
13. http://sdbs.db.aist.go.jp

Notons que l'absence de « rebonds » limite la disponibilité réelle de certaines ressources lorsqu'elles ne sont pas hébergées en local. Cette possibilité de consultation de sites identifiés sera assurément reconduite lors la session 2020 du concours.

La réussite au concours de l'agrégation interne de physique-chimie nécessite une préparation intensive se faisant souvent dans la durée et sur le temps personnel des candidats, par ailleurs en charge de classes. Le jury tient à féliciter vivement les lauréats pour cet investissement remarquable, qui, outre la réussite au concours, leur a permis d'approfondir leurs connaissances disciplinaires et de parfaire leur expertise professionnelle pour le plus grand bénéfice des élèves qu'ils encadrent. Le jury souhaite également encourager à persévérer ceux qui n'ont pas réussi cette année et dont l'investissement est probablement aussi très important. Nombreux sont les candidats qui réussissent à l'issue de plusieurs tentatives.
Avant de s'engager dans la préparation du concours et afin de le préparer avec efficacité, les futurs candidats et les responsables des préparations sont invités à prendre connaissance du présent rapport du jury ainsi que des rapports d'épreuves écrites et orales des années précédentes. En plus de rappeler les attendus et les critères d'évaluation du jury, l'objectif des remarques proposées dans les différents éléments constitutifs de ce rapport est non seulement de faire état de la session en cours en relevant les points positifs et les erreurs fréquemment commises mais surtout d'apporter des conseils aux futurs candidats.

Pour cette session 2019, certains candidats ont proposé de très belles prestations d'excellent niveau tant dans le contenu disciplinaire que dans la pertinence de leur analyse pédagogique et didactique. Ces candidats ont su mettre en valeur le recul acquis sur leur pratique professionnelle. Le jury tient tout particulièrement à les féliciter.

3. Épreuves et programmes 2019

Épreuves écrites d'admissibilité

Ces épreuves sont envisagées au niveau le plus élevé et au sens le plus large du programme défini ci-dessous.

1. Composition sur la physique et le traitement automatisé de l'information (5 heures)

Elle porte sur les enseignements de physique des programmes de physique-chimie appliqués à la rentrée scolaire de l'année d'inscription au concours :

1. des classes :
- de collège ;
- de seconde générale et technologique ;
- de première S ;
- de terminale S, y compris l'enseignement de spécialité ;
- de première et de terminale Sciences et Technologies Industrielles et Développement Durable (STI2D) ;
- de première et de terminale Sciences et Technologies de Laboratoire (STL), spécialité Sciences Physiques et Chimiques de Laboratoire (SPCL) ;
- de première et de terminale Sciences et Technologies de la Santé et du Social (ST2S).

2. des classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles : PCSI, MPSI, MP, PC, PSI, BCPST 1ère et 2ème année.

2. Composition sur la chimie et le traitement automatisé de l'information (5 heures)

Elle porte sur les enseignements de chimie des programmes de physique-chimie appliqués à la rentrée scolaire de l'année d'inscription au concours :

1. des classes :
- de collège ;
- de seconde générale et technologique ;
- de première S ;
- de terminale S, y compris l'enseignement de spécialité ;
- de première et de terminale Sciences et Technologies Industrielles et Développement Durable (STI2D) ;
- de première et de terminale Sciences et Technologies de Laboratoire (STL), spécialité Sciences Physiques et Chimiques de Laboratoire (SPCL) ;
- de première et de terminale Sciences et Technologies de la Santé et du Social (ST2S).

2. des classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles : PCSI, MPSI, MP, PC, PSI, BCPST 1ère et 2ème année.

Épreuves orales d'admission

Chacune des deux épreuves orales d'admission, l'une d'exposé et l'autre de montage, a lieu après quatre heures de préparation surveillée.
Le tirage au sort conduit le candidat à traiter :
- soit un exposé de physique et un montage de chimie ;
- soit un exposé de chimie et un montage de physique.

Exposé consistant en une présentation d'un concept et son exploitation pédagogique (1h20)

Dans le cas d'un exposé de physique, le programme est celui de la première épreuve écrite d'admissibilité (composition sur la physique et le traitement automatisé de l'information). Dans le cas d'un exposé de chimie, le programme est celui de la seconde épreuve écrite d'admissibilité (composition sur la chimie et le traitement automatisé de l'information).

Structure de l'épreuve : l'épreuve est constituée d'un exposé par le candidat, d'une durée maximum de 50 minutes, et d'un entretien avec le jury, d'une durée maximum de 30 minutes. L'exposé du candidat comporte deux parties successives, d'importance équivalente, qui lui permettent de mettre en valeur ses compétences professionnelles :
- une partie relative au concept scientifique, développée au moins en partie à un niveau post-baccalauréat ;
- une partie relative à un aspect pédagogique de l'enseignement, au collège ou au lycée, de notions relatives à ce concept.

L'ordre de présentation de ces deux parties est laissé au choix du candidat.
L'illustration expérimentale est naturellement possible dans chacune des parties.

Partie relative au concept scientifique
Dans cette partie, le candidat met en valeur son expertise disciplinaire à la fois en présentant sa vision d'ensemble du sujet et en développant un point particulier, de son choix, à un niveau post-baccalauréat.
Cette présentation synthétique permet de situer la thématique scientifique et d'en aborder divers aspects, du fondamental aux applications. Le candidat doit être en mesure d'apporter des éclaircissements sur l'ensemble des points abordés dans son exposé.

Partie relative à un aspect pédagogique de l'enseignement du concept
Dans cette partie, le candidat met en valeur son expertise pédagogique et didactique dans un développement relatif à l'enseignement du concept au niveau du collège ou du lycée. Pour cela, une consigne complète le sujet et donne au candidat deux axes possibles de traitement pédagogique ou didactique du sujet : le candidat choisit de traiter l'un ou l'autre de ces deux axes, ou les deux. Ces axes peuvent relever d'une problématique reliée à :
- l'introduction du concept ;
- les difficultés d'apprentissage liées au concept ;
- la progressivité des apprentissages liés au concept ;
- la différenciation ;
- la diversification et les stratégies d'apprentissage ;
- l'évaluation ;
- la remédiation ;
- la construction de l'autonomie ;
- …

Le candidat s'appuie sur des éléments concrets relatifs à des situations d'enseignement.

L'entretien porte sur les deux parties ; il vise à la fois à compléter l'évaluation des qualités pédagogiques et didactiques, de la maîtrise des connaissances scientifiques et de la culture scientifique et technologique du candidat.

Montage et traitement informatisé de l'information (1h20)

Le niveau est celui des classes post-baccalauréat des lycées. Deux sujets sont proposés au choix des candidats. Au cours de l'épreuve, les candidats présentent, réalisent et exploitent qualitativement et quantitativement quelques expériences qui illustrent le sujet retenu.

Liste des sujets des exposés et des montages de physique et de chimie tirés au sort lors des épreuves orales

a) Physique

Aux sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage s'ajoutent des sujets spécifiques à chacune de ces épreuves.

Sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage
1. Dynamique newtonienne
2. Ondes acoustiques
3. Spectrométrie optique, couleur
4. Vision et image
5. Propagation libre et guidée
6. Interférences
7. Diffraction
8. Oscillateurs
9. Champs magnétiques
10. Capteurs
11. Transferts thermiques
12. États de la matière
13. Grandeurs électriques
14. Fluides
15. Résonance
16. Signal analogique et signal numérique
17. Induction
18. Temps – fréquence
19. Transferts quantiques d'énergie
20. Frottements
21. Transmission de l'information
22. Ondes stationnaires

Sujets d'exposé spécifiques
23e. Cohésion du noyau, stabilité, réactions nucléaires
24e. Gravitation et mouvements képlériens
25e. Énergie interne
26e. Rayonnement d'équilibre et corps noir
27e. Dualité onde – particule
28e. Référentiels géocentrique et terrestre

Sujets de montage spécifiques
23m. Filtrage et analyse spectrale
24m. Amplification
25m. Couplages
26m. Régimes transitoires
27m. Conversion de puissance
28m. Polarisation de la lumière

b) Chimie

Aux sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage s'ajoutent des sujets spécifiques à chacune de ces épreuves.

Sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage
1. Séparation
2. Liaisons
3. Caractérisations
4. Stéréoisomérie
5. Solvants
6. Solutions
7. Solubilité
8. Conductivité
9. Mélanges binaires
10. Proportions et stœchiométrie
11. Équilibre chimique
12. Évolution d'un système chimique
13. Conversion d'énergie lors des transformations chimiques
14. Oxydo-réduction
15. Dispositifs électrochimiques
16. Solides
17. Métaux
18. Acidité
19. Complexes
20. Polymères
21. Cinétique chimique
22. Catalyse
23. Mécanismes réactionnels
24. Électrophilie et nucléophilie
25. Couleur
26. Modification de groupes fonctionnels
27. Modification de chaîne carbonée

Sujet d'exposé spécifique
28e. Périodicité des propriétés

Sujet de montage spécifique
28m. Spectroscopies

4. Déroulement des épreuves

Épreuves écrites

Les épreuves écrites se sont déroulées le jeudi 24 et le vendredi 25 janvier 2019.

Épreuves orales

Les épreuves d'admission se sont déroulées au lycée Saint-Louis à Paris du dimanche 21 avril au lundi 29 avril 2019 inclus. La délibération du jury a eu lieu le mardi 30 avril 2019.

Conditions matérielles et généralités

Les candidats admissibles reçoivent une convocation pour une série d'oral, comportant deux épreuves.

La série débute par un tirage au sort. Chaque candidat tire un numéro, auquel correspondent deux enveloppes contenant les sujets :

- exposé de physique (coefficient 1) et montage de chimie (coefficient 1) ;

ou bien

- exposé de chimie (coefficient 1) et montage de physique (coefficient 1).

Ces enveloppes sont ouvertes par le candidat au début de chacune des épreuves, qui peuvent commencer dès le lendemain du tirage au sort. Lors de la session 2019, les horaires ont été les suivants :

Ouverture du sujet	6 h 00	7 h 20	8 h 40	11 h 30	12 h 50	14 h 10
Début de l'épreuve	10 h 00	11 h 20	12 h 40	15 h 30	16 h 50	18 h 10

Une épreuve se déroule de la façon suivante :

- ouverture du sujet tiré au sort : un unique sujet pour l'épreuve d'exposé et un sujet à choisir parmi deux proposés pour l'épreuve de montage ;
- 4 h de préparation à l'épreuve ;
- 1 h 20 d'épreuve :
  - pour l'épreuve d'exposé : 50 minutes sont réservées pour la présentation du candidat, le reste du temps pouvant être utilisé par le jury pour des questions ;
  - pour l'épreuve de montage : les questions du jury peuvent être posées au cours de la présentation.

Les épreuves sont publiques.

Il est demandé aux candidats de se munir d'une pièce d'identité en cours de validité, de leur convocation ainsi que d'une blouse pour les épreuves de chimie. À la fin du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les bibliothèques de physique et de chimie.

Le matériel ainsi que les livres et documents doivent être envoyés ou déposés (éventuellement par les candidats eux-mêmes) au plus tard avant le début de la première épreuve de la première série. Pour le matériel, il est nécessaire de fournir un inventaire complet de ce qui est apporté, ainsi qu'une notice de fonctionnement pour chaque appareil. L'ensemble doit être récupéré le jour de la délibération du jury.

L'usage des calculatrices personnelles n'est pas autorisé.

Les équipes techniques

Pour le tirage au sort et pour chacune des deux épreuves orales, le candidat est accueilli par une équipe technique constituée de techniciens et de professeurs préparateurs.

L'équipe technique offre aide ou assistance. Elle n'intervient ni dans le choix des expériences, qui est de la seule responsabilité du candidat, ni dans l'interprétation des résultats obtenus par celui-ci.

Les techniciens restent à la disposition du candidat tout au long de la préparation de l'épreuve pour lui fournir les livres, les documents et les appareils, matériels et produits dont il a besoin. Ils apportent les indications nécessaires au bon fonctionnement du matériel (notamment sur le plan de la sécurité) et participent à la mise en œuvre de celui-ci en effectuant les branchements nécessaires.
Les appareils sont accompagnés d'une notice que le candidat peut consulter.
Les techniciens assistent le candidat dans la prise en main du matériel et dans celle des outils informatiques ou numériques. Cependant, une connaissance minimale de ces derniers est indispensable au candidat.

Pour les **exposés de physique ou de chimie**, les techniciens fournissent au candidat **une aide** à sa demande et en respectant ses indications. Ils aident à la réalisation des expériences de cours que les candidats ont prévues pour illustrer leur propos.

La situation est différente au **montage** où il s'agit davantage d'**une assistance**. En effet, le candidat, qui est évalué notamment sur son habileté expérimentale et ses capacités à effectuer des mesures, doit réaliser lui-même les expériences. Les techniciens l'assistent dans la mise en œuvre des protocoles expérimentaux en particulier lorsqu'il s'agit d'effectuer des mesures répétitives. En tout état de cause, les candidats assument l'entière responsabilité des mesures produites.

Les professeurs préparateurs ont pour mission de coordonner les travaux de l'équipe technique dans la préparation de chacune des deux épreuves. Leur rôle est également de veiller au bon fonctionnement des appareils durant la préparation. Ils peuvent proposer du matériel spécifique et, plus généralement, des solutions aux problèmes éventuels que les candidats rencontrent.

Les équipes techniques (techniciens et professeurs préparateurs) n'ont pas de contact avec le jury. Celui-ci n'est pas informé des conditions dans lesquelles se sont déroulées les quatre heures de préparation.

Site du concours

Des informations concernant le concours sont disponibles à l'adresse :
http://www.agregation-interne-physique-chimie.org/

5. Informations statistiques

Au titre de la session 2019, 42 places ont été mises au concours de l'agrégation interne de physique-chimie, et 12 au CAERPA de physique-chimie.

Les tableaux ci-dessous donnent les informations générales relatives aux candidats du concours 2019 et les comparent le cas échéant aux données correspondantes des douze dernières sessions.

Agrégation interne

Année	Postes	Inscrits	Présents	Taux de présence	Admissibles	Admis
2008	45	1353	962	71,1%	100	45
2009	45	1321	938	71,0%	94	45
2010	45	1484	964	65,0%	97	45
2011	35	1685	895	53,1%	71	35
2012	35	1546	975	63,1%	72	35
2013	40	1407	886	63,0%	83	40
2014	35	1472	983	66,8%	78	35
2015	40	1442	946	65,6%	93	40
2016	42	1481	979	66,1%	91	42
2017	44	1424	943	66,2%	90	44
2018	44	1377	880	63,9%	90	44
2019	42	1356	876	64,6%	93	42

CAERPA

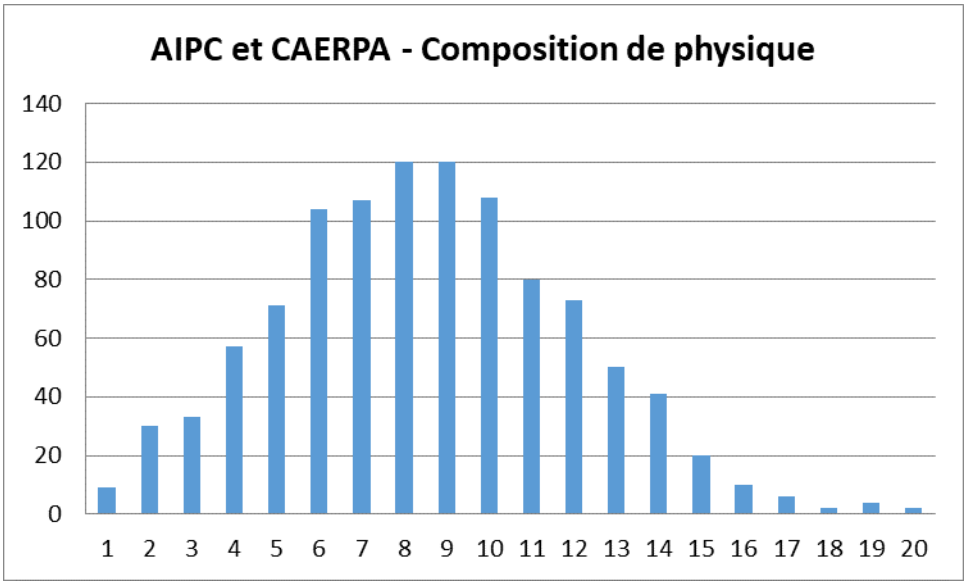
Année	Postes	Inscrits	Présents	Taux de présence	Admissibles	Admis
2008	7	251	155	61,7%	8	4
2009	8	227	147	64,8%	14	8
2010	11	276	167	60,5%	9	4
2011	8	365	175	47,7%	13	8
2012	9	269	178	66,2%	12	7
2013	11	272	180	66,2%	13	9
2014	12	289	184	63,7%	18	12
2015	18	269	174	64,7%	15	8
2016	11	279	184	65,9%	17	8
2017	10	279	175	62,7%	18	10
2018	11	271	169	62,4%	18	9
2019	12	280	179	63,9%	14	6

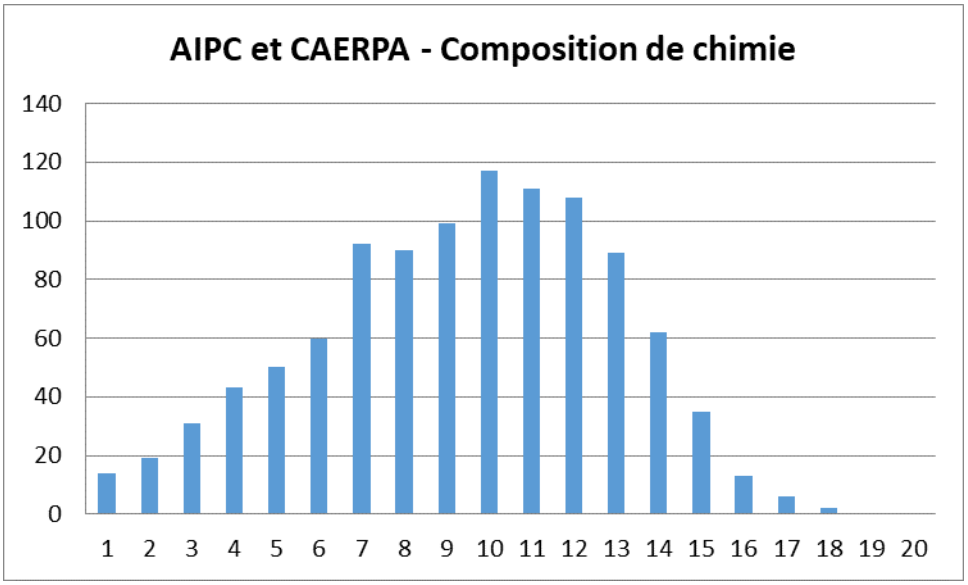
Épreuves écrites

Ce tableau présente les moyennes et les écarts-types des notes des candidats présents et admissibles ainsi que la barre d'admissibilité pour chacun des concours, agrégation interne et CAERPA.

	Agrégation interne	CAERPA
Composition sur la physique (/20) :		
Moyenne	8,17	7,46
Écart-type	3,44	3,28
Note maximale	19,9	15,8
Moyenne des candidats admissibles	13,78	12,70
Écart-type des candidats admissibles	2,17	1,46
Composition sur la chimie (/20) :		
Moyenne	8,94	8,91
Écart-type	3,52	3,25
Note maximale	17,3	17,1
Moyenne des candidats admissibles	13,58	13,82
Écart-type des admissibles	1,70	1,27
Barre d'admissibilité (/40)	25	24,9
Nombre d'admissibles	93	14

Les notes des compositions de physique et de chimie des deux concours « agrégation interne » et CAERPA confondus se répartissent selon les deux graphiques suivants :





Épreuves orales (Agrégation interne et CAERPA)

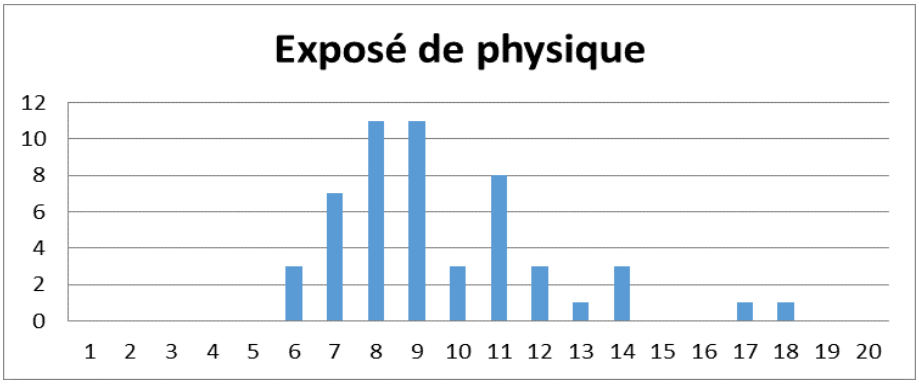
Le tableau suivant présente les moyennes et écarts-types des notes par type d'épreuve :

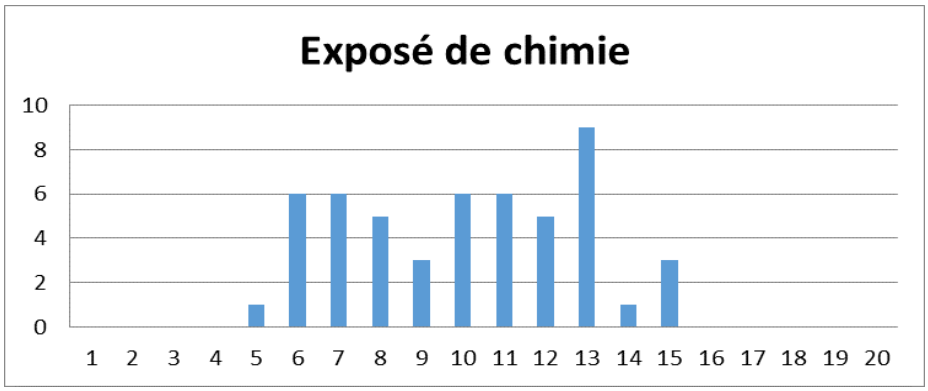
Nature de l'épreuve	Moyenne des candidats présents aux épreuves orales	Écart-type	Note la plus basse	Note la plus haute
Exposé de physique	9.6	2.6	6	18
Exposé de chimie	10,0	2,8	5	15
Montage de physique	11.0	3,5	6	20
Montage de chimie	10,7	3,0	5	18

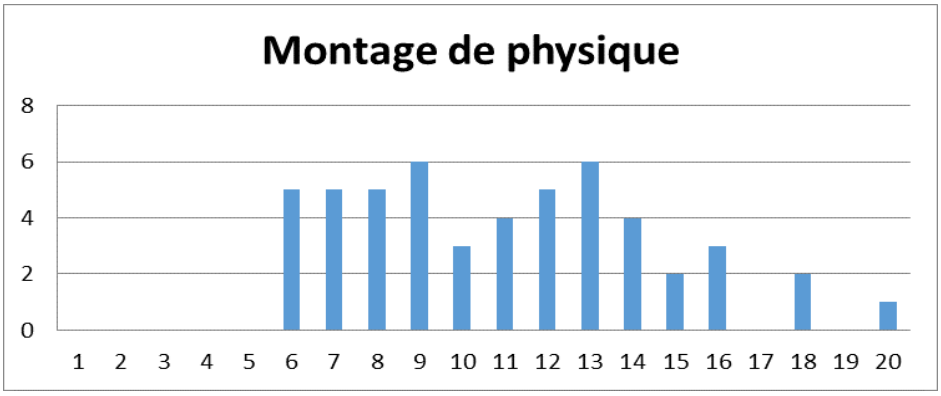
Les quatre épreuves (deux écrits et deux oraux) sont chacune de coefficient 1. Le tableau suivant donne les barres d'admission et le nombre de candidats admis.

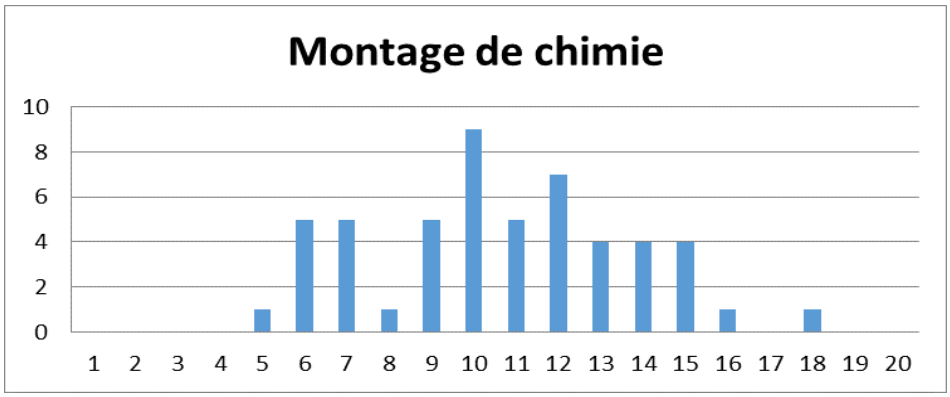
	Agrégation interne	CAERPA
Barre d'admission	48,2	48,2
Nombre d'admis	42	6

Les profils des notes par type d'épreuve orale sont les suivants :

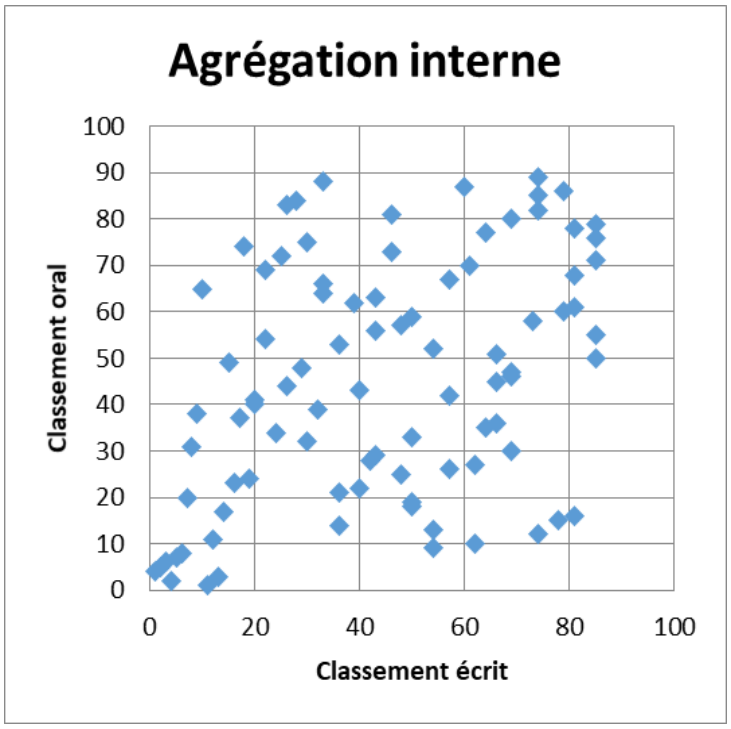


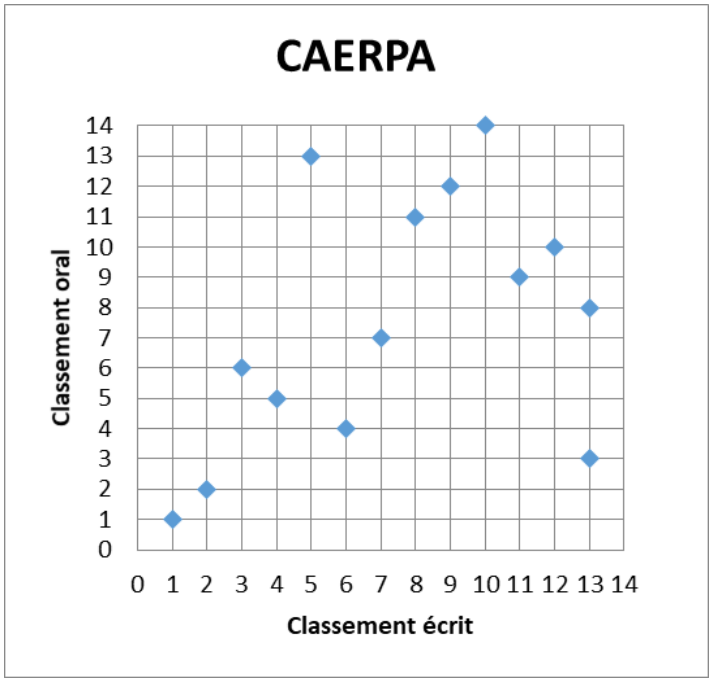






Le jury a déploré plusieurs abandons de candidats admissibles. C'est regrettable car à l'oral, tous les candidats ont des chances de réussir comme on peut le voir sur les graphiques suivants représentant le rang d'oral (en ordonnée) en fonction du rang d'écrit (en abscisse).





6. Épreuves écrites, questions disciplinaires et pédagogiques : attentes et évaluations

Les attentes

Un professeur de physique-chimie agrégé ou promu à l'échelle de rémunération des professeurs agrégés doit maîtriser sa discipline à un niveau post-baccalauréat. L'ensemble des questions permet d'évaluer et le niveau d'appropriation des concepts de la discipline, la capacité à modéliser et mettre en équation les phénomènes physiques ou chimiques étudiés, la maîtrise des outils mathématiques ou numériques nécessaires, la compréhension qualitative des phénomènes, leur contexte historique et la connaissance des ordres de grandeur.

Le concours s'adressant à des professeurs en exercice au collège et au lycée, des questions pédagogiques, s'articulant avec les questions relevant de la physique ou de la chimie, permettent de mettre en évidence les liens entre les notions de science abordées et l'enseignement de ces notions. Les questions pédagogiques portent sur l'ensemble des programmes d'enseignement concernés par la composition et comptent pour 20 à 25 % du barème.

Concernant les questions pédagogiques, un corpus de documents supports ou de bibliographie est en général fourni en annexe du sujet, ainsi que des extraits de programmes officiels. Cependant, on attend d'un professeur candidat au concours de l'agrégation interne qu'il connaisse suffisamment les objectifs des programmes concernés par l'épreuve tant sur le plan des concepts étudiés que des compétences à développer chez les élèves (socle commun de connaissances, de compétences et de culture et compétences travaillées figurant au programme de physique du cycle 4 au collège ; compétences de la démarche scientifique au lycée et en CPGE), des modalités pédagogiques (activités expérimentales, démarches d'investigation, tâches complexes, situations-problème, résolutions de problèmes, approches documentaires, etc.) et des enjeux didactiques de l'enseignement de la physique et de la chimie.
La préparation du candidat à ce type de question relève de l'exercice de sa pratique quotidienne d'enseignant et de son travail personnel d'analyse de pratique.
Une question pédagogique peut mobiliser divers domaines d'expertise professionnelle de l'enseignant :

- conception ou critique d'une activité de formation ou d'évaluation à un niveau donné (par exemple : concevoir un protocole expérimental, élaborer des exercices, élaborer une résolution de problème, etc.)
- problématique de l'évaluation (par exemple : proposer une correction d'une production d'élève fournie dans l'énoncé, proposer des modalités d'évaluation, etc.)
- analyse didactique et pédagogique (par exemple : mettre en évidence ou illustrer la progressivité dans l'introduction d'une notion ou d'un concept, mettre en évidence des obstacles cognitifs relativement à une notion ou à un concept, modifier une activité fournie pour l'adapter à un niveau donné ou à une situation pédagogique particulière ; proposer des activités et/ou des scénarios de remédiation ; proposer une mise en œuvre de différenciation pédagogique, etc.)

Une rédaction claire, concise et argumentée des réponses est attendue. Le cadre éventuellement demandé pour les réponses doit être respecté.

L'évaluation

La justesse, la clarté, la concision, la qualité de l'argumentation et la rigueur scientifique des réponses sont évaluées.

Pour les questions pédagogiques, selon leur nature, sont évalués entre autres :

- la qualité scientifique de la réponse ;
- la concision et la pertinence de la réponse ;
- la compréhension des points des programmes concernés par la question ;
- l'adéquation de la proposition avec les objectifs des programmes concernés ;
- la capacité à identifier les compétences mobilisées par les élèves dans une activité ;
- le réalisme de la proposition en termes de scénario pédagogique et de mise en œuvre en classe au niveau concerné ;
- la capacité d'analyse des objectifs d'apprentissage d'une activité ;
- la capacité d'analyse des difficultés présentes dans une activité ;
- la capacité d'évaluation d'une production d'élève relativement aux compétences de la démarche scientifique (y compris l'usage rigoureux de la langue française et des langages scientifiques) ;
- la bonne articulation entre notion(s) scientifique(s) concernée(s) et proposition pédagogique ;
- l'esprit critique, la finesse de l'analyse ainsi que l'efficacité et la qualité de l'argumentation.

6.1. Rapport relatif à la composition de physique

Commentaires généraux.

Le sujet porte sur différentes méthodes de mesure de la constante de Boltzmann, ce qui permet d'aborder divers domaines de la physique comme la thermodynamique, la mécanique, les ondes acoustiques.

Sur l'ensemble des copies, toutes les questions sont abordées. Cependant, la première partie est plus largement traitée que les parties suivantes y compris la dernière partie qui concerne pourtant un thème couramment étudié.

Ce rapport met l'accent sur les erreurs commises mais cela ne doit pas masquer la grande qualité de certaines copies rédigées avec concision et rigueur.

Les questions pédagogiques sont généralement rédigées avec un effort de concision. Cependant le jury note que dès que les questions pédagogiques laissent plus d'autonomie aux candidats (QP31 et QP36 par exemple), les réponses données s'éloignent trop souvent des objectifs fixés voire sont hors sujet. Par exemple, quand il s'agit de rédiger une évaluation diagnostique avec trois questions sur les diagrammes de niveaux d'énergie, l'étude de la dispersion de la lumière blanche par un prisme semble peu opportune. Il en est de même lorsque le candidat se focalise sur la composition chimique d'une étoile alors que le but de la question est d'illustrer l'utilisation de l'effet Doppler-Fizeau en astrophysique. Par ailleurs, lorsque, dans la QP9, il est demandé de proposer des éléments à rajouter pour aider les élèves, il est préférable d'introduire des questions intermédiaires plutôt que de rajouter des documents à ceux déjà fournis. De manière générale, des réponses concrètes et mises en situation sont valorisées par rapport à la formulation de simples banalités, qui ne témoigne pas d'une réelle expertise pédagogique.

Sur le plan disciplinaire, de nombreuses copies sont décevantes. Une culture générale incomplète est relevée, ce qui induit un recul parfois insuffisant face aux résultats trouvés. D'autre part, l'outil mathématique est régulièrement mal maîtrisé que ce soit conceptuellement dans la modélisation d'un système physique ou techniquement dans la réalisation des calculs. Dans un certain nombre de copies, les questions nécessitant un minimum de calculs ne sont pas traitées. La physique n'est pas seulement une science descriptive, elle est aussi prédictive ; il convient donc de maîtriser *a minima* l'outil mathématique.

Une lecture attentive de l'énoncé est attendue. Ainsi, certains candidats s'arrêtent dans des applications numériques en signalant qu'ils ne disposent pas d'une donnée comme par exemple la valeur de la viscosité dynamique de l'eau pour la question Q15, valeur pourtant présente dans l'annexe 1. D'autre part, la résolution de l'équation différentielle relative à la composante verticale de la vitesse est souvent effectuée en supposant que la valeur de la vitesse initiale est nulle, hypothèse pourtant absente de l'énoncé.

Quelques erreurs de conversion méritent d'être relevées : une hauteur caractéristique de l'atmosphère de l'ordre du mètre résultant d'une masse exprimée en grammes ; une valeur de la constante de Boltzmann erronée dans la méthode de Kappler provenant d'un manque d'attention sur les unités des valeurs des grandeurs utilisées. Par ailleurs, un résultat aberrant doit être commenté même si le candidat ne trouve pas l'origine de l'erreur commise.

Commentaires par question.

Partie I

Q1 – Si l'époque des travaux de Boltzmann est bien située, les apports de Boltzmann à la physique sont relativement peu connus. Contrairement à ce que qui est indiqué dans plusieurs copies, Boltzmann n'est pas à l'origine de la constante qui porte maintenant son nom. Ce type de questions nécessite une réponse précise et concise.

Q2 – L'aspect incessant et désordonné (stochastique) du mouvement microscopique des particules n'est pas toujours mentionné alors que c'est une caractéristique fondamentale de l'agitation thermique. Le mouvement Brownien, parfois évoqué, en est une conséquence car il est visible sur des objets plus gros que les particules de fluide (grains de pollen, billes de gomme-gutte des expériences de Jean Perrin). Le concept de température cinétique doit être mieux connu des candidats.

Q3 – Le théorème d'équipartition est peu connu des candidats et parfois confondu avec la conservation de l'énergie mécanique. Il est très rarement énoncé correctement, notamment sur le fait qu'il porte sur des valeurs moyennes.

Q4 – Les calculs d'incertitudes relatives demandés sont très peu traités et cela rarement correctement, la notation des incertitudes dans les valeurs des constantes fondamentales données en annexe étant mal comprise.

Q5 – Pour déterminer les capacités thermiques massiques, il est nécessaire de connaître leurs définitions à l'aide des fonctions thermodynamiques *U* et *H.*

Q6 – L'utilisation des lois de probabilités pose problème à bon nombre de candidats bien que l'expression de la loi de probabilité pour une particule soit donnée. Le fait que la probabilité soit normalisée est souvent évoqué mais malheureusement rarement exploité correctement.

Q7 – De nombreux candidats obtiennent des valeurs aberrantes (92 µm, 10^{-16} m ou 10^{-48} m), celles-ci font rarement l'objet d'un commentaire.

Q8 – Concernant la détermination de la hauteur caractéristique pour l'atmosphère terrestre, les erreurs de conversion sont rarement corrigées, les candidats ne semblant pas en connaitre l'ordre de grandeur.

Q9 (QP) – Globalement cette question est bien traitée même si une proportion non négligeable de candidats ne pensant pas à la détente de l'hélium contenu dans les bouteilles indiquent que le document sur la loi de Boyle-Mariotte est inutile et perturbe les élèves. Certains candidats lisent les consignes de manière imparfaite et ne proposent pas un corrigé à destination des élèves. Le soin, la concision, l'organisation structurée de la réponse sont autant d'éléments pris en compte pour valoriser les candidats précis et rigoureux sur ce type de question.

Q10 et Q11 – Ces questions sont bien traitées.

Q12 – Cette question peu abordée est bien traitée par quelques candidats qui tracent le logarithme du nombre de particules et effectuent une régression linéaire.

Q13 à Q15 – Ces questions sont généralement bien réussies. Des erreurs de projections, de signes sont cependant régulièrement présentes. Ce type de résolution, par un développement calculatoire de taille restreinte, ne devrait pourtant pas poser problème aux candidats.

Q16 – La relation est souvent donnée sans justification.

Q17 – La signification physique de la loi de Fick est rarement abordée.

Q18 et Q19 – Ces questions sont bien traitées malgré des erreurs de signe.

Q20 – Cette question est abordée par moins de dix pourcents des candidats.

Partie II : Cette partie est abordée par le quart des candidats.

Q21 – De nombreuses copies proposent des schémas inexacts en raison d'une lecture trop rapide de la définition du vecteur $\overrightarrow{n_0}$. On constate également fréquemment des schémas à l'équilibre avec

une incidence nulle. Une représentation projetée dans le plan d'incidence est souvent plus claire qu'un schéma complexe en perspective.
Q22 – Le théorème du moment cinétique est en général correctement utilisé.
Q23 – Le résultat étant donné, il convient d'établir l'expression de l'énergie potentielle de torsion, toutes les méthodes sont recevables.
Q24 – La forme de la loi de probabilité est souvent correctement donnée. L'utilisation des intégrales tabulées pour déterminer la constante de normalisation pose régulièrement problème.
Q25 – les candidats ne mentionnent pas toujours que l'intégrale d'une fonction impaire sur un domaine symétrique par rapport à l'origine est nulle.
Q26 – Malgré la demande explicite formulée dans l'énoncé d'une écriture avec le nombre de chiffres significatifs adapté, de nombreuses copies ne respectent pas cette consigne.
Q27 – L'origine du mouvement du miroir, ne subissant aucune action extérieure autre que les chocs des particules présentes, n'est pas bien identifiée.

Partie III : cette partie est très peu abordée à partir de la question 33, en dehors de la question pédagogique.
Q28 – Le fait que la coexistence de deux états d'un corps pur sous une pression fixée implique une température fixée est peu évoqué.
Q29 – Un thermomètre à dilatation d'alcool n'est pas un capteur *stricto sensu*. Les capteurs couramment utilisés tels que les thermistances ou les thermocouples sont cités. La résistance de platine qui varie quasi linéairement avec la température est parfois confondue avec les thermistances (telles les CTN) qui n'ont pas un comportement linéaire car constituées d'un semi-conducteur.
Q30 – Cette question est globalement très bien réussie, pourtant un rayonnement de longueur d'onde égale à 10 µm n'est pas systématiquement associé au domaine infrarouge.
Q31 (QP) – Un certain nombre d'erreurs conceptuelles est à mentionner : les « niveaux d'énergie du photon », le « ΔE du photon » en lien avec la formule $\Delta E = h\nu$ donnée dans l'annexe 3. Les questions posées ainsi que la remédiation proposée ne sont pas toujours pertinentes. Là encore, une réponse concrète et précise, illustrée par des schémas est préférable à une narration générale et imprécise.
Q32 (QP) – Le laser est une invention très populaire et faisant l'objet d'une diffusion scientifique importante vers le grand public. Certains candidats ne parviennent pas à citer deux exemples de laser autres que « laser vert et laser rouge ». La définition de la « femtoseconde » est souvent inexacte. Du point de vue des pratiques pédagogiques, la classe inversée semble inconnue d'une partie des candidats et souvent confondue avec le travail de groupe en classe ou avec l'évaluation diagnostique.
Q33 – La première étape simple du raisonnement consistant à remarquer que la molécule n'absorbe que si la fréquence perçue est égale à la fréquence de résonance est rarement donnée. L'hypothèse $|v_x| \ll c$ est majoritairement traduite par un développement limité à l'ordre zéro, ce qui empêche de dégager l'évolution physique de la fréquence en fonction de la vitesse.
Q34 – Quelques tentatives de changement de variable sont relevées, mais elles ne peuvent aboutir que si le développement limité de la question 33 est correctement conduit.
Q35 – Cette question, assez largement dépendante de la question précédente, est très peu abordée.
Q36 (QP) – Les questions posées ne sont pas toujours en rapport avec le thème : quel est l'intérêt de vérifier que l'étoile contient de l'hydrogène alors que l'on évoque clairement l'effet Doppler-Fizeau dans l'énoncé. La question des incertitudes est rarement évoquée malgré l'extrait de programme fourni.

Q37 à Q41 – Ces questions sont très peu abordées. Si la détermination du libre parcours moyen demande un raisonnement relativement élaboré, celle de la distance moyenne entre particules est plus simple.
Q42 – Cette question est très peu traitée alors qu'elle est indépendante des précédentes et ne nécessite qu'une détermination graphique.

Partie IV : Cette partie aborde des sujets plus classiques et est souvent traitée trop rapidement à la fin.
Q43 – Cette question est bien réussie.
Q44 – Les développements limités complets et tenant compte de l'élongation ξ sont peu abordés.
Q45 – Les ordres de grandeur demandés sont bien connus. La détermination d'un temps caractéristique de diffusion pose plus de difficultés.
Q46 – Le résultat étant donné, de nombreuses copies présentent des tentatives de résolution. Quelques-unes proposent une démarche rigoureuse en distinguant bien le volume de la tranche de fluide et l'accroissement de ce volume consécutif à une déformation.
Q47 – L'équation de d'Alembert est correctement établie, peu de candidats justifient le fait que la grandeur c_s est bien homogène à une vitesse.
Q48 – Cette question est bien réussie.
Q49 (QP) – Cette question est bien traitée. Cependant, le schéma de l'expérience demandé ne fait pas toujours apparaître clairement la position de la source émettrice vis-à-vis des écouteurs et certaines copies proposent une activité complètement déconnectée de l'expérience décrite. La partie interdisciplinaire avec la co-intervention du professeur de mathématiques est peu abordée voire pas du tout alors qu'elle est demandée.
Q50 – La relation entre k et ω doit être déterminée et non rappelée.
Q51 – Cette question est bien réussie.
Q52 – La solution étant donnée, certaines copies n'établissent pas le résultat avec la rigueur souhaitable.
Q53 – La notion de résonance est souvent évoquée. Elle n'a pourtant pas à l'être en réponse à cette question discutant des modes propres sans que le système soit soumis à une excitation forcée. Le fait qu'un milieu de propagation limité spatialement induise une quantification des fréquences possibles n'est pas connu des candidats.
Q54 –Il ne convient pas dans cette question d'évoquer la corde de Melde ou le pot vibrant.
Q55 – Cette question, bien que peu abordée, est plutôt bien traitée.
Q56 – La dissipation d'énergie est souvent citée, il est judicieux d'évoquer la notion de viscosité.
Q57 à Q59 – Ces questions n'offrent pas de difficulté particulière. Il s'agit d'exploiter les résultats précédents dans le cas d'un gaz parfait monoatomique ($\gamma = 5/3$) tel que l'argon.
Q60 – Cette question est assez bien traitée sauf quand les calculs sont menés en prenant comme célérité du son 340 $m \cdot s^{-1}$.
Q61 – Si l'aspect tridimensionnel de la cavité est souvent cité pour expliquer la présence de trois indices, la quantification des fréquences l'est moins.

6.2. Rapport relatif à la composition de chimie

Commentaires généraux

Le sujet porte sur l'étude de « Quelques aspects des techniques d'analyse chimique ». Savoir choisir une technique d'analyse et l'exploiter pour extraire des informations structurales, dynamiques ou quantitatives d'une molécule seule ou en mélange est un enjeu majeur lors d'une synthèse chimique. Ce sujet aborde successivement différents domaines de la chimie, couvrant des notions de chimie organique (stéréochimie, chiralité, écriture de mécanismes réactionnels et exploitation d'effets électroniques), de cinétique (notamment la cinétique enzymatique), de thermodynamique (calorimétrie, exploitation de diagrammes potentiel-pH), ainsi que de chimie physique et spectroscopies RMN, IR ou encore UV-Visible. Ce sujet comporte trois parties distinctes traitant de différentes techniques d'analyse couramment utilisées en chimie, en synthèse ou en contrôle-qualité, autour de produits du quotidien que sont les produits pharmaceutiques à travers l'exemple de l'ibuprofène (partie I), et les produits agroalimentaires à travers les analyses de la composition de jus de fruits (partie II). La dernière partie se focalise sur les méthodes permettant de déterminer expérimentalement les grandeurs thermodynamiques indispensables aux types d'analyses abordées dans les deux premières parties. Quatre questions pédagogiques [QP3, QP4, QP43, QP45] nécessitant des développements substantiels complètent le sujet.

Sur l'ensemble des copies, presque toutes les questions sont abordées, à l'exception de l'application à la détermination expérimentale du pK_A d'un couple par spectroscopie de RMN ou par la méthode classique de Job appliquée en thermochimie à la détermination de la stœchiométrie d'un acide. Le rapport met l'accent sur les erreurs commises ou les points perfectibles. Concernant la forme, les copies sont dans l'ensemble bien présentées. Il convient de soigner la rédaction de toutes les questions, qu'elles soient pédagogiques ou disciplinaires : des réponses concises, précises et argumentées sont souhaitées. Du point de vue scientifique, le jury attend des candidats à l'agrégation qu'ils disposent également d'une culture approfondie et qu'ils soient en capacité de mener des calculs avec rigueur, en établissant d'abord une expression littérale complète puis en procédant aux éventuelles applications numériques. Concernant ces dernières, une réflexion sur le nombre de chiffres significatifs est indispensable avant l'écriture du résultat final, accompagnée des unités adéquates et, le cas échéant, d'un commentaire.

Remarques ponctuelles

Q1. Plusieurs possibilités existent pour la désignation de la molécule. Peu de bonnes réponses sont données par les candidats. Les règles de nomenclature sont souvent mal maîtrisées même en ce qui concerne la chaîne et la fonction principales. Les candidats proposent fréquemment un dérivé de l'acide éthanoïque.

Q2. La question est bien traitée dans l'ensemble malgré des maladresses dans le vocabulaire. La notation utilisée ne peut en aucun cas désigner le fait que l'espèce chimique est présente sous la forme d'un (mélange) racémique.

QP3. Les représentations sont souvent connues (quelques confusions entre Cram et Newman sont à relever) mais les exemples choisis sont parfois très peu approfondis et les niveaux d'étude non spécifiés ou en précisant seulement collège ou lycée, montrant une connaissance superficielle des programmes. Il est préférable également de diversifier les situations et de ne pas mettre les mêmes exemples pour des représentations différentes. Certaines représentations donnent explicitement des informations sur la structure spatiale : cet aspect doit être spécifiquement notifié.

QP4. Le corrigé proposé présente souvent des erreurs. Une correction formative est aussi attendue : les candidats sont invités à ne pas se limiter à barrer ou acquiescer la réponse de l'élève. Le corrigé doit être détaillé et présenter une aide pour l'apprentissage des notions abordées (oubli que les énantiomères R et S, images l'un de l'autre dans un miroir, sont non superposables ; confusion entre addition et substitution ; argumentaire vague sur la notion d'UA). L'erreur sur la représentation spatiale de la fonction nitrile est rarement relevée. Beaucoup de candidats identifient l'époxyde comme une erreur de représentation.

Q5. Des réponses confuses sont proposées pour expliquer la lettre « S ». La notion de configuration absolue n'est pas toujours explicitement indiquée. Le terme « dextrogyre » figure rarement et beaucoup de candidats écrivent que la molécule « dévie » la lumière et non qu'elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière incidente.

Q6. Les règles CIP font rarement référence au numéro atomique (référence fréquente à la masse atomique, ou encore à la taille des atomes ou l'électronégativité des éléments). Une explication et une application soignées et détaillées des règles CIP sont attendues.

Q7. Des molécules non chirales, souvent liées par des relations de diastéréoisomérie (Z/E), sont citées comme exemples.

Q8. Rares sont les principes correctement cités. Ce sont le plus souvent des notions de bon sens liés à l'écologie. Il n'est pas nécessaire de citer les douze principes lorsque deux suffisent.

Q9. La question est globalement bien traitée, mais un nombre significatif de candidats maîtrisent mal la notion de proportion.

Q10. Bien que faisant partie des techniques analytiques incluses dans le programme de physique-chimie de la classe de terminale S, le principe de la spectroscopie de RMN n'est pas maîtrisé. Certaines notions comme l'environnement électronique, l'influence du nombre de voisins et la présence d'un champ magnétique sont présentes mais les candidats font rarement la différence entre le champ, conventionnellement noté B_0, qui provoque la levée de dégénérescence (effet Zeeman) et le champ associé à l'impulsion radiofréquence, conventionnellement noté B_1. La notion de transition de spin nucléaire et de relaxation de spin est quasiment inexistante. Une proportion importante de candidats évoque la mise en « vibration » des noyaux (voire de la molécule) lors de la résonance, ce qui laisse penser à une certaine confusion entre la spectroscopie de RMN et la spectroscopie IR.

Q11. Peu de bonnes réponses. Les réponses sont très approximatives (en lien avec la non maîtrise du principe de la spectroscopie de RMN).

Q12. Les signaux RMN ^{1}H sont la plupart du temps bien attribués (attention à ne pas utiliser de nouvelles numérotations, couleur… les protons sont déjà identifiés par des lettres, il faut les utiliser pour faciliter la correction). Le calcul des fréquences de résonance et/ou de déplacement chimique est rarement réalisé : les candidats se contentent la plupart du temps de lire les valeurs de déplacements chimiques sur le spectre. Les multiplicités sont souvent correctement désignées, sauf dans le cas des protons aromatiques. Dans les cas où deux doublets sont indiqués pour les signaux des protons aromatiques, l'effet de toit sur l'allure des doublets est rarement évoqué et la non-égalité des fréquences de résonance des noyaux correspondants avec les fréquences déterminées aux centres de ces doublets n'est jamais mentionnée.

Q13. La notion d'équivalence magnétique est rarement évoquée. Le lien est souvent établi entre le nonuplet et les huit voisins mais les candidats évoquent rarement le fait que les constantes de couplage sont identiques pour l'expliquer. La formule liant le déplacement chimique et la fréquence de résonance d'un noyau donné est peu connue.

Q14. La relation entre le nombre d'onde et la longueur d'onde est connue, *a contrario* de la définition de la transmittance (confondue avec l'absorbance ou l'inverse de l'absorbance).

Q15. Les réponses à cette question sont souvent exactes. Il faut se limiter à identifier les bandes principales et indiquer, pour chaque bande caractéristique, d'une part la valeur du nombre

d'onde et d'autre part la nature du mode de vibration associé à la liaison considérée (élongation, déformation d'angle…) comme indiqué dans la table IR.

Q16. Peu de bonnes réponses sont proposées à cette question. Celle-ci est souvent mal interprétée, les candidats ne font pas le lien entre le rendement et la grandeur portée en ordonnée.

Q17. La réaction avec le dioxyde de carbone est souvent connue, le terme de carbonatation un peu moins. Des erreurs fréquentes portent sur l'éventuelle réaction de la soude avec l'eau (autoprotolyse), le dioxygène, ou le risque de cristallisation de la soude.

Q18. La concentration volumique en quantité de matière est souvent calculée correctement. Les calculs sont souvent longs et avec des étapes. Le calcul d'incertitude avec la formule de composition des incertitudes est méconnu par beaucoup de candidats : des termes sont oubliés ainsi que le facteur d'élargissement. De nombreux candidats tentent néanmoins d'estimer une incertitude à l'aide de calculs utilisant la technique de la différentielle logarithmique. Une fois le calcul obtenu, l'écriture de la concentration en quantité de matière avec un nombre cohérent de chiffres significatifs est rarement correctement établie.

Q19. Une meilleure dissolution est souvent évoquée mais le fait que les propriétés acido-basiques dépendent du solvant l'est rarement.

Q20. Des valeurs sont souvent données sans aucune justification ou par un long calcul. Il est nécessaire de connaître les ordres de grandeurs des pK_A pour les couples acido-basiques dans lesquels sont engagées certaines molécules organiques comme ici un acide carboxylique.

Q21. Peu de bonnes réponses sont proposées : certains ont fait le lien entre le pK_A du couple acide carboxylique/carboxylate précédent et le pK_A du couple acido-basique auquel appartient l'indicateur coloré sans penser à écrire la réaction de titrage et à évaluer le pH à l'équivalence. Une erreur très fréquente est de choisir un indicateur coloré appartenant à un couple dont le pK_A est le plus proche possible de celui de l'acide faible titré.

Q22. La valeur moyenne est souvent calculée, mais peu de candidats continuent le calcul jusqu'à l'incertitude élargie et la conclusion commentée.

Q23. Les réponses sont souvent confuses et peu justifiées.

Q24. La présence du lysinate est souvent évoquée mais il faut bien expliquer son influence par les propriétés acido-basiques.

Q25. Les noms des fonctions sont très souvent méconnus.

Q26. Il manque le plus souvent l'étape d'activation par protonation. L'écriture correcte des mécanismes nécessitent l'utilisation du formalisme des flèches courbes. Peu de bonnes réponses sont observées.

Q27. Les conditions d'un acte élémentaire de van't Hoff sont rarement évoquées ou sont formulées de manière très approximative.

Q28. L'Approximation des États Quasi-Stationnaires (AEQS) est en général connue et bien utilisée. De nombreuses bonnes réponses malgré quelques erreurs de signe sont données.

Q29. La question est souvent correctement traitée si la réponse à la question précédente, Q28, est juste.

Q30. Peu de bonnes réponses sont proposées, la conservation de la matière pour la concentration en substrat n'étant pas prise en compte.

Q31. En lien avec la question précédente, Q30, il y a peu de bonnes réponses.

Q32. Idem Q31.

Q33. Idem Q31.

Q34. La mésomérie est souvent évoquée à tort. Ce type de chiralité semble assez méconnu. Une erreur fréquente est que la présence d'un axe ou d'un plan de symétrie est cause de chiralité. Plusieurs candidats évoquent de manière erronée la présence de centres stéréogènes sur le cycle.

Q35. Le nom complet de la grandeur utilisée ainsi que les indications de longueur d'onde et de température, sont souvent méconnus. La loi de Biot n'est pas maîtrisée ainsi que les unités associées (des confusions avec la loi de Biot et Savart, la loi de Malus, et la mesure à l'aide d'un réfractomètre). Le principe de la mesure avec le polarimètre est en revanche souvent bien décrit.
Q36. Peu de bonnes réponses, l'étape d'hydrolyse doit aussi comporter des flèches.
Q37. La réponse est souvent peu argumentée et sans lien avec l'encombrement stérique.
Q38. Cette question est peu traitée.
Q39. Il s'agit d'argumenter avec la structure de la molécule et non avec le fait qu'elle absorbe dans le visible. La notion de transitions électroniques n-π^* et/ou π-π^* est trop rarement évoquée.
Q40. Le choix de la longueur maximale λ_{max} est souvent évoqué contrairement au fait que le jus de pomme n'absorbe pas pour cette valeur λ_{max}.
Q41. Le fait que d'autres molécules absorbent ou que le blanc est mal réalisé est plus souvent évoqué que l'erreur de biais de l'appareil.
Q42. Peu de candidats utilisent l'équation de la droite indiquée dans le sujet : beaucoup obtiennent ainsi une valeur très approximative de la grandeur recherchée en reportant graphiquement l'absorbance sur le graphe proposé.
QP43. Les items sont souvent bien relevés mais les situations et les critères d'évaluation ne sont pas suffisamment précis. Il est souhaitable de donner des situations concrètes permettant de les observer dans une classe de collège.
Q44. Un manque de précision sur les termes utilisés est observé. L'affinité de l'espèce chimique avec l'éluant ou phase mobile est souvent évoquée mais plus rarement celle avec la couche de silice ou phase stationnaire, bien qu'il s'agisse de la force motrice de la séparation. Les phénomènes à l'origine de la séparation sont mal connus.
QP45. Il est attendu de comparer uniquement les chromatographies sur couche mince (CCM) et sur colonne. Les cartes mentales sont souvent incomplètes. La qualité et le soin apportés à la présentation sont nécessaires.
Q46. La question est correctement traitée.
Q47. Les réponses proposées sont souvent approximatives et évoquent principalement la mesure de l'absorbance.
Q48. Les réponses proposées sont régulièrement approximatives et incomplètes.
Q49. Des erreurs dans l'attribution des différents domaines. Les réponses ne sont pas toujours justifiées par un calcul de nombre d'oxydation. On note également des erreurs de calcul pour ces derniers.
Q50. La question est correctement traitée.
Q51. Des erreurs sont souvent liées à une mauvaise position des espèces dans les zones de prédominance (Q49) et provoquent un mauvais choix des couples d'oxydo-réduction impliqués dans les réactions.
Q52. Il est nécessaire d'écrire les équations des réactions afin d'obtenir les relations entre quantités de matière des différentes espèces chimiques mises en jeu. Un raisonnement complet aboutissant à une formule littérale globale, puis une application numérique associée est préférable à la présentation de calculs intermédiaires.
Q53. Le protocole est rarement compris conduisant à peu de bonnes réponses.
Q54. La réponse est souvent imprécise, le lien avec l'environnement électronique est la clef.
Q55. La question est globalement peu ou pas traitée.
Q56. La question est globalement peu ou pas traitée.
Q57. La question est souvent correctement traitée lorsqu'elle est abordée.
Q58. La question est globalement peu ou pas traitée.
Q59. Certains candidats pensent à proposer de mesurer la valeur en eau du calorimètre.
Q60. La question est globalement peu ou pas traitée.

7. Épreuves orales : attentes et évaluations

Les attentes

Comme pour les épreuves écrites, un professeur de physique-chimie agrégé ou promu à l'échelle de rémunération des professeurs agrégés doit maîtriser sa discipline à un niveau post-baccalauréat tant au niveau théorique (concept, modélisation, formalisme, etc.) qu'au niveau expérimental. L'épreuve orale de montage permet de plus d'évaluer la capacité du candidat à mettre en œuvre une démarche expérimentale, sa dextérité expérimentale, le soin qu'il apporte à la réalisation des expériences, la rigueur qu'il donne à leur exploitation et la pertinence de la discussion des résultats. L'épreuve d'exposé apporte également un éclairage sur l'expertise professionnelle du candidat d'un point de vue pédagogique et didactique.

Que ce soit pour l'épreuve de montage ou pour l'épreuve d'exposé, les choix des expériences présentées, du développement post-bac et des aspects pédagogiques traités doivent être fortement ancrés dans le thème du sujet ; ces choix doivent pouvoir être justifiés.

L'évaluation

Épreuve d'exposé : sans être exhaustif, le jury est attentif à la qualité de la présentation du concept, à la pertinence didactique du choix du développement post-bac et à sa maîtrise disciplinaire, à la pertinence du choix de l'activité pédagogique et à la qualité de l'analyse pédagogique et didactique au regard des objectifs de l'axe retenu.

Épreuve de montage : sans être exhaustif, le jury est attentif à la pertinence et la justification des expériences présentées et à la maîtrise du contenu disciplinaire associé, à la dextérité expérimentale et aux respects des règles de sécurité. Sur l'exploitation approfondie d'une expérience quantitative, la qualité de la modélisation et de son exploitation s'appuyant sur une bonne maitrise de l'évaluation des incertitudes de mesure, constitue un élément essentiel.

Quelle que soit l'épreuve, le jury apprécie la qualité de la communication en termes de précision et de rigueur du langage, de dynamisme, d'utilisation de supports variés et de visibilité.

7.1. Rapport sur les épreuves orales de physique

a. Exposé consistant en une présentation d'un concept et son exploitation pédagogique

La préparation de l'épreuve d'exposé ne se limite pas aux quatre heures imparties mais débute en amont, au cours de l'année de préparation du candidat ; cela favorise un travail en profondeur des différents sujets. Ce travail de réflexion est également précieux dans le cadre des épreuves écrites.

Partie relative au concept scientifique

Présentation du concept

Le jury rappelle aux candidats que la carte mentale n'est pas la seule façon de présenter un concept. Certaines présentations sont hors sujet par manque de réflexion sur le concept scientifique qui nécessite d'être circonscrit avant d'être développé. Certains thèmes sont souvent confondus : la résonance et les ondes stationnaires ou la gravitation et la mécanique newtonienne par exemple. Dans certains thèmes « double » comme spectrométrie optique et couleur, une des composantes du thème est parfois non traitée.
La présentation du concept gagne à être concise afin de libérer du temps pour un développement post-baccalauréat riche.

Développement scientifique du concept post-bac

L'aptitude du candidat à réaliser un développement au niveau post-baccalauréat en se détachant de ses notes est évaluée. Ce développement ne doit pas se réduire à une suite de calculs déconnectés du reste de l'exposé, sans aucune discussion physique : ordres de grandeur, intérêts sur le plan des applications, limites des modèles utilisés, mise en perspective. Le jury attend du candidat une capacité à expliquer son choix en relation avec le thème, à interpréter le résultat, à présenter les hypothèses et à discuter les cas limites.
Il est inutile de proposer un développement post-baccalauréat trop ambitieux sur lequel le candidat est éventuellement mis en difficulté lors de la phase d'entretien avec le jury.

Partie relative à un aspect pédagogique de l'enseignement du concept

Rappel : les axes possibles de traitement pédagogique ou didactique du sujet peuvent relever d'une problématique reliée à :
- l'introduction du concept ;
- les difficultés d'apprentissage liées au concept ;
- la progressivité des apprentissages liés au concept ;
- la différenciation ;
- la diversification et les stratégies d'apprentissage ;
- l'évaluation ;
- la remédiation ;
- la construction de l'autonomie.

Le jury observe que quelques candidats en cherchant à mettre en valeur leurs pratiques de classe et ce, quel que soit l'axe choisi, sont alors prêts à toutes les distorsions possibles afin de faire état

de ce qu'ils considèrent être des pratiques innovantes. Il faut cependant veiller à répondre en priorité à la commande dans laquelle le candidat peut alors aborder une vision réflexive de sa pratique pédagogique quotidienne.

L'axe relatif à la progressivité dans les apprentissages liés au concept donne souvent lieu à une lecture exhaustive du Bulletin officiel de l'éducation nationale, sans prise de recul : il convient de montrer comment l'apprentissage de la notion étudiée est construit soit au cours d'une année scolaire, soit au cours d'un cycle par exemple.
La construction de l'autonomie est souvent interprétée comme étant toute mise en activité des élèves en dehors du cours magistral.
Les difficultés liées au concept sont parfois réduites à des considérations trop générales : par exemple des difficultés de conversion d'unités, de calcul littéral, de traitement de la proportionnalité.
Les représentations initiales des élèves ont un impact sur leur compréhension des phénomènes physiques dont il faut également tenir compte.
Les techniques de différenciation sont peu connues, elles ne se limitent pas à fournir des « coups de pouce ».
La remédiation gagne à être positionnée après une évaluation diagnostique portant sur des connaissances antérieures ou après une séquence complète, si des difficultés persistent. En effet, il est naturel que les élèves rencontrent des obstacles au cours de l'apprentissage. Leur donner des aides ou des jokers, en cours de formation, ne constitue pas une remédiation mais relève davantage de la différenciation.
Évaluer est un acte complexe qui questionne le statut de l'erreur, et qui ne se résume pas à définir cinq compétences ou à en citer trois formes différentes (diagnostique, formative, sommative) sans préciser les attendus et les conséquences de l'acte d'évaluation. Une évaluation diagnostique sous forme de QCM numérique, au-delà de son éventuel aspect ludique, entraîne une proposition de remédiation si besoin. Un exemple de grille de compétence complétée puis exploitée par le candidat à partir d'exemples concrets d'erreurs d'élèves sur le thème proposé peut être bienvenu.

Remarques générales

Il n'est pas nécessaire de multiplier les documents supports ainsi que les photocopies de livres, trop denses, illisibles et commentées superficiellement sans analyse. Le jury apprécie des documents plus personnels. Dans le même ordre d'idée, vidéo-projeter des pages entières du Bulletin officiel de l'éducation nationale sans en extraire l'essentiel dessert le candidat.

La réflexion pédagogique attendue au niveau du concours de l'agrégation interne nécessite de connaître la littérature dédiée ainsi que l'évolution des pratiques, sous-tendue par des apports de la recherche en didactique. Ces lectures sont à mettre en perspective avec une pratique professionnelle de terrain.

Une expérience de cours a toute sa place dans un exposé lorsqu'elle est pertinente et exploitée en relation avec le concept.

Le jury apprécie les développements pédagogiques bien connectés au concept et complémentaires du développement post-baccalauréat. Certains ont donné lieu à de très bonnes notes.

b. Montage et traitement automatisé de l'information

Cette épreuve permet d'évaluer la capacité des candidats à mettre en œuvre une démarche expérimentale sur un thème donné et ainsi que leur dextérité et le rôle qu'ils attribuent à la part de l'expérience dans l'enseignement de la physique.

Le déroulement
Les candidats, après avoir choisi un sujet parmi deux propositions, préparent des expériences pendant quatre heures qu'ils présentent ensuite durant cinquante minutes devant un jury. Leur présentation est suivie d'un entretien d'une durée de vingt minutes environ.

Le choix des expériences
C'est le point de départ de la construction des éléments constitutifs du montage. Le candidat s'interroge sur les idées et les concepts qu'il souhaite illustrer expérimentalement. À partir de là, se demander quelles sont les mesures à réaliser pour en déduire le résultat physique choisi constitue généralement une démarche fructueuse. Chaque idée forte mérite donc d'être portée par une expérience qualitative ou quantitative. Sur ce point le jury n'a pas d'*a priori* sur les expériences à présenter, mais il est très sensible à la justification de la présence d'une expérience et à la cohérence de l'ensemble.
Si une même expérience peut illustrer plusieurs thèmes, les grandeurs mesurées nécessitent alors d'être adaptées au thème présenté. Une attention particulière doit ensuite être portée à l'intérêt des grandeurs déterminées : utiliser la loi de l'hydrostatique ou la poussée d'Archimède pour déterminer une masse volumique de fluide, qui pourrait l'être beaucoup plus rapidement et plus précisément par une autre méthode, n'est pas opportun. Dans le même esprit, il est préférable de ne pas utiliser des fentes d'Young pour déterminer la longueur d'onde d'un laser.
Une combinaison non cohérente d'expériences, parfois hors sujet, ne s'appuyant sur aucun message est à éviter.

Le nombre d'expériences
Un choix raisonné d'expériences est souhaité. Il n'est pas utile de multiplier les expériences introductives sans réaliser de mesures. Une expérience quantitative conduisant à l'établissement ou à la vérification d'une loi ou d'une valeur importante est incontournable. Il est donc souvent plus enrichissant d'exploiter en profondeur une expérience que d'en survoler plusieurs. Dans l'étude de la diffraction d'une fente par exemple, procéder à une seule mesure d'interfrange pour essayer d'en déduire une longueur d'onde n'est pas des plus opportuns. Au contraire, une évaluation quantitative du profil de l'intensité diffractée en fonction de la largeur de la fente, de la distance entre le capteur et la fente ou de la longueur d'onde est plus enrichissante.

Le niveau attendu
Un niveau post-baccalauréat est attendu pour cette épreuve. Sur un même dispositif expérimental, les mesures et leur exploitation permettent la mise en évidence de résultats plus ou moins élaborés. Par exemple, une analyse de la figure de diffraction par une fente avec un capteur CCD pour retrouver la loi de l'intensité en fonction de la position sur l'écran contient plus d'informations que la seule étude de la largeur de la tâche centrale.
De même, la connaissance des concepts sous-jacents au thème du montage à un niveau post-baccalauréat est nécessaire et si le but de l'épreuve n'est pas de démontrer les relations utilisées lors des modélisations, leurs domaines de validité doivent être connus.
Si durant la période de préparation du concours, le candidat n'a pas été en mesure de se familiariser avec du matériel utilisé dans le cadre de l'enseignement en classes préparatoires aux

grandes écoles comme par exemple un interféromètre de Michelson ou un goniomètre, il n'est pas judicieux d'essayer de l'utiliser durant la présentation.

La présentation

Une courte introduction est appréciée, néanmoins les considérations théoriques générales et les trop longues introductions sont à éviter car, si elles permettent au candidat de prendre confiance au début de la présentation, elles n'entrent pas directement en compte dans l'évaluation finale et peuvent constituer, de ce fait, une perte de temps. Après cette introduction et durant les cinquante minutes de présentation, le candidat réalise des expériences, réalise des mesures, explique leur obtention, les confronte à un modèle ou en extrait une loi. Il est inutile de ralentir artificiellement la présentation en effectuant une multitude de mesures redondantes.

La présentation est le moment d'expliquer l'effet de la variation d'un paramètre précis plutôt qu'un autre, de justifier rapidement les modèles utilisés, de détailler l'estimation d'une incertitude. Par exemple, le jury est sensible à la justification d'une mesure de dix interfranges plutôt que d'un seul.

En pratique, les membres du jury peuvent se déplacer pour observer de près la dextérité du candidat.

Dans les montages de thermodynamique où les temps de thermalisation peuvent être longs, un candidat peut très bien préciser qu'il démarre une expérience bien avant la réalisation de mesures sur celle-ci.

La présentation du tableau

Afin de gagner du temps durant la présentation, une partie de la préparation peut être consacrée à l'organisation du tableau. Il est vivement conseillé qu'à son arrivée, le jury puisse y lire le titre du montage, les schémas des expériences choisies, les principaux éléments des protocoles expérimentaux proposés, les modélisations utilisées lors de l'exploitation des mesures, les valeurs numériques obtenues en préparation ainsi que les valeurs tabulées utiles. Le tableau peut ensuite être complété lors de la présentation, suite aux mesures et exploitations effectuées directement devant le jury.

Les mesures

Une attention particulière est portée aux mesurages réalisés, aux précautions prises comme les choix de leur nombre, la discussion de leur fluctuation, *etc*. Il est possible de réaliser des séries de mesures durant la préparation, de les sauvegarder et de les compléter durant la présentation. Lors de la préparation et pour la répétition de mesures, le candidat peut demander l'aide de l'équipe technique qui reproduit alors un protocole sous sa responsabilité. L'exploitation de courbes réalisées uniquement durant la préparation n'est pas souhaitable.

Même si les candidats maîtrisent dans l'ensemble l'utilisation des principaux logiciels d'acquisition et de traitement des données, ils doivent pouvoir justifier leur choix comme celui du nombre d'échantillons ou de la fréquence d'échantillonnage. Un nombre d'échantillons excessif alourdit le traitement et un nombre insuffisant ne permet pas, par exemple, de visualiser des phénomènes plus brefs que le temps séparant deux points.

La connaissance du matériel communément disponible au lycée est un préalable à une manipulation précise conduisant à des mesures de qualité. Par exemple, il est hasardeux de vouloir réaliser des expériences de focométrie sans banc optique. D'autres sources lumineuses, autre que le laser, peuvent être utilisées.

Les incertitudes

L'estimation des incertitudes fait partie du processus de mesurage. Il faut donc y porter une attention particulière. Pour autant, il ne s'agit pas d'y consacrer un temps déraisonnable ni de faire preuve d'absence de bon sens. Ainsi, en optique, lors de l'utilisation de méthodes de focométrie, les

candidats doivent inclure la plage de netteté dans leur travail d'estimation des incertitudes. En effet, celle-ci constitue bien souvent la part prédominante de l'évaluation de l'incertitude sur la position de l'image.
L'utilisation de modèles statistiques complexes et mal maitrisés visant à estimer les incertitudes, conduit parfois à des valeurs aberrantes. Dans l'optique de faire ressortir la physique de l'expérience, et de gagner du temps, l'identification de la cause d'incertitude prédominante permet souvent de ne pas se lancer dans des calculs inutiles. Finalement, il convient toujours de vérifier que les valeurs d'incertitudes sont cohérentes avec la qualité de la mesure effectuée.

Les modèles
Extraire d'une série de mesures un coefficient ou une valeur sans la confronter à un modèle ou le comparer à une grandeur de référence n'a que peu d'intérêt.
Lorsque cela est possible, un ajustement des points expérimentaux par des modèles linéaires ou affines est souvent une bonne idée.
Lors de l'étude d'une chute de bille métallique dans un fluide visqueux, le repérage de sa position sur une vidéo est une méthode fructueuse pour obtenir sa vitesse limite. Mais il est plus judicieux de la déterminer à partir de sa position au cours du temps que d'utiliser une opération de dérivation numérique approchée, induisant de nombreux artefacts dans le résultat.

Enfin, cette année encore, le jury a attribué des notes élevées à des montages particulièrement bien réalisés, réfléchis dans lesquels la démarche scientifique est toujours présente.

7.2. Rapport sur les épreuves orales de chimie

C. Exposé consistant en une présentation d'un concept et son exploitation pédagogique

L'épreuve orale d'exposé a pour but d'évaluer le niveau de maîtrise des connaissances scientifiques et didactiques du candidat, ses compétences pédagogiques liées à sa pratique mais aussi sa culture professionnelle et ses capacités de réflexion. Elle consiste en un exposé d'une durée maximale de cinquante minutes dont l'objet est l'un des sujets au programme du concours. Il est suivi d'un échange avec le jury d'une vingtaine de minutes environ. L'exposé se décline en deux parties que le candidat traite dans l'ordre qu'il souhaite : la présentation générale du concept abordé, complétée par un développement à un niveau post-baccalauréat et une exploitation pédagogique dans l'enseignement secondaire, à un niveau laissé à son initiative. Le sujet est complété par une consigne associée à deux axes pédagogiques. Le candidat choisit d'illustrer l'un ou l'autre, ou bien les deux, au cours de la partie « exploitation pédagogique ».
Les axes retenus pour la session 2019 ont été :

- l'introduction du concept ;
- les difficultés d'apprentissage liées au concept ;
- la progressivité des apprentissages liés au concept ;
- la différenciation ;
- la diversification et les stratégies d'apprentissage ;
- l'évaluation ;
- la remédiation ;
- la construction de l'autonomie.

Il est recommandé de commencer par une brève introduction pendant laquelle les intentions et le plan de l'exposé sont précisés.

Les compétences de communication sont prises en compte dans l'évaluation. Il est attendu un propos dynamique qui atteste de la motivation du candidat. Les discours gagnent à s'appuyer sur des supports pertinents tant du point de vue scientifique que pédagogique. En plus du tableau, le candidat dispose d'un matériel de présentation numérique : un ordinateur équipé d'un ensemble de logiciels, d'un vidéoprojecteur et d'une caméra flexible. L'utilisation, à bon escient, de ces outils et leur maîtrise concourent à l'étayage et la fluidité du propos. Le jury est sensible à la lisibilité comme à la visibilité, à la clarté et, naturellement, à la bonne rédaction en langue française des documents projetés, conçus pendant la préparation. L'organisation du tableau est aussi un élément d'appréciation pour le jury ; le candidat veille à ne pas en effacer une partie avant d'en avoir formulé la demande au jury, des éclaircissements et des explications sur certains points pouvant être demandés dans la phase d'entretien. Les notes rédigées pendant la préparation doivent être considérées comme un guide de présentation afin de ne rien omettre des notions et activités que l'on souhaite proposer. Le candidat est donc invité à s'y reporter périodiquement pour contrôler le bon déroulement de sa présentation, mais sans toutefois s'y replier. En particulier, le jury s'attend à ce que le candidat puisse assumer la phase de discussion sans ses notes. Le jury constate globalement de bonnes qualités de communication chez les candidats.

Le jury apprécie les présentations claires, structurées et utilisant à bon escient la totalité du temps imparti à l'exposé. Des prestations trop courtes ne permettent généralement pas un développement suffisant du concept, ni des activités de classe. Cependant, répéter des points déjà abordés sans

développer de nouvelles notions, ou apporter de nouvelles informations, est inutile. Dans le cas où le candidat n'utilise pas la totalité du temps disponible pour sa présentation, la durée de l'entretien avec le jury n'est pas pour autant rallongée.

Réaliser de courtes expériences de cours démonstratives, en nombre limité, pour introduire ou illustrer sa présentation peut représenter un atout intéressant. Elles possèdent une vertu démonstrative et sont l'occasion d'expliciter les liens entre les phénomènes et les modèles ainsi que les modélisations développées au cours de l'exposé.

Les liens avec des enjeux sociétaux et économiques, avec la recherche et l'histoire des sciences sont très appréciés. Ils prouvent la capacité du candidat à contextualiser son enseignement et à le replacer dans des problématiques actuelles. Certains candidats y parviennent très bien. Ces considérations sont valorisées.
La discussion avec le jury vise, dans un premier temps, à revenir sur certains éléments de la présentation que celui-ci souhaite voir préciser. Il peut s'agir d'une erreur de langage écrit ou oral, d'un oubli ou bien d'un complément d'information à apporter. Dans un second temps, les questions du jury visent à évaluer la capacité des candidats à faire preuve de réflexion, à argumenter et à justifier le choix de ses propositions scientifique et pédagogique ; elles permettent aussi d'apprécier le niveau d'expertise du candidat et sa prise de hauteur vis-à-vis des contenus. Les réponses courtes, précises et argumentées sont appréciées.

Présentation d'un concept

Des connaissances scientifiques précises et solides sont attendues des candidats. Le jury recommande de mettre à profit son expertise pédagogique et professionnelle pour adapter le niveau de la présentation : un exposé maîtrisé et rigoureux est souhaitable plutôt qu'une présentation trop rapide de notions mal assimilées. De nombreux candidats présentent une carte mentale dans la première partie de l'épreuve pour introduire le concept. Sans constituer une obligation, elle est une solution possible parce qu'elle est synthétique. Cependant, chacun des points doit être approfondi par des propos structurés et articulés avec les autres notions liées au concept. Le choix du point post-baccalauréat développé doit faire l'objet d'une articulation pertinente avec le concept présenté et fait suite à une réflexion éclairée du candidat qui justifie pourquoi le développement choisi constitue un point à mettre en exergue. Il ne peut pas être exhaustif. Un éclairage des choix des contenus retenus est souhaité. L'utilisation de documents projetés et commentés est pertinente mais le jury attend la démonstration de la maîtrise des notions exposées en explicitant les équations, les hypothèses et les domaines de validité d'un modèle et en commentant, le cas échéant, les applications numériques.

Le jury apprécie les éléments suivants :

- l'effort des candidats qui privilégient des exemples concrets et pertinents pour illustrer leur propos par rapport aux généralités ou aux formules génériques de molécules organiques ou de simples lettres pour désigner des espèces chimiques ;
- les développements qui ne sont pas inutilement trop mathématiques, et qui s'appuient sur une mise en équation adéquate de la problématique de chimie choisie en dépassant la simple description des phénomènes. Dans les cas où des calculs sont réalisés, le jury attend qu'ils soient effectués avec aisance et clarté, et explicités et reliés aux modèles chimiques ou physiques ;

- la maîtrise et l'explicitation des modèles et modélisations relatifs aux notions présentées et la connaissance de leur champ d'application (doublets non liants, lacunes électroniques, modèle de la flèche courbe, activité chimique, loi de Beer-Lambert, modèle de Lewis, etc.).

Le jury attire l'attention sur certains points de vigilance : les grandeurs thermodynamiques de réaction, le critère d'évolution des systèmes chimiques, les écritures des mécanismes en chimie organique, l'application de l'AEQS, les hypothèses qui permettent les simplifications des calculs des états d'équilibre en solution aqueuse et la différence entre les concentrations apportées et à l'équilibre.

Exploitation pédagogique

Le jury attend que le candidat valorise ses qualités pédagogiques et ses connaissances didactiques en présentant un développement bien articulé avec le sujet proposé. On rappelle à ce sujet que la définition précise des objectifs d'apprentissage en termes de connaissances et de capacités est nécessaire à la clarté du propos. Ce développement est l'occasion de traiter un des axes ou les deux proposés en appui du sujet. C'est l'occasion pour le candidat de mettre en avant son expertise professionnelle et de proposer une activité ou une progression d'activités, expérimentale(s) ou non, qui pourrait être mise en œuvre en classe.

Le jury apprécie les éléments suivants :

- les développements détaillés, critiques et argumentés témoignant d'une prise du recul de l'enseignant sur sa pratique professionnelle et d'une réflexion personnelle ;
- les développements de séquences pédagogiques réalistes et adaptées aux niveaux visés, proposant les réponses attendues des élèves et pas seulement les questions qui leur sont posées ;
- l'intégration du traitement des axes pédagogiques à la présentation de la ou des situations pédagogiques qui éclaire les choix présentés et facilite la cohérence du propos ;
- l'analyse critique des supports pédagogiques extraits des ressources exploitées ;
- l'appui sur les compétences de la démarche scientifique. La formulation des capacités précises associées à chacune d'entre elles dans les contextes présentés, permet de préciser l'explicitation et de faciliter la clarté du propos ;
- les activités introduites par des problématiques et des questions scientifiques. Une problématique bien comprise par les élèves représente généralement une condition d'une prise de conscience réelle des buts et des enjeux scientifiques ;
- l'analyse des erreurs des élèves et l'identification des obstacles d'apprentissage, en termes de préconception, couramment rencontrés dans les classes. Elles illustrent généralement de façon très concrète l'axe « les difficultés d'apprentissage liées au concept » ;
- la présentation d'une trace de synthèse de fin d'activité, qui constitue les informations à retenir et à assimiler. Elle assure une définition précise et explicite des objectifs de l'exploitation pédagogique ;
- les situations d'explicitation et de confrontation des conceptions des élèves, des procédures de résolution ou des activités menées. Elles facilitent les analyses collectives des erreurs et la compréhension ;
- un traitement de l'axe « la progressivité des apprentissages liés au concept » qui dépasse la simple juxtaposition d'extraits de bulletin officiel et atteste d'une réflexion personnelle et étayée.

On rappelle que les programmes de la voie technologique, en particulier de la série STL-SPCL, se prêtent particulièrement à une exploitation pédagogique de certains concepts spécifiques tels que « solubilité », « complexes » et « équilibres chimiques » par exemple.
Avoir réfléchi de façon approfondie aux sujets proposés, en s'appuyant sur l'analyse de sa pratique, constitue un atout incontestable. Cela permet de tenir un discours pertinent et bien construit devant le jury. La réflexivité de l'enseignant dans l'analyse de ses gestes professionnels peut être mise en relation avec les axes proposés. Expliciter sa pratique ne suffit pas, il est aussi demandé de porter un regard critique et distancié sur ses gestes professionnels pour pouvoir justifier et discuter ses choix au cours des échanges.

d. Montage et traitement automatisé de l'information

L'objectif de l'épreuve de montage de chimie est multiple. Il s'agit avant tout, pour le candidat, d'attester de sa maîtrise de la démarche expérimentale dans le contexte du laboratoire de chimie et dans une logique de traitement thématique d'un sujet donné. L'épreuve est également l'occasion de faire montre de l'aisance du candidat à réaliser un certain nombre de gestes expérimentaux, d'expliciter les phénomènes mis en jeu lors des manipulations présentées, d'expliquer le fonctionnement des appareils éventuellement utilisés et de mener à bien l'exploitation des données expérimentales collectées.

Ces différents objectifs sont atteints au travers de manipulations choisies par le candidat en lien avec le sujet retenu parmi les deux qui lui sont proposés. La durée de la préparation de l'épreuve est de quatre heures durant lesquelles le candidat bénéficie de l'appui d'une équipe technique. La grande expertise du personnel de laboratoire ne saurait se substituer à celle du candidat qui doit décrire de la manière la plus complète et précise possible les manipulations et mesures dont il souhaite confier la réalisation à l'équipe technique.

À l'issue de cette phase de préparation, le candidat dispose d'un temps d'échange de 70 minutes avec le jury, réparties en 50 minutes de présentation et environ 20 minutes de questions. Après quelques minutes durant lesquelles le jury n'intervient pas, des questions sont ensuite posées au candidat au fur et à mesure de sa présentation, l'objectif de ce questionnement est de lui permettre de démontrer sa compréhension des phénomènes mis en jeu et sa connaissance des instruments utilisés, de justifier les conditions opératoires mises en œuvre. Les candidats sont invités à continuer à manipuler tout en répondant aux questions posées.

Phase de préparation
Le nombre et la nature des expériences prévues par le candidat doivent tenir compte de ce qu'il souhaite montrer durant la phase de présentation. Il n'est ainsi pas raisonnable de se lancer dans la préparation d'un trop grand nombre de manipulations qui peuvent difficilement être toutes présentées sereinement lors de l'épreuve.

Si de nombreuses expériences peuvent illustrer plusieurs thèmes de montage, les candidats sont encouragés à se questionner sur la pertinence de leur choix. Ajoutons qu'une manipulation impliquant plusieurs étapes ne doit pas être considérée comme un ensemble monolithique : là encore, un questionnement sur la pertinence de la présentation d'une étape donnée doit être mené. Il est recommandé au candidat de veiller à la diversité des angles d'approche du thème choisi ainsi que des techniques mises en jeu lors des manipulations. À l'image de ce qu'ils pratiquent avec leurs élèves, les candidats sont encouragés à contextualiser les manipulations proposées. Ainsi, il est peu pertinent de réaliser un titrage dont l'objectif se borne à déterminer la concentration d'une

solution préalablement préparée par le candidat ou de montrer la séparation des espèces chimiques d'un mélange obtenu en mélangeant lesdites espèces chimiques pures. Enfin, parmi les expériences présentées par le candidat, il est vivement recommandé qu'au moins l'une d'entre elles soit quantitative et mène à la détermination de la valeur d'une grandeur tabulée, de la concentration d'une solution, d'un point de fusion, d'une constante cinétique, etc., la valeur obtenue faisant l'objet d'un commentaire de la part du candidat.

Le choix de manipulations nécessite également la prise en compte des risques pour l'environnement et pour la santé, inhérents à la manipulation de certaines espèces chimiques. Avant même de débuter, les candidats sont donc invités à consulter les pictogrammes de sécurité, les mentions de danger (phrases H) et les conseils de prudence (phrases P) qui figurent sur les flacons ou les documents mis à disposition et dont la signification est à connaître parfaitement. Cette démarche, incontournable au laboratoire de chimie, permet au candidat d'adopter un comportement adapté aux risques encourus et l'amène à se questionner sur les quantités de réactifs engagées voire sur la pertinence de son choix de manipulations.

Si les nombreux ouvrages disponibles à la bibliothèque sont, dans le contexte de cette épreuve, la base de travail des candidats, un recul par rapport aux protocoles retenus est souhaité : intérêt de réaliser telle ou telle étape, justification des conditions opératoires mises en œuvre…

Les valeurs des grandeurs tabulées (potentiel standard d'oxydoréduction, constante d'acidité, produit de solubilité, etc.) utiles à une pleine compréhension des phénomènes exposés sont disponibles ; il est recommandé au candidat de les noter afin de ne pas se trouver pris au dépourvu lors de la présentation.

Nous encourageons également les candidats à s'interroger sur la manière dont il convient de réaliser les gestes expérimentaux qu'ils souhaitent présenter : par exemple, comment préparer correctement une solution de titre connu par dissolution d'un solide à l'aide d'une fiole jaugée ? Comment procéder efficacement à une extraction liquide-liquide en utilisant une ampoule à décanter ? Comment réaliser l'essorage d'un solide (et éventuellement son lavage) sur entonnoir Büchner de manière optimale ? Quel entonnoir est adapté pour introduire un liquide dans un ballon ou une ampoule à décanter, ou un solide dans un ballon ?

La phase de préparation doit enfin être mise à profit par le candidat pour organiser au tableau le plan de sa présentation qui lui servira de support tout au long de l'épreuve. Ainsi, pourront y figurer les équations des réactions mises en jeu, les conditions opératoires (quantités de matière, concentrations, etc.), une ébauche de certains calculs, etc.

<u>Phase de présentation</u>

Il est apprécié que la présentation débute par une introduction générale du sujet puis par une description rapide de ce que le candidat désire exposer durant l'épreuve. Cette présentation globale peut être l'occasion pour le candidat de justifier la pertinence de ses choix de manipulations. De même, il est souhaitable que le candidat réserve quelques instants en fin d'épreuve pour apporter une conclusion (qui ne doit pas se limiter à une redite de l'introduction) à son travail.

Les candidats sont invités à introduire chaque manipulation présentée. C'est l'occasion d'indiquer l'objectif poursuivi et de présenter les phénomènes mis en jeu. En particulier, le candidat doit pouvoir donner la ou les équations des réactions modélisant la transformation étudiée, et ce, même s'il s'agit d'une manipulation qualitative ou d'un test caractéristique. La nature des réactions mises

en jeu doit pouvoir être rapidement identifiée par le candidat ; par exemple justifier qu'un réactif a subi une oxydation ou une réduction en s'appuyant sur la notion de nombre d'oxydation.

Comme cela a été rappelé, l'un des objectifs de l'épreuve de montage est de donner l'occasion au candidat de démontrer au jury sa dextérité expérimentale. Les candidats sont donc invités à mettre à profit la phase de préparation pour mener une réflexion sur ce qu'ils souhaitent montrer au jury à chaque manipulation. Le candidat veille en particulier au nombre et à la diversité des gestes expérimentaux présentés.

Tout au long de la phase de présentation, comme de la phase de préparation, le port de la blouse et des lunettes de sécurité est, bien sûr, obligatoire. Le port des gants de sécurité n'est pas systématique mais limité au cas de la manipulation d'espèces chimiques ou de solutions nocives, toxiques ou corrosives par contact ; ce qui atteste de la nécessité de prendre connaissance des données de sécurité. Soulignons que le port des gants doit être proscrit à proximité d'une source de chaleur (prise d'un point de fusion au banc Kofler, par exemple) et qu'ils doivent être retirés pour écrire au tableau ou effectuer une saisie à l'ordinateur.

L'utilisation d'une verrerie adaptée est évidemment souhaitée (utilisation d'une éprouvette graduée plutôt que d'une pipette jaugée, d'un erlenmeyer plutôt que d'un bécher, par exemple). Pour ce faire, la signification des différentes indications figurant sur la verrerie doit être parfaitement connue et maîtrisée : classe de la verrerie, distinction entre verrerie Ex et verrerie In, précision de la verrerie, etc.

Le principe de fonctionnement des appareils et instruments que le candidat est amené à utiliser lors sa présentation nécessite d'être connu. Le jury peut ainsi, par exemple, questionner le candidat sur les différents éléments d'un spectrophotomètre UV-visible, d'un spectromètre IR, d'un réfractomètre, d'un polarimètre, sur le fonctionnement d'un pH-mètre, d'un conductimètre ou sur la constitution des électrodes et cellules utilisées. Le phénomène (en particulier le type et la gamme énergétique des transitions mises en jeu en spectroscopie) sur lequel s'appuie son fonctionnement est également à connaître.

Toute expression littérale présentée ou utilisée par le candidat pour exploiter ses résultats est à justifier voire à démontrer. Il est important de décrire la structure des espèces chimiques que le candidat nomme en utilisant les règles de nomenclature. Cette demande du jury permet bien souvent d'enrichir la discussion à propos du choix des conditions opératoires, d'un solvant d'extraction utilisé, etc. De même, le jury peut être amené à demander l'écriture d'un mécanisme réactionnel lors de la présentation d'une manipulation de chimie organique.

Lorsque l'objectif d'une expérience est, entre autres, de déterminer la valeur d'une grandeur tabulée ou de la concentration d'une solution, le résultat de la mesure doit être assorti d'une incertitude et présenté avec un nombre de chiffres significatifs cohérent. L'analyse des différentes sources d'erreurs inhérentes à l'utilisation de certains instruments et la manière d'évaluer l'incertitude correspondante méritent d'être abordées par les candidats. Nous attirons l'attention des candidats sur la différence qui doit être faite entre précision d'un instrument et incertitude.

L'utilisation de l'outil informatique étant incontournable dans la pratique professionnelle des enseignants, le jury apprécie que le candidat fasse preuve d'aisance dans l'utilisation des différents logiciels mis à sa disposition lorsque le contexte le permet. Il est apprécié, par exemple, que le candidat procède à nouveau à la modélisation de données expérimentales sans se limiter à une simple réutilisation de ce qui a été fait en préparation. Pour l'aider à discuter de l'allure des courbes

obtenues lors d'un titrage, le candidat peut également s'appuyer sur l'utilisation de logiciels de simulation (prévision de l'évolution du pH, de la conductivité au cours d'un titrage, choix d'un indicateur coloré, courbes de distribution, etc.). Lors du suivi temporel d'une grandeur (absorbance, conductivité, etc.), les candidats sont encouragés à exploiter la possibilité d'interfacer l'instrument utilisé et de réaliser un suivi automatisé de la grandeur utile. Enfin, signalons que les calculs d'incertitudes peuvent être allégés grâce à l'utilisation d'outils dédiés également disponibles en salle de travaux pratiques.

L'épreuve orale de montage de chimie est un exercice de communication au cours duquel le candidat adopte un langage clair, précis et rigoureux scientifiquement. Nous ne pouvons que regretter le fait que certains candidats se démobilisent au cours de leur présentation. Le jury est conscient de la difficulté de l'exercice et invite les candidats à présenter avec dynamisme et conviction leur travail jusqu'à la dernière minute.
Enfin, le jury tient à souligner la grande qualité d'un certain nombre de présentations, pour une épreuve exigeante, mobilisant une culture scientifique élargie et un savoir-faire expérimental.

8. Épreuves et programmes 2020

Épreuves écrites d'admissibilité

Ces épreuves sont envisagées au niveau le plus élevé et au sens le plus large du programme défini ci-dessous.

1. Composition sur la physique et le traitement automatisé de l'information (5 heures)

Cette épreuve porte sur :

a) les enseignements en relation avec la physique des programmes suivants appliqués à la rentrée scolaire de l'année d'inscription au concours :

- programme de sciences et technologie du cycle 3 et de physique-chimie du cycle 4 (BO spécial N°11 du 26 novembre 2015) ;
- programme de physique-chimie de seconde générale et technologique (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme d'enseignement scientifique de première générale (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme d'enseignement de spécialité de physique-chimie de première générale (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de physique-chimie et mathématiques de première STI2D (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de physique-chimie et mathématiques de première STL (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de première STL (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de physique-chimie pour la santé de première ST2S (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de l'enseignement spécifique et de spécialité de physique-chimie. Classe terminale de la série scientifique (BO spécial n°8 du 13 octobre 2011) ;
- programme de l'enseignement obligatoire de physique-chimie. Classe terminale des séries technologiques STI2D et STL spécialité SPCL (BO spécial n°8 du 13 octobre 2011) ;
- programme de l'enseignement de spécialité de sciences physiques et chimiques en laboratoire. Classe terminale de la série technologique STL (BO spécial n°8 du 13 octobre 2011) ;
- programme de sciences physiques et chimiques. Série ST2S. Classe terminale (BO N°14 du 5 avril 2007).

b) les enseignements de physique des programmes des classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles : PCSI, MPSI, MP, PC, PSI, BCPST 1ère et 2ème année.

2. Composition sur la chimie et le traitement automatisé de l'information (5 heures)

Cette épreuve porte sur :

a) les enseignements en relation avec la chimie des programmes suivants appliqués à la rentrée scolaire de l'année d'inscription au concours :

- programme de sciences et technologie du cycle 3 et de physique-chimie du cycle 4 (BO spécial N°11 du 26 novembre 2015) ;

- programme de physique-chimie de seconde générale et technologique (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme d'enseignement scientifique de première générale (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme d'enseignement de spécialité de physique-chimie de première générale (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de physique-chimie et mathématiques de première STI2D (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de physique-chimie et mathématiques de première STL (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de première STL (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de physique-chimie pour la santé de première ST2S (BO spécial N°1 du 22 janvier 2019) ;
- programme de l'enseignement spécifique et de spécialité de physique-chimie. Classe terminale de la série scientifique (BO spécial n°8 du 13 octobre 2011) ;
- programme de l'enseignement obligatoire de physique-chimie. Classe terminale des séries technologiques STI2D et STL spécialité SPCL (BO spécial n°8 du 13 octobre 2011) ;
- programme de l'enseignement de spécialité de sciences physiques et chimiques en laboratoire. Classe terminale de la série technologique STL (BO spécial n°8 du 13 octobre 2011) ;
- programme de sciences physiques et chimiques. Série ST2S. Classe terminale (BO N°14 du 5 avril 2007).

b) les enseignements de chimie des programmes des classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles : PCSI, MPSI, MP, PC, PSI, BCPST 1ère et 2ème année.

Épreuves orales d'admission

Chacune des deux épreuves orales d'admission, l'une d'exposé et l'autre de montage, a lieu après quatre heures de préparation surveillée.
Le tirage au sort conduit le candidat à traiter :
- soit un exposé de physique et un montage de chimie ;
- soit un exposé de chimie et un montage de physique.

Exposé consistant en une présentation d'un concept et son exploitation pédagogique (1h20)

Dans le cas d'un exposé de physique, le programme est celui de la première épreuve écrite d'admissibilité (composition sur la physique et le traitement automatisé de l'information). Dans le cas d'un exposé de chimie, le programme est celui de la seconde épreuve écrite d'admissibilité (composition sur la chimie et le traitement automatisé de l'information).

Structure de l'épreuve : l'épreuve est constituée d'un exposé par le candidat, d'une durée maximum de 50 minutes, et d'un entretien avec le jury, d'une durée maximum de 30 minutes. L'exposé du candidat comporte deux parties successives, d'importance équivalente, qui lui permettent de mettre en valeur ses compétences professionnelles :
- une partie relative au concept scientifique, développée au moins en partie à un niveau post-baccalauréat ;
- une partie relative à un aspect pédagogique de l'enseignement, au collège ou au lycée, de notions relatives à ce concept.

L'ordre de présentation de ces deux parties est laissé au choix du candidat.
L'illustration expérimentale est naturellement possible dans chacune des parties.

Partie relative au concept scientifique
Dans cette partie, le candidat met en valeur son expertise disciplinaire à la fois en présentant sa vision d'ensemble du sujet et en développant un point particulier, de son choix, à un niveau post-baccalauréat.
Cette présentation synthétique permet de situer la thématique scientifique et d'en aborder divers aspects, du fondamental aux applications. Le candidat doit être en mesure d'apporter des éclaircissements sur l'ensemble des points abordés dans son exposé.

Partie relative à un aspect pédagogique de l'enseignement du concept
Dans cette partie, le candidat met en valeur son expertise pédagogique et didactique dans un développement relatif à l'enseignement du concept au niveau du collège ou du lycée. Pour cela, une consigne complète le sujet et donne au candidat deux axes possibles de traitement pédagogique ou didactique du sujet : le candidat choisit de traiter l'un ou l'autre de ces deux axes, ou les deux. Ces axes peuvent relever d'une problématique reliée à :
- l'introduction du concept ;
- les difficultés d'apprentissage liées au concept ;
- la progressivité des apprentissages liés au concept ;
- la différenciation ;
- la diversification et les stratégies d'apprentissage ;
- l'évaluation ;
- la remédiation ;
- la construction de l'autonomie ;
- …

Le candidat s'appuie sur des éléments concrets relatifs à des situations d'enseignement.

L'entretien porte sur les deux parties ; il vise à la fois à compléter l'évaluation des qualités pédagogiques et didactiques, de la maîtrise des connaissances scientifiques et de la culture scientifique et technologique du candidat.

Montage et traitement informatisé de l'information (1h20)

Le niveau est celui des classes post-baccalauréat des lycées. Deux sujets sont proposés au choix des candidats. Au cours de l'épreuve, les candidats présentent, réalisent et exploitent qualitativement et quantitativement quelques expériences qui illustrent le sujet retenu.

Liste des sujets des exposés et des montages de physique et de chimie tirés au sort lors des épreuves orales

a) Physique

Aux sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage s'ajoutent des sujets spécifiques à chacune de ces épreuves.

Sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage
1. Dynamique newtonienne
2. Ondes acoustiques
3. Spectrométrie optique, couleur
4. Vision et image
5. Propagation libre et guidée
6. Interférences
7. Diffraction
8. Oscillateurs
9. Champs magnétiques
10. Capteurs
11. Transferts thermiques
12. États de la matière
13. Grandeurs électriques
14. Fluides
15. Résonance
16. Signal analogique et signal numérique
17. Conversion de puissance
18. Temps – fréquence
19. Transferts quantiques d'énergie
20. Frottements
21. Transmission de l'information
22. Ondes stationnaires

Sujets d'exposé spécifiques
23e. Cohésion du noyau, stabilité, réactions nucléaires
24e. Gravitation et mouvements képlériens
25e. Énergie interne
26e. Rayonnement d'équilibre et corps noir
27e. Dualité onde – particule
28e. Référentiels géocentrique et terrestre

Sujets de montage spécifiques
23m. Filtrage et analyse spectrale
24m. Amplification
25m. Couplages
26m. Régimes transitoires
27m. Induction
28m. Polarisation de la lumière

b) Chimie

Aux sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage s'ajoutent des sujets spécifiques à chacune de ces épreuves.

Sujets communs aux épreuves d'exposé et de montage
1. Séparation
2. Liaisons
3. Caractérisations
4. Stéréoisomérie
5. Solvants
6. Solutions
7. Solubilité
8. Conductivité
9. Mélanges binaires
10. Proportions et stœchiométrie
11. Équilibre chimique
12. Évolution d'un système chimique
13. Conversion d'énergie lors des transformations chimiques
14. Oxydo-réduction
15. Dispositifs électrochimiques
16. Solides
17. Métaux
18. Acidité
19. Complexes
20. Polymères
21. Cinétique chimique
22. Catalyse
23. Mécanismes réactionnels
24. Électrophilie et nucléophilie
25. Couleur
26. Modification de groupes fonctionnels
27. Modification de chaîne carbonée

Sujet d'exposé spécifique
28e. Périodicité des propriétés

Sujet de montage spécifique
28m. Spectroscopies

9. Annexes

9.1. Proposition de solution de la composition de physique 2019

9.2. Proposition de solution de la composition de chimie 2019

Les sujets associés aux deux propositions de solutions qui suivent sont disponibles sur le site du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche à l'adresse suivante : http://www.devenirenseignant.gouv.fr/cid125063/les-sujets-des-epreuves-admissibilite-des-concours-agregation-session-2018.html.

Les solutions des épreuves écrites proposées en annexe visent uniquement à aider les futurs candidats à se préparer au concours de l'agrégation interne de physique-chimie. Elles constituent simplement une proposition. Concernant notamment les questions pédagogiques, d'autres approches sont possibles et ont été pleinement valorisées par le jury. **Les solutions proposées n'ont donc aucune visée normative.**

Proposition de solution de la composition de physique 2019

Mesure de la constante de Boltzmann – Fichier réponses

I. Facteur de Boltzmann.

1. Les travaux de Ludwig Boltzmann (1844-1906) datent de la fin du 19ème siècle. On peut dire qu'il est le fondateur de la physique statistique. Il a révolutionné la thermodynamique en utilisant pour ces systèmes à très grand nombre de particules des descriptions probabilistes montrant que les grandeurs macroscopiques extensives observées résultaient de moyennes d'ensemble de grandeurs microscopiques. On peut citer la description probabiliste de l'entropie : célèbre formule S=klnΩ (pour les systèmes isolés) gravée sur sa tombe même s'il l'avait définie en utilisant la constante des gaz parfaits, c'est Planck qui a proposé de remplacer R par k qui s'est par la suite appelée constante de Boltzmann. On peut citer également la généralisation de la distribution des vitesses obtenue par Maxwell en montrant qu'elle avait un caractère universel pour tout système en contact avec un thermostat et était indépendante de la distribution initiale des vitesses.

2. L'agitation thermique est le mouvement aléatoire des particules lié à la présence d'énergie au niveau microscopique. La température traduit ce mouvement : à température nulle, les particules sont au repos. Cette agitation ne se voit pas à l'œil nu quand on regarde un fluide contenu dans un récipient. Une mise en évidence historique est le mouvement brownien où l'on peut visualiser le mouvement incessant de particules, visibles au microscope, heurtées par les molécules de liquide ou de gaz dans lesquelles elles baignent.

3. A l'équilibre, chaque terme quadratique dans l'expression de l'énergie d'un système (son hamiltonien en fait) contribue pour $k_BT/2$ à l'énergie moyenne du système. On peut aussi parler de degré de liberté quadratique mais degré de liberté seul est trop vague (ex : un mode de vibration contribue pour k_BT).

4. L'énergie cinétique ε_c d'une particule de masse m s'écrit : $\varepsilon_c = \frac{1}{2}m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)$ qui contient 3 termes quadratiques indépendants.

   Le théorème d'équipartition de l'énergie donne donc directement pour l'énergie moyenne :

   $\langle\varepsilon_c\rangle = \frac{3}{2}k_BT$. Par ailleurs $\langle\varepsilon_c\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$ d'où l'expression de la vitesse quadratique moyenne: $v^* = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$.

   Les particules étant monoatomiques, l'énergie cinétique de translation est la seule contribution à l'énergie interne U du système de N particules : $U = \frac{3}{2}Nk_BT$.

   $k_B = R/N_A$, $U = \frac{3}{2}nRT$ où n est la quantité de matière du système.

   Mesurer k_B revient à mesurer R si la précision sur N_A est meilleure que sur les 2 autres grandeurs.

   Vérification sur les valeurs données en annexe :

   $u(k_B)/ k_B = 79\ 10^{-8}/1{,}38064852 = 5{,}7\ 10^{-7}$

   $u(R)/ R = 48\ 10^{-7}/8{,}3144598 = 5{,}8\ 10^{-7}$

   $u(N_A)/ N_A = 74\ 10^{-9}/6{,}022140857 = 1{,}2\ 10^{-8}$

   On a bien la même précision relative pour R et k_B et une précision deux fois meilleure pour N_A. Signalons que la valeur fixée pour k_B dans le cadre du nouveau SI est de $1{,}380649\ 10^{-23}$ J.K^{-1}.

5. $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = \frac{3R}{2}$ où U_m est l'énergie interne molaire. On obtient l'enthalpie H par la relation H = U +PV = 5 nRT/2 compte tenu de l'équation d'état du gaz parfait. On en déduit la capacité

thermique molaire à pression constante $C_{P,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_P = \frac{5R}{2}$ puis le rapport $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{5}{3}$ pour un gaz parfait monoatomique.

A – Gaz parfait dans le champ de pesanteur

6. $E_p(\mathrm{z}) = mgz$ en prenant l'origine des énergies en z = 0.
La probabilité p(z) dz pour une particule de se trouver entre les altitudes z et z + dz vaut alors :

$p(\mathrm{z})d\mathrm{z} = \mathrm{A}\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)dz$ où A est une constante de normalisation.

$dN(\mathrm{z}) = N\mathrm{A}\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)dz$

$$N = \int_0^h N\mathrm{A}\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)dz = NA\left(-\frac{k_BT}{mg}\right)\left[\exp\left(-\frac{mgh}{k_BT}\right) - 1\right]$$

On en déduit la constante de normalisation : $A = \frac{mg}{k_BT}\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{mgh}{k_BT}\right)}$ et la densité particulaire

$n(\mathrm{z}) = \frac{dN(\mathrm{z})}{\Sigma dz} = \frac{Nmg}{\Sigma k_BT}\frac{\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{mgh}{k_BT}\right)}$.

7. La densité particulaire est fonction d'un rapport de deux énergies : une énergie de pesanteur et une énergie thermique.
À température ambiante, donc environ 300 K, k_BT = 4,2 10^{-21} J = 2,5 10^{-2} eV ~ 1/40 eV.
On retrouve le même ordre de grandeur pour l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule de diazote de masse m = 4,7 10^{-26} kg à l'altitude $h = k_BT/mg$ soit h ~ 4,2 10^{-21}/4,7 10^{-25} ~ 10^4 m.

$n(\mathrm{z}) = \frac{Nmg}{\Sigma k_BT}\frac{\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{mgh}{k_BT}\right)} = n_0\exp\left(-\frac{\mathrm{z}}{H}\right)$ avec $H = \frac{k_BT}{mg}$ qui a bien la dimension d'une longueur

et $n_0 = \frac{N}{\Sigma H}\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h}{H}\right)} = n(0)$ qui est bien la densité de particules à l'altitude nulle.

Dans chacun des trois cas suivants $h >> H$, $h \sim H$ et $h << H$, la répartition des particules dans le cylindre est liée au comportement d'une exponentielle décroissante : dès qu'on atteint une altitude de quelques H (e^{-5} ~ 7 10^{-3}), la densité particulaire devient négligeable devant n_0.

$h >> H$: toutes les particules sont au fond du récipient sur une hauteur de quelques H.

$h \sim H$: la répartition des particules est observable avec une densité variant de n_0 au fond jusqu'à une fraction de n_0 au sommet.

$h << H$: la hauteur du récipient est telle qu'on n'atteint jamais la hauteur caractéristique. La distribution des particules est homogène avec n (z) ~ n_0 pour tout z.

8. Pour une atmosphère isotherme constituée d'air, considéré comme un gaz de masse molaire égale à 29 g.mol^{-1} et à une température qu'on peut supposer d'environ 10 °C, on obtient une hauteur caractéristique H =RT/Mg = 8,3×283/(29 10^{-3} × 9,8) ~ 8 km. L'ordre de grandeur correspond à la hauteur de la troposphère (environ 10 km).

9. **(QP)** Le ballon sonde.
   - **Résoudre le problème posé.**

Bilan des forces exercées sur le ballon-sonde : poids F_P et poussée d'Archimède F_A
Pour décoller, il faut que F_A soit très légèrement supérieure à F_P car si $F_P = F_A$, d'après le principe d'inertie, le ballon reste immobile.

F_P = m.g ; $F_A = \rho_{air} \times V \times g$ soit V = $\frac{mg}{\rho_{air}g}$ = 4,4 m^3 (il n'est pas nécessaire de connaître la valeur de g d'où l'intérêt de l'expression littérale)

D'après la loi de Boyle-Mariotte et parce qu'on considère la température constante : PV=cte

donc $P_{bouteille}.V_{bouteille}=P_{atm}.V_{libéré}$ soit $V_{libéré}= P_{bouteille}.V_{bouteille}/ P_{atm}$ = 15×180 = 2700 L = 2,7 m^3 d'hélium sous la pression atmosphérique de 1 bar. On fait l'hypothèse que lorsque le ballon est en phase de remplissage au sol, la pression est de 1 bar. Il n'est pas nécessaire de convertir les pressions et les volumes car on calcule des rapports de pressions.

Il faudra donc utiliser $\frac{V_{ballon}}{V_{libéré}} = \frac{4,4}{2,7} = 1,7$ soit 2 bouteilles

- **Quels sont les obstacles éventuels rencontrés par les élèves ?**
  - Recherche des informations utiles dans les documents
  - La poussée d'Archimède n'est pas une force très utilisée donc elle est mal maîtrisée par les élèves
  - Le principe d'inertie et la loi de Boyle-Mariotte n'ont pas été étudiés dans le même chapitre : difficulté à réactiver les connaissances
  - Nécessité de faire l'hypothèse que la pression au sol vaut 1 bar
  - Conversion des L en m^3 et des bar en Pa, au cas où les élèves n'auraient pas réalisé qu'il n'est pas nécessaire de convertir
  - L'intérêt de l'expression littérale n'est pas toujours bien perçu mais il peut être illustré ici.
- **Quels éléments rajouter pour proposer une version « initiation » du problème ?**

  On peut rajouter des questions intermédiaires :
  - Surligner les informations qui vous semblent utiles dans les documents
  - Faire un bilan des forces qui s'exercent sur le ballon au moment du décollage
  - Schématiser ces forces
  - Appliquer la première loi de Newton pour déterminer V
  - On supposera que la pression au sol vaut 1 bar
  - En déduire le nombre de bouteilles nécessaires

  On peut rajouter un document rappelant la conversion des L en m^3.

B – Émulsions dans le champ de pesanteur : expériences de Jean Perrin

Les résultats précédents vont donc être généralisés à un système de *N* particules indépendantes sphériques de rayon *a* et de masse volumique ρ_g en suspension dans de l'eau de masse volumique ρ_e.

10. $E_p(z) = m'gz$ où $m'g$ est le poids apparent (ou effectif) de la particule solide soumise à son poids et à la poussée d'Archimède : $m'g = mg - \rho_e Vg$

    où la masse m et le volume V de la particule s'écrivent : $V = \frac{4}{3}\pi a^3$ et $m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_g$

    Finalement : $E_p(z) = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho_g - \rho_e)gz$

11. Dans l'expression de *H* obtenue à la question 7., il suffit de remplacer m par m' :

    $H = \frac{3k_BT}{4\pi a^3(\rho_g - \rho_e)g}$.

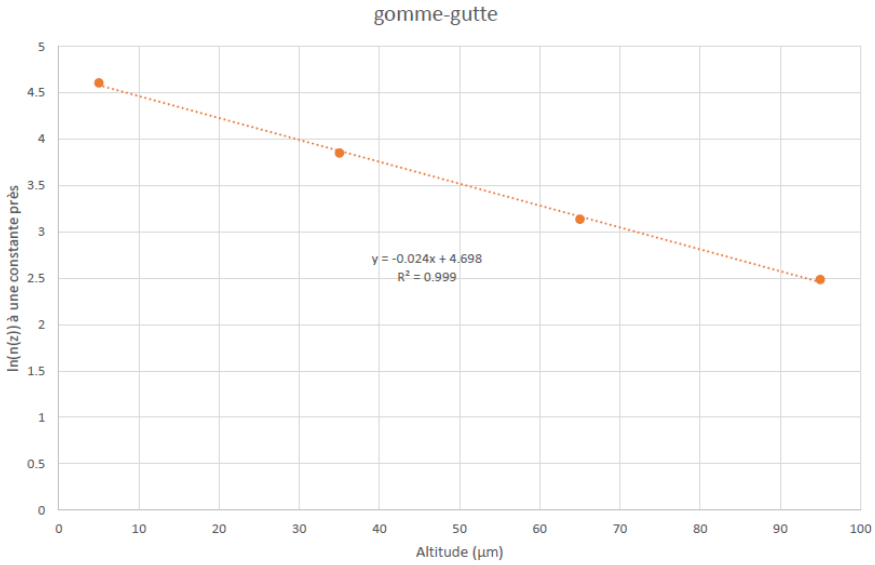
12. Confrontation à l'expérience.
    Regroupons les mesures dans un tableau :

z (µm)	5	35	65	95
n(z) prop	100	47	23	12

    Si la répartition est conforme au facteur de Boltzmann, on doit avoir pour deux altitudes z_1 et z_2 : $= \frac{n(z_1)}{n(z_2)} = \exp\left(-\frac{(z_1 - z_2)}{H}\right)$ ce qui permet d'éliminer le facteur de proportionnalité.

    On peut alors déterminer H en prenant différents couples de hauteur et vérifier qu'on a bien une valeur constante ou alors tracer le logarithme de la concentration en fonction de l'altitude afin de vérifier le comportement exponentiel.

    La pente du graphe vaut -1/H d'où H = 42 µm. En prenant les altitudes extrêmes, on trouve aussi 42 µm ; des couples différents donnent des valeurs toujours autour de 40 µm



13. La particule est soumise à son poids $\vec{P}$, à la poussée d'Archimède $\overrightarrow{\Pi_A}$ et à la force de frottement $\vec{F}$. La relation fondamentale de la dynamique donne :

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} + \overrightarrow{\Pi_A} + \vec{P} = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho_g - \rho_e)\vec{g} - f\vec{v}$$

Projeté sur $\overrightarrow{e_z}$: $\frac{4}{3}\pi a^3\rho_g\frac{dv_z}{dt} = -\frac{4}{3}\pi a^3(\rho_g - \rho_e)g - fv_z$

D'où l'équation différentielle vérifiée par $v_z(t)$: $\frac{dv_z}{dt} = -\frac{f}{m}v_z - \frac{(\rho_g-\rho_e)}{\rho_g}g$

La résolution donne une solution de la forme : $v_z(t) = K\exp\left(-\frac{f}{m}t\right) - \frac{(\rho_g-\rho_e)}{f}\frac{4}{3}\pi a^3 g$

où K est une constante d'intégration qu'on pourrait déterminer avec les conditions initiales.

14. L'exponentielle dans l'expression de $v_z(t)$ peut s'écrire $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ où τ est le temps caractéristique d'évolution de $v_z(t)$ avec $\tau = \frac{m}{f} = \frac{4}{3f}\pi a^3\rho_g$.

Pour $t >> \tau$, le terme exponentiel devient négligeable devant le terme constant qui représente la vitesse limite atteinte par la particule : $v_{lim} = -\frac{(\rho_g-\rho_e)}{f}\frac{4}{3}\pi a^3 g$.

15. $f = 6\pi\eta a$ où η est la viscosité dynamique du fluide.
En remplaçant f dans les expressions précédentes : $\tau = \frac{2\rho_g a^2}{9\eta}$ et $v_{lim} = \frac{2(\rho_e-\rho_g)a^2 g}{9\eta}$.
v_{lim} est négatif ce qui représente une vitesse vers le bas, cohérente avec le choix de l'orientation du vecteur $\overrightarrow{e_z}$.
A.N. pour a = 0,212 µm et ρ_g = 1,194×10^3 kg.m^{-3} on obtient : v_{lim} = – 1,90×10^{-8} ms^{-1} et τ = 1,19×10^{-8} s. L'établissement d'une vitesse de chute constante se fait au bout de quelques τ donc en moins de 0,1 µs.

16. Soit $\overrightarrow{j_c} = j_c(z)\overrightarrow{e_z}$ le vecteur densité de courant particulaire de chute.
Raisonnement classique : pendant un temps dt le nombre de particules traversant selon $\overrightarrow{e_z}$ une surface Σ située à l'altitude z vaut . $n(z)\Sigma v_{lim}dt$ d'où la densité de courant : $\overrightarrow{j_c} = n(z)v_{lim}\overrightarrow{e_z}$.
On a bien un courant de chute vers le bas puisque v_{lim} est négatif.

17. La loi de Fick $\overrightarrow{J_{dif}} = -D\frac{dn(z)}{dz}\overrightarrow{e_z}$ est une loi phénoménologique, comme la loi de Fourier, supposant que le courant de particules est proportionnel au gradient. Le coefficient de proportionnalité est négatif ce qui traduit le fait que le courant va chercher à compenser le gradient de particules donc à rétablir une concentration homogène dans le système.

La dimension de *D* est comme pour tous les coefficients de diffusion L^2T^{-1}.

18. En régime permanent, les courants se compensent exactement : $\overrightarrow{J_c} + \overrightarrow{J_{dif}} = \vec{0}$

    d'où $n(z)v_{\lim} = D\frac{dn(z)}{dz}$ dont la solution est : $n(z) = n_0 e^{\frac{v_{\lim}}{D}z}$.

19. La répartition en fonction de l'altitude est $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$ (question 7.) donc

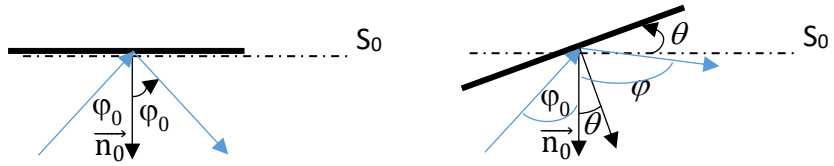
    $D = -Hv_{\lim} = \frac{3k_BT}{4\pi a^3(\rho_g-\rho_e)g}\frac{2(\rho_g-\rho_e)a^2g}{9\eta} = \frac{k_BT}{6\pi\eta a} = \frac{k_BT}{f}$. C'est la relation d'Einstein pour le coefficient de diffusion.

20. Discussion des ordres de grandeur pour les expériences de Jean Perrin.

    Afin d'estimer le temps d'établissement t_p du régime permanent, on raisonne sur le fait que les particules situées initialement en haut du récipient parcourent en moyenne une distance $h - H$ avant l'obtention de la distribution d'équilibre : $t_p = \frac{h-H}{|v_{\lim}|} \sim 3000\ s$. On a un ordre de grandeur tout à fait cohérent avec les « quelques heures » mentionnées dans l'article de Jean Perrin pour atteindre la distribution d'équilibre.

II. Expérience de Kappler : Agitation thermique d'un miroir

21. Méthode optique de mesure de l'angle de rotation du miroir.
    Le schéma présente le miroir vu de dessus : à l'équilibre à gauche et quand il fait un angle θ quelconque à droite. Seuls le faisceau incident et la normale $\overrightarrow{n_0}$ sont invariants lors de la rotation du miroir. Notons φ_0 l'angle φ que fait le faisceau lumineux réfléchi par rapport à $\overrightarrow{n_0}$ quand le miroir est à l'équilibre. On a donc un angle constant égal à φ_0 entre le faisceau incident et $\overrightarrow{n_0}$. Quand le miroir fait un angle θ, la normale au miroir a également tourné de θ par rapport à $\overrightarrow{n_0}$. Le rayon incident fait donc un angle $\varphi_0 + \theta$ par rapport à la normale et le rayon réfléchi aussi. Ne pas oublier que le faisceau réfléchi est repéré par rapport à la direction fixe de $\overrightarrow{n_0}$ ce qui implique $\varphi = \varphi_0 + \theta + \theta = \varphi_0 + 2\theta$.
    Ainsi à toute rotation dθ du miroir est associée une variation dφ = 2dθ.



22. En appliquant le théorème du moment cinétique en un point de l'axe Δ, on obtient (le poids ayant un moment nul par rapport à l'axe de rotation) : $\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \vec{\Gamma}$ or $\vec{\sigma} = I\dot{\theta}\overrightarrow{u_z}$.
    En projetant selon $\overrightarrow{u_z}$, on obtient l'équation différentielle du mouvement : $I\ddot{\theta} + C\theta = 0$.

23. En multipliant l'équation précédente par $\dot{\theta}$ et en intégrant on obtient l'énergie mécanique (intégrale première du mouvement) : $E_m(\theta, \dot{\theta}) = \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}C\theta^2$ comportant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de torsion du miroir $E_p(\theta) = \frac{1}{2}C\theta^2$.

24. En utilisant le facteur de Boltzmann, la probabilité $P(\theta)d\theta$ pour que le miroir fasse un angle compris entre θ et θ+dθ est $P(\theta)d\theta = B\exp\left(-\frac{E_p(\theta)}{k_BT}\right)d\theta = B\exp\left(-\frac{C\theta^2}{2k_BT}\right)d\theta$.
    On détermine *B* par la normalisation de la loi de probabilité et en utilisant le formulaire :
    $\int_{-\infty}^{+\infty} P(\theta)d\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} B\exp\left(-\frac{C\theta^2}{2k_BT}\right)d\theta = B\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{C}} = 1$ qui conduit à $B = \sqrt{\frac{C}{2\pi k_BT}}$.
    Le domaine de variation de l'angle θ est plus large que de 0 à 2π car c'est un angle de torsion et le fil pourrait faire de nombreux tours dans le sens trigo ou horaire, ce qui n'est pas le cas

dans cette expérience sinon la méthode optique ne fonctionnerait plus. Si l'on prend un domaine de -∞ à +∞ plutôt que de $-\theta_{max}$ *à* θ_{max} c'est pour pouvoir utiliser les intégrales tabulées, c'est justifié car on ne rajoute que des termes nuls à l'intégrale, la probabilité en $\exp\left(-\frac{C\theta^2}{2k_BT}\right)$ tendant vers 0 pour les grandes valeurs de θ.

25. $\langle\theta\rangle = 0$ car intégrale d'une fonction impaire sur un domaine symétrique par rapport à l'origine. Pour déterminer $\langle\theta^2\rangle$, soit on pose le calcul et on utilise le formulaire :

$$\langle\theta^2\rangle = \sqrt{\frac{C}{2\pi k_BT}}\int_{-\infty}^{+\infty}\theta^2\exp\left(-\frac{C\theta^2}{2k_BT}\right)d\theta = \sqrt{\frac{C}{2\pi k_BT}}2I_a(2) = \sqrt{\frac{C}{2\pi k_BT}}\frac{I_a(0)}{a}$$ avec $a = \frac{C}{2k_BT}$ d'où

$$\langle\theta^2\rangle = \sqrt{\frac{C}{2\pi k_BT}}\frac{2k_BT}{C}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{C}} = \frac{k_BT}{C}$$

soit on utilise directement le théorème d'équipartition de l'énergie sur le terme d'énergie potentielle : $\langle\frac{1}{2}C\theta^2\rangle = \frac{k_BT}{2}$ d'où $\langle\theta^2\rangle = \frac{k_BT}{C}$.

26. On trouve dans les tableaux 3 et 4 de l'article de Kappler les données suivantes :

T = 285,9 K ; $\langle\theta^2\rangle$= 4,183×10^{-6} ; C = 9,443×10^{-9} g.cm^2.s^{-2} ; I = 4,552×10^{-4} g.cm^2.
k_B=1,382×10^{-23} JK^{-1}.

27. Le mouvement du miroir est brownien car il est dû aux chocs incessants des particules de gaz comme le mouvement de grosses particules en suspension dans un fluide.

III. Une méthode optique pour mesurer la constante de Boltzmann

A – Questions autour de l'expérience décrite

28. Un mélange eau – glace sous pression atmosphérique est à une température de 0°C : il s'agit d'un équilibre monovariant donc quand la pression d'équilibre est imposée, la température aussi. Un tel mélange, à condition qu'il soit homogène (il vaut mieux de la glace pilée dans de l'eau qu'un glaçon) et d'une taille suffisante pour que les échanges de chaleur avec le système soient faibles devant l'énergie nécessaire pour faire fondre toute la glace constitue donc un bon thermostat. La température de l'ammoniac pendant l'expérience est alors de 273 K.

29. Un thermomètre à résistance de platine repose sur la dépendance de la résistance électrique des métaux avec la température. Comme la plupart des capteurs de température on peut les étalonner en utilisant des points fixes adaptés au domaine d'utilisation : fusion de la glace et ébullition de l'eau sous P_{atm} sont adaptés pour des températures « courantes » entre 0 et 100 °C. Leur réponse est quasi-linéaire dans ce domaine : R= R_0 (1+At) où R_0 est la résistance à 0°C (une sonde à résistance de platine dite Pt-100 a une résistance R_0 de 100 Ω) et t la température en Celsius, le coefficient A vaut environ 4×10^{-3} °C^{-1}.
Comme autre capteur de température utilisé couramment au collège ou au lycée, on peut citer la thermistance qui est un semi-conducteur dont la résistance varie approximativement comme Aexp(B/T) ou le thermocouple qui repose sur l'effet Seebeck, un gradient de température dans un fil métallique en circuit ouvert génère une différence de potentiel.

30. À une fréquence ν_0 = 28 953,694 GHz correspond une longueur d'onde dans le vide $\lambda = c/\upsilon_0 = 10{,}354204$ µm. Ce rayonnement est situé dans l'infrarouge (à 10 µm, on parle d'infrarouge thermique).

31. **(QP)** on propose l'évaluation diagnostique suivante, d'une durée de 10 minutes au maximum.

On donne ci-contre le diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

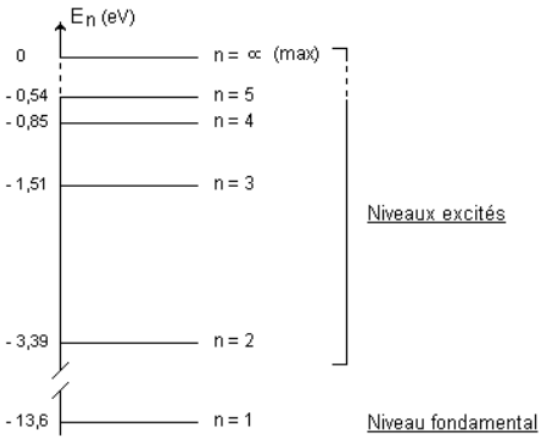
1) Cet atome peut-il absorber un photon d'énergie E = 10,21 eV ?

Cet atome passe de l'état excité n=3 au niveau fondamental.

2) Quelle est l'énergie du photon émis ?

3) Quelle est la fréquence et la longueur d'onde de ce photon ?

Rappel : 1 eV = $1,6 \times 10^{-19}$ J



Si des élèves ne maîtrisent pas les diagrammes de niveaux d'énergie, on propose une remédiation avec des documents à lire et des animations à visionner suivis d'exercices d'application directe des notions. On peut envisager des QCM en ligne, permettant aux élèves de s'entrainer à leur rythme.

32. **(QP)**

Réponses aux questions

a) Que signifie l'acronyme laser ?

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

b) A quelle époque le laser a-t-il été découvert ?

En 1960 par Maiman avec le laser à rubis suivant les travaux de Townes et Schawlow, voir à ce sujet l'article du Journal du CNRS : https://lejournal.cnrs.fr/articles/le-laser-histoire-dune-decouverte-lumineuse.

c) Citer au moins deux utilisations du laser.

Radar routier (détermination de vitesse), mesure de distance, lecture code-barres, guidage laser, scan 3D, nettoyage de surface, découpe, chirurgie de l'œil.

d) Donner deux exemples de laser.

Laser He-Ne, Laser au chrome (du rubis), Laser YAG, Laser CO_2, diode laser.

e) Que se passe-t-il lorsque des atomes sont dans un état excité ?

Ils émettent des photons afin de perdre leur énergie excédentaire.

f) Qu'est-ce que l'émission stimulée ?

Lors de l'émission stimulée, on envoie des photons d'énergie correspondant à une transition atomique sur des atomes déjà excités dans l'état supérieur de cette transition : ils émettent alors des photons de la même fréquence.

g) Qu'est-ce que le pompage optique ?

Le pompage optique consiste à obtenir un nombre important d'atomes dans le même état excité.

h) Qu'est-ce qu'une femtoseconde ? 10^{-15} s

i) Comment utiliser le laser dans le cadre de la transmission de l'information ?

Il est possible de transporter des informations sur longue distance par fibre optique.

Analyse de la pratique de classe inversée :

- Elle permet une première approche des notions de manière individuelle, permettant à chaque élève d'avancer à son rythme (la vidéo peut être revue plusieurs fois)
- Elle permet d'utiliser le temps de « devoirs à la maison » pour anticiper le cours et laisse du temps au professeur pour répondre à des questions en classe et pour faire des exercices d'application. Le temps de présence en classe permet de bénéficier de la présence du professeur pour les tâches les plus complexes : points délicats du cours et exercices. Ces exercices peuvent être faits en groupe afin de favoriser l'entraide. L'élève ne se retrouve plus seul au moment de faire les exercices.

Points de vigilance :

- La classe inversée peut mettre en difficulté les élèves non équipés ou n'ayant pas accès facilement aux ressources numériques proposées ;
- Il faut prévoir un QCM rapide afin de s'assurer que les élèves ont fait le travail demandé et en ont compris les grandes lignes ;
- Il faut impérativement prévoir une phase d'institutionnalisation des connaissances et une synthèse, les élèves les plus fragiles n'étant pas en mesure de la faire seuls.

B – Forme de la raie d'absorption : contribution de l'élargissement Doppler thermique

33. Pour que les molécules dont la projection de la vitesse sur l'axe Ox vaut v_x absorbent le rayonnement laser, il faut que la fréquence perçue soit égale à la fréquence de résonance : $\nu_p = \nu(1 - v_x/c) = \nu_0$. La fréquence $\nu(v_x)$ du laser qui sera absorbée est : $\nu(v_x) = \frac{\nu_0}{(1-v_x/c)}$. Comme $|v_x| \ll c$, un DL au 1er ordre en v_x donne : $\nu(v_x) = \nu_0(1 + v_x/c)$

34. La cellule étant maintenue à une température *T*, le nombre de molécules dont la composante de la vitesse selon l'axe Ox est comprise entre v_x et v_x+dv_x s'écrit :

$$dN_{v_x} = N\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\, exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

À une classe de vitesse v_x correspond une fréquence absorbée $\nu = \nu_0(1 + v_x/c)$. En effectuant le changement de variable $v_x = c\left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)$ (et $dv_x = \frac{c}{\nu_0} d\nu$), on obtient dN_ν, le nombre de molécules absorbant le rayonnement laser de fréquence comprise entre ν et ν+dν :

$$dN_\upsilon = N\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\, exp\left[-\frac{m}{2k_B T} c\left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)^2\right]\frac{c}{\nu_0} d\nu$$

$$= N\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{mc^2}{k_B T \nu_0^2}}\, exp\left[-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2}\left(\sqrt{\frac{mc^2}{k_B T \nu_0^2}}\right)^2\right] d\nu$$

On fait apparaître ainsi dN_ν sous la forme : $dN_\nu = N\, G(\nu)\, d\nu$.

Avec G(ν) le profil de la raie qui est une loi normale $G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$ dont l'écart type vaut $\sigma = \sqrt{\frac{k_B T \nu_0^2}{mc^2}} = \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$.

35. La « demi-largeur à 1/e », notée Δ_D, est telle que $G(\nu_0 \pm \Delta_D) = \frac{1}{e} G(\nu_0)$.

$$\Rightarrow \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta_D}{\sigma}\right)^2} = \frac{1}{e}\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \Rightarrow 1 = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta_D}{\sigma}\right)^2 \Rightarrow \Delta_D = \sqrt{2}\sigma$$

On a donc $\Delta_D = \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{v^*}{c}\nu_0$ puisque la vitesse quadratique moyenne vaut $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$.

36. **(QP)** Effet Doppler-Fizeau.

Activité proposée :

Les élèves entrent le nom de l'étoile dans la base de données de l'ESO, extraient le spectre, zooment sur la zone correspondant à une des raies de Balmer, mesurent la longueur d'onde de cette raie. Avec la formule donnée, ils extraient la vitesse puis la calculent en utilisant les longueurs d'onde des raies fournies. Selon le signe obtenu pour la vitesse, ils peuvent en déduire que l'étoile s'approche ou s'éloigne de la Terre.
Seule contrainte pour le choix de l'étoile : sa vitesse radiale doit être assez importante sinon l'incertitude sur la détermination de la longueur d'onde perçue est trop importante par rapport à

la variation de longueur d'onde obtenue. On obtiendra alors un ordre de grandeur mais il peut y avoir un facteur 2 pour des vitesses de l'ordre de 10 m.s^{-1}, dans le cas de Véga par exemple.

Questionnement possible pour les élèves :

- Calculer la vitesse radiale de l'étoile HD114837.
- Cette étoile s'approche-t-elle ou s'éloigne-t-elle de la Terre ?
- Calculer l'écart-relatif entre la valeur déterminée expérimentalement et la valeur tabulée. Quelles sont les sources d'erreurs possibles ?

Corrigé :

L'étoile contient de l'hydrogène, on doit donc retrouver les raies caractéristiques de cet élément. La raie Hα a une longueur d'onde théorique de 6562,8 x 10^{-10} m. Sur le spectre zoomé, on peut mesurer $\lambda = 6561{,}5\times10^{-10}$ m. Ce décalage est dû au déplacement radial de l'étoile.
En utilisant la formule donnée, on trouve :

$v_x = \left(\frac{\lambda_{perçue}}{\lambda_{émise}} - 1\right) \times c$ = - 59,4 km.s^{-1}. $v_x < 0$ donc l'étoile s'approche de la Terre.

Calcul de l'écart relatif : $\frac{|v_{tabulée}|-|v_x|}{|v_{tabulée}|} \times 100 \cong 7\%$

Sources d'erreurs possibles : imprécision du pointage de la longueur d'onde et correction d'indice faite en amont par le logiciel.

C – Forme de la raie d'absorption : contribution de l'élargissement collisionnel

37. Si on a N particules dans un volume V, le volume moyen par particule est V/N=1/n. Pour une simple évaluation, pas besoin de discuter de la géométrie de ce volume moyen et la distance moyenne δ entre molécules est simplement $\delta = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \frac{1}{n^{1/3}}$.
Les particules sont modélisées par des sphères dures de rayon a. Dans une description très basique, on considère une particule qui se déplace parmi les autres particules supposées immobiles. Pour qu'un choc ait lieu, il faut que la distance entre les deux centres des particules soit inférieure à $2a$. ce qui correspond à une section de $4\pi a^2$. Entre deux chocs successifs, la molécule « active » balaie un volume $\ell \times 4\pi a^2$.
En supposant que ce volume est de l'ordre de grandeur du volume moyen offert à chaque molécule, on obtient : $\ell = \frac{1}{n4\pi a^2}$.

38. Le temps moyen entre deux collisions est simplement : $\tau = \frac{\ell}{v^*}$ d'où la largeur $\Gamma = \frac{v^*}{\ell}$. En remplaçant ℓ par son expression et en utilisant la loi des gaz parfaits $P = nk_BT$:
$\Gamma = \frac{P}{k_BT} 4\pi a^2 v^*$.

39. $n = \frac{P}{k_BT}$ et un ordre de grandeur raisonnable pour a est 10^{-10} m (il faut se référer à l'ordre de grandeur des liaisons atomiques).
$\delta = \frac{1}{n^{1/3}} = \left(\frac{k_BT}{P}\right)^{1/3}$ et $\ell = \frac{k_BT}{P}\frac{1}{4\pi a^2}$
Dans des conditions habituelles de température et de pression, on a T = 300 K et P = 10^5 Pa.
A.N. dans ces conditions : δ = 4 10^{-9} m et ℓ = 3 10^{-7} m
La température est inchangée la pression est celle d'un vide primaire soit P de 0,1 à 1 Pa.
A.N. dans ces conditions (pour P = 1 Pa) : δ = 2 10^{-7} m et ℓ = 3 10^{-2} m.
Rq : on a pris pour a une valeur de 10^{-10} m qui est la limite basse. On peut aller jusqu'à 5 10^{-10} m ce qui conduit à δ = 4 10^{-9} m et $\ell \sim 10^{-8}$ m à pression ambiante et δ = 2 10^{-7} m et $\ell \sim 10^{-3}$ m
On a dans les deux cas $\delta << \ell$ donc une particule parcourra en moyenne entre 2 chocs une distance supérieure à celle qui la sépare de sa plus proche voisine.
Quand le libre parcours moyen ℓ est supérieur à la dimension de la cellule contenant le gaz, cas d'un gaz raréfié dit de Knudsen, les particules ont plus de chance de taper les parois qu'une

autre particule. Ces chocs contre les parois n'ont pas été pris en compte dans le modèle car ils sont négligeables quand le gaz est plus dense. Pour un gaz raréfié, au contraire, le modèle développé ici est inadapté.

D – Profil spectral complet et détermination de la constante de Boltzmann

40. On cherche une condition sur P pour avoir $\Delta_D >> \Gamma$ or $\Delta_D = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{v^*}{c}\nu_0$ et $\Gamma = \frac{P}{k_B T} 4\pi a^2 v^*$.
Il faut donc $\frac{\nu_0}{c} \gg \frac{P}{k_B T} 4\pi a^2 \Longrightarrow P \ll \frac{\nu_0}{c}\frac{k_B T}{4\pi a^2}$

41. Pour être raisonnablement dans le cas $\Delta_D >> \Gamma$, il faut une pression maximale P_{lim} telle que :
$P_{lim} = \frac{1}{10}\frac{\nu_0}{c}\frac{k_B T}{4\pi a^2}$. La seule grandeur non spécifiée est a qui est de l'ordre de 10^{-10} m. On trouve $P_{lim} \sim 300$ Pa

42. .L'approximation $\Delta\nu = \Delta_D + \alpha\Gamma$ est justifiée expérimentalement, la régression linéaire permettant de modéliser les points de mesure. On peut aussi noter que la gamme de pression utilisée est bien en dessous de la pression limite.
Pour déterminer k_B en utilisant la figure 3, il faut déterminer l'ordonnée à l'origine. La lecture du graphe donne $\Delta_D = 49{,}88$ MHz. On en déduit $k_B = \left(\frac{c\Delta_D}{\nu_0}\right)^2 \frac{m}{2T} = \left(\frac{c\Delta_D}{\nu_0}\right)^2 \frac{M_{am}}{2TN_A}$. A.N : $k_B = 1{,}381\times10^{-23}$ J.K^{-1} en ne gardant pas plus de 4 chiffres significatifs (lecture graphe).

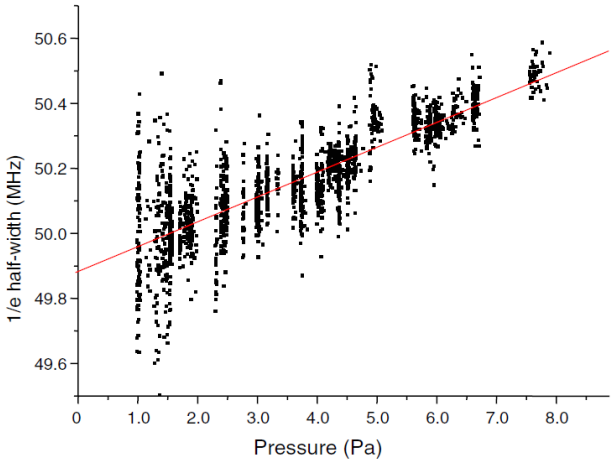


Figure 3 : demi-largeurs à 1/e de la raie d'absorption étudiée en fonction de la pression du gaz et régression linéaire.

IV. Une méthode acoustique pour mesurer la constante de Boltzmann

A – Établissement de l'équation d'onde dans le cadre de l'approximation acoustique

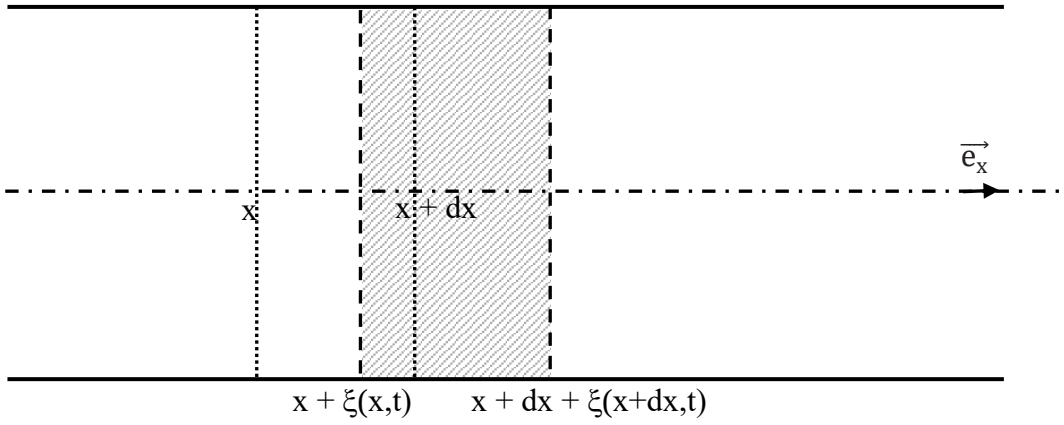


Figure 4 : portion du cylindre illimité avec représentation d'une tranche au repos entre les abscisses x et x + dx déplacée à un instant t quelconque entre les abscisses x + ξ(x,t) et x + dx + ξ(x+dx,t).

43. $dm = \mu_0 S_0 dx$.

44. Relation fondamentale de la dynamique appliquée à la tranche de fluide en négligeant le poids : seules les forces de pression à gauche et à droite de la tranche interviennent

$$\frac{d}{dt}(dm\vec{v}) = S_0[P(x+\xi(x,t),t) - P(x+dx+\xi(x+dx,t),t)]\vec{e_x}$$

$$\Rightarrow dm\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = S_0[p_1(x+\xi(x,t),t) - p_1(x+dx+\xi(x+dx,t),t)] = S_0\left[-\frac{\partial p_1}{\partial x}dx\left(1+\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)\right]$$

En utilisant l'approximation $\left|\frac{\partial\xi}{\partial x}\right| \ll 1$ et en remplaçant dm par son expression :

$$\mu_0 S_0 dx\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = S_0\left[-\frac{\partial p_1}{\partial x}dx\right] \Rightarrow \mu_0\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial p_1}{\partial x}\ .$$

45. Ordres de grandeur.
Célérité du son dans l'air : c_s = 340 m.s^{-1} , domaine audible : 20 Hz – 20 kHz ou 17 mm –17 m.

La durée caractéristique τ_{th} de diffusion thermique sur une distance égale à une longueur d'onde λ vaut : $\tau_{th} = \frac{\lambda^2}{D_{th}}$ alors que la durée de propagation de la déformation du fluide sur cette même longueur vaut : $\tau_p = \frac{\lambda}{c_s}$. Comparaison des deux durées : $\frac{\tau_p}{\tau_{th}} = \frac{D_{th}}{\lambda c_s}$.

Sur le domaine audible : $3{,}5\times10^{-9} < \frac{\tau_p}{\tau_{th}} < 3{,}5\times10^{-6}$

On a bien dans tout le domaine $\tau_p << \tau_{th}$ donc l'hypothèse adiabatique est tout à fait justifiée.

46. Soit χ_S le coefficient de compressibilité isentropique : $\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ que l'on suppose constant au cours des transformations envisagées.

En remplaçant dans χ_S le volume par le volume de la tranche, on obtient $\chi_S = -\frac{1}{S_0 dx}\frac{\delta V}{\delta P}$ où δV et δP sont les accroissements respectifs du volume et de la pression lors de la déformation adiabatique de la tranche. $\delta V = S_0[dx+\xi(x+dx,t)-\xi(x,t)] - S_0 dx = S_0\frac{\partial\xi}{\partial x}dx$ et $\delta P = p_1$.

D'où : $\chi_S = -\frac{1}{p_1}\frac{\partial\xi}{\partial x}$ et donc $p_1 = -\frac{1}{\chi_S}\frac{\partial\xi}{\partial x}$.

47. En regroupant les deux équations précédentes : $\mu_0\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial p_1}{\partial x} = -\left(-\frac{1}{\chi_S}\right)\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}$

Que l'on peut mettre sous la forme $\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = c_s^2\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}$ avec $c_s = \sqrt{\frac{1}{\mu_0\chi_S}}$

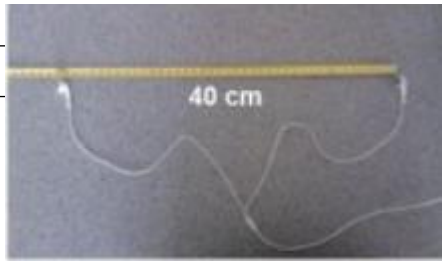
c_s d'après l'équation de propagation est homogène à une vitesse [LT^{-1}] et représente la vitesse de propagation du son dans le fluide.

48. On se place dans le cas où le fluide est un gaz parfait.
L'équation d'état du gaz parfait s'écrit en fonction de la masse volumique μ_0 : $\mu_0 = \frac{PM}{RT}$. En prenant le logarithme de la relation $PV^\gamma = cste$, on obtient $\ln P + \gamma\ln V = cste$ puis en dérivant par rapport à P :
$\frac{1}{P} + \gamma\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = 0$ d'où $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{V}{\gamma P}$ et $\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\gamma P}$.
Finalement $c_s = \sqrt{\frac{1}{\mu_0\chi_S}} = \sqrt{\frac{RT}{PM}\gamma P} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$.

49. **(QP)** : Mesure de la vitesse du son.

Schéma de la situation :

« CLAP »⇒



On lit sur le logiciel Audacity un décalage Δt=1,6626-1,6614=0,0012 s pour une distance d=40 cm
Soit v = $\frac{d}{\Delta t}$ = 3,3.10^2 m.s^{-1} : on retrouve l'ordre de grandeur de la célérité du son dans l'air à 20°C.

Séance suivante :

- Chaque groupe choisit une distance différente : la plus petite doit permettre d'observer un décalage (à partir de 3,4 cm, en théorie, en prenant Δt_{min}=0,0001 s, soit 1 graduation mais l'incertitude sera trop grande) et la plus grande doit correspondre à l'écartement maximal entre les écouteurs (environ 60 cm)
- Chaque groupe mesure Δt
- Un tableau commun est complété avec les mesures de chaque groupe : d et Δt
- Toute la classe trace d=f(Δt)
- Observation de la proportionnalité entre les deux grandeurs
- Introduction de la relation liant v, d et t par les professeurs (on n'introduira pas Δt)

Quels obstacles rencontrés par les élèves pourront être levés par ce travail coordonné entre les deux enseignants ?

- Difficulté à passer d'une relation entre les valeurs de distance et de durée à une relation littérale : la plupart des groupes arriveront à diviser la distance par la durée pour déterminer la vitesse mais en travaillant avec les nombres.
- Difficulté à établir une relation littérale comportant des lettres autres que x et y
- Le travail sur la vitesse du son permet au professeur de mathématiques de prendre appui sur des activités expérimentales concrètes
- Il y a une meilleure cohérence entre les disciplines : les élèves peuvent faire du lien dans leurs apprentissages.

B – Résonance d'une cavité cylindrique

On étudie dorénavant un tuyau de longueur L fermé en x = 0.

On recherche les ondes pouvant se propager dans le tuyau sous la forme d'une superposition d'une onde progressive monochromatique se propageant dans le sens des x positifs et d'une onde progressive monochromatique se propageant dans le sens contraire :

$$\xi(\mathrm{x,t}) = A\cos(k\mathrm{x} - \omega\mathrm{t}) + B\cos(k\mathrm{x} + \omega\mathrm{t}) \text{ où } A \text{ et } B \text{ sont des coefficients réels.}$$

50. En injectant l'expression de l'élongation dans l'équation de propagation, on obtient :
$-A\,\omega^2\cos(k\mathrm{x} - \omega\mathrm{t}) - B\omega^2\cos(k\mathrm{x} + \omega\mathrm{t}) = c_s^2[-A\,k^2\cos(k\mathrm{x} - \omega\mathrm{t}) - Bk^2\cos(k\mathrm{x} + \omega\mathrm{t})]$.
D'où $\omega^2 = c_s^2k^2$ et $\omega = c_sk$ toutes les grandeurs étant réelles positives. ω est la pulsation et k le vecteur d'onde.

51. En x = 0 le tuyau est fermé donc $\xi(0,\mathrm{t}) = 0$ pour tout t.

$$A\cos(-\omega\mathrm{t}) + B\cos(\omega\mathrm{t}) = (A+B)\cos(\omega\mathrm{t}) = 0\ \forall t \Longrightarrow A + B = 0$$

52. En remplaçant dans $\xi(\mathrm{x,t})$: $\xi(\mathrm{x,t}) = A[\cos(k\mathrm{x} - \omega\mathrm{t}) - \cos(k\mathrm{x} + \omega\mathrm{t})] = 2A\sin(k\mathrm{x})\sin(\omega\mathrm{t})$.
On constate que les solutions possibles pour un tuyau fermé à une extrémité sont des ondes stationnaires (découplage des variables de temps et d'espace).

53. On ferme également le tuyau en x = L . On doit donc avoir $\xi(L,\mathrm{t}) = 0\ \forall t$.

$\xi(L,\mathrm{t}) = 2A\sin(kL)\sin(\omega\mathrm{t}) = 0\ \forall t \Longrightarrow \sin(kL) = 0 \Longrightarrow k\mathrm{L} = p\pi$ où p est un entier naturel.
En fonction de la longueur d'onde : $\frac{2\pi}{\lambda}L = p\pi \Longrightarrow L = p\frac{\lambda}{2}$

En fonction de la fréquence : $\frac{2\pi f}{c_s}L = p\pi \Longrightarrow f = p\frac{c_s}{2L}$. Les fréquences possibles des ondes se propageant dans le tuyau fermé sont donc quantifiées et à chaque entier p correspond un mode de fréquence $f_p = p\frac{c_s}{2L}$ (Rq : la fréquence du fondamental sera ici f_1).
Une interprétation qualitative de cette « quantification » des modes possibles est la limitation spatiale du domaine de propagation des ondes. Dès qu'on a des conditions aux limites (ici annulation de l'élongation sur les extrémités), il apparaît une quantification.

54. Le tuyau est fermé en x = 0 et on impose en x = L une élongation de pulsation Ω : $\xi(L,\mathrm{t}) = A_0\sin(\Omega\mathrm{t})$.
On peut imposer ce régime forcé par exemple en plaçant un haut - parleur en x = L.
Le tuyau étant toujours fermé en x = 0, les solutions sont de la forme $\xi(\mathrm{x},\mathrm{t}) = 2A\sin(k\mathrm{x})\sin(\omega\mathrm{t})$.
Une fois le régime forcé établi, $\xi(L,\mathrm{t}) = 2A\sin(k\mathrm{L})\sin(\Omega\mathrm{t}) = A_0\sin(\Omega\mathrm{t})$ donc $2A = \frac{A_0}{\sin(k\mathrm{L})}$ et $\xi(\mathrm{x},\mathrm{t}) = \frac{A_0}{\sin(k\mathrm{L})}\sin(k\mathrm{x})\sin(\Omega\mathrm{t}) = \frac{A_0}{\sin(\Omega\mathrm{L}/c_s)}\sin(k\mathrm{x})\sin(\Omega\mathrm{t})$.

55. On constate que l'amplitude $2A$ peut tendre vers l'infini quand les fréquences imposées sont les fréquences propres déterminées à la question 53. $f_p = p\frac{c_s}{2L}$. Il s'agit du phénomène de résonance.

56. En pratique, on n'observe pas de mouvement d'amplitude infinie à cause de la dissipation d'énergie non prise en compte ici.

C – Principe de la mesure de k_B dans une cavité cylindrique résonante

57. $f_p = p\frac{c_s}{2L}$. (point « bonus »)

58. D'après la relation obtenue à la question 48. $c_s = \sqrt{\frac{\gamma k_B N_A T}{M_{Ar}}}$. Il faut revenir à la question 5. ou se rappeler que le coefficient γ pour un gaz monoatomique vaut 5/3 pour obtenir $c_s = \sqrt{\frac{5k_B N_A T}{3M_{Ar}}}$.

59. La constante de Boltzmann s'obtient par : $k_B = \left(\frac{2f_p L}{p}\right)^2 \frac{3M_{Ar}}{5TN_A}$ une fois c_s exprimé en fonction des fréquences propres

60. Spectre enregistré pour une cavité de longueur L = 80 mm.

Calcul des cinq premiers modes : $f_p = p\frac{c_s}{2L}$ avec $c_s = \sqrt{\frac{5k_B N_A T}{3M_{Ar}}}$.
A.N. c_s = 307,8 m.s^{-1} et $c_s/2L$ = 1924 Hz
D'où f_1 = 1,92 kHz ; f_2 = 3,84 kHz ; f_3 = 5,76 kHz ; f_4 = 7,68 kHz ; f_5 = 9,60 kHz

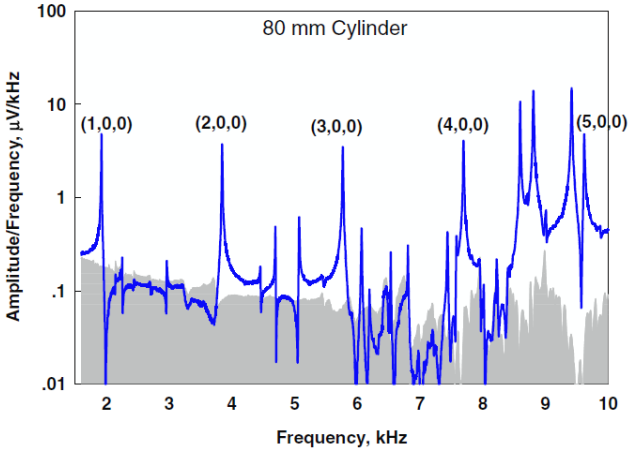


Figure 5 : Spectre (amplitude) du signal détecté quand le résonateur est sous vide (en gris) et quand il est rempli d'argon sous 150 kPa et 273,16 K

Le pointé approximatif des fréquences sur le spectre est cohérent avec les valeurs calculées.

61. Dans la figure 5, 3 indices pour repérer les pics de résonance sont utilisés. La cavité cylindrique est non seulement limitée dans sa longueur mais également selon les deux autres directions de l'espace.

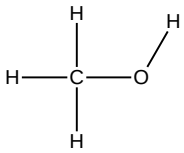
Proposition de solution de la composition de chimie 2019

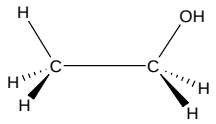
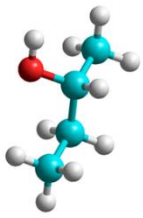
Quelques aspects des techniques d'analyse chimique

Q1. Plusieurs dénominations sont possibles : acide 2-(4- (2'-méthylpropyl)phényl)propanoïque ou acide 2-(4- isobutylphényl)propanoïque ou acide 2-(p- isobutylphényl)propanoïque ou acide α-(4- (2'-méthylpropyl)phényl)propanoïque.

Q2. La stéréochimie du centre stéréogène ou asymétrique n'est pas fixée : on ne sait pas si le groupement méthyl est vers l'avant ou l'arrière du plan moyen de la molécule.

QP3. Proposition d'éléments de correction :

Mode de représentation	**Exemple**	**Information(s) sur la structure de la molécule fournie(s) par la représentation**	**Exemple de situation pédagogique où la représentation peut être utilisée avec pertinence, Préciser dans chaque cas, le niveau (collège ou lycée)**
Formule brute	CH_4O	La formule brute indique la nature et le nombre des atomes constitutifs d'une molécule	• En collège, au cycle 4, pour « interpréter une formule chimique en termes atomiques. Dioxygène, eau, dioxyde de carbone. » • Au lycée, en seconde, pour « Calculer une masse molaire moléculaire à partir des masses molaires atomiques. »
Formule développée		La formule développée fait apparaitre l'ensemble des liaisons covalentes entre tous les atomes de la molécule. C'est une représentation plane de la molécule.	En première S, pour « Décrire à l'aide des règles du « duet » et de l'octet les liaisons que peut établir un atome (C, N, O, H) avec les atomes voisins. », pour « Interpréter la représentation de Lewis de quelques molécules simples. »
Formule semi-développée	CH_3-OH	La formule semi-développée est une représentation où les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas représentées. C'est une représentation plane de la molécule qui fait apparaitre les groupes caractéristiques.	En seconde, pour « Repérer la présence d'un groupe caractéristique dans une formule semi-développée » ou pour « Savoir qu'à une formule brute peuvent correspondre plusieurs formules semi-développées. »
Formule topologique		La formule topologique est une autre représentation plane des molécules où les liaisons	En terminale S, elle permet notamment d'alléger le dessin des molécules organiques plus complexes

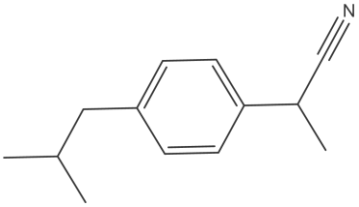
		C-H et les atomes de carbones sont sous-entendues.	dans la partie transformations en chimie organique. Le document 1 du sujet de baccalauréat fourni en annexe en est un bon exemple.
Représentation de CRAM		C'est une représentation spatiale des molécules où un trait normal indique une liaison dans le plan de la feuille, un trait pointillé indique une liaison en arrière du plan de la feuille, un trait gras triangulaire indique une liaison en avant du plan de la feuille.	En terminale S, pour « À partir d'une représentation, reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères. »
En trois dimensions		C'est une représentation spatiale des molécules qui modélise, par exemple, les atomes par des sphères colorées et les liaisons par des « bâtons » et qui respecte la géométrie des liaisons.	En terminale S, pour « Visualiser, à partir d'un logiciel de simulation, les différentes conformations d'une molécule. »

QP4. Proposition d'éléments de correction

a. On utilise les éléments de réponse de la question QP4-c .

b. Réponse possible : L'erreur se situe sur le produit de l'étape 5 où la géométrie des liaisons autour de l'atome de carbone du groupe nitrile n'est pas correcte. Cet atome de carbone est AX_2 selon le modèle VSEPR donc de géométrie locale linéaire : les deux liaisons (la triple et la simple) qui l'entourent doivent faire un angle de 180°.

c. La géométrie du nitrile du précurseur de l'ibuprofène :



d. Réponses possibles :

1.1. Quel est le nom du groupe caractéristique oxygéné que comporte l'ibuprofène ? Quelle est la fonction chimique correspondante ?

L'ibuprofène contient le groupe caractéristique carboxyle COOH qui correspond à la fonction chimique acide carboxylique.

<u>Indications possibles pour les élèves</u> : être vigilant quant à la distinction entre fonction chimique et groupe caractéristique. Le groupe caractéristique carbonyle, C=O,

correspond aux fonctions cétone et aldéhyde. Il ne faut pas le confondre avec le groupe carboxyle, COOH, qui correspond à la fonction acide carboxylique.

1.2. Quel qualificatif utilise-t-on pour désigner l'atome de carbone noté 2 sur les représentations ci-dessus ?

Le carbone n°2 est lié à 4 groupes d'atomes différents, il s'agit d'un atome de carbone asymétrique.

Indications possibles pour les élèves : l'expression « carbone chiral » est incorrecte ; « chiral » ne s'applique pas à un atome, mais à une espèce chimique qui est non superposable à son image dans un miroir plan. Le carbone n°2 est lié à 4 groupes d'atomes différents, il s'agit d'un atome de carbone asymétrique, la présence d'un et d'un seul carbone asymétrique dans une molécule permet d'affirmer qu'elle est chirale.

1.3. Les molécules R et S sont-elles identiques, énantiomères ou diastéréoisomères ? Justifier.

Les molécules R et S sont images l'une de l'autre dans un miroir plan et sont non superposables : ce sont des molécules énantiomères.

Indications possibles pour les élèves : pour définir un couple d'énantiomères, il ne faut pas oublier de préciser qu'en plus d'être images l'une de l'autre dans un miroir, les deux molécules sont non superposables ; des diastéréoisomères sont des isomères de configuration mais qui ne sont pas liés par une relation d'énantiomérie.

2.1. L'utilisation atomique du procédé des laboratoires Boots est UA1 = 0,40 = 40 %. On montre que l'utilisation atomique UA2 du procédé de la société BHC vaut environ 77%. Conclure.

Pour le procédé des laboratoires Boots UA1 = 40 % est inférieure à UA2 du procédé de la société BHC qui vaut environ 77%. Le procédé BHC est plus efficace, la pollution à la source est réduite. Ce procédé BHC est plus respectueux de l'environnement.

En reprenant la définition du sujet, on obtient :

$$UA1 = \frac{M_{\text{ibuprofène}}}{M_{\text{isobutylbenzène}} + M_{\text{anhydride}} + M_{alcoolate} + M_{ester} + M_{H_3O^+} + + M_{NH_2OH} + 2M_{H_2O}}$$

AN : $UA1 = \frac{206}{134+102+68+122,5+19+33+36} = 40\%$

$$UA2 = \frac{M_{\text{ibuprofène}}}{M_{\text{isobutylbenzène}} + M_{\text{anhydride}} + M_{H_2} + M_{CO}}$$

A.N : $UA2 = \frac{206}{134+102+2+28} = 77\%$

2.2. Dans le procédé BHC (document 1), les espèces soulignées Ni et Pd (étapes 2 et 3) ne sont pas des réactifs. De quel type d'espèces s'agit-il ? Quel est leur rôle ?

Le nickel et le palladium sont des catalyseurs. Ils permettent de réduire la durée de la transformation chimique.

<u>Indications possibles pour les élèves</u> : Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une transformation, sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier la composition du système à l'état final.

2.3. L'étape 1 des procédés Boots et BHC est identique. Il y a formation du composé représenté sur le document 1, et d'acide éthanoïque, non représenté. S'agit-il d'une addition, d'une élimination ou d'une substitution ?

L'étape 1 des procédés Boots et BHC est une substitution d'un atome d'hydrogène par le groupe $COCH_3$.

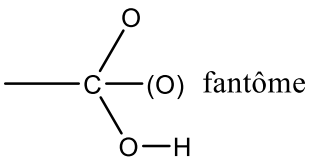
<u>Indications possibles pour les élèves</u> : lors d'une addition, deux atomes ou groupes d'atomes sont ajoutés (=additionnés) au niveau d'une liaison multiple (double ou triple) ; lors d'une élimination deux atomes ou groupes d'atomes adjacents (portés par des carbones voisins) sont retirés (= éliminés), il y a alors formation d'une liaison multiple.

2.4. À quelle grande catégorie de réactions l'étape 5 (document 2) du procédé Boots appartient-elle ?

Lors de l'étape 5, il se produit une réaction d'élimination (d'eau).

Q5. *S* désigne Sinister *ie* la configuration absolue *S* du centre stéréogène ou asymétrique de la molécule définie conformément aux règles Cahn Ingold Prelog (CIP), et (+) désigne le sens dans lequel la molécule est capable de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée incidente telle celle utilisée dans un polarimètre de Laurent par exemple. On utilise sans distinction les notations *d* et (+) pour dextrogyre.

Q6. Détermination de la stéréochimie du centre stéréogène :

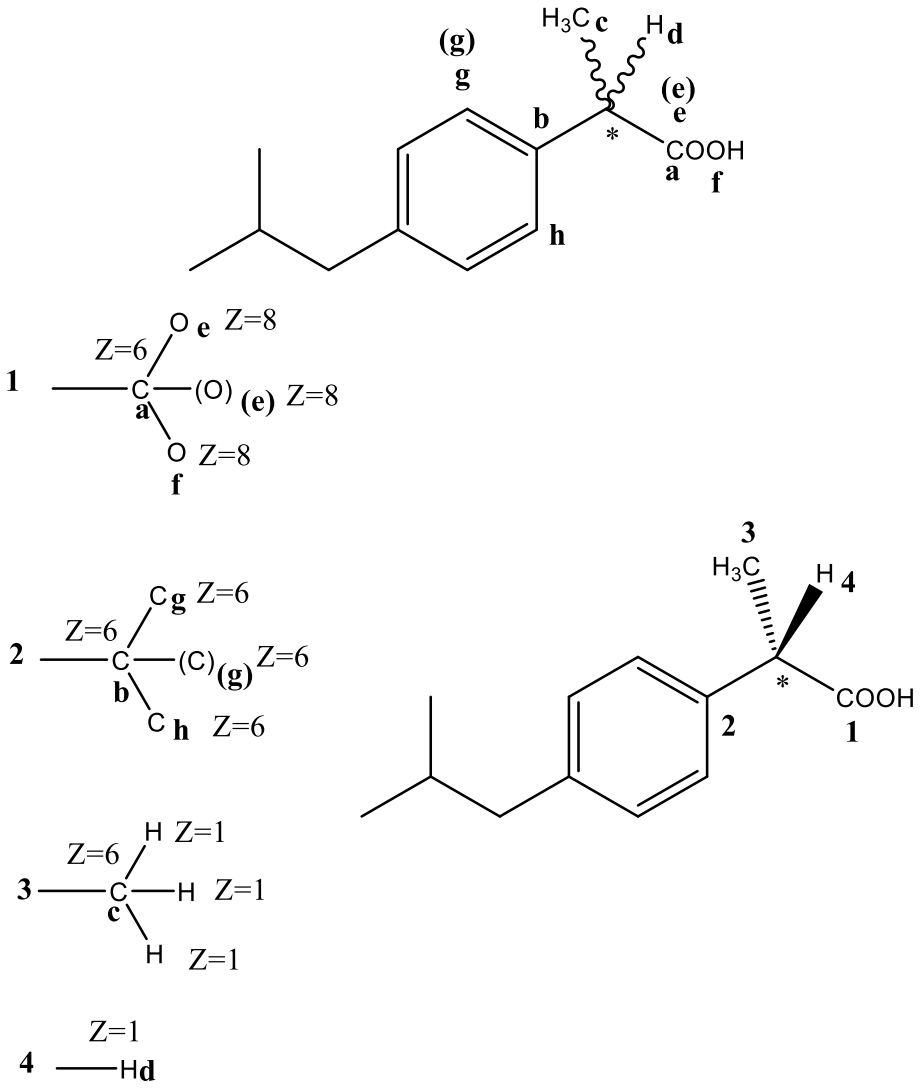
- Règles CIP fondée sur la précédente dans le classement des atomes dont le **numéro atomique** est le plus élevé, et à numéro atomique identique, de nombre de masse plus élevé (tels que H et D).
- Lorsqu'il existe des groupements avec des doubles liaisons (tels que COOH), on indique des **atomes fantômes identiques** à l'atome doublement lié pour pouvoir effectuer le classement (fragment équivalent à –COOH : -. 

Ici On classe en groupement minoritaire au premier rang l'H porté par le centre asymétrique (Z=1), puis

au second rang, -COOH prioritaire devant –aryl devant $–CH_3$ en comparant les triades de numéro atomique.

Classement au 1er rang : Z=6, Z=6, Z=6, Z=1 (minoritaire)

Classement au 2nd rang : (Z=8, Z=8, Z=8) prioritaire devant (Z=6, Z=6, Z=6) prioritaire devant (Z=1, Z=1, Z=1)



- L'observateur en positionnant son œil dans l'axe C*-groupement minoritaire indique le sens indiqué par l'ordre de priorité des autres groupements 1-2-3.
- Si le sens de rotation de cet ordre de priorité est horaire, la configuration absolue du C* est qualifié de *R*(ectus) et de manière anti-horaire ou trigonométrique, la configuration absolue du C* est qualifié de *S*(inister).

Q7. Des exemples : la Thalidomide (anti-nauséeux et tératogène), le limonène (orange et citron) …

Q8. Deux principes parmi les douze de la charte : Economie d'atomes, Production de sous-produits recyclables ou biodégradables, valorisation des sous-produits.

Q9. 13000 tonnes d'ibuprofène sont produits avec UA=40% donc (13000/0.4-13000) soit 19500 tonnes de déchets sont produits simultanément.

Q10. ***Mots-clefs:*** *nombre de spin nucléaire I non nul ; 2I+1 niveaux d'énergie nucléaire intrinsèquement dégénérés ;levée de dégénérescence des niveaux d'énergie (effet Zeeman, champ magnétique statique et homogène,* $\overrightarrow{B_0}$*,) ;transition de spin nucléaire provoquée par une impulsion radiofréquence (champ magnétique* $\overrightarrow{B_1}$*), d'énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie consécutifs ; retour à l'équilibre du système de spins; signal de précession libre (ou interférogramme ou Free Induction Decay, FID) ; écran électronique ou déplacement chimique ; couplage scalaire ; Fourier transformation ; système de spin nucléaire de la molécule*

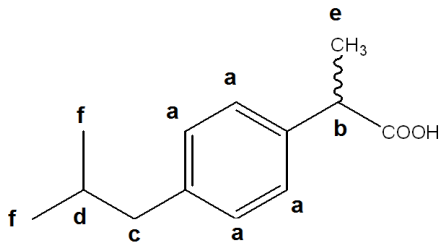
Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire : observation de la relaxation de spins nucléaires liées à des transitions de spins nucléaires placés dans un champ magnétique statique homogène. La relaxation des spins nucléaires permet de remonter à l'environnement électronique ou chimique de chaque noyau ainsi qu'aux partenaires de liaisons chimiques.

Chaque isotope nucléaire ou *noyau dont le nombre de masse et le numéro atomique ne sont pas simultanément pairs* possède un ***nombre de spin nucléaire I non nul*** et conséquemment un *moment magnétique,* $\vec{\mu}$*, non nul*, ainsi que ***2I+1 niveaux d'énergie nucléaire intrinsèquement dégénérés***. Lorsqu'un noyau de spin nucléaire non nul est placé dans un champ magnétique statique et homogène, $\overrightarrow{B_0}$, l'interaction entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ provoque la ***levée de dégénérescence des niveaux d'énergie : c'est l'effet Zeeman***, condition sine qua non pour réaliser une ***transition de spin nucléaire*** entre deux niveaux d'énergie consécutifs. Cette transition est réalisée à l'aide d'une **impulsion radiofréquence**, sous la forme d'un champ magnétique $\overrightarrow{B_1}$, ***d'énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie consécutifs***. Les spins nucléaires ainsi excités entrent en résonance, et passent de l'état fondamental à un état excité. Une fois l'impulsion terminée, le système de spins excité retourne à son équilibre thermodynamique spontanément via les interactions à sa disposition, interaction d'écran électronique et interactions spin-spin. On mesure ainsi le ***retour à l'équilibre du système de spins ou relaxation de spins dépendant de l'environnement électronique de chaque noyau observé (écran électronique ou déplacement chimique)****; et de leur* ***interaction mutuelle à travers les électrons de liaisons (couplage scalaire)*** *ou à travers l'espace (couplage dipolaire).* On obtient ainsi un ***signal de précession libre*** ou interférogramme ou FID qui, après ***Fourier transformation***, permet d'obtenir un spectre RMN sur lequel sont plus facilement lisibles les valeurs de ***déplacement chimique***, observable associée à l'interaction d'écran électronique dans le champ B_0 de l'instrument, et les ***valeurs de couplage scalaire*****.** A partir de l'exploitation du spectre, on retrouve les fragments moléculaires ou sous-systèmes de spins incluant les spins nucléaires qui interagissent entre eux via le

couplage scalaire, puis la molécule complète ou ***système de spin nucléaire de la molécule*** en associant les fragments moléculaires.

Q11. La fréquence de Larmor du ^{1}H pour un champ magnétique B_0 de 9.4T est définie par $\upsilon_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$, où γ *désigne le rapport gyromagnétqiue ou magnétogyrique du* ^1H *ici.* Le rapport signal-sur-bruit est théoriquement proportionnel à $\gamma^3(B_0)^2$ ou expérimentalement à $(B_0)^{3/2}$ donc plus B_0 augmente, meilleure est la sensibilité pour un noyau donné. Par ailleurs, comme $\nu \propto \upsilon_0 \propto B_0$ tandis que le δ est indépendant de B_0, plus B_0 augmente, meilleure est la résolution pour un noyau donné.

Q12. Interprétation spectrale du spectre RMN 1H 400.13 MHz de l'ibuprofène dissous dans du chlorofome deutéré



	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**
ν_H (Hz)		$\frac{1514.257 + 1492.937}{2}$	$\frac{1004.018 + 996.884}{2}$	760.242	$\frac{624.25 + 617.08}{2}$	$\frac{384.27 + 377.67}{2}$
δ_H (ppm)	~7.27 *et* ~7.15	$\frac{\nu_b}{400.13} = 3.76$	$\frac{\nu_c}{400.13} = 2.50$	$= \frac{760.242}{400.13}$ $= 1.90$	$\frac{\nu_e}{400.13} = 1.55$	$\frac{\nu_f}{400.13} = 0.95$
Intégrale	4	1	2	1	3	6
Multiplicité	2 doublets avec effet de toit	quadruplet	doublet	nonuplet (apparent)	doublet	doublet
Attribution	2*(2H ar)	**CH**-(CH_3)	**-CH_2-**	**-CH-** $(CH_3)_2(CH_2)$	**-CH_3**	-CH-**$(CH_3)_2$**

Q13. A est observé comme un (n+1)-uplet s'il est couplé avec n partenaires de couplage (magnétiquement) équivalents.

Le proton qui donne naissance à un signal sous la forme de nonuplet est couplé d'une part avec les protons de deux groupements méthyle équivalents, et d'autre part avec deux protons du groupement méthylène équivalents : il s'agit donc d'un (2*3+1)uplet de (2+1)uplet soit heptuplet de triplet ou triplet d'heptuplet, mais qui apparait comme un nonuplet car les constantes de couplages $^3J_{HH}$, J_{dc} et J_{fd} sont similaires numériquement

NB1 : La molécule étant chirale, les deux groupements Me ne sont en réalité pas strictement équivalents car diastéréotopes. De même, les deux protons du méthylène ne sont pas équivalents mais diastéréotopes. Toutefois, expérimentalement on ne distingue pas sur le spectre l'effet de

leur diastéréotopie car le centre stéréogène est probablement trop éloigné pour faire ressentir son effet induisant la non équivalence. Par principe, on devrait noter plutôt un (3+1) uplet de (3+1) uplet de (1+1) uplet de (1+1) uplet soit un quadruplet de quadruplet de doublet de doublet.

NB2 : Les trois protons de chaque groupement méthyle ne sont équivalents que grâce à la rotation rapide du groupement autour de la liaison à température ambiante (faible énergie d'activation pour la rotation).

Q14. . En abscisse du spectre IR, est portée la grandeur « nombre d'onde » en cm^{-1} définie comme l'inverse de lambda, la longueur d'onde du rayonnement incident de la source de lumière. En ordonnée est portée la grandeur « transmittance T », définie comme le rapport entre l'intensité du signal de sortie I_S, et l'intensité du signal incident I_0 avec $I_S<I_0$. La transmittance quantifie la quantité en % de signal transmis *ie* non absorbée. L'absorbance d'une substance est définie comme –log (T).

Q15. Les bandes caractéristiques remarquables sur le spectre : Bande d'élongation OH du COOH large ~3000-3300 $cm^{-1,}$ Bande d'élongation du groupement C=O ~1700 cm^{-1}

Q16. Non. Il aurait fallu un spectre enregistré en absorbance et non en transmittance afin de pouvoir utiliser le modèle de Beer-Lambert dans son domaine d'application pour quantification.

Q17. La carbonatation de la soude laissée à l'air libre peut en modifier sa teneur.

Q18. Incertitude de type B seulement.

L'équation-bilan support de la réaction est : ibuprofène + OH^- = ibuprofénate + H_2O. La stœchiométrie de la réaction est donc 1 :. Ainsi $C_{soude} = \frac{m_{ibuprofène}}{V_{eq}M_{ibuprofène}}$.

A.N : $C_{soude} = \frac{0.399}{10.10\times10^{-3}\times206} = 0.192 mol/L$.

Calcul d'incertitude :

La burette graduée est de 25mL, de classe AS, avec une tolérance égale à 0.05mL et la plus petite graduation égale à 0.1mL. On lui considère une fonction de distribution de probabilité rectangulaire par exemple : $\left(\frac{U_{V_{eq}}}{V_{eq}}\right)_{étalonnage} = \frac{\frac{tolérance}{\sqrt{3}}}{V_{eq}} = \frac{0.05\times10^{-3}}{\sqrt{3}\times10.10}$. ;

$$\left(\frac{U_{V_{eq}}}{V_{eq}}\right)_{lu} = \frac{0.01}{10.10}$$

Ainsi $\frac{U_{C_{soude}}}{C_{soude}} = \sqrt{\left(\frac{U_{m_{ibuprofène}}}{m_{ibuprofène}}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{eq}}}{V_{eq}}\right)_{lu}^{\ 2} + \left(\frac{U_{V_{eq}}}{V_{eq}}\right)_{étalonnage}^{\ 2}}$

A.N : $\frac{U_{C_{soude}}}{C_{soude}} = 3.93\times10^{-3}$, $U_{C_{soude}} = 7.54\times10^{-4} mol/L$. La contribution à l'incertitude la plus importante est associée à la mesure de la masse d'ibuprofène. Le facteur d'élargissement pour l'incertitude est pris égal à 2. On obtient : $C_{soude} = (1.92 \pm 0.02)\times10^{-1} mol/L$

Q19. L'ibuprofène est faiblement soluble en solution aqueuse donc un mélange de solvants est plus adapté. Mais l'échelle de pH dépend du solvant utilisé ; c'est la raison pour laquelle on suppose

que tout se passe comme si on se plaçait en solution aqueuse en première approximation pour ne pas avoir à tenir compte de l'influence de la spécificité du solvant non aqueux.

Q20. L'ibuprofène est un acide carboxylique constitué de résidus alkyls et ne présentant aucun effet de délocalisation électronique particulier permettant de mieux stabiliser sa base conjuguée : le pK_A du couple est de l'ordre de 4.8-5,0 comme pour le couple de l'acide acétique/ion acétate.

Q21. La courbe est celle d'un titrage monoacide faible/base forte avec un unique saut de pH. A la demi-équivalence $pH=pK_A$ et à l'équivalence le pH de la solution est supérieur à 7. La zone de virage de l'indicateur coloré ajouté pour suivre le titrage doit donc avoir une limite basse voisine de 7 et une limite haute supérieure à 7. Au-delà de l'équivalence, la solution est un mélange de base faible de l'ibuprofène et de base forte ajoutée : le pH est donc supérieur à 7. Le rouge de phénol est proposé (pK_A de son couple=7.9).

Q22. Incertitude de répétabilité uniquement

$v_{eq,i}$ (mL)	9,70	10,10	10,60	11,10	11,10	10,80	11,20	10,50

Table 2 : Valeurs des volumes à l'équivalence des N binômes d'étudiants

Nombre de mesures *N*	8
Valeur moyenne des mesures	10,64
Ecart-type estimé *s*	0,52898
Incertitude-type $s/\sqrt{N}$	0,18702
Facteur d'élargissement *t*	*2,365*
Incertitude-élargié $ts/\sqrt{N}$	0,44231
Résultat	10,64 ±0,44mL

s est l'écart-type estimé, défini comme la racine-carré de la variance estimée, elle-même meilleur estimateur non biaisé de la variance *v* qui caractérise la dispersion des données de l'ensemble de données observées.

$$Variance\ = v = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[v_{eq,i} - \overline{v_{eq}}\right]^2$$

$$Variance\ estimée = s^2 = \frac{N}{N-1}\ v$$

L'intervalle de confiance à 95% est défini par l'intervalle [moyenne - t(7ddl, 0.05)* $\frac{s}{\sqrt{N}}$; moyenne+ t(7ddl, 0.05)* $\frac{s}{\sqrt{N}}$], où t(7ddl, 0.05)=2.365 est le facteur de Student pour un facteur de risque égal à 5% d'un ensembles de *N* données à 7 degrés de liberté, et où $\frac{s}{\sqrt{N}}$ est l'incertitude-type de l'ensemble des N données. Le résultat est 10,64 ± 0.44 mL. Le calcul de la masse d'ibuprofène dans le comprimé à partir du volume trouvée ici donne 421mg, en accord avec l'indication commerciale.

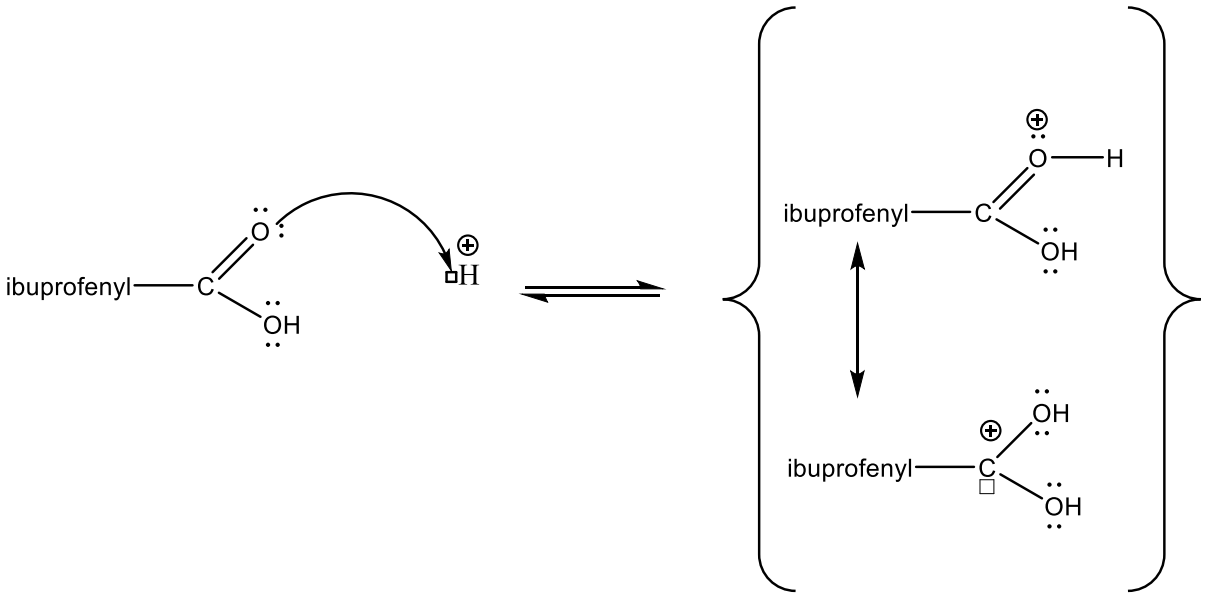
Q23. Les excipients (inorganiques) et polymères insolubles dans la solution, sont sans propriétés acido-basiques notables ou pouvant être négligées en raison de leur faible concentration dans la solution.

Q24. L'ibuprofène est formulé sous forme de lysinate d'ibuprofène, la L-lysine étant un composé avec des propriétés notablement acido-basique interférant avec le dosage de l'espèce active seule.

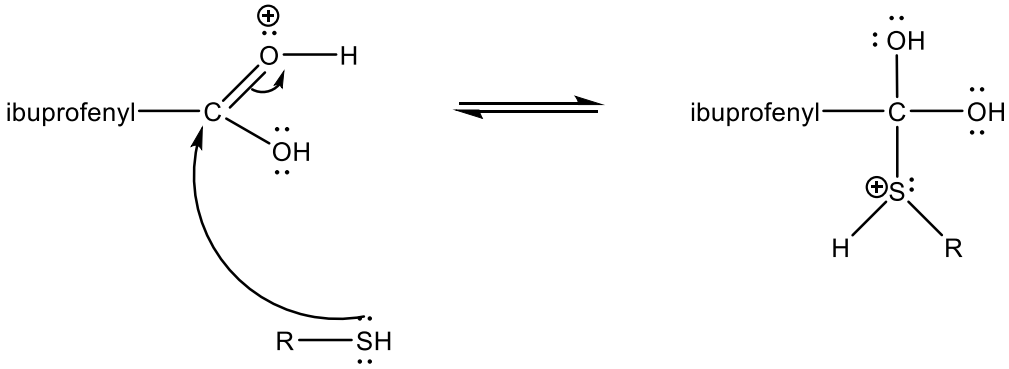
Q25. La fonction de CoASH est la fonction Thiol. Elle forme par réaction chimique avec l'ibuprofène une fonction Thioester.

Q26. Le mécanisme est similaire à celui d'une estérification, ici il implique un thiol primaire et un acide carboxylique.

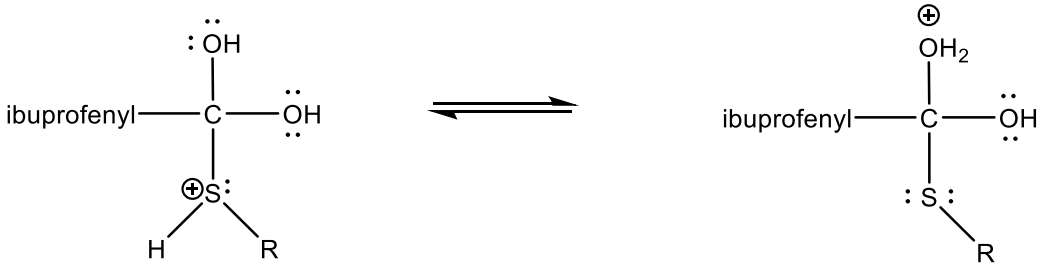
1. Protonation du groupe carbonyle (l'ion formé est stabilisé par mésomérie), équilibre rapide



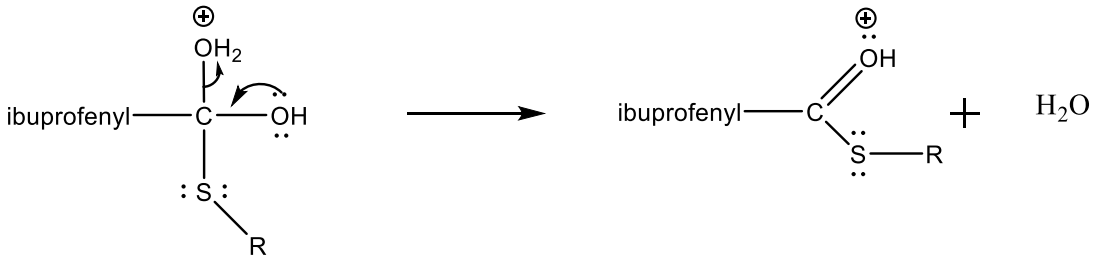
ECD attaque nucléophile du thiol sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné



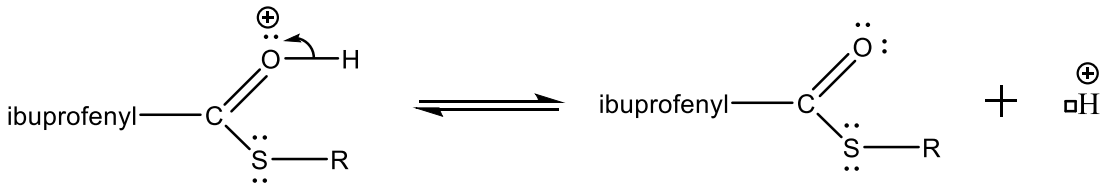
2. Transfert du proton (H^+) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (réaction acide-base interne ou prototropie



3. Départ d'une molécule d'eau



4. Déprotonation (restitution du catalyseur)



Le mécanisme est probablement fortement simplifié car il ne tient pas compte de réactions concurrentes ou parallèles possibles par la présence d'autres espèces à compléter. De plus, le catalyseur acide n'est probablement pas sous cette forme.

Q27. Le modèle fait apparaitre un unique complexe ES qui peut se convertir de manière réversible soit en E et S, soit en E et P unique.

Lors de l'étude cinétique d'un mécanisme réactionnel, des étapes sont individualisées. Soit la réaction chimique, étape de réaction dans un mécanisme multi-étages : $\alpha A + \beta B \underset{k_{inverse}}{\overset{k_{direct}}{\rightleftharpoons}} \gamma C$. La modélisation de la vitesse de réaction de cette étape s'écrit : $v = k_{direct}(A)^a(B)^b + k_{inverse}(C)^c$., où les exposants (appelés ordres partiels de la réaction) a , b et c sont *a priori* différents des coefficients stoechiométriques α, β et γ . Dans un acte élémentaire de Van't Hoff, a=α, b=β, c=γ.

Q28. On suppose des actes élémentaires de Van't Hoff **.**

On applique l'AEQS à ES

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_5[E][S] - (k_{-5} + k_6)[ES] + k_{-6}[E][P] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_5[E][S] + k_{-6}[E][P]}{(k_{-5} + k_6)}$$

Q29. Lorsqu'on s'intéresse aux vitesses initiales, on peut alors supposer que $k_5[E][S] \gg k_{-6}[E][P]$ avec $[P] \approx 0$. Ainsi $[S] + [ES] = [S]_0 \approx [S]$.

La relation précédente se simplifie : $[ES] = \frac{k_5[E][S]}{(k_{-5}+k_6)}$ avec un modèle sous la forme :

$$E + S \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_6} E + P$$

$$K_{MM} = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{(k_{-5} + k_6)}{k_5}$$

Q30.

$$[E] + [ES] = [E]_0 = \varepsilon$$

$$\text{Donc } [E] = \frac{\varepsilon}{1+\frac{[S]}{K_{MM}}}$$

$$\text{ainsi } [ES] = \frac{\varepsilon[S]}{K_{MM}+[S]}$$

$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} = k_6[ES] = k_6\frac{\varepsilon[S]}{K_{MM} + [S]} \approx k_6\frac{\varepsilon[S]_0}{K_{MM} + [S]_0}$$

Q31.

$$v_{0,max} = \frac{d[P]}{dt} = k_6\varepsilon \text{ , avec } v_0 = v_{0,max} \text{ quand } [E] = \varepsilon,$$

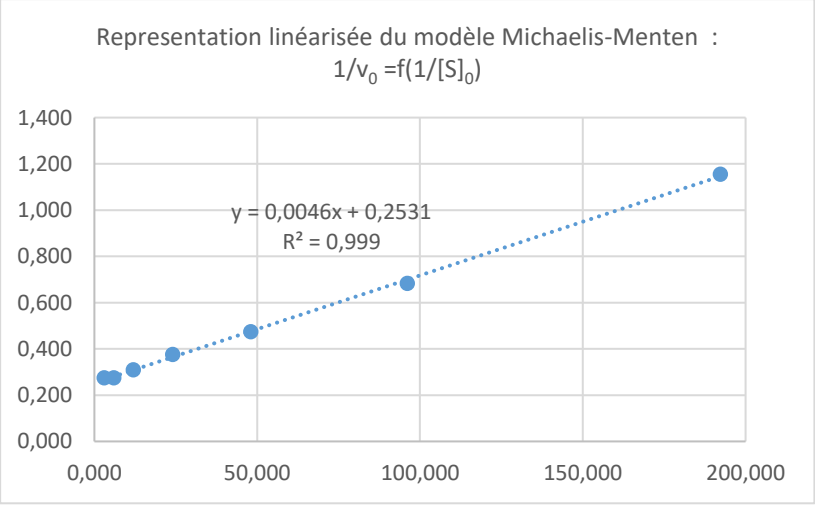
$$v_0 = v_{0,max}\frac{[S]_0}{K_{MM} + [S]_0}$$

Q32. $\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{0,max}}\frac{K_{MM}+[S]_0}{[S]_0} = \frac{1}{v_{0,max}}\left[1 + \frac{K_{MM}}{[S]_0}\right] = \frac{1}{v_{0,max}} + \frac{K_{MM}}{v_{0,max}}\frac{1}{[S]_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$

$$ordonnée\ à\ l'origine = \frac{1}{v_{0,max}}\ ;\ pente = \frac{K_{MM}}{v_{0,max}}$$

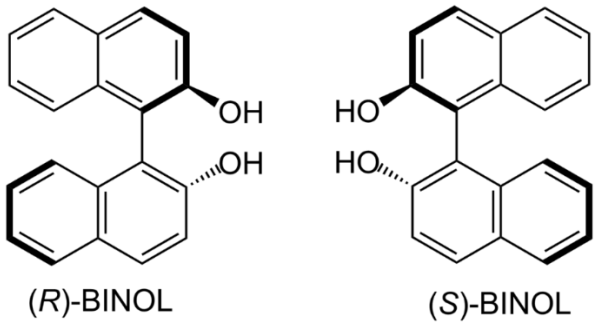
Q33. Exploitation des données expérimentales (représentation linéarisée).

On obtient K_{MM} = 0.0183 mol/L = 1.83 10^{-2} mol/L et v_{0max}= 3.951 mol. L^{-1}. s^{-1} (les incertitudes sur les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine ne sont pas demandées). L'ordre de grandeur de K_{MM} est acceptable par comparaison aux valeurs indiquées dans Table 2. Plus K_{MM} est faible, plus l'activité enzymatique maximale est atteinte pour un faible niveau de concentration de substrat. L'affinité de l'enzyme pour le substrat est forte.



Vitesse initiale mesurée (unités SI)	Concentration initiale en substrat (mol/L)	inverse vitesse (unités SI)	inverse concentration initiale en substrat (unités SI)
3.636	0.3330	0.275	3.003
3.636	0.1670	0.275	5.988
3.236	0.0833	0.309	12.005
2.666	0.0416	0.375	24.038
2.114	0.0208	0.473	48.077
1.466	0.0104	0.682	96.154
0.866	0.0052	1.155	192.308

Q34. Un encombrement stérique est généré par les substituants greffés sur les atomes de carbone en alpha de la jonction de cycle. La rotation autour de la jonction de cycle est bloquée compte-tenu du meilleur compromis entre l'encombrement stérique et la possibilité restreinte de mésomérie-conjugaison entre les électrons pi des cycles (phénomène d'atropoisomérie) : le BINOL n'est pas plan



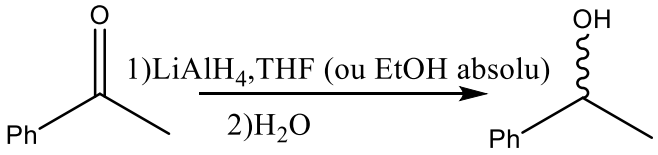
(*R*)-BINOL (*S*)-BINOL

Q35. $[\alpha]_{20}^{D}$ exprimé en deg. $cm^3.dm^{-1}.g^{-1}$ désigne le pouvoir rotatoire spécifique d'une entité chimique, mesurée à 20°C et à l'aide de la raie D d'une lampe à sodium (589.3nm), *ie* sa capacité à faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée. Le polarimètre (de Laurent par exemple) mesure l'angle alpha de rotation du plan de polarisation d'une lumière polarisée incidente lorsqu'une substance optiquement active est insérée dans le porte échantillon. A l'aide de la loi de Biot, le pouvoir rotatoire mesuré α (en degré) est proportionnel dans le domaine d'application du modèle à la concentration c (en g/mL ou g/cm^3) de la substance étudiée en ne supposant aucune autre impureté chirale perturbatrice.

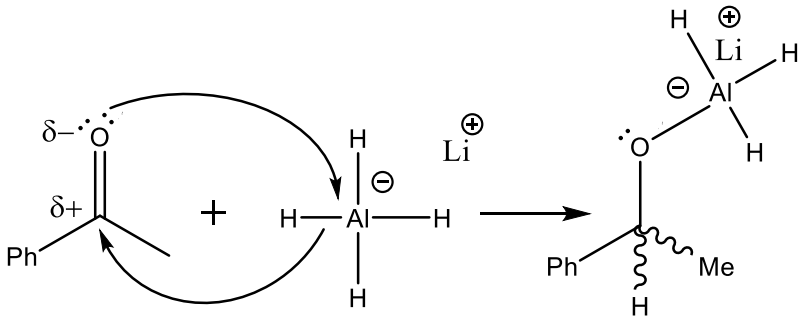
$$\alpha = \sum_{i=1}^{n} [\alpha]_{20,i}^{D} \, l c_i = [\alpha]_{20}^{D} l c$$

où l désigne la longueur de la cuve (chemin optique) en dm.

Q36. Il s'agit d'un mécanisme classique (que l'on peut simplifier en utilisant schématiquement un ion hydrure)

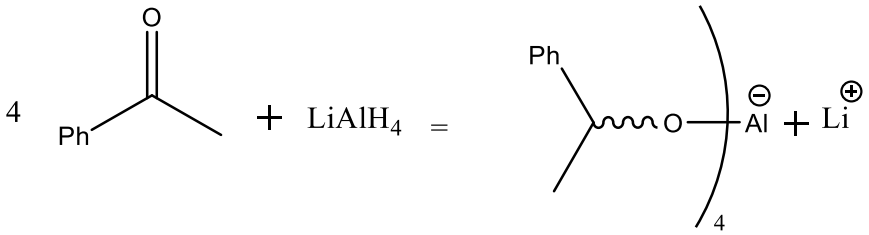


1ere étape : Addition nucléophile de l'hydrure sur le Carbonyle

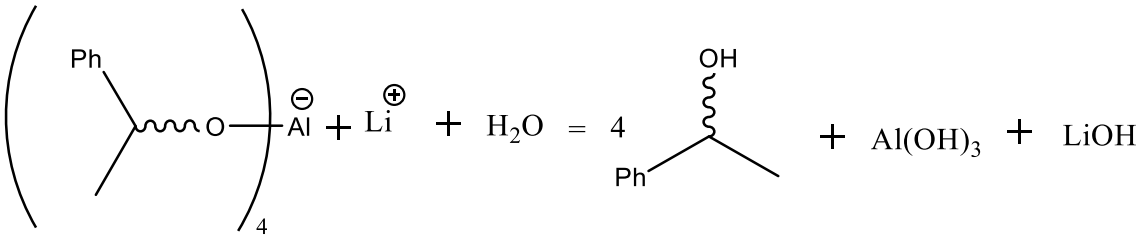


Assistance électrophile possible par Li^+ sur le C=O

L'étape 1 est itérée 3 fois à partir du nouveau porteur d'hydrure formé. NB : en fonction de l'encombrement stérique du résidu alcoyle ajouté, il se peut que la réaction ne soit pas itérée 4 fois mais 3 ou 2 fois seulement

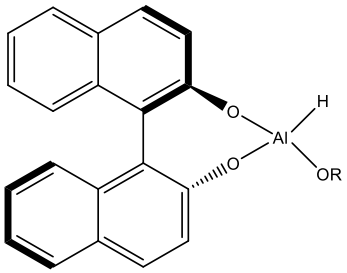


2eme étape : Hydrolyse en milieu acide, neutre ou basique (écrite ici en milieu neutre)



En fonction du pH de la solution, on observera la formation d'ions $Al^{3+}_{(aq)}$ (en milieu acide), soluble dans l'eau, une précipitation de $Al(OH)_{3\,(s)}$ (en milieu neutre) ou bien la formation du complexe $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$, soluble dans l'eau, en milieu basique.

Q37. *R*-(+)-BINOL en présence de (m)éthanol (ROH où R=Me ou Et) et de THF anhydre va former un dérivé de $LiAlH_4$ chiral qui va préférentiellement interagir avec l'une des deux faces de la cétone pour la réduire et former *R*-1-phényléthanol de manière énantiosélective.



Q38. Soient ρ, ρ_R et ρ_S respectivement le rendement de la réaction, et les rendements de la réaction en chacun des isomères optiques *R* et *S*.

Par définition, $rendement = \frac{nombre\ de\ moles\ de\ produit/}{nombre\ de\ moles\ de\ réactif\ limitant}$

Ainsi, ici $\rho = \frac{n_R+n_S}{n_{cetone}}$, $\rho_R = \frac{n_R}{n_{cetone}} = x_R\rho$ et $\rho_S = \frac{n_S}{n_{cetone}} = x_S\rho$. Par ailleurs, comme la réaction est énantiosélective en isomère *R*, $ee = |x_R - x_S| = (x_R - x_S) = \frac{n_R-n_S}{n_R+n_S}$. Enfin, par définition $x_R + x_S = 1$.

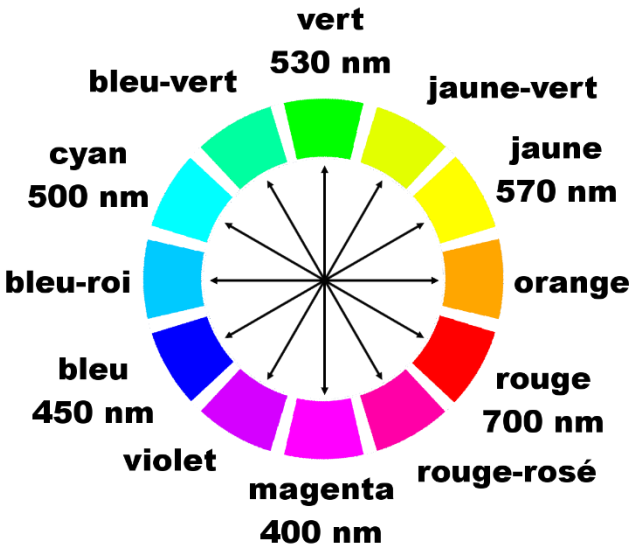
Ainsi des deux dernières équations on détermine :

$x_R = \frac{1+ee}{2}$ et $x_S = \frac{1-ee}{2}$, soient $\rho_R = \frac{1+ee}{2}\rho$ et $\rho_S = \frac{1-ee}{2}\rho$.

A.N : $\rho_R = 59\%$ et $\rho_S = 1.5\%$ avec $ee = 95\%$ et $\rho = 61\%$.

Q39. La présence de groupements chromophores et auxochromes explique la capacité de la molécule à interagir avec la lumière dans l'UV et le visible : on observe des transitions électroniques n-π* et π-π*.

Q40. L'argumentation est fondée sur la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ou sur le cercle chromatique (source : http://coyote-physique.e-monsite.com/pages/ts/cat-2/sprectres-uv-visible-et-ir.html).



Le spectre UV-Visible du jus de cranberries montre un maximum d'absorption autour de λ_{max}=520nm qui correspond à une absorption majoritaire dans le bleu-vert / vert : la couleur complémentaire observée est le rouge/rouge-rosé

L'absorbance est une grandeur additive d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_{solution} = \sum_i A_{constituant\ i}$$

Le spectre du jus de pommes pur n'indique aucun pic d'absorption (ou contribution négligeable à l'absorbance de la solution par rapport à la contribution du jus de cranberries : absorbance du jus de pommes de l'ordre de 0.02 par rapport à 0.5 pour jus de cranberries) dans cette région de longueur d'onde et donc le jus de pommes n'interfère pas dans le dosage.

Q41. Il s'agit d'une erreur systématique ou biais non corrigée ou corrigeable *a posteriori*, possiblement provenant de l'appareillage, et dont on doit tenir compte : il ne faut pas forcer la droite d'étalonnage à passer par l'origine : il faut privilégier un modèle de régression linéaire par fonction affine et non par fonction linéaire.

La grandeur « R^2 » représente le coefficient de détermination ou encore le carré du coefficient de corrélation linéaire. Lorsque R vaut 1 ou -1 cela signifie que les grandeurs comparées, portées en abscisse et en ordonnée, sont parfaitement corrélées. Plus R^2 tend vers 1 et meilleur est l'ajustement des données modélisées aux données expérimentales (réalisé en général par la méthode des moindres carrées).

Q42. L'équation de la droite d'étalonnage obtenue par régression linéaire (R^2=0,9987) par un modèle de fonction affine est $A = (0{,}060)\, p(\%) - 0{,}047$. Ainsi $p_{sol.\ commerciale} = \frac{0.702+0.047}{0.060} = 12.5\%$. La détermination commerciale est dans la gamme des résultats obtenus par les étudiants (droite d'étalonnage valide).

QP43. Proposition d'éléments de réponse

a. . Réponse possible :

Item de la composante 1	**Eléments observables**	**Critères de réussite associés**
L'élève utilise à bon escient les principales règles grammaticales et orthographiques.	Tous les éléments écrits du cahier.	Cet item sera évalué à un niveau satisfaisant si l'expression écrite de l'élève rend son message compréhensible par tout lecteur et respecte les principales normes de la langue écrite.
Il emploie à l'écrit comme à l'oral un vocabulaire juste et précis.	Les activités expérimentales et, notamment, les parties consacrées aux descriptions des observations réalisées et aux résultats obtenus.	Cet item sera évalué à un niveau satisfaisant si le vocabulaire scientifique utilisé par l'élève est rigoureux et adapté. Par exemples, lorsqu'il décrit une solution, il ne confond pas les termes « transparente » et

		« incolore », lorsqu'il observe le sucre se dissoudre dans l'eau, il n'emploie pas le verbe « fondre », il fait la distinction dans ses propos entre « grandeurs » et « unités ».
L'élève s'exprime à l'écrit pour expliquer ou argumenter de façon claire et organisée.	Les interprétations et les conclusions des activités expérimentales, les démarches d'investigations, les résolutions de problèmes et tous types de questions ouvertes.	Cet item sera évalué à un niveau satisfaisant si l'élève est capable de mettre en œuvre une démarche logique et cohérente : - des arguments pertinents sont présentés avec un usage correct des connecteurs logiques ; - la présentation du raisonnement permet de montrer une succession cohérente d'étapes.

b. . Réponse possible :

Les différents points qui doivent apparaitre dans le cahier de laboratoire pour chaque activité expérimentale :

• **identification de l'activité** : la date à laquelle a été réalisée l'activité ; le titre de l'activité ;

• la **problématique** soulevée par l'activité, les hypothèses proposées en réponse à cette problématique ;

• les **produits utilisés** en précisant leur état physique, les quantités utilisées, les concentrations pour les solutions ;

• la **description des manipulations** effectuées en précisant les montages utilisés ; cette partie pourra s'appuyer sur l'utilisation de schémas ;

• les **risques associés** à l'activité (produits, manipulation) ;

• les **résultats obtenus** : tableaux de mesures, graphiques, masses de produits obtenus, rendement, … ;

• **l'analyse et l'interprétation** des résultats obtenus ;

• la **conclusion** qui fera apparaitre la réponse à la problématique, la validation ou non des hypothèses proposées et, le cas échéant, les nouvelles notions mises en évidence.

Dans le cas de l'analyse du jus de fruits:

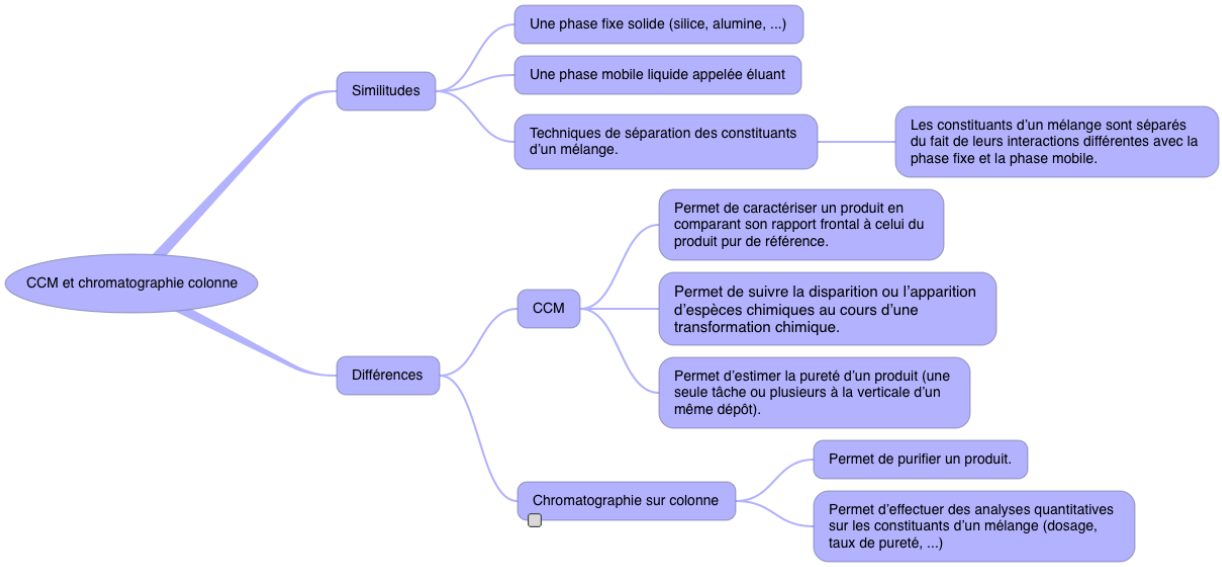
- **Identification de l'activité** : date 28/01/2018, titre de l'activité : Analyse de la composition d'un jus de fruits par spectroscopie UV-Visible

- **Problématique** : déterminer la composition volumique d'un jus de fruit constitué d'un mélange de jus de pomme et de jus de cranberries. On supposera qu'à 520nm seules les anthocyanines contenues dans le jus de cranberries absorbent le rayonnement.
- **Produits utilisés et manipulations effectuées** : préparation des solutions étalons (cf. partie introductive), mesure de l'absorbance de la solution commerciale.
- **Les risques associés** : néant
- **Les résultats obtenus** : cf. figures 9 et 10
- **Analyse, interprétation des résultats et conclusion** : cf. correction des questions 39, 40 et 41

Q44. *Mots clefs : phase stationnaire, phase mobile ou éluant, équilibre physico-chimiques fondé sur la différence d'affinité chimique entre le soluté et éluant, et le soluté et la phase stationnaire. Plus l'affinité chimique du soluté est grande envers la phase stationnaire au détriment de la phase mobile, et plus le soluté va être retenu sur la phase stationnaire. Différents types de chromatographie : chromatographie de partage, d'exclusion stérique, en phase liquide ou en phase gazeuse ou supercritique*.

Le mélange à séparer est déposé sur/dans un support contenant une phase stationnaire. Ce système est traversé par un éluant ou phase mobile qui par interactions physico-chimiques spécifiques (van der Waals) avec les différents composants du mélange les fait migrer différemment au fur et à mesure de l'élution : ils sont plus ou moins retenus par/sur la phase stationnaire. On peut illustrer avec l'exemple de la CCM.

QP45. Proposition de carte mentale



Q46. La superposition de bandes IR communes rend très difficile ou impossible la quantification précise de chaque constituant du mélange.

Q47. Il est possible de se positionner sur le chromatogramme pour avoir l'absorbance de chacun de composés. On obtient ainsi les spectres IR de chaque constituant mesurés en absorbance, isolement des autres. La loi de Beer-Lambert (BL) dans les limites de validité du modèle permet d'accéder à la quantification: absorbances pas trop élevées pour rester dans le domaine de linéarité du modèle de BL. Les échantillons doivent être homogènes, limpides sans agrégats, la lumière doit être monochromatique, et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

Q48. Les échantillons tests permettent de tester la justesse de la méthode proposée. Leurs concentrations sont connues par une autre méthode (voir légende c de la Table 5) et choisies aux extrémités et au milieu de la gamme de concentrations utilisée pour définir la gamme d'étalonnage, en faisant attention aux proportions relatives extrêmes et communes entre les 3 composants dosés.

Q49. Exploitation des données de potentiel standard de l'annexe A1.

Plus le potentiel standard (à pH=0) est élevé plus le degré d'oxydation (moyen ou apparent pour les ions complexes où l'élément peut posséder plusieurs degrés d'oxydation en fonction des partenaires de liaison chimique) de l'élément étudié dans l'espèce est élevé (frontières horizontales). Pour un potentiel donné, plus le pH augmente, plus les espèces observées sont basiques (frontières verticales). Ainsi

❹$HIO_{3(aq)}$ et ❺$IO_{3(aq)}^-$. Le nombre d'oxydation de l'élément I dans ces espèces est +5 (+V)

❸$I_{2(aq)}$. Le nombre d'oxydation de l'élément I dans cette espèce est 0

❷$I_{3(aq)}^-$. Le nombre d'oxydation apparent de l'élément I dans cette espèce est -1/3 (deux n.o différents pour les trois atomes, VSEPR)

❶$I_{(aq)}^-$. Le nombre d'oxydation de l'élément I dans cette espèce est -1 (-I)

Q50. On lit le pK_A du couple ($HIO_{3(aq)}$ / $IO_{3(aq)}^-$)=0.8 au point M345

Q51. La convention choisie est C_{totale}=1 mol/L en élément d'iode dissous. D'autres conventions existent (égalité des concentrations des deux espèces solubles, arbitrairement fixée à la frontière de deux domaines de prédominance …).

La frontière ❺$IO_{3(aq)}^-$/❶$I_{(aq)}^-$, est dépendante du pH comme l'indique ½ équation redox du couple $IO_{3\,(aq)}^- + 6e^- + 6H_{(aq)}^+ = I^-{}_{(aq)} + 3\,H_2O$: 6 électrons sont échangés entre la forme oxydée et la forme réduite. Après équilibrage de la conservation des atomes, l'équation-bilan fait apparaitre 6 ions $H_{(aq)}^+$ et autant d'ions $I_{(aq)}^-$ que $IO_{3(aq)}^-$; le potentiel standard de ce couple égale 1,09V. L'équation de cette frontière est donc :

$$E_A = E^\circ\left(IO_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-\right) + \frac{0{,}059}{6} log\left(\frac{[IO_{3(aq)}^-]}{[I_{(aq)}^-]}.\left(\frac{[H_{aq}^+]}{(c^\circ)}\right)^6\right)$$

Sur la frontière, on a : $[IO_3^-]$= $[I^-]$ soit $E_A = 1{,}09 - \frac{0{,}059}{6} \times 6pH = 1{,}09 - 0{,}059pH$

La frontière horizontale ❷$I_{3(aq)}^-$/ ❶$I_{(aq)}^-$ associée au couple redox : $I_{3(aq)}^- + 2e^- = 3I_{(aq)}^-$ est indépendante du pH : $E_B = E^\circ(I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-) + \frac{0,059}{2} log\left(\frac{[I_3^-].(c^\circ)^2}{[I^-]^3}\right)$

Sur la frontière, on a : 3. $[I_3^-]$= $[I^-]$ et 3. $[I_3^-]$+ $[I^-]$= C_{totale}

La résolution du système donne : $[I_3^-]$= 0,167 mol.L^{-1} et $[I^-]$= 0,5 mol.L^{-1}

$E_B = 0,54 + \frac{0,059}{2} log\left(\frac{0,167}{(0,5)^3}\right)$= 0,54 V

Au point M125, on exprime l'égalité des potentiels de Nernst $E_A = E_B$.

On obtient : 1,09 - 0,059pH = 0,54, soit pH= 9,2

Q52. L'acide ascorbique (forme réduite du couple $Asc_{(aq)}/AscH_{2(aq)}$) réagit avec le diiode en solution dans de l'iodure de potassium en excès : le diiode oxydant est donc sous forme d'ions triiodure. Le reliquat de triiodure qui n'a pas réagi avec l'acide ascorbique est ensuite titré par oxydo-réduction par les ions thiosulfate (forme réduite du couple $S_4O_{6(aq)}^{2-}$./ $S_2O_{3(aq)}^{2-}$. Les demi-équations-bilan, et l'équation-bilan de cette première réaction sont

$$AscH_{2(aq)} = Asc_{(aq)} + 2e^- + 2H_{(aq)}^+$$

$$\frac{1}{3}I_{3(aq)}^- + \frac{2}{3}e^- = I_{(aq)}^-$$

soit $AscH_{2(aq)} + I_{3(aq)}^- = Asc_{(aq)} + 3I_{(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+$

Les demi équations-bilan, et l'équation bilan support du titrage sont :

$$S_2O_{3(aq)}^{2-} = \frac{1}{2}S_4O_{6(aq)}^{2-} + e^-$$

$$\frac{1}{3}I_{3(aq)}^- + \frac{2}{3}e^- = I_{(aq)}^-$$

soit $2S_2O_{3(aq)}^{2-} + I_{3(aq)}^- = S_4O_{6(aq)}^{2-} + 3I_{(aq)}^-$

L'empois d'amidon forme un complexe bleu nuit en présence de diiode. L'empois d'amidon ajouté un peu avant le virage colorimétrique permet de mieux le percevoir : la coloration de la solution disparait à la disparition du diiode.

A l'équivalence :$n_{thiosulfate} = 2n_{triiodure\ restant} = C_3V_E$

$$n_{acide\ ascobique} = n_{triiodure\ réagi} = C_2V_2 - \frac{C_3V_E}{2}$$

Dans la prise d'essai on a donc une concentration molaire égale à: $C_{acide\ ascobique} = \frac{1}{V_{essai}}\left(C_2V_2 - \frac{C_3V_E}{2}\right)$, identique à celle présente dans un fruit. La concentration massique égale à $C_{m,acide\ ascobique} = M_{acide\ ascobique}\frac{1}{V_{essai}}\left(C_2V_2 - \frac{C_3V_E}{2}\right)$, soit une masse égale à $m_{acide\ ascobique} = M_{acide\ ascobique}\frac{V_0}{V_{essai}}\left(C_2V_2 - \frac{C_3V_E}{2}\right)$

A.N : $m_{acide\ ascobique}$ =53.5mg

Un apport quotidien de 75 mg pour une femme et de 90 mg pour un homme est recommandé.

À titre d'exemple, une orange apporte en moyenne 53 mg de vitamine C (40 à 80 mg par 100 g). Il faudrait donc pour une femme une orange et demie pressée (120mL) et pour un homme 1.7 (136mL) soit deux oranges (160mL) . Le résultat est conforme à ce qui est indiqué dans le texte.

Q53. En milieu suffisamment basique (pH>9.2), les ions iodure et l'acide ascorbique (sous forme d'ions ascorbate) coexistent sans réagir puisque ce sont deux réducteurs. Lorsqu'on ajoute les ions iodate en excès, ils oxydent l'acide ascorbique en formant des ions iodure (cf diagramme E/pH) selon les demi-équations :

$$IO_{3\,(aq)}^{-} + 6e^{-} + 6H_{(aq)}^{+} = I^{-} + 3\,H_2O$$

$$AscH_{2(aq)} = Asc_{(aq)} + 2e^{-} + 2H_{(aq)}^{+}$$

Ce qui donne : $IO_{3\,(aq)}^{-} + 3AscH_{2(aq)} = I_{(aq)}^{-} + 3Asc_{(aq)} + 3\,H_2O$

En passant en milieu acide, les ions iodure et les ions iodate restant ne peuvent coexister et réagissent pour donner I_2 ou plutôt I_3^- (médiamutation), selon les demi-équations :

$$3\,IO_{3\,(aq)}^{-} + 16e^{-} + 18H_{(aq)}^{+} = I_{3(aq)}^{-} + 9\,H_2O$$

$$\frac{1}{3}I_{3(aq)}^{-} + \frac{2}{3}e^{-} = I_{(aq)}^{-}$$

$$IO_{3\,(aq)}^{-} + 8I_{(aq)}^{-} + 6H_{(aq)}^{+} = 3I_{3(aq)}^{-} + 3\,H_2O$$

Il faut donc au départ avoir un excès suffisant d'ions iodure. Le dosage par le thiosulfate permet ensuite de déterminer les ions $I_{3(aq)}^{-}$ formés, ce qui renseigne sur la quantité d'ions iodate restant après réaction avec l'acide ascorbique en milieu basique. Connaissant la quantité d'ions iodate introduite initialement, on en déduit par différence la quantité qui a réagi avec l'acide ascorbique, d'où on tire la quantité d'acide ascorbique présent au départ.

Q54. En fonction du pH, l'état de protonation de la pyridine varie. L'environnement électronique et donc chimique des atomes d'hydrogène du cycle varie également.

Q55. Etablissement de la relation proposée :

Des deux relations $x_{base} + x_{acide} = 1$, et $\nu_{base}x_{base} + \nu_{acide}x_{acide} = \upsilon_{exp}$, on déduit :

$(\nu_{base} - \nu_{acide})x_{base} + \nu_{acide} = \upsilon_{exp}$

soit $x_{base} = \frac{\upsilon_{exp} - \upsilon_{acide}}{\upsilon_{base} - \upsilon_{acide}}$

L'expression du pH en fonction pK_A s'écrit alors :

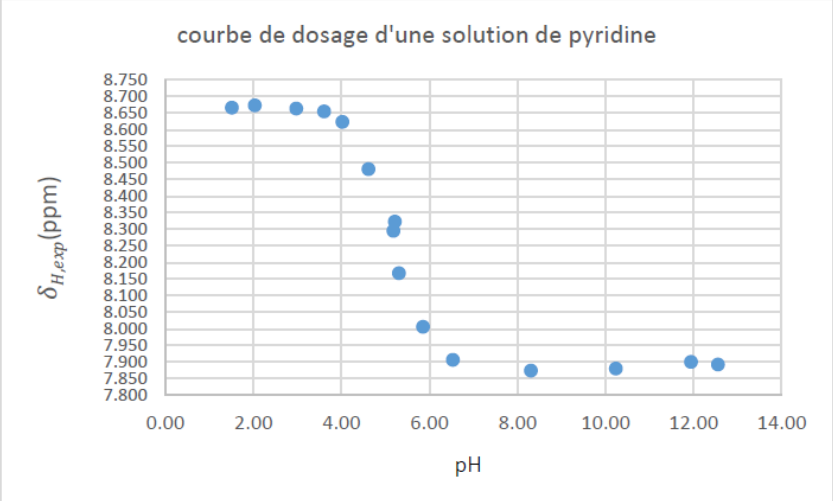
$$pH = pK_A + log\left(\frac{x_{base}}{x_{acide}}\right) = pK_A + log\left(\frac{\frac{\upsilon_{exp} - \upsilon_{acide}}{\upsilon_{base} - \upsilon_{acide}}}{1 - \frac{\upsilon_{exp} - \upsilon_{acide}}{\upsilon_{base} - \upsilon_{acide}}}\right)$$

soit $pH = pK_A + log\left(\frac{\upsilon_{exp} - \upsilon_{acide}}{\upsilon_{base} - \upsilon_{exp}}\right) = pK_A + log\left(\frac{\delta_{H,exp} - \delta_{acide}}{\delta_{base} - \delta_{H,exp}}\right)$

Q56. Exploitation de l'expression précédente :

On lit $pH = pK_A$ lorsque $log\left(\frac{v_{exp}-v_{acide}}{v_{base}-v_{exp}}\right) = 0$, c'est-à-dire $\frac{v_{exp}-v_{acide}}{v_{base}-v_{exp}} = 1$ soit $v_{exp} = \frac{v_{base}+v_{acide}}{2}$, ou $\delta_{H,exp} = \frac{\delta_{base}+\delta_{acide}}{2} = \frac{8.671+7.883}{2} = 8.277$ ppm. On détermine ainsi $5.21 < pK_A < 5.30$.

Le résultat obtenu est en adéquation avec la donnée de la table**.** La valeur du pK_A obtenue est seulement encadrée : une exploitation des données par la méthode des cercles tangents ou des tangentes en première approximation en ayant tracé la courbe serait plus précise. La linéarisation de l'expression, quoique moins précise pour l'exploitation par régression linéaire, est envisageable également.



Q57. L'équation-bilan, support de la transformation est :

$AH_{3(aq)} + 3HO^-_{(aq)} = A^{3-}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$.

Le calcul de l'enthalpie de la réaction est donc donné par l'expression :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ\left(AH_{3(aq)}/AH^-_{2(aq)}\right) + \Delta_r H^\circ\left(AH^-_{2(aq)}/AH^{2-}_{(aq)}\right) + \Delta_r H^\circ\left(AH^{2-}_{(aq)}/A^{3-}_{(aq)}\right) + 3\Delta_r H^\circ\left(H_2O_{(l)}/OH^-_{(aq)}\right)$$

A.N : $\Delta_r H^\circ$ =-159 kJ/mol= -159J/mmol

Q58. L'enthalpie de la réaction de neutralisation est un ordre de grandeur plus élevée que celle des autres enthalpies de réaction mises en jeu ici, *ie* dissociation de l'acide citrique dans l'eau. La variation d'enthalpie mesurée est maximale lorsque la neutralisation du triacide est complète, *ie* lorsque les quantités d'acide et de base introduites sont en proportions stœchiométriques, ce qui correspond dans la méthode de Job proposée à l'élévation de température maximale, *ie* 44,99 soit 45 = $n_{soude\ max}$ (mmol) à l'intersection des deux droites modélisations les deux comportements de la solution.

$$AH_{3(aq)} + nHO^-_{(aq)} = A^{3-}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

	$AH_{3(aq)}$	n	$A^{3-}_{(aq)}$	$3H_2O_{(l)}$	mélange
t=0	n_{acide}	n_{soude}		excès	$n_{tot} = n_{acide} + n_{soude}$ $V_{tot} = V_{acide} + V_{soude} = constante$
t	$n_{acide} - x$	$n_{soude} - nx$	x	excès	$n_{tot} = n_{acide} + n_{soude}$ $V_{tot} = V_{acide} + V_{soude} = constante$

- On suppose que chaque solution est assimilable à une solution aqueuse, et que le mélange de solutions l'est également. Ainsi, on assimile toutes les capacités calorifiques à celle de l'eau.
- On suppose que les trois acidités sont dosées en même temps.
- On considère comme système le calorimètre supposé idéal avec ses accessoires (parfaitement adiabatique)
- Expériences à Pconstante : permet de mesurer des variations d'enthalpie

Etablissement des expressions littérales dans les deux situations du dosage

1er cas : la soude est le réactif limitant, la quantité d'énergie libérée par la neutralisation sert à chauffer l'ensemble du mélange

$$\Delta_r H^\circ \frac{n_{soude}}{3} = -\rho_{eau} V_{tot} C_{eau} \Delta T$$

soit

$$\frac{-\Delta_r H^\circ}{3\rho_{eau} V_{tot} C_{eau}} n_{soude} = \Delta T$$

A.N : $0.211 n_{soude}(mmol) = \Delta T(°C)$. Cette expression est à comparer à $0.1754\ n_{soude}(mmol) + 1.2162 = \Delta T(°C)$ du graphique. Lorsque la modélisation linéaire est forcée, la modélisation donne $0.209 n_{soude}(mmol) = \Delta T(°C)$ avec R^2=0.9473. Les expressions sont en bon accord.

2ème cas : l'acide est le réactif limitant, la quantité d'énergie libérée par la neutralisation sert à chauffer l'ensemble du mélange

$$\Delta_r H^\circ n_{acide} = -\rho_{eau} V_{tot} C_{eau} \Delta T$$

Or $n_{acide} = n_{tot} - n_{soude} = C_{acide} V_{acide} = C_{acide}\ (V_{tot} - V_{soude})$

$$n_{acide} = C_{acide} V_{tot} - \frac{C_{acide}}{C_{soude}}\ n_{soude}$$

On en déduit :

$$-\frac{\Delta_r H^\circ C_{acide}}{\rho_{eau} C_{eau}} + \frac{\Delta_r H^\circ C_{acide}}{\rho_{eau} V_{tot} C_{eau} C_{soude}} n_{soude} = \Delta T$$

A.N : $-0.634 n_{soude}(mmol) + 38.04 = \Delta T(°C)$, à comparer à $-0.616 n_{soude}(mmol) + 36.819 = \Delta T(°C)$ du graphique. Les expressions sont en bon accord.

concentrations en acide citrique et en soude égales à 1mol/L					
v_{soude} ajoutée (mL)	$v_{acide\ citrique}$ ajouté (mL)	v_{total} (mL)	Augmentation de température du mélange ΔT (°C)	stoechiometrie : $n_{soude}/n_{acide\ citrique}$	n_{soude} (mmol)
20	40	60	4,7	0,50	20
30	20	50	6,3	1,50	30
35	25	60	7,7	1,40	35
40	20	60	8,2	2,00	40
45	15	60	9	3,00	45
48	12	60	6,9	4,00	48
50	10	60	6,7	5,00	50
55	5	60	2,7	11,00	55

L'intersection des deux équations de droite conduit à n=3

Q59. La valeur en eau du calorimètre n'est pas déterminée. Il faudrait faire une manipulation supplémentaire sans réaction chimique de mélange de deux quantités d'eau de température différentes qui vont s'équilibrer dans le calorimètre, en mesurant l'enthalpie de mélange.

Q60. Des sources d'incertitudes possibles sont :

-des concentrations trop élevées pour considérer que les solutions sont idéales

-il aurait fallu réaliser le point pour lequel la quantité de soude ajoutée est nulle et reporter effectivement une variation ΔT (°C) nulle, ce qui aurait rendu obligatoire une modélisation linéaire et non affine de la première partie de la courbe de Job. Une variation non nulle dans cette situation permet d'incriminer le calorimètre non idéal ou une erreur systématique sur le thermomètre par exemple ou de fiabilité.

-il faudrait déterminer les erreurs associées à la préparation des solutions, au capteur de température, ainsi que les erreurs éventuelles de manipulations de la classe.