

Concours de recrutement du second degré

Rapport de jury

Concours: AGREGATION INTERNE

Section: PHYSIQUE-CHIMIE

Session 2017

Rapport de jury présenté par : Dominique OBERT,

Président 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 2017

- 1. Avant-propos du président
- 2. Épreuves et programmes 2017
- 3. Déroulement des épreuves
- 4. Informations statistiques
- **5.** Épreuves écrites : qu'attend-on des questions pédagogiques ? Comment sont-elles évaluées ?
- 6. Rapport relatif à la composition de physique
- 7. Rapport relatif à la composition de chimie
- 8. Rapport sur les épreuves orales de physique
- 9. Rapport sur les épreuves orales de chimie
- 10. Épreuves et programmes 2018

11. Annexes

- 11.A. Proposition de solution de la composition de physique 2017
- 11.B. Proposition de solution de la composition de chimie 2017

1. Avant-propos du président

Le rapport du jury de la session 2017 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, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche 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 2017 sont fixés à 44 pour l'agrégation interne et à 10 pour le CAERPA. La sélectivité des deux concours est restée très forte en 2017. En effet, pour le concours de l'agrégation interne, 943 candidats ont composé et 90 ont été déclarés admissibles, soit un ratio de l'ordre d'un peu moins de un admissible pour dix candidats. Pour le CAERPA, 175 candidats ont composé et 18 ont été déclarés admissibles, soit un ratio d'un peu plus de un admissible pour dix candidats. Les barres d'admissibilité ont été fixées à 24 sur 40 pour le concours de l'agrégation interne et à 23,9 sur 40 pour celui du CAERPA. La barre d'admission de 46/80 pour le concours de l'agrégation interne a permis de pourvoir les 44 places mises au concours de la session 2017. Concernant le CAERPA, le jury a fixé la barre d'admission à 46,9/80 ; ainsi les 10 places proposées au concours ont été pourvues contrairement aux deux sessions précédentes où le niveau des candidats n'avait pas permis de pourvoir toutes les places mises au concours.

Concernant le profil des candidats et en globalisant sur les deux concours, l'âge moyen des candidats admissibles est de 38,4 ans. L'âge moyen des candidats admis est de 37,5 ans, ce qui ce qui confirme la tendance à une augmentation de l'âge moyen de ces dernières années, par comparaison à un âge moyen de l'ordre de 35,5 ans entre 2009 et 201. Cette année, le nombre de candidats admis ayant plus de 40 ans représente environ 39% du total des candidats admis. Cette évolution est sans doute à mettre en perspective avec la profonde rénovation du concours conduite à partir de la session 2013 et visant à mieux valoriser les compétences professionnelles des candidats : à l'occasion des épreuves écrites où des questions pédagogiques pèsent pour environ le tiers des points du barème et à l'oral où le format rénové de l'épreuve d'exposé exige de la part des candidats des compétences professionnelles avérées d'enseignant de physique-chimie au collège ou au lycée.

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 privé¹. Concernant le concours de l'agrégation interne de physique-chimie, les femmes représentent 36% des candidats présents à l'écrit, 30% des admissibles et 30% des admis. Concernant le concours d'accès à l'échelle de rémunération des professeurs agrégés de physique-chimie, les femmes représentent 44% des candidats présents à l'écrit, 56% des admissibles et 50% des admis. Le jury constate que la faiblesse du niveau de réussite des femmes à l'admissibilité observée lors de la session 2016 n'est pas observée lors de la session 2017.

¹ DEPP, Repères et références statistiques 2016.

Concernant les épreuves écrites et orales, les futurs candidats et les responsables des préparations sont invités à se référer, d'une part aux rapports du jury des années précédentes dont les remarques restent pour l'essentiel encore d'actualité, et d'autre part aux parties dédiées du présent rapport.

Les épreuves écrites et orales visent à apprécier le niveau de maîtrise scientifique de la discipline physique-chimie en incluant des développements post-baccalauréat, justifiant ainsi pleinement que ce concours permette d'accéder 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. 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. Sur ce dernier point et comme les parties 8.A et 9.A du présent rapport relatives aux exposés de physique et de chimie le soulignent, il est indispensable que les professeurs confortent leur expertise en matière d'analyse de leur pratique professionnelle sur les plans pédagogique et didactique. Les questions prégnantes, comme celles liées à l'approche par compétences, l'évaluation, la différenciation, la place des pédagogies actives, la structuration des connaissances,... méritent d'être approfondies pendant la période de préparation au concours.

À l'occasion de la session 2017, 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. 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

Notons que l'absence de « rebonds » a parfois limité la disponibilité réelle de certaines ressources.

Ce choix est guidé par le constat qu'un professeur, dans l'exercice quotidien de son métier et en particulier lors de la préparation de ses séances d'enseignement, utilise quasisystématiquement des ressources ou des données accessibles par internet. Cette possibilité sera sans aucun doute reconduite lors la session 2018 du concours.

Le jury du concours est parfaitement conscient de l'investissement des lauréats de cette session 2017. La réussite au concours est conditionnée par une préparation intensive se faisant souvent dans la durée et sur le temps personnel des candidats, qui assurent par

ailleurs leur service d'enseignant. Le jury tient à les féliciter vivement pour cet engagement remarquable, qui, outre la réussite au concours, leur a permis de parfaire leur expertise professionnelle et ceci 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, car nombreux sont ceux qui sont lauréats du concours à l'issue de plusieurs tentatives. Enfin, dans la dynamique des épreuves orales, le jury recommande vivement aux candidats de ne pas chercher à s'autoévaluer : seul le jury dispose d'un point de vue global sur l'ensemble des candidats et l'évaluation se fonde essentiellement sur une inter-comparaison des différentes prestations des candidats.

Les remarques consignées ci-après dans les rapports dédiés aux quatre épreuves visent, d'une part, à formuler des constats sur la présente session et, d'autre part, à apporter des conseils aux futurs candidats. Leur lecture est donc vivement recommandée notamment pour les professeurs qui décident de s'engager dans un travail de préparation du concours de l'agrégation interne de physique-chimie.

Cette année encore les membres du jury ont eu le plaisir d'interroger des candidats bien préparés qui ont fait preuve de solides connaissances scientifiques et qui ont montré des compétences professionnelles avérées sur les plans pédagogique et didactique. Le jury tient à les féliciter.

2. Épreuves et programmes 2017

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.

Partie relative au concept scientifique

Dans cette partie, le candidat met en valeur ses compétences disciplinaires en présentant à la fois sa vision d'ensemble du sujet et en développant un point particulier, de son choix, à un niveau post-baccalauréat.

Cette présentation synthétique peut prendre la forme d'un plan séquencé, d'un schéma conceptuel, d'une carte mentale, etc. permettant 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 ses compétences pédagogiques et didactiques. Il peut par exemple choisir :

- de proposer et d'analyser une séguence d'enseignement ;
- d'étudier l'évolution de la présentation du concept du collège au lycée ;
- d'aborder la problématique de l'évaluation ;
- etc.

L'ordre de présentation de ces deux parties est laissé au choix du candidat.

L'illustration expérimentale est naturellement possible dans chacune des parties.

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.

3. Déroulement des épreuves

Épreuves écrites

Les épreuves écrites se sont déroulées le jeudi 26 et le vendredi 27 janvier 2017.

Épreuves orales

Conditions matérielles et généralités

Les épreuves d'admission se sont déroulées au Lycée Saint-Louis à Paris du dimanche 2 avril au lundi 10 avril 2017 inclus. La délibération du jury a eu lieu le mardi 11 avril 2017.

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 2017, 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 concept par le 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.

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

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.

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, en particulier, dans celle des appareils dont la diffusion est récente (spectromètres dits « de poche » ou « USB », flexcam, webcam, vidéoprojecteurs, etc.) 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.

4. Informations statistiques

44 places ont été mises au concours de l'agrégation interne de physique-chimie, et 10 au CAERPA de physique-chimie.

Les tableaux ci-dessous donnent les informations générales relatives aux candidats du concours 2017 et les comparent aux données correspondantes des douze dernières sessions.

Agrégation interne

Année	Postes	Inscrits	Présents*	Taux de présence	Admissibles	Admis
2006	45	1373	957	69,7%	102	45
2007	45	1374	953	69,4%	101	45
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

CAERPA

Année	Postes	Inscrits	Présents*	Taux de présence	Admissibles	Admis
2006	10	252	167	66,3%	6	2
2007	9	226	159	70,3%	7	4
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

^{*} Présents à au moins une épreuve

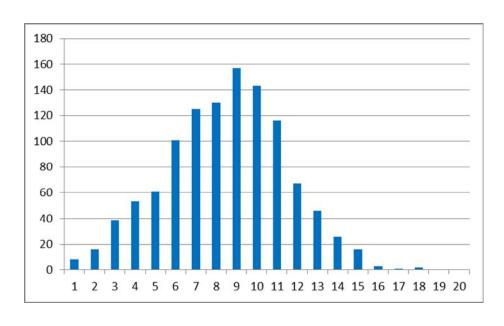
Épreuves écrites

	Agrégation interne	CAERPA
Composition sur la physique :		
Moyenne	8,05	7,95
Écart-type	2,9	3,2
Note maximale	18	14,5
Moyenne des candidats admissibles	12,4	12,4
Écart-type des candidats admissibles	1,9	1,4
Composition sur la chimie :		
Moyenne	8,5	8,5
Écart-type	3,4	3,4
Note maximale	18,8	18,3
Moyenne des candidats admissibles	13,9	13,4
Écart-type des admissibles	1,8	2
Barre d'admissibilité	24	23,9
Nombre d'admissibles	90	18

Répartition des notes d'écrit

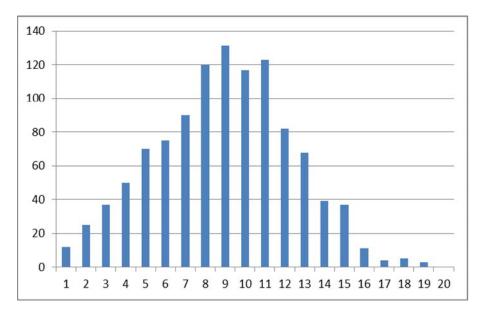
<u>Physique</u>

Agrégation interne de physique-chimie et CAERPA de physique-chimie



<u>Chimie</u>

Agrégation interne de physique-chimie et CAERPA de physique-chimie



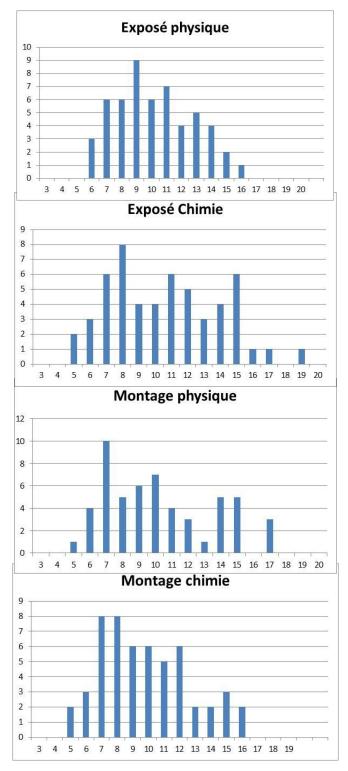
Épreuves orales

Agrégation interne de physique-chimie et CAERPA de physique-chimie

Moyennes et écarts-types

Nature de l'épreuve	Moyenne des candidats présents aux épreuves orales	Écart-type	Note la plus basse	Note la plus haute
Exposé de physique	10,2	2,6	6	16
Exposé de chimie	10,6	3,4	5	19
Montage de physique	10,2	3,3	5	17
Montage de chimie	9,8	2,9	5	16

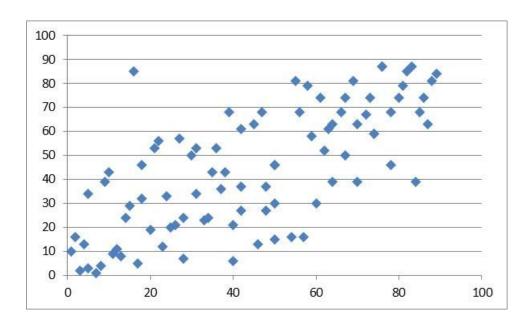
Profils des notes



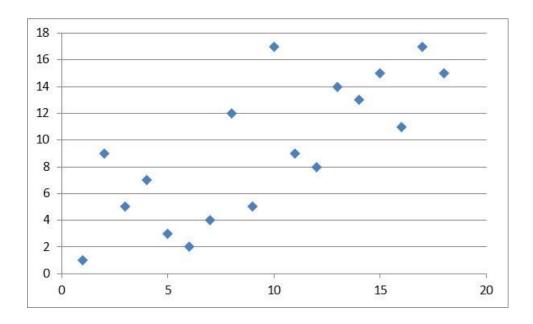
	Agrégation interne	CAERPA
Barre d'admission	46	46,9
Nombre d'admis	44	10

Les graphiques ci-dessous représentent le rang d'oral (en ordonnée) en fonction du rang d'écrit (en abscisse).

Rang d'oral en fonction du rang d'écrit : agrégation interne de physique-chimie



Rang d'oral en fonction du rang d'écrit : CAERPA de physique-chimie



5. Épreuves écrites : qu'attend-on des questions pédagogiques ? Comment sont-elles évaluées ?

Les attentes

Le concours s'adresse à des professeurs en exercice au collège et au lycée. Les questions pédagogiques s'articulent avec les questions relevant de la physique ou la chimie, et 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, à savoir les programmes de physique-chimie de collège, de seconde générale et technologique, de première et de terminale des séries S, ST2S, ST12D, STL (enseignement de spécialité physique et chimie au laboratoire et enseignement de chimie-biochimie-sciences du vivant) et de classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles PCSI, MPSI, MP, PC, PSI, BCPST 1ère et 2ème années.

Pour ces 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 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 d'une activité de formation ou d'évaluation à un niveau donné, comme par exemple :
 - concevoir tout ou partie d'une investigation scientifique : situation déclenchante, question scientifique ou problématique, hypothèse, protocole, validation ou invalidation de l'hypothèse, institutionnalisation du savoir;
 - o concevoir un protocole expérimental;
 - o élaborer une activité documentaire ;
 - o élaborer un ou des exercices ;
 - o élaborer une résolution de problème ;
 - o etc.
- problématique de l'évaluation :
 - o proposer un corrigé à l'usage d'élèves d'une activité fournie ou à concevoir (expérimentale, documentaire, résolution de problème, tâche(s) simple(s)...);
 - o proposer des modalités d'évaluation (par le professeur, par les pairs, autoévaluation) d'une activité fournie dans l'énoncé ou à concevoir ;
 - o proposer une correction d'une production d'élève fournie dans l'énoncé ;
 - o etc.

- analyse didactique et pédagogique :
 - mettre en évidence ou illustrer la progressivité dans l'introduction d'une notion ou d'un concept;
 - o proposer une approche spiralaire d'une notion ou d'un concept au sein d'un cycle de formation ;
 - mettre en évidence des obstacles cognitifs relativement à une notion ou un concept, ou dans une activité fournie;
 - o modifier une activité fournie pour l'adapter à un niveau donné ou à une situation pédagogique particulière ;
 - analyser un exercice, une activité, une évaluation : progressivité de la complexité, diversité du questionnement et des compétences mobilisées, typologie des questions, qualités et défauts sur les plans scientifique et pédagogique;
 - o proposer des activités et/ou des scénarios de remédiation ;
 - o proposer une mise en œuvre de différenciation pédagogique ;
 - justifier des choix en fonction d'un public d'élèves donné ou d'un objectif d'apprentissage particulier : choix d'un scénario pédagogique, choix d'une expérience, choix d'une activité;
 - o etc.

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

L'évaluation

Selon la nature des questions pédagogiques, sont évalués :

- 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. Rapport relatif à la composition de physique

Généralités

Le sujet de physique traite d'exactitude et de stabilité de la mesure du temps à travers l'étude de trois instruments : l'horloge à balancier, l'horloge à quartz et l'horloge atomique.

La première partie, qui traite des concepts liés à la métrologie du temps, est souvent abordée dans son intégralité mais avec plus ou moins de rigueur. La seconde, relative à l'étude de l'horloge à balancier, est largement traitée par les candidats. La troisième partie, qui porte sur le thème de l'horloge à quartz, est très incomplètement traitée et seules les premières questions de la dernière partie sur l'horloge atomique sont abordées.

La qualité des copies est inégale. Les correcteurs ont pu lire des copies claires et bien construites mais souvent malheureusement trop courtes. En revanche, de trop nombreuses copies sont de qualité moyenne et attestent d'un manque de rigueur scientifique de la part des candidats : formules non homogènes, hypothèses non précisées, vocabulaire inapproprié, raisonnement mal construit.

Cette année, les questions pédagogiques sont plus complètement et mieux traitées. Cependant, ne traiter que les questions pédagogiques ne suffit pas pour atteindre la barre d'admissibilité. Par ailleurs, afin d'être efficace dans le cadre du concours, mieux vaut une réponse claire, précise et rédigée en quelques lignes qu'une longue digression chronophage, imprécise et qui conduit parfois le candidat à se contredire.

Concernant les questions pédagogiques, on peut également relever que :

- l'élaboration de la grille d'évaluation (question Q22) est bien construite, les candidats font bien apparaître des items liés à l'exercice évalué et non des généralités extraites du document fourni en annexe;
- peu de candidats ont du recul sur la pertinence des exercices proposés aux élèves.
 Par exemple, sur l'image des extraterrestres regardant la Terre au temps de la préhistoire, très peu de candidats identifient les implicites et les difficultés scientifiques inhérentes à la situation. Nombreux sont ceux qui confondent implicites et prérequis;
- la critique d'écrits d'élèves se résume trop souvent à une description des points justes et faux sans véritable analyse, notamment sur les représentations erronées des élèves et les obstacles didactiques;
- la définition d'une question ouverte ne semble pas claire pour tous.

Concernant les questions disciplinaires, le niveau d'ensemble est plutôt décevant et un certain manque de rigueur est régulièrement observé. On peut relever les points suivants :

- de nombreuses expressions non homogènes ;
- un peu plus de la moitié des candidats traite correctement le pendule simple sans frottements (question Q12); rappelons que trois méthodes sont à leur disposition, le sujet n'en imposant aucune. L'étude des frottements pose des difficultés aux candidats;

- moins d'un quart des candidats calcule de manière exacte l'impédance d'un circuit composé de deux éléments en série, en parallèle avec un troisième alors même que le résultat est donné ;
- la résolution de problème est très rarement abordée ;
- la lecture de courbes expérimentales semble être une difficulté. Peu de candidats exploitent la courbe en échelle log-log (question Q9) et l'étude de la courbe de résonance expérimentale, qui permet de définir les paramètres du circuit, n'est quasiment pas abordée (questions Q34 et Q35);
- la définition de la seconde, pourtant donnée en début de partie 4, n'est pas toujours énoncée de manière précise ;
- les hypothèses nécessaires à certains calculs sont rarement correctement précisées ;
- les calculs d'incertitude, quand ils sont abordés, sont en général correctement menés mais on note souvent un manque de rigueur dans la gestion des chiffres significatifs.

Enfin, de très nombreuses copies sont soignées et agréables à lire. Malheureusement quelques copies attestent de manquements importants tant dans la présentation (organisation et écriture) qu'au niveau de la qualité du français ou de l'orthographe.

Ces remarques ne doivent pas masquer le fait que le jury a aussi eu le plaisir de corriger d'excellentes copies qui attestent de solides connaissances scientifiques et de compétences pédagogiques avérées.

Remarques ponctuelles

- Q2. La notion d'étalon semble inconnue d'un bon nombre de candidats. La définition de la seconde à partir de la référence atomique (césium), bien connue de nombreux candidats, est pourtant souvent mal rédigée ou fausse : nombre de transitions, désintégration... au lieu de période de la radiation correspondant à la transition. Dans une telle définition, la précision du langage est primordiale.
- Q4. Le regard critique se limite souvent à l'adéquation de la question avec le cadre du programme. Une réflexion sur la façon d'utiliser le document est absente et souvent la question proposée par les candidats n'a pas de lien direct avec le document (typiquement « Expliquer pourquoi voir loin c'est voir dans le passé »).
- Q5. Cette question est dans l'ensemble bien traitée mais certains candidats se focalisent sur le jeu de fléchettes sans faire le lien avec la métrologie. Autant la précision est bien expliquée, autant il semble parfois difficile de concevoir une mesure exacte et non précise.
- Q7. Une confusion apparaît parfois entre la durée nécessaire pour atteindre un écart d'une seconde et la durée au bout de laquelle il faut remonter l'horloge. On ne remonte pas une horloge pour la remettre à l'heure mais pour compenser la perte d'énergie. Certains candidats citent la seconde intercalaire qui a été rajoutée le 31 décembre 2016. Cette seconde n'est pas rajoutée pour compenser les dérives des horloges atomiques mais pour recaler le temps atomique avec le temps astronomique lié au mouvement de rotation de la Terre.

- Q8. Les candidats confondent fréquemment les grandeurs physiques de l'environnement (température, pression, gravité...) et les paramètres du pendule.
- Q9. L'écart-type normalisé est par essence sans unité, il est parfois exprimé en Hz par les candidats.
- Q10. Les candidats ne savent pas exploiter l'échelle log-log qui donne une dépendance à faibles temps d'intégration en $\sqrt{\epsilon}$.
- Q12. Trois méthodes permettent de résoudre cette question, toutes équivalentes à condition que les conditions d'application soient bien précisées. Notons que dans la méthode de la base de Frenet, le « v » qui apparaît dans l'expression dv/dt est la norme de la vitesse qui n'est pas toujours égale à . La tension du fil, dont on peut calculer la valeur à l'équilibre, n'a pas la même valeur quand le pendule est en mouvement.
- Q13. Très souvent, il est proposé une forme de solution en $\theta_0 \cos(\omega t + \varphi)$ imposant de fait la valeur maximale de θ (ce qui n'est vrai que si on explique que le pendule est lâché sans vitesse initiale). De plus, aux petits angles, cos θ n'est pas égal à θ .
- Q14. L'aspect métrologique n'est souvent pas vu par les candidats qui ne savent pas traduire une précision inférieure à 1 s par jour.
- Q16. Les hypothèses (référentiel galiléen, point d'attache fixe, absence de frottements) ne sont pas souvent précisées.
- Q17. Certains candidats se « perdent » dans les calculs, par exemple dans des développements limités finalement inutiles.
- Q19. Des erreurs d'homogénéité sont commises lors de la prise en compte des frottements fluides dont le sujet donne le couple (moment) et non la force. Certains candidats confondent l'influence des frottements sur l'amplitude des oscillations et la (pseudo-)période des oscillations.
- Q22. Déterminer la pente d'une droite passant par l'origine ne nécessite pas de prendre deux points : un seul suffit, (0,0) étant l'autre. Ce n'est pas parce que l'on observe que, lorsque la longueur du pendule augmente, sa période augmente que la formule donnée est validée. Par ailleurs, demander à un élève de déterminer expérimentalement la bonne formule parmi des formules mal choisies n'est pas toujours pertinent. En effet, un élève peut en général éliminer quasiment toutes les formules sauf une par une analyse dimensionnelle et n'a pas besoin de procéder à des vérifications expérimentales.
- Q25. Un quartz soumis à une tension électrique ne vibre pas nécessairement.
- Q26. Cette question est bien traitée. Certains candidats rencontrent cependant un problème de vocabulaire à propos du mot « bascule » en confondant le système électronique « bascule » et le fait de passer d'un niveau bas à un niveau haut et réciproquement.
- Q28. L'activité est insuffisamment critiquée. Les questions proposées appellent trop souvent une réponse par oui ou par non, ce que les candidats critiquent par ailleurs.

- Q29. La question proposée est très souvent une paraphrase du document qui n'appelle pas à faire réfléchir l'élève.
- Q30. L'aspect modèle n'est pas toujours compris.
- Q31. Beaucoup de résultats ne sont pas homogènes.
- Q32. Alors que de nombreux candidats déterminent correctement les limites, peu de courbes exactes sont tracées. Souvent, le module n'est représenté que pour $\omega < \omega_2$. La phase n'est presque jamais bien dessinée. Quelques candidats seulement observent que \underline{Z} est imaginaire pur.
- Q35. Il est dommage que les candidats ne soient pas en mesure d'extraire les paramètres du circuit d'une simple courbe de résonance expérimentale. Seule la fréquence de résonance et parfois la bande passante sont déterminées.
- Q37. De nombreux candidats donnent le résultat de mémoire plutôt que de l'établir simplement à partir du schéma-blocs.
- Q40. Les candidats ont du mal à percevoir les difficultés des élèves. Cette question est rarement traitée dans son intégralité.
- Q41. Il existe dans l'esprit de quelques candidats une confusion entre état excité et ionisé, ainsi qu'entre niveaux fins/hyperfins et niveaux excités. Le domaine de longueur d'onde est bien identifié hormis quelques réponses dénuées de sens ou erronées : ondes ultrasonores, infrarouges.
- Q44. Les candidats n'ont pas fait le lien avec la question Q6.
- Q45. Les critiques sont rarement complètes et souvent uniquement positives.
- Q46. Le document est bien utilisé pour le calcul, mais le résultat est peu mis en perspective. Il manque des commentaires.
- Q47. La température n'est pas une variable ajustable.
- Q48. De nombreuses expressions ne sont pas homogènes (par exemple " $v = 3/2 \cdot k_B \cdot T$ ").
- Q50. Certains candidats, qui ont choisi de procéder à un dénombrement pas à pas, obtiennent souvent le bon résultat.
- Q51. Le commentaire est rarement pertinent. Quelques-uns ont fait le lien avec la vitesse calculée à la question Q48.

7. Rapport relatif à la composition de chimie

La composition de chimie aborde le thème des colorants, développé en quatre parties illustrant des synthèses, des analyses structurales et spectrales ainsi qu'une étude cinétique.

Le niveau scientifique du candidat est évalué par de nombreuses questions dans des domaines variés : synthèse organique et inorganique ; spectroscopies UV-visible, RMN et IR ; cinétique ; chimie structurale (orbitales).

Le sujet présente également un ensemble de questions pédagogiques en relation avec le thème abordé et en rapport direct avec des points des programmes du collège et du lycée : l'analyse d'une partie de sujet de baccalauréat L et ES en partie 1 ; la conception d'un exercice à destination d'élèves de première S sur la partie « matières colorées » ; la rédaction d'une liste de matériel, solutions et produits en vue de tester une manipulation de suivi cinétique de décoloration d'un colorant pour une utilisation en classe de terminale S ; la rédaction d'un argumentaire présentant l'intérêt de l'histoire des sciences en chimie ; l'élaboration d'un cahier des charges à proposer aux élèves de troisième pour l'évaluation de la compétence « communiquer » lors d'exposés oraux.

Ces questions pédagogiques doivent permettre aux enseignants en exercice de valoriser leur expertise pédagogique et didactique mise en œuvre dans leur activité professionnelle. L'ensemble de ces questions représente environ 30% du barème de l'épreuve.

Observations générales

Sur l'ensemble des copies, quasiment toutes les questions ont été abordées. Les meilleures copies sont celles de candidats ayant abordé à la fois les questions scientifiques et pédagogiques. Le jury a pu apprécier un nombre significatif de copies où les connaissances disciplinaires sont très satisfaisantes. Néanmoins, des lacunes et un manque de recul dans certains domaines pourtant au programme de lycée ont pu être constatés. Les candidats sont invités à suivre la progression du sujet, certaines questions étant censées les guider vers les réponses attendues ou la conclusion. Par ailleurs, les candidats ont dans l'ensemble su aborder les questions pédagogiques de façon à la fois argumentée et concise.

Un nombre non négligeable de points dans le barème est affecté à la rédaction. Cette qualité de la rédaction, attendue de tout enseignant, est manifeste dans la majorité des copies ; néanmoins, trop de candidats rédigent encore avec un manque certain de rigueur, de soin, de précision et un excès de fautes d'orthographe. Les consignes concernant la présentation des résultats ou des séquences pédagogiques doivent être respectées pour une meilleure lisibilité des réponses.

L'écriture des structures chimiques et des mécanismes doit se faire dans un respect particulier des règles de représentation (formalisme de Lewis, flèches courbes pour le déplacement des électrons, étapes renversables ou non...).

Les calculs littéraux doivent être posés explicitement. Les résultats numériques doivent être présentés avec un nombre de chiffres significatifs en accord avec les données et le calcul effectué, et accompagnés d'une unité adaptée.

De nombreuses questions nécessitent une analyse attentive de l'énoncé ou des documents ; elles ne sont malheureusement pas toujours correctement traitées, privant le candidat de points qui auraient pu être facilement obtenus. Certaines questions sont systématiquement

oubliées. Le jury insiste sur l'importance de la phase d'appropriation du sujet, et sur la nécessité de mener un travail fin d'analyse et d'exploitation des données fournies afin de produire des réponses les plus précises et les plus concises possibles.

Le jury tient à souligner qu'il est malvenu de profiter de l'épreuve écrite pour donner son opinion personnelle sur le système éducatif et les politiques qui y sont conduites, ainsi que sur la conception du sujet.

Enfin, le jury encourage les professeurs souhaitant se présenter au concours à consacrer suffisamment de temps à la consolidation de leurs connaissances en chimie, ce qui leur donnera d'autant plus d'aisance dans leur exploitation à des fins pédagogiques. L'enseignement de la chimie a beaucoup évolué ces dernières années : il est conseillé aux candidats d'actualiser leurs connaissances tant disciplinaires que didactiques dans ce domaine.

Remarques ponctuelles

Partie 1

QP1. Cette partie est abordée par la quasi-totalité des candidats et est bien réussie dans l'ensemble. Cette question nécessite que les candidats soient capables de répondre correctement aux questions de l'exercice proposé, ce qui n'est pas toujours le cas. Certains ne comprennent pas ce qu'est une tâche complexe malgré les documents fournis en annexe. Enfin, l'énoncé demande de présenter la réponse sous forme de tableau, consigne qui n'est pas toujours respectée.

Partie 2

- Q2. Le faible nombre de réponses proposant deux familles de colorants ou pigments organiques démontre une culture limitée dans ce domaine.
- Q3. Les techniques d'entraînement à la vapeur ou d'hydrodistillation sont souvent citées, mais le montage proposé montre des confusions avec le montage de distillation fractionnée, voire le montage à reflux. Il est indispensable que le montage soit surélevé et de prévoir un système de régulation de l'ébullition (pierres ponce ou agitation). La colonne Vigreux n'est pas nécessaire dans ce montage, comme le montre l'analyse du diagramme binaire.
- Q4. Le principe de l'hydrodistillation est méconnu, peu de candidats nomment l'hétéroazéotrope et dessinent le diagramme binaire correspondant, bien qu'ils aient conscience en général de la non-miscibilité de l'eau et de l'huile essentielle.
- Q5. Le jury constate la méconnaissance par un nombre non négligeable de candidats de la définition du déplacement chimique; les réponses proposées manquent souvent de rigueur et témoignent de confusions entre la fréquence de référence et la fréquence du spectromètre. Le choroforme deutéré CDCl₃ mentionné dans le sujet est le solvant dans lequel l'analyse a été effectuée, et non pas la référence.
- Q6. Cette question est bien traitée par une grande majorité de candidats.
- Q7. La majorité des candidats repère qu'il s'agit d'un heptuplet mais ne justifie pas toujours cette multiplicité par le nombre de voisins. D'autres n'utilisent pas le triangle de Pascal pour donner les intensités relatives. Celui-ci est mal connu.
- Q8. Cette question se révèle problématique pour nombre de candidats : des confusions

entre blindage et déblindage sont constatées, les formes mésomères proposées peuvent être fantaisistes. Le lien entre les formes mésomères et l'attribution des signaux n'est pas souvent perçu. Peu de candidats vérifient leur attribution en s'aidant de la multiplicité des signaux des protons aromatiques. Faire preuve d'esprit critique et mettre en œuvre systématiquement des processus de validation des raisonnements et calculs sont des compétences attendues des enseignants scientifiques.

- Q9. L'énoncé propose une identification des protons par les lettres a, b, c, d, e et f et le remplissage d'un tableau. Ces consignes ne sont parfois pas respectées. Le jury constate l'absence trop fréquente de justification de l'attribution des signaux.
- Q10. Une confusion entre groupe fonctionnel (carbonyle par exemple) et fonction (aldéhyde) existe parfois. Les réponses mettent en évidence la méconnaissance de la fonction phénol. De même, la fonction éther est rarement reconnue.
- Q11. Le sens de la question est souvent mal perçu : il s'agit de faire le lien entre la stabilité de la base conjuguée (stabilisée par mésomérie dans le cas de la pentane-1,2-dione par rapport à la propanone) et la force de l'acide.
- Q12. Le produit est assez souvent identifié, mais la justification de sa formation est souvent incomplète : le caractère non énolisable du benzaldéhyde est rarement évoqué, de même que la plus grande réactivité des aldéhydes vis-à-vis d'une attaque nucléophile. Certains candidats s'arrêtent à la cétolisation alors que la déshydratation fournit un produit présentant de nombreuses liaisons conjuguées.
- Q13. Peu de candidats identifient qu'il s'agit d'une cétolisation suivie d'une déshydratation, soit une condensation aldolique, ou crotonisation.
- Q14. Rares sont les copies où le mécanisme complet est écrit correctement du début à la fin. Le mécanisme proposé manque souvent de rigueur : il est nécessaire de faire partir les flèches courbes des doublets de liaison ou non liants, même lors de réactions acide/base, les doubles flèches de réaction indiquant le caractère équilibré des réactions ne doivent pas être oubliées. Le mécanisme E_{1CB} est largement méconnu.
- Q15. Les réponses sont souvent confuses et imprécises : il faut bien justifier l'attaque majoritaire sur le carbone central par la faible valeur du pKa vu précédemment.
- Q16. Toutes les informations utiles sont données dans l'énoncé, pourtant tous les candidats ne parviennent pas à écrire la réaction correctement. Les structures erronées du complexe de bore possédant la bonne stœchiométrie ont été acceptées.
- Q17. Le caractère réversible de la protection est rarement évoqué.
- Q18. Malgré la donnée du p K_a en annexe, certains candidats ne savent pas décrire la butylamine comme une base faible. L'identification du proton qu'elle arrache est peu rencontrée.
- Q19. L'instabilité de la curcumine en milieu basique est une information figurant dans l'énoncé à exploiter pour répondre à cette question.

- Q20. Beaucoup de candidats proposent des configurations différentes autour des doubles liaisons, alors qu'il faut évoquer l'équilibre céto-énolique conduisant à une conjugaison accrue.
- Q21. Pour cette question, on attend que le candidat précise le nom de la réaction, la nature du substrat de départ et du produit formé et l'intérêt de cette réaction en termes de synthèse (interconversion de fonction) et de sélectivité (régiosélectivité ou stéréosélectivité). Des réponses satisfaisantes sont fournies, mais le jury constate également des réponses vagues ou fantaisistes.
- Q22. L'investissement est très inégal. Les candidats veillent, en général, à la progressivité des questions dans leur proposition d'exercice. Par ailleurs, il s'agit de proposer un exercice et non un protocole expérimental.

Partie 3

- Q23. La réponse doit être précise et justifiée. Peu de candidats réussiraient à tester la manipulation avec la liste de matériel et de produits qu'ils établissent. Le calcul du facteur de dilution est rarement fait et lorsqu'il l'est, la réponse est souvent fausse. Certains candidats font une liste pour la classe complète et non pas pour un essai par le professeur comme demandé dans l'énoncé. Les règles de sécurité sont très souvent connues.
- Q24. Les réponses sont souvent incomplètes (une des propriétés est omise), ou globales, alors que deux groupes de solvants sont concernés.
- Q25. La justification est indispensable, surtout quand deux réponses seulement sont possibles.
- Q26. La distinction entre pseudo premier ordre et premier ordre n'est pas claire pour tous les candidats. La question est parfois mal comprise. Il faut justifier la dégénérescence de l'ordre à l'aide des données expérimentales.
- Q27. Beaucoup trouvent la valeur de la constante de vitesse mais on peut noter des erreurs de lecture ou d'unité et un manque de rigueur dans la démonstration, en particulier relativement à l'établissement de la relation entre la concentration et l'absorbance.
- Q28. Cette question ouverte ne conduit généralement pas à des réponses satisfaisantes et suffisamment argumentées. Beaucoup de propositions consistent à inverser le rapport des concentrations, mais une concentration en radical plus grande que celle de la curcumine c'est impossible.
- Q29. Cette question est peu traitée dans l'ensemble. Les candidats se limitent souvent à des comparaisons de vitesse sans interprétation. Très peu d'entre eux appréhendent le fait que l'étude cinétique a pour objectif de comprendre le mécanisme. D'excellentes réponses ont été récompensées.

Partie 4

Cette partie est la moins réussie, sans doute parce qu'elle constitue la fin du sujet, mais aussi parce que de nombreux candidats n'ont pas actualisé leurs connaissances sur la chimie de coordination.

- QP30. Les réponses sont très hétérogènes sur cette question et l'argumentation des candidats témoigne souvent d'un manque de recul. Les réponses sont parfois très consensuelles sans qu'il y ait de véritable réflexion et d'exemples concrets tirés des programmes de collège ou de lycée. Seuls des exemples liés au programme de chimie sont attendus.
- QP31 : Le sujet indique : "cahier des charges qui permettra aux élèves d'évaluer la compétence « communiquer » lors des présentations des différents groupes". La proposition des candidats doit donc présenter un document utilisable par des élèves de collège pour évaluer leurs camarades. Or, les propositions faites ne respectent pas cette contrainte et sont rarement opérationnelles. Une présentation sous forme de tableau et une séparation claire de l'évaluation de la forme et du fond de l'exposé sont judicieuses. Le jury félicite les candidats ayant fourni une grille de notation très précise et réutilisable pour d'autres présentations.
- Q32. Si les candidats repèrent que l'urée est un ligand, ils se trompent souvent dans le nombre de ligands : la présence de deux atomes d'azote les conduit la plupart du temps à proposer une coordination bidentate, alors que le métallacycle formé est un cycle à 4 atomes, trop tendu. Très peu de candidats justifient que l'urée soit le seul ligand présent dans la sphère de coordination.
- Q33. Les équations de réaction cohérentes avec la réponse précédente sont acceptées dès lors qu'elles sont correctes. Malgré cela, peu de bonnes réponses sont constatées. Les équations sont souvent non ajustées et le contre ion oublié.
- Q34. La simple mention de l'ion iodure comme contre ion est insuffisante, l'ion chlorure jouant déjà ce rôle. La taille plus grande de l'ion iodure facilite la précipitation. La nécessité de préparer fraîchement la solution d'iodure est le plus souvent bien expliquée, même si certaines réponses se révèlent trop vagues ou imprécises.
- Q35. On dénombre beaucoup de réponses correctes à cette question. La neutralité du solide est une propriété permettant ici de valider ou invalider sa réponse.
- Q36. Très peu de calculs sont menés à leur terme. Les candidats se rendant compte de leur erreur à la Q32 et la corrigeant sont rares.
- Q37. Beaucoup de candidats connaissent le dioxyde de titane et ses applications mais la formation est rarement expliquée.
- Q38. La méthode des fragments pour établir les orbitales moléculaires d'une entité semble peu maîtrisée par la majorité des candidats. Le fragment composé de « l'ensemble des ligands » est souvent méconnu.
- Q39. Les notions de symétrie sont souvent vaguement exprimées, le recouvrement des orbitales, dont les signes doivent être indiqués, sont rarement donnés à l'aide de schémas.
- Q40. La configuration électronique de l'atome de titane est presque toujours correcte mais de très nombreux candidats ne dépeuplent pas l'orbitale 4s, pourtant la plus haute en énergie, pour établir la configuration électronique du cation.

- Q41. Le décompte d'électrons du complexe est souvent faux.
- Q42. La couleur de la solution est souvent expliquée mais pas la nature de la transition électronique, de type d-d.
- Q43. Le coefficient d'extinction molaire doit être donné avec une unité. Le calcul est souvent juste mais rarement commenté ou interprété.
- Q44. Les candidats ayant abordé cette question savent souvent calculer les grandeurs demandées, avec des unités correctes (cm⁻¹, J, eV). En revanche, la formule des complexes impliqués y est rarement associée.
- Q45. Très peu de bonnes réponses, le lien avec la question précédente n'est pas perçu.
- Q46. Les rares candidats ayant abordé cette question remarquent souvent qu'il y a une déstabilisation des orbitales dont les lobes sont dirigés selon les axes des ligands mais peu montrent que la dz² l'est davantage que les deux autres.
- Q47. Très peu de bonnes réponses, l'interprétation exacte nécessitant une levée de dégénérescence correcte à la question précédente et une hypothèse supplémentaire. L'effet Jahn-Teller est cependant quelquefois évoqué.
- Q48. L'interprétation des bandes est souvent correcte, mais les réponses sont souvent incomplètes : il faut bien préciser la liaison concernée, le nom de la fonction (amide) associée à la liaison et la nature de la vibration (élongation ou déformation).
- Q49. Des formules mésomères un peu exotiques sont dessinées. La règle de l'octet n'est pas toujours respectée dans les formules proposées. On note aussi des erreurs sur les charges.
- Q50. Peu de bonnes réponses, bien qu'il suffit de constater les variations significatives des nombres d'onde. Une seule est le plus souvent citée.
- Q51. Malgré une bonne analyse à la question précédente, peu de candidats concluent correctement sur le mode de coordination des ligands.

8. Rapport sur les épreuves orales de Physique

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

Pour préparer l'épreuve orale d'exposé sur un unique sujet tiré au sort, le candidat dispose de quatre heures, avec un accès à la bibliothèque et à diverses ressources numériques. Lors de cette session, le candidat peut consulter douze sites internet dont l'accès est contrôlé et volontairement limité, notamment au niveau des liens autorisés vers d'autres sites. Il peut présenter des expériences, grâce à l'appui de l'équipe technique et demander la numérisation de documents pour illustrer ou enrichir son propos.

L'exposé se compose de deux parties de durées égales ; le candidat doit être attentif au respect de cette contrainte. Une partie est consacrée à la présentation générale du concept scientifique correspondant à l'intitulé du sujet, qui inclut le développement à un niveau post-baccalauréat d'un point particulier choisi par le candidat. L'autre partie consiste à développer un aspect pédagogique de l'enseignement de ce concept. L'ordre de présentation de ces deux parties devant le jury n'est pas imposé. Une durée de 50 minutes est dédiée à l'ensemble de la présentation et les candidats sont invités à utiliser pleinement ce temps consacré à l'exposé.

Concernant la partie « développement scientifique », la présentation du concept souvent faite sous forme de carte mentale – qui n'est pas la seule forme envisageable – ne doit pas viser l'exhaustivité. Certaines cartes mentales sont peu lisibles par manque de concision et se transforment en un catalogue de mots clefs sans hiérarchie et dont la signification n'est pas toujours bien maîtrisée. Quelques candidats se limitent à la projection du bulletin officiel présentant les parties de programme dans lesquelles le concept apparaît, d'autres projettent un plan de cours ou une progression ; de telles présentations ne permettent en aucun cas au jury de s'assurer d'une maîtrise globale de ce concept par le candidat. A contrario, beaucoup de candidats réussissent lors de cet exposé, grâce à une présentation structurée et progressive, à mettre en évidence des liens entre différents domaines de la physique faisant intervenir le concept. Il est nécessaire de montrer au jury en quoi les éléments apportés par l'exposé permettent d'introduire le concept, d'en donner une vision d'ensemble avant éventuellement de poser quelques limites délibérément choisies et explicitées. L'ensemble révèle alors le recul du candidat sur le sujet et sa vision globale du concept physique étudié.

Concernant le développement scientifique post baccalauréat, le point choisi doit être traité avec soin, rigueur et au niveau adapté. Le jury est sensible au fait que ce développement soit bien ancré dans le concept étudié mais aussi que le candidat soit en mesure de justifier la pertinence didactique du choix réalisé. Rappelons aussi que la physique post baccalauréat n'est pas nécessairement calculatoire et que, s'il peut être parfois nécessaire de développer un raisonnement à travers quelques équations, il convient avant tout d'en maîtriser le sens physique : il faut donc s'attacher à présenter le modèle, poser ou rappeler ses hypothèses, pour en tirer une conclusion sur ses apports et ses limites. Le jury regrette que certains développements scientifiques se limitent à des notions qui pourraient être traitées au lycée, ce qui montre sans doute que le candidat n'a pas souhaité prendre de risques. De même, un développement scientifique post baccalauréat se limitant aux attendus des anciens programmes de terminale S, en vigueur en 2012, ne permet pas d'apprécier le niveau scientifique réel du candidat.

Dans la partie « développement d'un aspect pédagogique », la grande majorité des candidats fait le choix de présenter une activité vécue dans la classe ou extraite d'un ouvrage. Si tel est le cas, il ne s'agit pas de donner des objectifs généraux très larges ou de commenter les modalités de mise en œuvre de cette activité, mais de faire émerger explicitement son intérêt pédagogique et d'indiquer en quoi elle permet d'illustrer le sujet de l'exposé. Une activité pédagogique bien exploitée peut suffire ; s'il y en a plus d'une ou si le candidat propose une activité en plusieurs parties, celles-ci doivent être cohérentes, et le candidat doit être en mesure de le justifier.

Les prestations de candidats présentant des situations d'apprentissage accordant une place à des démarches riches et authentiques, centrées sur l'élève et définissant des objectifs pédagogiques réalistes, clairs et précis, sont valorisées par le jury. Certains candidats se montrent surpris lorsque le jury leur demande de préciser leurs objectifs pédagogiques ou les apprentissages auxquels l'activité doit conduire, ce qui est pourtant une réflexion préalable à la mise en œuvre de toute activité de classe. D'autres candidats choisissent de montrer l'évolution du concept du collège au lycée ; il conviendra de ne pas se limiter à la voie générale du lycée et donc de s'appuyer aussi sur les filières de la voie technologique. La réflexion du candidat doit le mener au-delà de la lecture du bulletin officiel : il s'agit bien, pour un tel choix, de faire apparaître par exemple l'évolution, les limites et le perfectionnement d'un modèle, la progressivité dans l'approche de la notion ou du concept ou dans les démarches pédagogiques mises en œuvre, suivant les années.

Par ailleurs, le jury souligne que, cette année, les candidats attestent d'une connaissance plus précise des compétences de la démarche scientifique, mais que très rarement ils parviennent à en expliciter le sens en matière d'efficacité des apprentissages et de mise en place d'une stratégie globale de formation des élèves. Ainsi, lorsque les candidats présentent une activité expérimentale comme support de leur partie pédagogique, ils adoptent régulièrement une approche narrative en décrivant les étapes de l'activité et les conditions de sa mise en œuvre sans l'insérer dans un cadre formatif plus général, et ceci en énumérant sans relief le « catalogue » des compétences mobilisées. Ils omettent le plus souvent d'expliciter et d'analyser les objectifs visés par l'activité expérimentale en matière d'apprentissages (connaissances et savoir-faire) des élèves et en lien avec le concept étudié dans le cadre d'un programme donné et d'une stratégie didactique plus globale. Le jury a régulièrement l'impression d'une activité isolée qui parfois ne vise qu'à acquérir des compétences de la démarche expérimentale, ce qui laisserait à penser que la formation des élèves serait plutôt organisée à partir d'une succession d'activités sans cohérence globale.

Le jury tient également à rappeler aux candidats que le fait de présenter une activité personnellement vécue dans la classe ne peut tenir lieu d'expertise pédagogique, si, à nouveau, cette présentation ne s'accompagne pas d'une analyse des objectifs d'apprentissage, des objectifs de formation à la démarche scientifique, d'éventuels obstacles cognitifs ou pédagogiques rencontrés par les élèves lors de la mise en œuvre. Il convient impérativement de montrer, dans un cadre réaliste, une réelle capacité d'analyse réflexive de sa pratique professionnelle. Le candidat doit également maîtriser des notions comme l'évaluation formative ou la remédiation qu'il est important de savoir employer à bon escient.

Cette année, le jury a constaté que certains candidats ont parfois mal interprété le titre ou le thème du sujet : si cela n'a pas été fait lors de la préparation au concours, il est conseillé de consacrer pendant les quatre heures de préparation à l'exposé une durée suffisante pour

bien cerner les enjeux de l'intitulé de manière à éviter les hors-sujets, forcément pénalisants.

Notons enfin que, lors des deux parties, la présentation peut être enrichie de manipulations adaptées, de références à des applications industrielles ou relevant de la vie courante ou encore d'ordres de grandeur significatifs ; sont valorisés les candidats ayant le souci de donner un sens physique aux formules données ou établies, de fournir des éléments de contexte non superficiels mais qui permettent bien d'enrichir la compréhension du concept.

Lors de cette session, le jury a eu le plaisir d'assister à des présentations de candidats dynamiques et enthousiastes, qui ont pris soin d'organiser leurs supports de présentation (notes personnelles et projections) et leur environnement matériel (bureau). Ces compétences de communication (clarté du fond et qualité de la forme) sont attendues du professeur de physique-chimie dont on souhaite qu'il sache transmettre à ses élèves sa rigueur et son intérêt, voire sa passion, pour cette discipline scientifique exigeante.

B. Montage et traitement automatisé de l'information

Pour cette épreuve le candidat a le choix entre deux sujets. Il est conseillé de choisir rapidement et de ne pas revenir sur cette décision. Le candidat dispose de quatre heures pour monter des dispositifs expérimentaux et réaliser des mesures illustrant le thème choisi. Le temps de préparation doit notamment être utilisé à la réalisation de mesures quantitatives et à l'analyse de la pertinence des résultats obtenus.

Durant la présentation, le jury peut être amené à se déplacer pour observer de plus près les expériences réalisées par le candidat, qui ne doit pas pour autant s'interrompre dans sa présentation. Le jury évalue à la fois les modalités de présentation, le choix et la cohérence des expériences en lien avec le thème du montage, leur exploitation, les qualités d'expérimentateur du candidat ainsi que sa maîtrise scientifique du sujet.

Le jury apprécie qu'une introduction courte présente et justifie le plan élaboré par le candidat. Le jury recommande que le plan soit indiqué au tableau, pour donner d'emblée la vision d'ensemble du candidat sur le sujet, et permettre au jury de se repérer pendant la présentation. Il est également conseillé de faire apparaître les schémas de principe des manipulations réalisées (circuits électriques, dispositifs optiques, mécaniques, etc.). Il est également utile de consigner au tableau ou dans un document projeté les valeurs numériques des composants utilisés, les valeurs tabulées utiles, les résultats expérimentaux obtenus en préparation et éventuellement complétés pendant l'exposé. Enfin une brève conclusion est appréciée du jury.

Le jury recommande au candidat de mener une réflexion approfondie à la fois sur le titre du montage pour éviter le hors sujet et sur le choix des expériences présentées afin d'illustrer différents aspects du thème. Les candidats sont libres de choisir les expériences illustrant le sujet choisi : il n'existe pas d'expérience « incontournable ». Par ailleurs, la multiplication des montages expérimentaux peut parfois desservir le candidat : mieux vaut un nombre restreint d'expériences pertinentes bien réalisées et bien exploitées qu'un grand nombre d'expériences inabouties. Des expériences qualitatives peuvent être présentées si elles sont d'intérêt pédagogique ou bien historique, mais il est attendu au moins une expérience quantitative complètement exploitée. Le jury attend que les expériences soient présentées à un niveau post-baccalauréat soit au travers de la manipulation elle-même soit de son

exploitation. Si certaines expériences sont susceptibles d'illustrer différents thèmes, il convient de les adapter en s'intéressant aux grandeurs physiques appropriées au sujet du montage.

Les remarques qui suivent visent à aider les futurs candidats à préparer cette épreuve spécifique.

- En présentant une manipulation, certains candidats s'attardent sur ce qu'ils vont observer, sur les difficultés qu'ils ont rencontrées en préparation, ou se lancent dans un développement théorique. Le jury recommande au contraire que le temps de présentation soit consacré à la réalisation effective des expériences, à leur interprétation et leur exploitation.
- De même, des candidats se contentent parfois de présenter le principe d'une mesure, sans la réaliser, et exploitent ensuite uniquement les résultats obtenus en préparation. Afin de pouvoir apprécier le savoir-faire expérimental du candidat, le jury recommande au contraire de réaliser des mesures au cours de la présentation et d'exploiter pleinement celles-ci. Ces mesures pourront éventuellement s'insérer dans un ensemble de mesures réalisées au préalable durant la préparation.
- Toute mesure quantitative doit si possible être assortie d'une estimation de l'incertitude associée, reposant sur une analyse des différentes sources d'erreur. Le jury note que de plus en plus de candidats font l'effort de déterminer les incertitudes liées aux mesures réalisées en utilisant le vocabulaire de la métrologie repris dans les programmes de lycée. Cependant, il faut garder un regard critique et savoir négliger les termes qui doivent raisonnablement l'être plutôt que de mener des calculs longs et fastidieux. Par ailleurs, la surestimation artificielle des incertitudes pour se rapprocher d'une valeur attendue n'est pas judicieuse.
- Les candidats devraient plus souvent consulter les notices et/ou spécifications des appareils ou des composants utilisés. L'incertitude sur une mesure est en général donnée dans la notice de l'appareil utilisé et ne se résume pas « au chiffre qui fluctue ».
- L'utilisation de logiciels d'acquisition et de traitement des données est de plus en plus répandue et peut être parfaitement adaptée à l'expérience menée. Cependant, le jury attend une certaine expertise dans l'utilisation de ces logiciels notamment à propos du choix des paramètres d'acquisition et concernant l'analyse des ajustements obtenus (par exemple sur la signification des incertitudes issues des régressions linéaires). En particulier, lors de l'utilisation de l'analyse spectrale, le candidat doit être capable de justifier le choix des paramètres d'acquisition utilisés. Il doit maîtriser le domaine de validité de cette analyse et connaître la précision de la mesure de la fréquence.
- Lors de la modélisation des résultats expérimentaux obtenus, le candidat doit s'interroger sur le domaine de validité des lois et modèles utilisés. Les grandeurs physiques mesurées doivent être, si possible, comparées aux constantes ou aux valeurs tabulées disponibles.
- Lors de la réalisation de graphiques, les points expérimentaux doivent être bien visibles.
- Le jury recommande aux candidats de sauvegarder les acquisitions effectuées pendant la présentation. Elles pourront être utiles lors des guestions.
- Les règles de base de sécurité ne doivent pas être oubliées au moment de la présentation.

- Si une expérience ou une application numérique ne donne pas le résultat attendu, il convient de rester sincère. Le jury valorise l'esprit critique et l'honnêteté scientifique du candidat.

Le jury tient à souligner l'excellence de certaines prestations, dynamiques et convaincantes, et témoignant d'une véritable expertise scientifique et expérimentale. Elles ont été pleinement valorisées.

9. Rapport sur les épreuves orales de chimie

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

L'exposé de chimie est une épreuve constituée de deux parties d'égale importance, l'une dédiée à la présentation disciplinaire du concept, incluant obligatoirement un développement à un niveau post-baccalauréat choisi et justifié par le candidat, l'autre consacrée à un développement pédagogique articulé au concept scientifique. À l'issue des cinquante minutes de présentation, le jury conduit un entretien d'une vingtaine de minutes avec le candidat sur ses propositions scientifiques et pédagogiques. L'ordre de présentation des deux parties n'est pas imposé. En revanche, le jury apprécie une brève introduction de la séance définissant notamment l'ordre de présentation privilégié ainsi que les transitions entre les différents moments de l'exposé. Trop souvent, le jury constate des présentations écourtées, dont on ne saurait se satisfaire compte tenu de l'étendue des contenus envisageables pour le développement des thèmes au programme de l'exposé.

Le dynamisme et les qualités de communicant du candidat sont des éléments d'appréciation importants que le jury a pu souvent constater. Comme dans sa pratique professionnelle en classe, le candidat doit imposer une autorité scientifique et intéresser le public. Les notes de cours doivent être considérées comme un guide de présentation afin de ne rien omettre de ce qui a été préparé. Si le candidat peut s'y reporter périodiquement pour contrôler le bon déroulement de sa présentation, il ne faut pas qu'il s'y replie. En particulier le jury s'attend à ce que le candidat puisse assumer la phase d'échange avec le jury sans ses notes.

En plus des ressources documentaires (bibliothèque et accès à douze sites internet sans possibilité de rebonds), le candidat dispose de ressources numériques et d'outils de communication (tableau, flexcam, ordinateur, vidéoprojecteur, logiciels divers) pour étayer sa présentation. Le jury apprécie l'aisance de nombreux candidats dans le maniement de ces outils. Le candidat peut également faire le choix de présenter une ou plusieurs expériences qu'il estime appropriées et justifiées pour l'illustration de certains points de son exposé. La pertinence du choix des expériences et leur exploitation scientifique et pédagogique sont prises en compte dans l'évaluation.

Le jury est également sensible à la bonne lisibilité, à la clarté et, naturellement, à la bonne rédaction en langue française des documents projetés et conçus par le candidat. Ces documents-supports proposés sous la responsabilité du candidat ne peuvent en aucun cas se substituer à l'exposé clair, rigoureux et détaillé des notions disciplinaires et choix pédagogiques de l'exposé. Même extraits de manuels scolaires ou d'ouvrages scientifiques, une critique des supports présentés peut être bienvenue.

L'entretien avec le jury vise tout d'abord à revenir sur certains points de la présentation (erreur d'un propos écrit ou oral, oubli). Dans un second temps, les questions du jury visent à évaluer la capacité du candidat à faire preuve de réflexion, à argumenter et justifier le choix de ses propositions scientifiques et pédagogiques tout en appréciant son niveau d'expertise dans ces deux volets et ses capacités d'analyse.

Présentation d'un concept

Des connaissances scientifiques précises et solides autant qu'une bonne rigueur sont attendues des candidats. Le jury recommande d'éviter une présentation superficielle et rapide de notions pouvant alors apparaître comme peu maîtrisées, et de privilégier une présentation synthétique mais néanmoins experte du concept. Le choix du point développé au niveau post-bac doit faire l'objet d'une articulation non factice et repose sur un choix éclairé du candidat : en quoi le développement choisi constitue-t-il un point à mettre en exergue ?

Le jury attire l'attention des candidats sur les éléments suivants :

- le jury apprécie l'effort des candidats qui privilégient des exemples concrets et pertinents pour illustrer leur propos, par exemple en relation avec des applications industrielles, et évitent d'une part les généralités et d'autre part l'usage de formules génériques de molécules organiques ou de simples lettres pour désigner des espèces chimiques;
- le jury attend des développements mathématiques éventuels qu'ils soient raisonnables et maîtrisés, et s'appuient sur une mise en équation adéquate de la problématique de chimie traitée. Dans les cas où des calculs sont réalisés, le jury s'attend à ce qu'ils soient réalisés avec aisance et clarté, et que leur soit donné un sens chimique ou physique;
- le jury attend une bonne maîtrise des modèles et modélisations utilisés et une connaissance de leur champ d'application. On peut citer la représentation des entités (lacunes électroniques, modèle de Lewis); le déplacement d'électrons par le modèle de la flèche courbe dans l'écriture des mécanismes en chimie organique; la loi de Beer-Lambert; l'activité d'une espèce chimique. Un point de vigilance est nécessaire concernant la connaissance et la représentation des profils réactionnels: les profils microscopiques et macroscopiques sont mélangés, les grandeurs énergétiques impliquées dans ces profils sont mal identifiées, la notion de coordonnée de réaction est mal maîtrisée.

Exploitation pédagogique

Le jury attend que le candidat, s'appuyant sur sa pratique professionnelle valorise ses qualités pédagogiques et sa réflexion didactique en présentant un développement adapté et bien articulé au sujet proposé. Ce développement doit s'inscrire dans un contexte et une progression d'apprentissage, en relation bien établie avec les programmes d'enseignement des collèges et lycées. Le candidat doit mettre en avant son expertise professionnelle et proposer une activité ou une progression d'activités, expérimentale(s) ou non, qui pourraient être mises en œuvre en classe.

Les questions posées à l'issue de l'exposé permettent au jury d'affiner son appréciation sur les arguments avancés par le candidat. Elles peuvent amener le jury à demander au candidat de préciser tel ou tel point évoqué lors de son exposé, afin d'évaluer sa vision globale. Les questions posées au candidat, même si elles peuvent paraître parfois précises ou au contraire très ouvertes, n'ont pas pour but de le mettre en difficulté sur des connaissances relatives à telle ou telle démarche pédagogique ou approche didactique mais bien de tester sa capacité à organiser une analyse, à conceptualiser une question, à construire une activité pédagogique personnelle attestant de choix pédagogiques assumés.

Le jury attire l'attention des candidats sur les points suivants :

- il n'est pas forcément nécessaire de proposer plusieurs d'activités, ce qui d'ailleurs présente le risque de se disperser : le jury apprécie les développements bien détaillés, critiques et argumentés témoignant d'une prise du recul de l'enseignant sur sa pratique professionnelle et d'une réflexion personnelle ;
- le jury apprécie les développements de séquences ou séances pédagogiques réalistes, adaptées au niveau visé, proposant les réponses attendues des élèves et pas seulement les questions qui leur sont posées, indiquant soigneusement les compétences travaillées et/ou évaluées, et critiques vis-à-vis des sources utilisées. Il est nécessaire de défendre ses choix, d'analyser les difficultés éventuelles des élèves. Des propositions de traitement de la question de la différenciation et de l'évaluation diagnostique sont appréciées;
- le jury apprécie tout autant les développements au niveau des programmes de collège que de lycée général comme technologique;
- de rares candidats ont mentionné des usages pédagogiques particuliers du numérique (histoire des sciences, différenciation, productions d'élèves). Il s'agit d'un axe qui reste peu développé dans les présentations, bien qu'il mérite réflexion, mais aussi vigilance de la part du candidat qui ne doit pas se contenter d'un discours déclaratif.

B. Montage et traitement automatisé de l'information

Un choix entre deux sujets est offert au candidat qui dispose de quatre heures de préparation pour la mise en place, le suivi et l'interprétation des expériences, avec l'appui d'une équipe technique. Le candidat doit formuler ses demandes aux techniciens de manière très précise, à la fois oralement s'il s'agit par exemple de consignes de prises de mesures, et par écrit pour une complète traçabilité des demandes de matériel et produits.

La présentation orale dure ensuite soixante-dix minutes. Les dix premières minutes constituent une phase durant laquelle le jury n'intervient pas, laissant ainsi l'opportunité au candidat de se lancer sereinement dans sa présentation. Les questions sont ensuite posées au fil de la présentation, en lien avec la réalisation des expériences et les observations. Il n'y aucune volonté de déstabiliser les candidats, mais bien plus de les faire réagir sur la pertinence d'un protocole ou du choix d'une technique. Pour autant, le candidat doit savoir manipuler tout en répondant aux questions, et réciproquement.

Choix des manipulations

Le candidat doit pouvoir justifier son choix pour chaque manipulation en lien avec le thème étudié sans attendre les questions du jury. Il est rare que ce choix soit hors sujet. Il est judicieux d'envisager plusieurs angles d'approche du thème et de diversifier la nature des réactions présentées (grandes familles de réactions en chimie organique comme en chimie générale), ainsi que les techniques (dosage, synthèse, séparation, analyse et caractérisation, etc.). Procéder à des choix variés permet de montrer au jury une diversité des savoirs et savoir-faire.

Les manipulations doivent comporter au moins une expérience quantitative avec des calculs menés à leur terme. Ces derniers doivent être présentés rigoureusement. Toute formule issue d'un ouvrage doit pouvoir être justifiée, voire démontrée.

Il est préférable de proposer un nombre réduit de manipulations bien exploitées plutôt qu'un grand nombre d'expériences qualitatives peu développées. Dans le cadre d'une exploitation

à visée exhaustive en chimie organique, il peut être intéressant de croiser plusieurs caractérisations pour identifier un produit lors d'une synthèse : point de fusion, CCM, IR, etc.

Il est suggéré de faire preuve d'originalité dans le choix des expériences présentées, de diversifier et d'actualiser les manipulations.

Phase de préparation

Le candidat prendra le soin de réaliser le maximum de manipulations et d'exploitations pendant la préparation : dosages, tracés de courbes, calculs de rendements, déterminations des valeurs de grandeurs mesurées, etc. Il n'est pas judicieux de lancer une expérience, quelle qu'elle soit, dès lors qu'on ne dispose pas d'un temps suffisant pour mener à bien son exploitation. Pour ce qui concerne les synthèses organiques, il est conseillé de présenter une phase de traitement : cela peut nécessiter de réaliser deux fois la synthèse (une fois, complètement, pendant la préparation et une autre fois, partiellement, jusqu'au stade que le candidat choisit de présenter au jury).

Afin de bien gérer son temps, le candidat doit imaginer son scénario de présentation à l'avance et ne pas improviser une organisation devant le jury.

Au tableau, à l'arrivée du jury, doivent figurer :

- le titre du montage ;
- le plan choisi éventuellement accompagné des équations de réaction (ajustées), de l'indication des quantités de matière introduites, des concentrations choisies, des étapes de calculs. Cette préparation constitue un support de présentation pour le candidat lui-même et permet au jury d'avoir une vue d'ensemble sur le montage présenté.

Présentation devant le jury

- Le candidat veillera à montrer au jury ses qualités d'expérimentateur : préparer une solution, réaliser un prélèvement, réaliser une mesure, relancer ou terminer une synthèse organique (filtration, extraction, prise d'un point de fusion, mesure d'un indice de réfraction, CCM, etc.).
- Les règles de sécurité doivent être parfaitement maîtrisées : connaissances des pictogrammes, des phrases P et H, etc. et du comportement à adopter en conséquence. Le port de la blouse et des lunettes est obligatoire pendant toute la durée de l'exposé. Les gants doivent être utilisés à bon escient et proscrits à proximité d'une source de chaleur ainsi que lors de l'utilisation d'un ordinateur.
- Tout instrument de mesure utilisé peut faire l'objet de questions de la part du jury. L'utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible, IR peut amener des interrogations sur le fonctionnement interne de l'appareil (sources lumineuses, réseaux, détecteurs, cuves, etc.) ou sur le principe de la mesure (type de transitions, énergies mises en jeu, précision de la technique, etc.). De même le fonctionnement des appareils de pHmétrie, conductimétrie, potentiométrie doit être connu ainsi que la constitution des électrodes ou cellules (chaînes électrochimiques, mode de conservation).
- Afin de bien exploiter les résultats obtenus, il est important de bien connaître les outils de traitement de données.

- Le nom de la verrerie utilisée doit être connu ainsi que son usage. Le candidat doit être à même de justifier son choix pour un emploi donné (choix d'une éprouvette plutôt qu'une pipette par exemple). Le candidat doit savoir expliquer les indications figurant sur la verrerie : In, Ex, température, précision (bien distinguer la tolérance EMT du constructeur de la tolérance liée à la lecture).
- Un résultat numérique expérimental doit être, dans la mesure du possible, présenté avec une évaluation de son incertitude.
- La présentation doit s'appuyer sur un discours clair et pédagogique, témoignant de la maîtrise d'un vocabulaire précis et rigoureux. Une introduction et une conclusion, brèves mais pertinentes, sont les bienvenues.

Travail d'analyse et d'interprétation

- Le choix des quantités de matière utilisées lors d'une synthèse organique doit être justifié (conditions stœchiométriques ou réactif en excès). Par ailleurs, il est du devoir du candidat de ne pas générer inutilement des déchets chimiques, notamment en ajustant les quantités de matière mises en jeu dans les manipulations, avec le recul critique nécessaire à l'adaptation du protocole opératoire décrit dans la source documentaire.
- Les conditions standard ou normales ne sont pas toujours connues. Il est important de comparer les données expérimentales obtenues à celles de la littérature dans les mêmes conditions de température et de pression.
- Le candidat qui met en œuvre un test caractéristique d'une espèce ou d'un groupement fonctionnel (précipitations, complexation, test à la flamme, etc.) doit être en capacité d'expliciter la ou les transformations chimiques correspondantes, et de justifier les conditions opératoires.
- Il est attendu des études cinétiques qu'elles aboutissent à la détermination d'une valeur de constante de vitesse, d'ordre total ou partiel. Trop de candidats se limitent à une étude qualitative d'une courbe d'évolution en fonction du temps de la grandeur mesurée pour un suivi cinétique.
- Il est recommandé aux candidats de savoir discuter de l'allure des courbes tracées (prévision de l'allure avant le tracé ou commentaire après obtention) : il s'agit par exemple de savoir justifier du sens de variation d'une courbe de suivi conductimétrique ou potentiométrique, de prévoir le nombre d'équivalences attendues.
- L'utilisation de logiciels de simulation peut compléter avec profit la présentation et l'exploitation d'une expérience effectivement réalisée (prévision de courbes pH métrique, comparaison avec les courbes expérimentales, choix d'un réactif, choix des volumes ou concentrations, etc.).
- Lors de la présentation d'expériences de chimie organique, le candidat doit être en mesure d'écrire tout ou partie du mécanisme de la réaction, en vue d'une mise en lien de cette modélisation avec les observations expérimentales (stéréochimie, régiosélectivité, réactivité, etc.), de sa propre initiative ou en réponse à une question du jury.
- Le candidat doit être capable de justifier le caractère oxydant ou réducteur d'une espèce, éventuellement par le calcul et la comparaison de nombres d'oxydation. En chimie organique, l'usage des nombres d'oxydation est plus délicat, mais l'identification des oxydations ou réductions doit être tout autant maîtrisée.

10. Épreuves et programmes 2018

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.

<u>Liste des sujets des exposés et des montages de physique et de chimie tirés au sort lors des épreuves orales</u>

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

11. Annexes

- 11.A. Proposition de solution de la composition de physique 2017
- 11.B. Proposition de solution de la composition de chimie 2017

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.education.gouv.fr/cid97053/sujets-des-concours-agregation-session-2017.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**.

11.A. Proposition de solution de la composition de physique 2017

Le corrigé des questions pédagogiques fournit des propositions qui en aucun cas ne constituent des modèles.

Ces questions sont conçues pour laisser le plus souvent une large part d'autonomie au candidat dans ses réponses, dès lors qu'il prend soin de justifier et d'argumenter ses choix.

Étalons de temps : histoire, performances

A. Histoire et définitions

Q1. Frise chronologique



1884-1956 : 1 s = 1/86 400 du jour solaire terrestre moyen. Cette seconde subit des irrégularités dues aux fluctuations de rotation de la Terre.

1956-1967 : 1 s = 1/31556925,9747 (fraction) de l'année tropique 1900, c'est-à-dire la durée écoulée entre deux équinoxes de printemps en 1900. Cette définition est difficile à utiliser.

Depuis 1967 : 1 s = durée de 9192631770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.

- Q2. Depuis 1983, l'unité de longueur « le mètre » est reliée à la seconde. Un mètre est la longueur parcourue par la lumière dans le vide en 1/299792458 seconde.
- Q3. Le TAI est une échelle de temps internationale construite à partir de la moyenne pondérée du temps donné par un ensemble d'horloges atomiques réparties à travers le monde en général dans les laboratoires nationaux de métrologie (environ 400 horloges).

Q4. QP.

Exemple de question ouverte

D'après la conversation entre ces deux extraterrestres, expliquer ce que veut dire « voir loin c'est voir dans le passé ». En faisant une hypothèse sur la différence d'âge entre les extraterrestres et les hommes préhistoriques, estimer la distance entre la Terre et l'endroit où se situent les extraterrestres.

Exemple de réponse attendue

En considérant que la scène a lieu aujourd'hui, si les extraterrestres voient des hommes préhistoriques sur Terre c'est qu'ils y voient un évènement qui s'y est produit il y a longtemps.

En effet, la lumière qui porte cette information a mis du temps pour leur parvenir, c'est-à-dire pour parcourir, à la vitesse de $c = 3.10^8$ m.s⁻¹, la distance qui sépare le lieu où ils se trouvent de la Terre.

Les hommes préhistoriques ont vécu au cours de la Préhistoire, par exemple il y a environ 100 000 années (ou 1 million d'années pour l'invention du feu).

En utilisant la formule d=c.T, dans laquelle $c=3*10^8$ ms⁻¹ est la vitesse de la lumière qui transporte l'information, on trouve $d=100\ 000$ années-lumière $=3.10^8*100\ 000*365*86\ 400=10^{21}$ m

De nombreux implicites apparaissent dans cette situation

- Le dessin laisse supposer que les extraterrestres sont nos contemporains, qu'ils connaissent l'histoire de la Terre (comment cela est-il possible s'ils ne reçoivent que maintenant l'image des hommes préhistoriques ?).
- Si les extraterrestres ne sont pas nos contemporains, on ne sait pas à quelle époque ils se situent dans le futur et on ne peut donc estimer la distance entre les deux lieux.
- Aucune lunette ne peut avoir une résolution suffisante pour voir un objet de la taille d'un homme si lointain.

Q5. L'exactitude détermine l'accord entre une mesure et sa vraie valeur. La précision décrit l'accord entre plusieurs mesures qui ont été faites de la même façon.

Ceci est illustré sur les cibles par (mac.epfl.ch)

A : mauvaise exactitude et mauvaise précision

B : mauvaise exactitude et bonne précision

C : bonne exactitude et mauvaise précision

D : bonne exactitude et bonne précision

- Q6. Pour augmenter Q, on peut diminuer Δν ou augmenter ν (la fréquence d'une horloge à balancier est de l'ordre de la seconde, pour une horloge à quartz elle est de 32 kHz à quelques dizaines de MHz, pour une horloge atomique elle est de l'ordre du GHz pour les horloges microondes et de la centaine de THz pour les horloges optiques).
- Q7. Une bonne horloge à balancier se décale d'une seconde au bout de quelques heures ou d'une journée, une montre à quartz se décale d'une seconde en un temps de l'ordre du mois ou de l'année. Pour la meilleure horloge atomique, ce décalage d'une seconde a lieu au bout de 3 milliards d'année.
- Q8. Des grandeurs qui influent sur la fréquence d'une horloge sont la température, la pression, la pesanteur, le champ magnétique....

Pour une horloge à balancier, la fréquence d'oscillation dépend de la longueur du pendule qui peut se rétracter ou s'allonger en fonction de la température ambiante. Cette horloge n'aura pas la même fréquence en fonction de l'altitude et de la pression qui modifient l'accélération de la pesanteur ressentie (voir Q23).

Pour un cristal de quartz, l'épaisseur du quartz et donc sa fréquence de résonance dépend de la température et de l'environnement magnétique. La stabilité de la source de tension qui alimente le circuit à quartz est aussi importante.

Pour une horloge atomique, la fréquence de la transition est déplacée par l'effet Doppler lié à l'agitation thermique des atomes et dépend donc de la température des atomes. Elle est sensible à la pression et au champ magnétique ambiant, terrestre ou non.

- Q9. Une journée correspond à 86 400 s, la lecture du graphique montre une stabilité relative de l'ordre de 10⁻¹⁵. La fréquence de l'horloge à césium étant de l'ordre de 9,2 GHz, la stabilité est donc de l'ordre de 10⁻⁵ Hz.
- Q10. Pour les temps courts d'intégration, la décroissance lue sur la figure est $\log(\sigma_y) = -1/2 \log \tau + \text{cte}$ soit une dépendance en $1/\sqrt{\tau}$. Soit τ_0 le temps élémentaire de mesure de la fréquence, un temps d'intégration de τ tel que $\tau = N \tau_0$ correspond à une moyenne sur N échantillons. Si on suppose que le bruit de l'oscillateur est un bruit aléatoire (bruit blanc), un tel bruit, sommé sur N échantillons, augmente en \sqrt{N} entrainant un rapport signal sur bruit en $1/\sqrt{N}$.
- Q11. Pour des temps longs, l'écart-type normalisé augmente (de manière affine). L'horloge dérive et la stabilité se dégrade.

II. Horloge à balancier

- Q12. En l'absence de frottement dans le référentiel terrestre supposé galiléen, les forces qui s'appliquent sur la masse m sont son poids \vec{P} et la tension \vec{T} du fil. Trois méthodes permettent de déterminer l'équation du mouvement en θ . On peut écrire
 - la relation fondamentale de la dynamique $\vec{P} + \vec{T} = m\vec{a}$ qui projetée sur la tangente au mouvement s'écrit $-mgsin\theta = ml_0 \frac{d^2\theta}{dt^2}$.
 - le théorème du moment cinétique en 0: $\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \overrightarrow{M}_{\vec{P}/Q}$ avec $\vec{\sigma} = ml_0^2 \frac{d\theta}{dt} \overrightarrow{e_s}$ et en remarquant que le moment de \vec{T} est nul. Cette égalité, projetée sur $\vec{e_s}$, redonne la même équation.

- la conservation de l'énergie mécanique $E_m = \frac{1}{2}ml_0^2\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 mglcos\theta + cte$. Sachant que la tension ne travaille pas, $\frac{dE_m}{dt} = 0$ redonne la même équation.
- Q13. Dans l'approximation des petits angles, l'équation devient $-mg\theta = ml_0 \frac{d^2\theta}{dc^2}$ dont la solution générale est $\theta = A\cos(\omega_0 t + \varphi)$ qui devient, pour un pendule lâché sans vitesse initiale à partir d'un angle θ_0 , $\theta = \theta_0 \cos(\omega_0 t)$ avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l_0}}$ La période du pendule est alors $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{l_0}{g}}$.
- Q14. La période du pendule est indépendante de m. $T_0 = 2s$ correspond à $\ell_0 = g (T_0/2\pi)^2 = 0.99393$ à Paris $(g = 9.8097 \text{ m.s}^{-2})$ et l'incertitude $\frac{\Delta l_0}{l_0} = 2 \frac{\Delta T_0}{T_0} = 2 \frac{1}{86400} = 2.3 \cdot 10^{-5}$.

On a donc $\ell_0 = 0.99393 \pm 2.10^{-5} \text{m}$

- Q15. L'horloge retarde correspond à T_0 trop long donc ℓ_0 trop long, il faut raccourcir ℓ_0 .
- Q16. Hypothèses : les frottements sont négligeables, le référentiel d'étude est galiléen et le point d'attache est fixe.

On applique le théorème du moment cinétique en O qui s'écrit $\frac{d\vec{\sigma}}{d\epsilon} = \overrightarrow{M}_{\vec{F}/Q}$ avec $\vec{\sigma} = J_{\Delta} \frac{d\theta}{d\epsilon} \overrightarrow{e_z}$. Projeté sur $\overrightarrow{e_z}$ et dans le cadre des petites oscillations, cette équation devient $-mgl_1\theta = J_{\Delta} \frac{d^2\theta}{d\epsilon^2}$.

La période du pendule est alors $T_1 = 2\pi \sqrt{\frac{J_{\perp}}{ml_1 g}}$

Q17.
$$T_I = T_0 \leftrightarrow \frac{I_\Delta}{m l_1 g} = \frac{l_0}{g} \leftrightarrow l_1 - l_0 = -\frac{R^2}{2 l_1} \approx -\frac{R^2}{2 l_0}$$
 car pour $R \ll l_1$ on a $l_1 \approx l_0$.

L'application numérique à Paris donne $|l_1 - l_0| = 3.40 \text{ mm}$ ce qui n'est pas du tout négligeable si on compare à la précision de 20 μ m nécessaire pour avoir une dérive de moins de 1 seconde par jour.

- Q18. Les frottements fluides sont dus à la résistance de l'air et à des frottements fluides (graisse) au niveau du pivot.
- Q19. L'équation du mouvement pour de faibles oscillations devient $\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{f}{ml_0^2} \frac{d\theta}{dt} + \frac{g}{l_0} \theta = 0$ Si on recherche des solutions de la forme « $e^{\alpha t}$ », α vérifie $\alpha^2 + \frac{f}{ml_0^2} \alpha + \frac{g}{l_0} = 0$

Pour un amortissement faible, $\Delta = \left(\frac{f}{ml_0^2}\right)^2 - 4\frac{g}{l_0}$ est négatif et donc $\alpha = -\frac{f}{2ml_0^2} \pm i\sqrt{\frac{g}{l_0} - \left(\frac{f}{2ml_0^2}\right)^2}$ La solution est alors $\theta(t) = \theta_2 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos\left(\frac{2\pi t}{T_2} + \varphi_2\right)$ avec $\tau_2 = \frac{2ml_0^2}{f}$ et $T_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{g}{l_0} - \left(\frac{f}{2ml_0^2}\right)^2}}$

Pour $\theta(t=0) = \theta_0$, $\frac{d\theta}{dt}(t=0) = 0$ et un amortissement faible, on a $\varphi_2 \approx 0$ et $\theta_2 = \theta_0$ $T_2 > T_0$, la période augmente avec l'amortissement.

Q20.
$$\tau_2 = n T_2 \approx n * 2\pi \sqrt{\frac{l_0}{s}}$$
. Or $\tau_2 = \frac{2ml_0^2}{f}$ donc $f = \frac{2ml_0^2}{2mn} \sqrt{\frac{g}{l_0}}$

Q21. Résolution de problème.

L'objectif de cette question est d'effectuer un bilan d'énergie. En effet, lorsque le poids descend d'un mètre il perd de l'énergie potentielle qu'il fournit au système. Si on considère un poids de 5 kg, il gagne 49 Joules en descendant d'un mètre. En supposant que 80% de cette énergie est transmise à l'horloge, l'horloge gagne environ 39 Joules pour compenser les pertes par amortissement, le reste étant perdu en frottements.

L'énergie potentielle du pendule (avec origine à la verticale) est $E(\theta) = mgl_0 (1 - cos\theta) \approx mgl_0 \frac{\theta^2}{2}$ La perte d'énergie sur une période est $\Delta E = mgl_0 \theta \Delta \theta = mgl_0 \theta \frac{\theta}{\pi_2} T_2 = mgl_0 \frac{\theta^2}{n}$

En choisissant $\theta \approx 10^{\circ} = 0.17 \text{ rad}$, on calcule $\Delta E = 0.58 \text{ mJ}$ perdue par période (en 2s).

39 Joules compensent la perte d'énergie de 67000 oscillations soit environ 37 heures. Il faut donc remonter l'horloge un peu moins d'une fois par jour.

Pour résoudre cette question, nous avons dû choisir la valeur du poids, le rendement et la valeur de l'angle d'oscillation du pendule. Ces choix nous conduisent au temps typiquement observé.

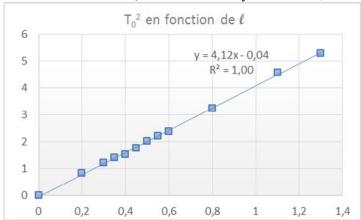
O22. OP.

Réponses aux questions :

- 1. À l'aide du chronomètre, on mesure la durée D séparant 10 passages de la sphère à la verticale. La période des oscillations est alors D/5 (entre 2 passages on a une demi-période).
 - a. Quand on chronomètre au passage à la verticale, le pointé est plus précis.
 - b. Pour gagner en précision, on mesure la durée de plusieurs périodes. L'incertitude pour une période est alors l'incertitude sur la mesure divisée par le nombre de périodes mesurées.
- 5.1. La courbe est représentée ci-dessous.

C'est une droite passant par l'origine. On a donc $T_0^2 = A$ l avec $A \approx 4.1 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. A est l'inverse d'une accélération. A est homogène à g^{-1} .

Remarque : plusieurs méthodes permettent de déterminer la valeur de la pente. Une régression linéaire donne $A = 4,12 \text{ s}^2\text{m}^{-1}$. La moyenne des T_0^2/l donne 4,03 avec un écart-type de 0,09.



5.2. La manipulation 1 est compatible avec l'expression proposée pour $A = B^2/g$

La manipulation 2 montre que T_0 est indépendante de Θ_m .

La manipulation 3 montre que T₀ est indépendante de la masse m.

5.3. On calcule B = $\sqrt{\text{gA}}$ = 6,3 $\approx 2*\pi$

Regard critique sur l'activité

Ce travail correspond à la première ligne du programme dans la partie « **Temps**, **mouvement et évolution** » : mesure du temps et oscillateur. Il correspond aussi à une partie de la compétence associée en termes de démarche expérimentale.

La deuxième partie « amortissement » n'est pas abordée dans cette activité. Il n'est pas forcement pertinent de découpler les oscillations et leur amortissement.

Le programme est plus axé sur la conservation ou non-conservation de l'énergie ou sur les transformations d'énergie cinétique/potentielle que sur l'établissement de l'expression de la période, qui n'est pas exigible.

Ce travail est très guidé et correspond donc principalement à la compétence « Réaliser ».

Propositions possibles de modifications du protocole pour un ECE

Il faut laisser plus d'autonomie à l'élève.

<u>Exemple de « question »</u>: proposer et mettre en œuvre un protocole permettant de déterminer de quels paramètres, caractérisant un pendule, dépend sa période et quelle est l'influence de ces paramètres sur la valeur de la période.

Il est également possible de demander aux élèves :

- de faire l'acquisition du mouvement du pendule à l'aide d'une webcam;
- de réaliser un pointage sur l'enregistrement réalisé (ou sur un enregistrement préparé par le professeur);
- de transférer les données vers un logiciel tableur-grapheur qui permettra de visualiser les variations de l'angle du pendule avec la verticale en fonction du temps ; on constate que l'allure est presque sinusoïdale.

On peut alors faire mesurer et calculer la période pour différentes valeurs de paramètres choisis et en constater l'influence sur la valeur de la période. La part d'autonomie laissée aux élèves dépendant des objectifs visés par la séance.

Grille d'évaluation possible :

ANALYSER (coef.2)

- Formuler une hypothèse sur les paramètres à prendre en considération $(1, m, \theta_m)$
- Elaborer un protocole (mesure de la période avec chronomètre)

REALISER (coef.3)

- Mettre en œuvre le protocole
- Tracer une courbe qui est une droite $(T_0^2 = A l)$ et déterminer sa pente

VALIDER (coef1):

- Exploiter les mesures et retrouver la formule à une constante près
- Q23. Appelons V le volume du balancier. Si on tient compte de la poussée d'Archimède $\vec{\Pi} = -\rho_{air}V\vec{g}$, dans l'expression de la relation fondamentale de la dynamique le poids $\vec{P} = \rho_{acter} V \vec{q}$ devient $\vec{P} - \vec{\Pi}$. $\vec{\mathbf{P}} - \vec{\mathbf{\Pi}} = \rho_{aoier} V \vec{g} (\mathbf{1} - \frac{\rho_{air}}{\rho_{acier}})$ ce qui revient à remplacer g par $g_{eff} = g (1 - \rho_{air}/\rho_{acier})$.
- Q24. On suppose que l'air est un gaz parfait, on a donc $pV = nRT_e$ où T_e est la température. Pour une mole d'air à température constante, dP/P = -dV/V. Or $d\rho_{air}/\rho_{air} = -dV/V$ donc $d\rho_{air}/\rho_{air} =$

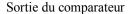
La période du pendule est $\mathbf{T} = 2\pi \sqrt{\frac{I_0}{g_{eff}}}$ donc dT/T= -1/2. $dg_{eff}/g_{eff} = -1/2.(-d\rho_{air}/\rho_{acier})$ car $\rho_{air} <<$

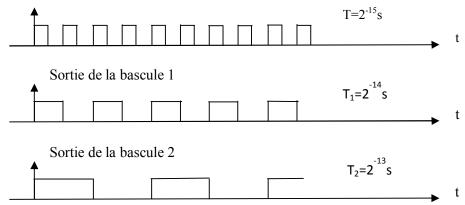
 $\frac{\rho_{acier}}{T} = \frac{1}{2} \frac{\rho_{air}}{\rho_{acier}} \frac{dP}{P}. \text{ Pour dP/P} = 0.02, \text{ on calcule dT/T} = 1.5.10^{-6} \text{ soit sur une journée } \Delta t = +0.13s.$ Sur une journée, l'horloge retarde d'un huitième de période ce qui n'est pas négligeable.

III. Horloge à quartz

Q25. L'effet piézoélectrique est l'apparition d'une polarisation dans le matériau sous l'effet d'une contrainte mécanique. C'est un phénomène réversible : on a apparition d'une déformation sous l'effet d'un champ électrique. Ce sont Pierre et Jacques Curie qui ont mis cet effet en évidence en 1880.

Q26. Si on remarque que $32768 = 2^{15}$, la période de l'oscillateur est $T = 2^{-15}$ s.





La période de la sortie de la bascule n est $T_n = 2^{-15+n}$ s, il faut donc 15 bascules pour obtenir $T_{15} = 1$ s. Q27. On a $\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta f Q}{f Q} = \frac{1}{32768} = 3$. 10^{-5} . L'imprécision sur une seconde est donc de 3.10^{-5} seconde.

Q28. QP

Les questions sont mal formulées. En effet :

- les données incitent l'élève à calculer la durée mise par le son émis par le starter pour atteindre son oreille et celle mise par la lumière pour aller de la ligne d'arrivée à l'œil de l'élève ;
- le temps de réaction de l'élève n'est pas pris en compte, il est pourtant important en raison des valeurs des durées mises en jeu. L'élève a un temps de réaction non négligeable, mais le texte ne donne pas d'indication sur son ordre de grandeur. Ce temps de réaction impacte à la fois le déclenchement du chronomètre et son arrêt ; il est donc impossible à l'élève d'arrêter instantanément le chronomètre quand le premier athlète passe la ligne d'arrivée ;
- la position de l'élève chronométreur n'est pas clairement identifiée, en particulier par rapport à la ligne d'arrivée et une erreur de parallaxe est possible.

Question possible

Quelle précision sur la durée de la course peut-on espérer pour une mesure du temps effectuée par un acteur humain ? On citera et évaluera toutes les sources d'erreur de mesure. Commenter l'influence de ces sources d'erreur.

Sources d'imprécision

- L'élève est assez loin du starter. Il entend le coup de feu lorsque le son arrive à ses oreilles. Pour parcourir 112 m à 340 m.s⁻¹, le son met environ 1/3 de seconde. Il lui est donc impossible de déclencher instantanément le chronomètre quand il entend le coup de feu du starter.
- À l'arrivée, l'élève arrête son chronomètre lorsqu'il voit le coureur franchir la ligne. Entre l'instant où le coureur franchit la ligne et l'instant où l'élève le voit, il s'écoule un temps très faible (1,7.10⁻⁷ s), complètement négligeable car la lumière se propage beaucoup plus vite que le son.
- Temps de réaction de l'élève 0,3 s.
- Persistance rétinienne (1/10 s).
- Erreur de jugé de l'instant d'arrivée (parallaxe).

Commentaire : L'élève ne peut pas profiter de la précision de son chronomètre qui est bien meilleure que la somme de tous ces durées.

Q29. QP

Question ouverte possible

Lors d'une course, deux concurrents peuvent arriver dans le même temps officiel s'il est mesuré à l'aide d'un chronométrage classique. Quels sont les intérêts de la « photofinish » par rapport à la photo classique ? Justifier la réponse.

Réponse

- En ne regardant que la ligne d'arrivée, la photofinish permet de s'affranchir des temps de réaction du chronométreur.
- La photofinish permet de séparer les temps d'arrivée de deux coureurs avec une résolution meilleure que la précision du chronomètre et donc de les départager.

Si deux concurrents sont dans le même temps officiel, ils sont dans le même 1/100e de seconde (précision du temps de Usain Bolt). La photo classique ne suffit pas à départager deux concurrents qui arrivent dans le même 1/100e de seconde. Par la photofinish, on peut les départager avec une précision de 1/1000e de seconde. L'utilisation de la photofinish est adaptée pour mesurer un record du 100 m car les temps officiels sont données en 1/100e de seconde mais le 1/1000e de seconde permet de départager deux concurrents.



Q30. r traduit les pertes qui se transforment en chaleur : frottements dus à la résistance de l'air, frottements aux points de fixation. C₁ caractérise la rigidité du cristal. L₁ est lié à l'effet piézoélectrique et permet d'expliquer la résonance du quartz.

piézoélectrique et permet d'expliquer la résonance du quartz.

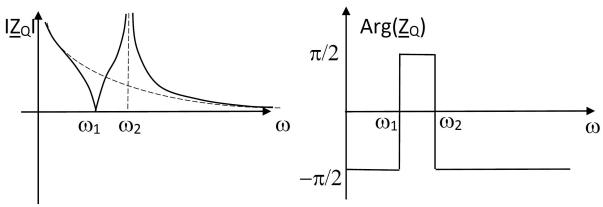
Q31. En notation complexe, l'admittance du quartz est $\frac{1}{z_Q} = jC_0\omega + \frac{1}{jL_1\omega + \frac{4}{jC_2\omega}}$

On retrouve l'expression du texte avec $C_{eq} = C_0 + C_1$, $\omega_1^2 = \frac{1}{L_1C_1}$ et $\omega_2^2 = \frac{C_0 + C_1}{L_2C_0C_1}$

Comme $\frac{c_0c_1}{c_0+c_1} < c_1$ on a $\omega_2 > \omega_1$

A très basse fréquence, le quartz est un condensateur de capacité C_{eq} . A ω_1 , on a $Z_Q = 0$ et à ω_2 Z_Q tend vers l'infini.

Q32. On obtient les allures suivantes :



Q33. Au voisinage de ω_1 (résonance), l'impédance de la branche $(L_I, C_I, r \text{ série})$ vaut r. Pour des valeurs typiques de quartz, elle est beaucoup plus faible que $1/(C_0\omega_I)$. En parallèle, la branche $(L_I, C_I, r \text{ série})$ impose son impédance et suffit à modéliser le quartz.

Q34. Si <u>i</u> est le courant circulant dans le quartz et dans la résistance de 47 k Ω (i. = 0) et sachant que la tension $\underline{\mathbf{v}}_s = \underline{\mathbf{v}}_s = 0$, on a $\underline{\mathbf{u}}_g = Z_Q \underline{\mathbf{i}}$ et $\underline{\mathbf{u}}_s = -R \underline{\mathbf{i}}$ ce qui donne $\underline{\mathbf{u}}_s = -\frac{R}{Z_Q} \underline{\mathbf{u}}_g$. A la résonance, $Z_Q = r$ et on mesure $U_s = 4,3$ V pour R = 47 k Ω et $U_g = 0,20$ V. On calcule r = 2,2 k Ω .

48

Q35. Sur la courbe, on lit $f_Q = 32768 \pm 1$ Hz. Le facteur de qualité de la résonance vaut $Q = f_Q/\Delta f$. Pour estimer Δf , on remarque que $U_{max}/\sqrt{2} = 3V$ et on lit à 3V une largeur $\Delta f = 1,4$ Hz. Le facteur de qualité vaut alors $Q = 23000 \pm 1000$.

Comme le facteur de qualité vaut aussi $Q=2\pi f_Q L_1/r$, on en déduit $L_1=250~H\pm20~H$.

$$f_Q = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1C_1}}$$
, on en déduit C = 94 ± 9 fF

Les valeurs des éléments du modèle ne correspondent pas à des valeurs électriques usuelles, elles n'ont pas de réalité physique.

- Q36. Le temps d'amortissement est de l'ordre de Q $T_Q = Q/f_Q$. On calcule 0,6 s. L'amortissement est très rapide.
- Q37. D'après le schéma fonctionnel du montage, on a $\underline{v}_1 = K \underline{v}_2 = K H(j\omega) \underline{v}_1$ que l'on peut écrire \underline{v}_1 (1- $KH(j\omega)$) = 0. Pour avoir \underline{v}_1 non nul, il faut que $KH(j\omega)$ = 1 ce qui implique $|H(j\omega)|$ = 1/K et $H(j\omega)$ est réelle.
- Q38. A résonance, $H(j\omega)$ est réelle et donc $Im(\omega) = 0$. On en déduit $\omega_{osc} = \sqrt{\frac{1}{L_1} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} \right)}$

C₂ permet d'ajuster la fréquence d'oscillation.

Q39. A la fréquence d'oscillation, on a $H(j\omega) = 1/Re(\omega) = -C_2/C_3$ et donc pour que le système oscille il faut que $K = |H(j\omega)|^{-1} = -C_3/C_2$. Si $|K| > C_3/C_2$, le gain est plus important que les pertes, le signal augmente puis sature à cause d'effets non linéaires pour atteindre l'équilibre Gain = Pertes.

O40. OP

Elève 1:

- Confusion électrostatique / déplacement de particules.
- L'élève a bien compris qu'avec un interrupteur ouvert, le courant ne circule pas. Son vocabulaire est imprécis.

Elève 2:

- Idée erronée des électrons qui « courent » dans le circuit qui peuvent donc faire briller une lampe et pas l'autre. En fait, sans doute confusion courant/tension.
- L'élève sait bien identifier un circuit série ouvert, mais pas en tirer les conséquences.

Elève 3:

- L'élève fait un parallèle sans fondement entre le nom de la borne du générateur et la lampe qui « verrait » la première « arriver » les électrons.
- Comme l'élève 2, idée erronée des électrons qui « courent » dans le circuit qui peuvent donc faire briller une lampe et pas l'autre.

<u>Piste de remédiation</u>: faire réaliser l'expérience par les élèves et consigner les observations, accompagner cette expérience d'autres expériences plus simples (mobilisant une pile, une lampe et un interrupteur par exemple). Utiliser des outils de simulation pour construire des images mentales. Synthétiser les connaissances et savoir-faire associés et les remobiliser dans des contextes un peu différents de manière à s'assurer de la robustesse des acquis.

IV. Horloge atomique

Q41. L'état électronique fondamental est l'état de plus basse énergie.

Les niveaux hyperfins correspondent à la levée de dégénérescence d'un niveau liée à un couplage entre les spins du noyau et des électrons.

- Q42. La longueur d'onde est $\lambda_{Cs} = c/f_{Cs} \approx 3$ cm. C'est une onde centimétrique (microonde). L'énergie du photon associé est de l'ordre de 6 10^{-24} J.
- Q43. La longueur d'onde du strontium est ≈ 700 nm dans le rouge. Celle de l'ytterbium ≈ 580 nm dans le jaune.
- Q44. Les fréquences optiques sont bien plus élevées que les fréquences microonde. On a de meilleurs facteurs de qualité pour les transitions atomiques. Dans une horloge optique, l'oscillateur est un laser.

- Q45. QP. Les notions et contenus visés dans cette activité sont :
 - invariance de la vitesse de la lumière et caractère relatif du temps ;
 - notion d'événement. Temps propre.
 - dilatation des durées.

Cette activité allie fiction et relativité pour attirer l'attention des élèves.

Quelques imprécisions sont présentes dans le texte :

- question 1.c, la vitesse étant de l'ordre de c, l'effet relativiste n'est pas négligeable, il est important de préciser de quel temps on parle. Il faudrait rajouter « mesuré par un observateur terrestre » ;
- en toute rigueur, il faut préciser si Pandora est en mouvement ou non par rapport à la Terre.

Le découpage en questions 1 a, b et c est inutile. Les élèves de Terminale S doivent avoir une autonomie suffisante pour faire ces calculs sans être guidés par des questions « à tiroir ». On aurait pu regrouper ces questions en une seule, le calcul est alors plus simple : $\Delta T' = D/v = 4,36.a1/(0,6004.c) = (4,36/0,6004).1$ an = 7,26 an.

De même la question 2.a est inutile. L'élève doit faire le calcul pour résoudre la question 2.b. $\gamma = 1,25$. $\Delta T_0 = \Delta T'/\gamma = 7,26/1,25 = 5,81$ ans = 2122 jours = 5 ans 9 mois 25 jours. On retrouve le résultat proposé dans le référentiel du vaisseau aux erreurs de calcul près.

La dernière question sur le paradoxe des jumeaux est difficile et pousse les élèves à faire des confusions. Elle ne doit pas être posée (hors programme).

Q46. QP Expérience de l'horloge de lumière :

- dans le référentiel du système (temps propre) : $\Delta t_0 = 2d/c$;
- dans le référentiel du laboratoire : $\Delta t = 2L/c$ avec $L^2 = d^2 + (v.\Delta t/2)^2 = (c.\Delta t/2)^2$;
- à partir des deux expressions, on calcule $\Delta t = \Delta t_0 / (1-(v/c)^2)^{1/2}$;
- avantage:
 - o le seul outil mathématique utilisé est le théorème de Pythagore, il permet de retrouver l'expression de γ;
 - o le temps dont on parle est un vrai « temps propre » ; dans le référentiel lié au système miroir-source-récepteur, les évènements A et B se déroulent au même endroit et la durée entre ces deux évènements est évaluée par une horloge fixe par rapport à ce système ;
- <u>inconvénient</u>: on n'envisage pas qu'il puisse y avoir une contraction des longueurs dans une direction perpendiculaire au déplacement alors qu'on n'a aucun argument pour étayer ce postulat.
- Q47. A T = 120°C et P = P_{atm} le césium est à l'état liquide. Il faut baisser la pression pour atteindre la courbe d'évaporation et qu'il passe à l'état gazeux.
- Q48. Pour un gaz monoatomique, on a $\mathbf{E}_c = \frac{1}{2} \mathbf{m} \mathbf{v}_0^2 = \frac{3}{2} \mathbf{k}_B T$. Pour T = 393 K, on trouve $\mathbf{v}_0 = 270 \text{ m.s}^{-1}$
- Q49. C'est Alfred Kastler qui a eu le prix Nobel en 1966 pour l'explication et la réalisation du pompage optique.
- Q50. Soit N le nombre total d'atomes. La moitié est dans le niveau F = 4. Si tous ces atomes (N/2) sont excités, après un cycle, seule la moitié d'entre eux (N/2*1/2) reviennent dans le niveau F = 4. Après deux cycles, c'est N/2*1/2*1/2 qui reviennent dans le niveau F = 4. Après n cycles, on retrouve N*(1/2)ⁿ⁺¹ atomes dans le niveau F = 4. Pour que plus de 99% des atomes se retrouvent dans le niveau F = 3, c'est qu'il y en a moins de 1% dans le niveau F = 4 soit $(1/2)^{n+1} < 0.01 \leftrightarrow 2^{n+1} > 100 \leftrightarrow n > 6$. Le temps d'un cycle étant de 30 ns, il faut un temps moyen de pompage $t_p = 180$ ns.
- Q51. Les atomes doivent parcourir une distance L inférieure à d pendant le temps t_p : $L = v.t_p < d$. Leur vitesse dont donc être inférieure à $d/t_p = 7.10^3$ ms⁻¹. Cette vitesse est beaucoup plus grande que la vitesse moyenne des atomes en sortie du four, la condition est bien réalisée.

- Q52. La déflexion magnétique des premières horloges présente des défauts que l'on ne retrouve pas avec le pompage optique : présence d'aimants, ajustement mécanique délicat, pertes de la moitié des atomes, sélection en vitesse (les atomes trop lents ou trop rapides sont perdus), le système de détection (fil chaud + multiplicateur d'électrons) a une durée de vie limitée.
- Q53. L'absorption est maximale à résonance, à la fréquence de la transition $\omega_{Cs}/2\pi$. Le temps d'interaction est de l'ordre de τ_e . La relation d'incertitude temps-fréquence ($\Delta t.\Delta\omega = 1$) conduit à une largeur de raie de $1/\tau_e$.
- Q54. Soit ℓ la longueur de la cavité, le temps mis par les atomes pour la traverser est $\tau_e = \ell / v_0 = 10^4$ s. La largeur de la probabilité de transition est $\Delta \omega = 1/\tau_e = 10^4$ rad.s⁻¹ correspondant à $\Delta f_{Cs} = 1,6$ kHz.
- Q55. Le facteur de qualité de la transition atomique est alors $Q = f_{Cs}/\Delta f_{Cs} = 6.10^6$.
- Q56. On calcule la probabilité de transition pour la perturbation $f'_{\omega_0}(t)$

$$\mathbf{P}_{\mathbf{a}\to\mathbf{b}}(\omega_0) = K_0 \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{\left(\mathbf{t} - \frac{\tau_L}{2}\right)^2}{\tau_c^2}\right) + \exp\left(-\frac{\left(\mathbf{t} + \frac{\tau_L}{2}\right)^2}{\tau_c^2}\right) \right] \cdot \exp(-i\omega_0 t) \cdot \exp(i\omega_{Gs} t) d\mathbf{t} \right|^2$$

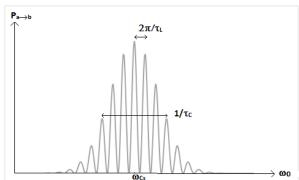
qui devient par un changement de variable dans chacune des intégrales

$$\begin{split} \mathbf{P_{a \to b}}(\omega_0) &= K_0 \left| \exp\left(-i(\omega_0 - \omega_{Cs})\frac{\tau_L}{2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} E_0. \exp\left(-\frac{\mathbf{t}^2}{\tau_c^2} - i(\omega_0 - \omega_{Cs})\mathbf{t}\right) \mathrm{d}\mathbf{t} \right. \\ &+ \exp\left(i(\omega_0 - \omega_{Cs})\frac{\tau_L}{2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} E_0. \exp\left(-\frac{\mathbf{t}^2}{\tau_c^2} - i(\omega_0 - \omega_{Cs})\mathbf{t}\right) \mathrm{d}\mathbf{t} \right|^2 \end{split}$$

En utilisant le calcul proposé dans l'énoncé pour la question Q.53, on en déduit

$$\mathbf{P}_{\mathbf{a}\to\mathbf{b}}(\omega_0) = K' \mathrm{cos}^2 \bigg((\omega_0 - \omega_{Cs}) \frac{\tau_L}{2} \bigg) \cdot \exp \bigg(-2(\omega_0 - \omega_{Cs})^2 \frac{\tau_c^2}{4} \bigg)$$

Q57. On obtient la courbe



On observe une courbe d'interférence à l'intérieur du profil lié à une seule cavité. On retrouve la même figure d'interférence que dans un dispositif à deux fentes d'Young éclairées par un laser. Dans le dispositif à fentes d'Young, les deux fentes sont séparées dans l'espace. Dans le dispositif de Ramsey, les deux cavités sont distantes dans le temps.

- Q58. Le temps de transit d'une cavité à l'autre est $\tau_L = L/v_0 = 3.3$ ms. La largeur de la raie centrale $\Delta f_{Cs} = \Delta \omega/2\pi = 1/2\tau_L = 150$ Hz correspondant à un facteur de qualité de 6.10^7 .
- Q59. En l'absence de frottement, l'atome est soumis uniquement à son poids donc

$$\vec{a} = \vec{g}$$
; $\vec{v} = \vec{g}t + \vec{v_0}$; $z = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0t$.

Au sommet de la trajectoire, v = 0 donc $t = \frac{v_0}{g}$ et $H = \frac{v_0^2}{2g} = 46$ cm. Le temps d'un aller-retour est $\tau_L = 2 \frac{v_0}{g} = 0.6$ s. On a alors $\Delta f_{Cs} = 1$ Hz et $Q = 10^{10}$.

Q60. La précision relative que l'on peut espérer et qui détermine la précision de l'horloge est 1/(10000.Q) soit

Cas 1 (interrogation de Rabi, atomes thermiques): 2.10⁻⁹
Cas 2 (interrogation de Ramsey, atomes thermiques): 2.10⁻¹⁰
Cas 3 (fontaine): 10⁻¹⁴

11.B. Proposition de solution de la composition de chimie 2017

Le corrigé des questions pédagogiques fournit des propositions qui en aucun cas ne constituent des modèles.

Ces questions sont conçues pour laisser le plus souvent une large part d'autonomie au candidat dans ses réponses, dès lors qu'il prend soin de justifier et d'argumenter ses choix.

I. Pigments et colorants au lycée

Q1 -

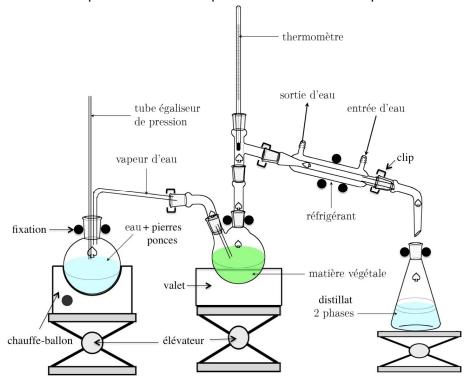
<u>Q1 -</u>									
no			Compétences mobilisées				Niveau de complexité	Niveau de difficulté	
Question	Éléments de réponse	s'approprier	restituer ses connaissances	analyser	réaliser	valider	simple (S) / complexe (C)	Raisonnement quasi inexistant (1) Raisonnement peu élaboré (2) Raisonnement moyennement élaboré (3) Raisonnement élaboré (4)	
1	Les particules jaunes en suspension montrent que l'ocre est un solide insoluble dans l'eau, c'est donc un pigment.		X				S	1	
2a	Le document 1 explique l'évolution des couleurs lorsqu'on déshydrate progressivement l'ocre jaune en passant de la goethite à l'hématite. Les gouttelettes sont produites par la déshydratation, elles sont donc constituées d'eau.	X					S	1	
2b	Le document 1 indique la nécessité de chauffer à 950°C pour obtenir l'hématite rouge. Paul aurait pu obtenir l'ocre rouge en chauffant à une température plus élevée.	X					S	1	
3	On sait qu'un composé coloré absorbe la couleur complémentaire de celle que nous percevons. L'ocre jaune absorbe donc principalement dans le bleu.		X				S	2	
4	En solution neutre, la curcumine est insoluble (doc. 2), l'introduction de la	X		X			С	3	

	question 4 laisse penser que la curcumine est plus soluble dans l'eau en milieu basique. Les teinturiers obtiennent ainsi une solution qui colore le coton en rouge. Le bain de jus de citron permet d'abaisser le pH et d'obtenir toute une gamme de couleur depuis le rouge initial jusqu'au jaune (doc 2).					
5	Température (doc 1) Degré d'hydratation (document 1 et question 2) L'exposition à la lumière (doc 1) Le pH (doc 2)		X		S	3

II. Synthèse d'un colorant organique

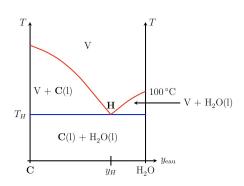
Q2- caroténoïdes, indigoïdes, colorants (di)azoïques, anthocyanes, anthraquinoniques, phthalocyanines, chlorophylles, porphyrines, flavonoïdes, bétalaïne, xanthophylles ...

Q3- Cette huile essentielle pourrait être extraite par un entraînement à la vapeur.



Le montage d'hydrodistillation correct est également accepté. Les fixations et supports doivent être indiqués : des pinces de fixation se situent au niveau du ballon bouilleur, du ballon contenant la matière végétale et de l'erlenmeyer, des clips maintiennent les éléments de verrerie non verticaux et une pince trois doigts maintient le réfrigérant droit. Sous le ballon contenant la matière végétale, on peut placer un élévateur surmonté d'un valet.

Q4- Ce procédé repose sur la formation d'un hétéroazéotrope, le composé à extraire étant très peu soluble dans l'eau. Le point d'ébullition T_H de cet hétéroazéotrope est inférieur à celui du thymol pur, ce qui évite la dégradation que pourrait provoquer un chauffage trop fort. On peut modéliser le système par un mélange binaire liquide-vapeur eau-thymol (noté \mathbb{C}).



La vapeur d'eau (à 100° C) arrive dans le ballon contenant C, elle chauffe le milieu jusqu'à ébullition. La vapeur se forme à une température T_H inférieure à 100° C et sa fraction molaire en eau vaut y_H . (point H sur le diagramme). La vapeur monte, puis passe dans le réfrigérant où elle est condensée en liquide ; il y a démixtion de celui-ci en deux phases liquides pures (eau et C). Le milieu s'appauvrit en C, mais la vapeur formée a toujours la même composition. Quand le milieu ne contient plus de C, c'est la vapeur d'eau qui est condensée ; la température s'affiche à 100° C, on peut arrêter l'entraînement.

Q5- La grandeur représentée en abscisse est le déplacement chimique ; c'est une grandeur sans unité qui s'exprime en ppm. Le déplacement chimique mesure l'écart entre la fréquence de résonance du noyau i considéré, v_i , par rapport à la fréquence de résonance v_{ref} d'une substance de référence (le tétraméthylsilane Si(CH₃)₄ ou TMS pour la RMN ¹H et ¹³C conventionnellement), rapporté à la fréquence du spectromètre utilisé exprimée en MHz, *ie* la fréquence de Larmor du ¹H : $v_0 = \frac{v_H}{2\pi} \cdot E_0$, où γ_H est le rapport gyromagnétique (magnétogyrique) du ¹H. À partir des fréquences de résonance affichées sur le spectre RMN, le déplacement chimique peut-être défini comme le rapport suivant :

$$\delta_i = \frac{v_i - v_{ref}}{v_0}$$
. 106 ppm.

Q6- Le signal e comporte un nombre impair de pics, il est centré sur la fréquence 1907 Hz mesurée sur le spectre par rapport à la fréquence du TMS. $\delta = (1907)/(600.10^6) = 3,18$ ppm.

Q7- Ce signal comporte 7 pics, c'est un septuplet (ou heptuplet).

Pour un septuplet, le triangle de Pascal prédit les intensités relatives 1-6-16-20-15-6-1.

Ce septuplet pourrait correspondre à un proton ayant 6 voisins équivalents. Un seul noyau d'hydrogène présente cette caractéristique : il s'agit du H porté par l'atome de carbone tertiaire du groupe isopropyle.

Q8- Le cycle aromatique est substitué par un groupe -OH (effet inductif attracteur et mésomère donneur) et deux groupes alkyles assimilés à des groupes donneurs. L'effet mésomère l'emporte, il faut écrire des formes limites de résonance pour expliquer le déblindage plus important de **a** par rapport à **b** et **c**.

Les atomes de carbone en position ortho et para du OH portent une charge partielle négative, les atomes d'hydrogène liés à ces atomes de carbone sont blindés, donc correspondent à **b** et **c**. Le proton en méta est comparativement déblindé et correspond à **a**. Son déplacement chimique est de 7,1 ppm.

Parmi les protons aromatiques, **b** (en para du OH) est couplé à **a** (en méta) (et très faiblement à **c**), c'est donc un doublet (élargi). On peut donc l'attribuer au signal à 6,75 ppm. **c** n'a pas de voisin proche, c'est le singulet à 6,6 ppm.

O9-

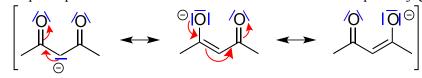
δ (ppm)	Multiplicité	Nombre de ¹ H	Attribution
7,1	doublet	1 H	a
6,75	doublet (élargi)	1 H	b
6,6	singulet (large)	1 H	c
4,65	singulet	1 H	d
3,2	septuplet	1 H	e
2,3	singulet	3 H	f
1,25	doublet	6 H	g

e, septuplet à 3,2 ppm, correspond à 1 proton.

Parmi les autres signaux, l'analyse de l'intégrale suffit à l'attribution, les 6 H à 1,25 ppm sont ceux des deux groupes méthyle **g**, les 3 H à 2,3 ppm ceux du groupe méthyle **f** et le 1 H à 4,65 ppm celui du groupe OH, **d**. Ce proton est déblindé par l'effet inductif attracteur de l'oxygène. Les protons de **f** sont déblindés par l'effet du cycle aromatique ; ces protons ne sont couplés à aucun autre, ce qui est en accord avec la forme singulet du signal. Enfin, les six protons **g** sont couplés au proton **e**, c'est un doublet.

Q10- Les fonctions présentes dans la vanilline sont : aldéhyde (CHO) éther oxyde (OCH₃) phénol (cycle aromatique + OH)

Q11- L'anion formé par déprotonnation sur l'atome de carbone 3 est stabilisé par conjugaison :



Cet énolate se présente sous trois formes mésomères, contre deux seulement pour l'énolate issu de la déprotonnation de la propanone, il est donc plus stable et formé plus facilement : son pKa est plus faible (9) que celui de la propanone (19,2, cf. données annexe A1).

Q12- Le benzaldéhyde est non énolisable. En milieu basique, on va donc former uniquement l'énolate issu de la déprotonation de la propanone. Celui-ci s'additionne préférentiellement au benzaldéhyde, car l'atome de carbone des aldéhydes est plus électrophile que celui des cétones et moins encombré. Comme il y a deux équivalents de benzaldéhyde, et que la propanone possède deux groupes méthyle en alpha de la fonction carbonyle, le produit majoritaire est le suivant :

Q13- Il s'agit d'une condensation aldolique (cétolisation suivie d'une déshydratation appelée crotonisation dans ce cas).

Q15- Dans le cas de la propanone, on a six atomes d'hydrogène en alpha de la fonction carbonyle, tous équivalents par symétrie.

Dans le cas de la penta-2,4-dione, les atomes d'hydrogène des CH₃ terminaux seraient arrachés après ceux du groupe CH₂ central dont le pKa est plus faible. L'addition nucléophile aurait donc plutôt lieu au centre de la molécule, ce qui ne conduirait pas majoritairement à la curcumine.

Q16-

- Q17- L'énolate de la penta-2,4-dione voit sa densité électronique diminuée, une fois qu'il est complexé au bore. L'atome de carbone central est ainsi moins nucléophile et les réactions de condensation aldolique avec la fonction aldéhyde de la vanilline n'auront plus lieu à cet endroit. Le groupe méthylène est ainsi protégé, puisqu'il a été rendu moins réactif par une réaction réversible (il peut être régénéré par hydrolyse).
- Q18- La butylamine est une base faible qui sert à déprotonner les groupes méthyle du complexe de bore formé précédemment. Ce complexe abaisse également le pKa de ces couples. Il suffit de toute façon de former un peu d'énolate en position terminale, l'équilibre est déplacé par les déshydratations finales.
- Q19- La curcumine étant instable en milieu basique, il paraît préférable de réaliser l'hydrolyse en milieu acide.
- Q20- La forme majoritaire est la forme énolique. En effet, celle-ci présente une alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone, qui la stabilise (formes mésomères plus nombreuses).

Q21- On peut citer par exemple:

- l'hydroboration des alcènes terminaux, suivie d'hydrolyse oxydante par H_2O_2 en milieu basique, qui permet d'obtenir des alcools primaires, contrairement à l'hydratation. On accède ainsi à une régiosélectivité anti-Markovnikov.
- la réduction sélective des carbonyles par le tétrahydruroborate, réducteur doux. Les aldéhydes et cétones sont réduits en alcools, alors que la fonction ester par exemple n'est pas réduite.

OP22- Les documents utilisés :

- Premier document : le document 2 du sujet L/ES

Le curcuma

Le "curcuma" est une plante herbacée vivace, à rhizome*, originaire du sud de l'Asie. Il est principalement cultivé en Inde et est connu en Occident depuis l'Antiquité.

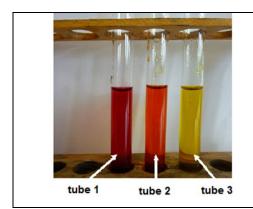
Le rhizome est bouilli, débarrassé de sa peau, séché au soleil, puis réduit en une poudre jaune-orangée dénommée curcumine.

Elle entre dans la composition d'autres épices, notamment le curry.

Elle est aussi utilisée comme teinture jaune-orangé.

Au laboratoire, Paul a pris de la poudre de curry et a extrait la curcumine qui lui donne sa couleur jaune. Comme la curcumine est insoluble dans l'eau, il l'a extraite en agitant de la poudre de curry dans l'éthanol puis il a filtré; la solution qu'il a obtenue est translucide, de couleur orange (tube témoin).

Paul a réalisé, sur la solution obtenue, les expériences dont les résultats sont donnés ci-après :



Tube 1 : ajout de soude, milieu basique pH>8, couleur rouge

Tube 2 : tube témoin, pH = 7, couleur orange

Tube 3: ajout d'acide chlorhydrique, milieu acide pH< 6, couleur jaune

<u>- Deuxième document</u> : la **formule semi-développée de la curcumine** (pas la formule topologique qui n'est vue qu'en terminale S) :

- <u>Troisième document</u> : évolution de la formule semi-développée de la curcumine en fonction du pH

L'activité proposée :

Cuestion L'activité proposée :	Notion du programma	Compétonaces	Complexité et niveeu
Question	Notion du programme	Compétence(s) mobilisée(s)	Complexité et niveau de difficulté
1°) Justifier le	Savoir que les molécules de	S'approprier /	Tâche simple
classement de la	la chimie organique sont	Restituer ses	Niveau 1
molécule de curcumine	constituées principalement	connaissances	
dans la famille des	des éléments C et H.		
molécules organiques.			
2°) La molécule de	Prévoir si une molécule	S'approprier /	Tâche simple
curcumine possède	présente une isomérie <i>Z/E</i> .	Restituer ses	Niveau 2
deux liaisons carbone-		connaissances	
carbone en plus de			
celles des deux cycles			
de la structure. Repérer			
ces deux doubles			
liaisons et indiquer si			
elles présentent une			
isomérie Z ou E.	,		
3°) La curcumine est	Établir un lien entre la	Analyser /	Tâche simple
une poudre jaune	structure moléculaire et le	Restituer ses	Niveau 3
orangé, établir un lien	caractère coloré ou non	connaissances	
entre la formule semi-	coloré d'une molécule.		
développée de la			
curcumine et la couleur			
de cette poudre.			
4°) A l'aide des	Établir un lien entre la	S'approprier /	Tâche complexe
documents, émettre	structure moléculaire et le	Analyser	Niveau 4
une hypothèse pour	caractère coloré ou non		
expliquer les	coloré d'une molécule.		
changements de			
couleur observés lors			

de l'expérience		
conduite par Paul.		

III. Études cinétiques de réactions impliquant des colorants

OP23 a- Matériel et produits nécessaires pour permettre au professeur de tester la manipulation

Étape	Produits	Matériel
•		
Préparation de la solution mère de colorant	Erythrosine B, sel disodique (solide rouge), environ 0,3 g, M=879,9 g.mol ⁻¹	Balance au centième de gramme, coupelle de pesée, spatule, fiole jaugée de 100 mL, entonnoir, pissette d'eau distillée, pipette Pasteur pour ajuster au trait de jauge. On obtient une solution de concentration environ 0,3/(880x0,1)=3,4.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Dilution de la solution mère de colorant (on souhaite obtenir une solution à 1,7.10 ⁻⁵ M, il faut donc diluer deux cents fois la solution mère)		Pipette jaugée de 5 mL et fiole jaugée de 1000 mL pour faire l'opération en une fois
Solution d'hypochlorite de sodium (dégénérescence de l'ordre, la solution n'a pas besoin d'être précise puisque environ 50000 fois plus concentrée que celle de colorant)		Solution d'hypochlorite de sodium à 6%
Suivi spectrophotométrique		Spectrophotomètre Chronomètre si le spectrophotomètre n'est pas équipé pour un suivi A=f(t) Cuve en verre ou en plastique (pas besoin de quartz puisqu'on travaille dans le visible) Jeu de tubes à essai pour préparer les mélanges dont le volume total est égal à 6 mL. Jeu de pipettes graduées de 5 mL pour prélever les deux solutions et l'eau. Pipettes Pasteur ou compte-gouttes pour transvaser rapidement une partie des solutions des tubes à essai dans les cuves de spectrophotométrie.
Exploitation		Ordinateur équipé d'un tableur

QP23 b- Équipements de Protection Individuelle et consignes de sécurité Port de la blouse : protège d'éventuelles projections et des taches de colorant

Port des lunettes de protection : manipulation d'eau de Javel corrosive

Port des gants : manipulation d'eau de Javel commerciale corrosive et solution d'érythrosine très colorée L'eau de Javel commerciale est dangereuse pour l'environnement. On veillera à la récupérer dans des bidons prévus à cet effet.

Q24- Le méthanol et l'éthanol sont des solvants polaires et protiques car ils possèdent un moment dipolaire non nul et sont capables d'établir des liaisons hydrogène. Le 1,4-dioxane est un éther-oxyde, c'est un solvant très peu polaire (dans la conformation chaise majoritaire, le moment dipolaire est nul, ce dernier est non nul dans la conformation bateau, minoritaire) et aprotique.

- Q25- En présence d'acide éthanoïque, on ne déprotonne pas la fonction phénol de la curcumine et/ou la cinétique est lente, la voie majoritaire est alors le transfert d'atome d'hydrogène HAT.
- Q26- L'expression « pseudo-premier ordre » est utilisée lorsque la vitesse peut s'écrire comme le produit d'une constante k_{app} (apparemment constante dans les conditions utilisées) par une concentration, ce qui serait le cas d'une réaction du premier ordre. Dans ce cas, $-\ln(A/A_0) = f(t)$ est une droite, ce qui est bien le cas de la figure 6b. Cela peut se produire par exemple lorsqu'un des réactifs est en fort excès par rapport à l'autre, de telle sorte que sa concentration est quasiment constante au cours du laps de temps étudié, cette situation est appelée dégénérescence d'ordre.

Dans l'expérience de la figure 6, la curcumine a bien une concentration très élevée (3,7.10⁻⁴ mol.L⁻¹) par rapport à celle du radical dpph[•] (3.10⁻⁶ mol.L⁻¹), plus de cent fois plus élevée. Les conditions de pseudopremier ordre sont bien remplies.

```
Q27- A = \epsilon_{517}.l.[dpph^{\bullet}] v = -d[dpph^{\bullet}] / dt = k_{app}[dpph^{\bullet}]. En multipliant chaque membre par la constante (-\epsilon_{517}.l), on a : dA / dt = -k_{app}.A dA/A = -k_{app}.dt En intégrant de t = 0 à t : lnA - ln A_0 = -k_{app}t soit -ln(A/A_0) = k_{app}t On peut déterminer k_{app} en déterminant la pente de la courbe en pointillés de la figure 6b. k_{app} = \Delta y/\Delta x = 0.38/20 \ (\pm 0.02/20) k_{app} = 0.019 \ (\pm 0.001) \ s^{-1}
```

- Q28- Il faut refaire l'étude avec la même concentration en dpph $^{\bullet}$ et au moins deux autres concentrations en curcumine, tout en restant dans les conditions de pseudo-premier ordre (0,5 et 0,7 mM par exemple). Comme $k_{app} = k[curcumine]^n$, l'étude de k_{app} à plusieurs concentrations en curcumine différentes permet d'obtenir k et n, en traçant $ln k_{app} = f([curcumine])$.
- Q29- En l'absence d'acide éthanoïque, avec les solvants protiques polaires (MeOH, EtOH), la réaction a lieu en deux temps : d'abord la déprotonnation suivie d'un transfert d'électron (mécanisme SPLET). L'ajout d'acide éthanoïque empêche en partie la réaction d'avoir lieu selon le mécanisme SPLET, c'est la voie HAT qui est alors favorisée. L'évolution est ralentie. la voie HAT devient exclusive lorsque la constante de vitesse atteint sa limite inférieure. Avec le dioxane, faiblement polaire ($\varepsilon_r = 2,21$) et aprotique, la curcumine n'est pas déprotonnée, le mécanisme est aussi HAT, ce que confirme le fait que la réaction est lente et la constante de vitesse inchangée par l'ajout d'acide éthanoïque. L'ajout d'acide permet donc de vérifier ces hypothèses. L'étude dans le dioxane aprotique et l'ajout d'acide permettent de vérifier qu'un transfert de proton est bien impliqué dans le cas des solvants protiques. La nature du solvant influence le mécanisme de la réaction.

IV. Synthèse et caractérisation d'un complexe de titane

QP30- La lecture des préambules des programmes, trop souvent négligée par rapport à celle des contenus en eux-mêmes, donne de nombreux éléments de réponse à cette question.

Extrait du préambule du programme de seconde (Bulletin officiel spécial n° 4 du 29 avril 2010)

« La mise en perspective historique

La science a été élaborée par des hommes et des femmes, vivant dans un contexte temporel, géographique et sociétal donné. En remettant en cause les conceptions du monde et la place de l'Homme, son progrès s'est souvent heurté aux conservatismes, aux traditions, aux arguments d'autorité, aux obscurantismes de toutes sortes. En ce sens, faire connaître à l'élève l'histoire de la construction de la connaissance scientifique est

source d'inspiration pour la liberté intellectuelle, l'esprit critique et la volonté de persévérer. Elle est également une école d'humilité et de patience dans la mesure où cette histoire s'est accompagnée d'un impressionnant cortège d'hypothèses fausses, de notions erronées autant que de controverses passionnées. L'approche historique montre que la science moderne, qui transcende les différences culturelles, est

universelle et qu'elle est désormais le bien de l'humanité tout entière. »

Extraits du préambule du programme de Sciences et Technologie en cycle 3 (BO n°48 du 24 décembre 2015)

« La construction de savoirs et de compétences, par la mise en œuvre de démarches scientifiques et technologiques variées et la découverte de l'histoire des sciences et des technologies, introduit la distinction entre ce qui relève de la science et de la technologie, et ce qui relève d'une opinion ou d'une croyance. »

Programme de Physique-chimie en cycle 4 (BO n°48 du 24 décembre 2015)

« Expliquer, par l'histoire des sciences et des techniques, comment les sciences évoluent et influencent la société. »

S'appuyer sur l'histoire des sciences permet de :

- développer son esprit critique, prendre conscience de ce qui relève d'une croyance,
- percevoir les liens entre sciences et société,
- appréhender la manière dont se construisent les savoirs scientifiques,
- prendre conscience de l'humilité nécessaire à la conduite d'une démarche scientifique qui construit des modèles, se trompe, avance par tâtonnements...

Quelques exemples dans le domaine de la chimie :

- évolution des différents modèles de l'atome au cycle 4 pour illustrer les « constituants de l'atome, la structure interne d'un noyau atomique, électrons »,
- présentation de la pile Volta pour introduire la « conversion d'un type d'énergie en un autre »,
- l'essor de la chimie organique allemande dans la deuxième moitié du XIX° siècle avec les premiers colorants de synthèse en première S dans le cadre de la partie « matières colorées » du programme de première S,
- la séparation par Pasteur des cristaux énantiomères du tartrate double de sodium et d'ammonium (issu de l'acide tartrique) pour travailler la partie énantiomérie du programme de terminale S.

- ...

QP31- Exemple de cahier des charges pour évaluer la compétence « communiquer » de mes camarades pendant leur présentation orale :

NOMS et Prénoms de mes camarades :				
FORME DE L'EXPOSE				
Mes camarades ont réussi si :	Maîtrise satisfaisante			
	OUI	NON		
Ils ont adopté une posture adaptée (voix bien audible, regard tourné vers l'auditoire, pas de mains dans les poches, pas de chewing-gum,).				
Ils ont utilisé des supports (tableau, transparents, projection) lisibles et visibles de l'ensemble de la classe.				
Ils se sont répartis la parole de façon équilibrée au sein du groupe.				
Ils ont respecté la durée de 10 min pour l'exposé.				
Ils ont fait une présentation structurée (introduction, développement, conclusion).				
Ils ont utilisé le vocabulaire scientifique appris en classe.				
FOND DE L'EXPOSE				
Mes camarades ont réussi si :	Maîtrise satisfaisante			
	OUI	NON		

Ils ont expliqué la problématique « naturel ou artificiel ».	
Ils ont répondu à la problématique en utilisant des arguments	
scientifiques (donnés dans le cours ou trouvés dans des documents	
qu'ils ont cités).	
Ils ont utilisé des connecteurs logiques pour relier leurs arguments (et,	
ou, si, alors, pour que, car, mais,).	

Q32- Le composé C ne reste bleu qu'en solution saturée d'urée (solution S_3), en revanche sa sphère de coordination est modifiée dans l'eau ou une solution saturée de KI, comme l'atteste le changement de couleur. D'après les spectres UV-visible, seule l'urée est dans la sphère de coordination.

Soit p le nombre de ligands. L'analyse du protocole montre que l'ion iodure est le contre-ion, le composé C a alors pour formule $[Ti(H_2NCONH_2)_p]I_3$. L'énoncé donne également la masse m de composé C ayant servi à préparer la solution S_3 , ce qui permet de calculer sa masse molaire : $M = m/(C_{S_3}V)$

$$M = 0.986/(0.05*0.025) = 788.2 \text{ g.mol}^{-1}$$

Par ailleurs, $M = M_{Ti} + 3 M_I + pM_{ur\acute{e}} = 47,9 + 3 \times 126,9 + p \times 60,04$ donc p = 6.

Le titane étant un métal de transition du bloc d et Ti(III) ayant une configuration électronique en d¹, il n'est pas surprenant qu'il soit entouré de six ligands. C'est d'ailleurs ce que suggère implicitement la géométrie octaédrique de la question 38.

Q33- La réaction s'écrit :

$$TiCl_3 + 6 H_2N \longrightarrow NH_2 \longrightarrow [Ti(H_2NCONH_2)_6]^{3+} + 3 Cl^-$$
urée

Q34- Les ions iodure servent de contre ions : ils assurent l'électroneutralité du composé \mathbf{C} et le font précipiter.

$$[Ti(H_2NCONH_2)_6]^{3+} + 3 I^{-} \longrightarrow [Ti(H_2NCONH_2)_6]I_3$$

$$Composé C$$

La solution d'ions iodure est préparée juste avant car les ions iodure sont oxydés en solution par le dioxygène de l'air en ions triiodure I₃. En préparant fraîchement la solution, on s'assure de rester en excès d'ions iodure.

Q35-
$$C = [Ti(H_2NCONH_2)_6]I_3$$

Q36- Calculons la quantité de matière de chacun des réactifs afin de déterminer quel est le réactif limitant.

$$n(TiCl_3) = m/M = 1.0/(47.9 + 3*35.5) = 1.0/154.4 = 6.5.10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{\text{ur\'ee}} = 12,0 + 2*14,0 + 4*1,01 + 16,0 = 60,04 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n(ur\acute{e}e) = m/M = 6.2/60.04 = 1.0.10^{-1} \text{ mol}$$

$$n(\text{ur\'ee})/6 = 1,7.10^{-2} \text{ mol} > n(\text{TiCl}_3)$$

$$M_{KI} = 39.1 + 126.9 = 166.0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n(KI) = m/M = 12,5/166,0 = 7,53.10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(KI)/3 = 2.51.10^{-2} \text{ mol} > n(TiCl_3)$$

Le chlorure de titane est le réactif limitant.

La formule brute du composé C est $TiC_6O_6N_{12}H_{24}I_3$. Sa masse molaire est :

$$M_C = 47.9 + 12*6 + 16*6 + 14*12 + 1.01*24 + 126.9*3 = 788.84 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n(\mathbf{C}) = m/M = 3.9/788.84 = 4.9.10^{-3} \text{ mol}$$

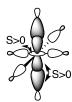
Le rendement est donc $100* n(\mathbb{C})/n(\text{TiCl}_3) = 100*4,9.10^{-3}/6,5.10^{-3} = 75\%$

Q37- Le dioxygène de l'air et les ions triiodure I_3^- éventuellement formés et même l'eau peuvent oxyder Ti^{3+} ou le composé \mathbb{C} en TiO_2 (cf Annexe A1, potentiels standard et diagramme potentiel-pH). C'est le solide blanc éliminé par filtration à chaud. Ce composé peut être utilisé comme pigment blanc, en peinture ou en cosmétique.

Q38- Les deux fragments utilisés sont :

- l'ion métallique Ti³⁺
- les six ligands urée, placés aux sommets d'un octaèdre, en se limitant pour le tracé du diagramme à l'orbitale haute occupée pour chaque ligand (σ-donneur).

Q39- Les orbitales du métal de symétrie e_g peuvent interagir avec la combinaison linéaire d'orbitales du fragment des ligands de symétrie e_g , car elles sont d'énergie assez proches et ont la même symétrie : le recouvrement S entre ces deux groupes d'orbitales est non nul. Par exemple, avec l'orbitale d_Z^2 :



En revanche, aucune orbitale de fragment des ligands n'a la symétrie t_{2g} , le recouvrement total est alors nul entre les orbitales t_{2g} du métal et les orbitales des ligands. Par exemple, avec l'orbitale d_{VZ} :



Q40- Ti est dans la 4^{ème} colonne, 4 électrons externes en plus de la configuration électronique de l'argon.

Ti : [Ar] $4s^2 3d^2$ avec [Ar] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

En passant à Ti³⁺, on retire les électrons les plus externes.

 Ti^{3+} : [Ar] $3d^{1}4s^{0}$

Q41- On remplit les OM du diagramme d'OM du complexe par ordre d'énergie croissante avec 1 + 2*6 = 13 électrons, chaque ligand en apportant deux (ceux de son orbitale occupée, correspondant à son doublet libre d'électrons).

 $(1a_{1g})^2(1t_{1u})^6(1e_g)^4(t_{2g})^1$

Q42- Le spectre de la solution S_3 se caractérise par une transition électronique d-d et plus précisément une transition $t_{2g} \rightarrow e_g$.

La longueur d'onde maximale d'absorption à 562 nm se situe dans le domaine du jaune, on observe pour la solution la couleur complémentaire, c'est-à-dire le bleu (cf. document 3 de l'annexe B2).

Q43- La loi de Beer-Lambert est : $A = \varepsilon.l.[C]$

À 562 nm, A vaut 0,34, ε_{562} = A / (l.[C]) = 0,34/(1*0,05) = 6,8 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Ce coefficient d'absorption molaire a une très faible valeur.

Pour information, cela correspond à une transition d-d interdite par la règle de Laporte (la parité de la somme arithmétique $\sum_i \ell_i$ change) et la règle de symétrie (seules les transitions $g \leftrightarrow u$ et $u \leftrightarrow g$ sont autorisées).

Q44- Pour la solution S_3 , qui contient le complexe $[Ti(H_2NCONH_2)_6]^{3+}$, l'énergie de la transition vaut $\Delta_O = hc/\lambda$

L'unité des cm⁻¹ est bien adaptée, on s'affranchit alors des constantes h et c et on exprime la longueur d'onde maximale d'absorption en cm. Les autres unités (eV, J) ont été acceptées.

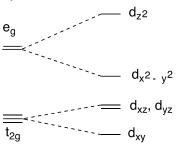
 $\Delta_0 = 1/\lambda = 1/562.10^{-9} = 17800 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les solutions S_1 et S_2 , le complexe impliqué est le même puisque leurs spectres sont identiques, il s'agit de $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$.

 $\Delta_0 = 1/\lambda = 1/510.10^{-9} = 19600 \text{ cm}^{-1}$.

Q45- $\Delta_{O~ur\acute{e}} < \Delta_{O~eau}$: l'eau en grand excès et meilleur ligand a remplacé l'urée dans la sphère de coordination du titane, cela conduit à une plus grande énergie de stabilisation du champ cristallin.

Q46- En théorie du champ cristallin, si on rapproche deux ligands selon l'axe z, on augmente la répulsion entre les électrons des ligands et ceux situés dans les orbitales du métal développées le long de l'axe z ou de part et d'autre. Ainsi, l'orbitale d_{Z^2} est fortement déstabilisée, et les orbitales d_{XZ} et d_{YZ} sont aussi déstabilisées, mais de façon moins importante. Par conservation du barycentre des énergies, on a alors le diagramme du bloc d suivant (partie droite) :



Q47- En symétrie octaédrique, dans l'état fondamental, l'électron non apparié se situe dans le niveau t_{2g} qui est dégénéré orbitalairement (on a trois orbitales de même énergie). Le complexe subit alors une déformation (ligands rapprochés selon z ici), appelée effet Jahn-Teller, qui lève cette dégénérescence et stabilise le complexe. L'électron à l'état fondamental est alors dans l'orbitale d_{xy} . On a alors trois transitions électroniques possibles :

 $d_{XV} \rightarrow d_{XZ}, d_{VZ}$, de faible énergie, située dans l'infrarouge ;

 $d_{XV} \rightarrow d_{X^2-V^2}$, située à 640 nm : c'est l'épaulement observé ;

 $d_{XV} \rightarrow d_{Z^2}$, située à 562 nm.

Q48- On utilise la table donnée en annexe A3. On se base sur l'urée, molécule organique.

Urée	Complexe	Attribution
σ (cm ⁻¹)	σ (cm ⁻¹)	
3200-3500 F (3 bandes)	3200-3500 F (3 bandes)	Élongation N-H amide
1680 F	1556 F	Élongation C=O amide
1626 F	1632 F	Déformation N-H amide

Q50- Les bandes modifiées de façon significative sont celles à 1680 et 1465 cm⁻¹, correspondant respectivement à l'élongation de C=O et de C-N. Les bandes concernant N-H ne sont pas modifiées.

Q51- La liaison CO est affaiblie et la liaison CN est renforcée ($\overline{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$). Ceci est cohérent avec les

formes mésomères proposées à la question Q49.

Cela signifie que les formes mésomères prépondérantes dans le complexe sont celles de droite, le mode de coordination a lieu avec l'atome d'oxygène, qui est le plus électronégatif et le plus chargé négativement.

Ceci était prévisible : l'ion Ti³⁺, petit et très chargé, est un acide de Lewis dur, il interagit plutôt avec l'atome d'oxygène, plus électronégatif et dont la densité électronique est plus grande que celle d'un atome d'azote dans l'urée.