

Une expérience de «multicorrection» de copies de chimie en DEUG A1

par Raymond LE GOALLER

Laboratoire de Pédagogie Universitaire et de Didactique de la Chimie
Université Joseph Fourier - Grenoble I

Participants en tant que correcteurs experts :

Mme Rose-Marie GENIVET, Messieurs Roger ARNAUD, Roger BARLET, Roland DUFOURNET, Abdel HAMMOU, Maurice MONTAGNE, Jean-Claude POIGNET, Maurice VINCENS et Robert SUBRA.

RÉSUMÉ

La notation par neuf correcteurs experts de vingt copies de chimie d'un examen partiel du DEUG A première année, révèle, malgré l'utilisation d'un barème détaillé, des divergences importantes tant en ce qui concerne la note qu'en ce qui concerne le classement de copies. Ces divergences apparaissent pour toute question imparfaitement traitée, mal rédigée ou mal présentée et résultent d'appréciations très variables des pénalités à appliquer lorsque la réponse n'est pas totalement satisfaisante. Les exemples donnés montrent dans ce cas une extraordinaire diversité des notes non corrélable à des erreurs manifestes de correction.

1. INTRODUCTION

Les divergences dans les notations des examens et concours constitueraient-elles à ce point un tabou que si peu d'expériences soient menées sur le sujet ?

La rumeur en est pourtant connue, voire acceptée : la fiabilité des notes laisse à désirer. Bien que de temps en temps, quelques organisations d'étudiants «exigent» une double correction ou l'anonymat des copies aux examens universitaires, les réactions des principaux intéressés sont curieusement désabusées et ne contribuent en général qu'à discréditer les enseignants et l'enseignement. Dans son roman

«L'ÉCOLEDES PÈRES», Hervé BAZIN [1] raconte que deux élèves ayant soumis la même dissertation à deux professeurs ont obtenu l'un 4, l'autre 12 ! «l'écart est tel qu'ils ont bonne mine, les correcteurs» dit l'auteur, avant d'ajouter, condescendant, «Madame BONT (le professeur), qui est jeune, mal payée, surchargée, fait ce qu'elle peut» !... E. SCHREIDER [2] déjà cité par M. GOMEL [3] écrivait dès 1968 à propos des écarts de notation : «ceux qui bon gré mal gré assument le rôle de sélectionneurs devraient méditer sur une situation qui risque de nuire à leur prestige : on n'a pas grand mérite à reconnaître les dons qui crèvent les yeux». Le point de vue des enseignants se résume en général à une négation molle. Ils pensent habituellement que l'utilisation de barèmes détaillés et codifiés élimine notablement les incertitudes, en particulier dans le domaine scientifique. Nous mêmes, avons eu beaucoup de réticences à considérer que les résultats fournis par CAVERNI et NOIZET [4], essentiellement relatifs aux classes de lycées, pouvaient éventuellement être applicables dans notre champ d'action.

Pourtant depuis les premières recherches docimologiques de H. PIERON [5], toutes les expériences ont largement démontré les fluctuations que peut subir la note d'une copie en fonction de nombreux paramètres : correcteur bien sûr et pour un même correcteur des effets divers tels que place de la copie dans le lot, effets de contraste, d'ancrage, de halo, information sur l'élève. De nombreux ouvrages généraux [4 à 9] montrent l'importance du travail réalisé dans ce domaine. En particulier les mesures réalisées aux sessions de baccalauréats dans plusieurs académies révèlent des écarts de moyennes des correcteurs de l'ordre de 3 à 4 points sur 20 pouvant atteindre 10/20.

Peu d'expériences ont été réalisées dans le domaine des sciences physiques à l'Université, hormis le travail de M. GOMEL [3] concernant une tentative de double correction systématique sur environ huit cents copies... se traduisant également par des écarts atteignant 7/20. On peut à ce sujet regretter que le vœu de cet auteur de voir «se développer et se généraliser une recherche active destinée à promouvoir une amélioration de cet outil» qu'est l'examen, n'ait guère été suivi d'effet. Cette lacune contribue probablement à conserver au sujet ce caractère tabou, qui perpétue à la fois l'ignorance des étudiants devant l'épreuve (et la façon dont elle est notée), et la bonne conscience des jurys. Les enseignants ont une tendance naturelle et spontanée à estimer leurs examens excellents, leurs corrections pertinentes et cohérentes, et de ce fait à affecter à la note une valeur absolue, permettant de séparer

le bon grain de l'ivraie au fatidique 10/20, ou à très peu près. Curieusement les scientifiques, pourtant habitués à insister sur l'importance de l'erreur dans une mesure et le faible degré de confiance à accorder à une mesure unique, ne semblent pas éprouver le besoin d'estimer la précision d'une note d'examen.

L'expérience que nous décrivons ici a eu pour objectif de tenter d'évaluer la fiabilité de la note attribuée à une copie de chimie en DEUG A, première année, à Grenoble et d'essayer d'analyser les causes des divergences obtenues. Il nous a semblé que les résultats et les réflexions consécutives à leur analyse pouvaient être portés à la connaissance de la communauté scientifique.

2. LE CONSTAT

2.1. Description de l'expérience

Il s'agit de la notation par neuf correcteurs expérimentés, de copies de chimie d'un examen partiel du DEUG A, (Sciences et structure de la matière) première année, réellement présenté aux étudiants en mars 1990. Vingt copies ont été choisies au hasard (sauf copies blanches ou presque) avant toute correction, anonymées, photocopiées et soumises aux correcteurs. Ceux-ci sont des professeurs ou maîtres de conférences, choisis en raison de leurs compétences, enseignant à ce niveau et corrigeant de façon habituelle des concours et des examens (six d'entre eux en DEUG A₁ dans trois sections différentes, deux autres sont enseignants et correcteurs en DEUG B₁ et le dernier enseignant est correcteur en DEUG A₂). Qu'ils soient vivement remerciés de leur travail. Chacun a reçu un lot de copies accompagné du sujet, du corrigé succinct, de vingt fiches de correction avec barème sur 40 (annexe 1). Leur mission était de corriger les copies dans l'ordre imposé de 1 à 20 selon leurs critères habituels, dans le respect du barème établi par l'équipe pédagogique responsable de l'examen.

2.2. Résultats

Le tableau 1 de l'annexe 2 résume l'ensemble des données obtenues, c'est-à-dire les notes attribuées par les correcteurs C₁ à C₉ aux copies 1 à 20 (sur 40) ainsi que les statistiques habituelles. Il a été constaté que la moyenne, l'écart type et la marge de correction étaient conformes à celles de l'ensemble de la section, indiquant un échan-

tillage correct. Les informations remarquables que l'on peut retirer de ce tableau nous semblent être les suivantes :

- Les moyennes de correcteurs pour l'ensemble des vingt copies vont de 18,6 à 22,7/40, (écart de moyennes : 2/20 ce qui constitue une valeur faible comparée à celles de la littérature).
- Pour chaque copie néanmoins on retrouve les divergences très habituellement observées : pour cinq d'entr'elles les écarts maximum (E_{\max}) sont inférieures à 2/20, pour cinq autres ils sont supérieurs à 4,5/20 et pour les dix autres (50 %) ils sont compris entre 2 et 4,5. La moyenne des E_{\max} se situe à 3,35/20, légèrement inférieure aux valeurs habituellement rencontrées dans la littérature. Notons à ce sujet le danger de l'utilisation des statistiques : des écarts moyens entre les moyennes de correcteurs n'empêchent nullement des divergences importantes sur les notes de chaque copie.
- Six correcteurs attribuent la moyenne aux huit mêmes copies, mais il y a désaccord à la moyenne sur huit autres et accord pour une note inférieure à la moyenne pour quatre copies.
- L'écart maximum observé (13/40) est dû à un oubli de correction d'un problème par le correcteur C_2 , mais sans oubli, la divergence maximum est de 10,5/40, la plus faible étant de 2,25/40.

2.3. Conséquences

Hormis cet oubli, on peut constater que les notes maximales et minimales pour chaque copie sont confirmées par un autre correcteur donnant à peu près le même résultat : les divergences ne sont donc pas dues à des accidents ou des particularismes. Nos résultats ne font que confirmer ceux de la littérature bien qu'obtenus dans des conditions différentes. Leur comparaison avec ceux de l'enquête CARNEGIE en 1932, portant sur cent copies évaluées par cinq correcteurs ne montre (contrairement à notre impression avant expérience) qu'une faible évolution (cf. tableau 4 annexe 2). Les conséquences de tels écarts dépendent de la nature de l'épreuve :

I - S'il s'était agi d'un examen : il y aurait eu accord pour la réussite de 40 % des candidats, désaccord pour 40 % et accord à l'échec pour 20 %. Le critère important est évidemment E_{\max} . La copie n° 16, plus faible moyenne des admis 9/9 (23,1/40), à un E_{\max} de 2/20. Les candidats n° 17 et 9 obtenant respectivement 24,6 et 23/40 en moyenne des neuf correcteurs n'auraient été reçus que huit fois. Les candidats n° 2 et 8 obtenant 17,8 et 18/40 auraient, eux, été admis deux fois et les candidats n° 4, 6, 7 et 18 obtenant respectivement 17,3, 15,1, 15,4

et 17,5 : 1 fois. Toutes ces copies se caractérisent par des E_{\max} importants : pour les candidats moyens la réussite dépend du correcteur.

Bien sûr, une épreuve de chimie ne constitue pas un examen à elle seule et n'intervient que dans une moyenne pondérée, ce qui rétrécit, dit-on, la zone sensible. Dans notre cas elle a un coefficient 6 sur 28 au total c'est-à-dire qu'un écart de 3 points sur 20 représente 0,65 point sur 20 : c'est suffisant pour décider de la réussite ou de l'échec d'un candidat : treize copies obtiennent un écart égal ou supérieur ! Ainsi la réussite au DEUG du candidat n° 12, peut dépendre des notes extrêmes de chimie : 0 et 7,75/40 !

2 - S'il s'était agi d'un concours : le tableau 2 (annexe 2) indique le rang de chaque copie par correcteur, les copies sont présentées dans le rang que leur assigne la note moyenne obtenue. Les écarts de rang varient de trois à huit places (sauf pour les copies 3 et 12 régulièrement classées 19 et 20). Aucun correcteur n'obtient le même classement. La copie 19, classée n° 1 par huit correcteurs doit une cinquième place à un oubli de correction. De ce fait et avant contestation du candidat, si cette épreuve avait constitué un concours, la sélection aurait été sous la dépendance du correcteur quelque soit le nombre de places disponibles : tableau 3, annexe 2.

On peut noter que C_1 est celui qui se rapproche le plus du classement moyen, or C_1 est constitué de deux correcteurs ayant corrigés l'un la partie A, l'autre la partie B, de ce fait cette note bénéficie de deux sensibilités. Ceci n'est peut-être pas étranger à cela.

3. A LA RECHERCHE DE L'ORIGINE DES DIVERGENCES

3.1. De l'extraordinaire diversité des notes

Afin de rendre compte de la diversité des réponses des correcteurs à une production donnée, nous allons examiner successivement les notes attribuées par les neuf correcteurs à une question traitée par les vingt candidats puis les diverses façons d'obtenir la note définitive d'une copie moyenne.

1 - Examen de la notation d'une question pour vingt copies

Nous avons choisi en exemple la question B_{1.1} : calculer le ΔG° de $\text{HCl}_{(g)}$ à 298 K et exprimer le ΔG°_R en fonction de T (cf. corrigé). Il s'agit d'une première question de problème, donc très simple, traitée

par l'ensemble des candidats. Les copies peuvent être réparties en trois groupes :

1) Sept copies traitent correctement la question et obtiennent unanimement 1,5/1,5 points.

2) Pour onze autres, les erreurs peuvent être parfaitement localisées et sont de trois types : Le $\Delta G^{\circ f}$ étant toujours donné en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ on constate :

a) l'utilisation de $\Delta G^{\circ f}$ pour 1 mole et du $\Delta S^{\circ f}$ pour 2 moles de HCl (six copies),

b) l'utilisation du $\Delta H^{\circ f}$ pour 1 mole de HCl, et de l'entropie absolue S°_{HCl} (quatre copies),

c) le calcul de $\Delta G^{\circ f}$ pour 2 moles de HCl (une copie).

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Type d'erreur	a						b				c
Correcteur	Numéro de copie										
	1	4	7	8	10	15	2	5	12	17	9
C ₁	1	1	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	1
C ₂	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	0	0,5	0	0	1
C ₃	0	0	0,5	0	0,5	0,5	0	1	0	0	0,5
C ₄	1	0,75	1	0,75	0,75	0,75	0,25	0,25	0,25	0,25	1
C ₅	0,5	0,5	0	0,5	0,75	0	0	0	0	0	0
C ₆	0,5	1	1	1	0,75	0,75	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5
C ₇	0,5	0,5	1	1	0,75	1,5	0,5	0,25	0	0,25	1
C ₈	0,5	0,5	0	0,5	1	0	0,5	0	0,5	0,75	0
C ₉	0,5	0,5	1	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0	0	1

Tableau 5 : détails des notes attribuées à la question B₁.1 selon la nature des erreurs a), b), c).

3) Pour les deux dernières copies (3 et 13) l'objectif global est atteint. Les candidats calculent le ΔH°_1 et le ΔS°_1 , mais la rédaction est peu rigoureuse et les résultats définitifs révèlent des erreurs idiotes... Par exemple, la copie n° 3 trouve correctement la valeur de ΔH°_1 et ΔS°_1 , mais introduit deux erreurs dans la présentation des résultats :

$$\Delta G^{\circ}_1 = -92,3 \cdot 10^3 - 298 \cdot 10,8 = 955,2 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(au lieu de $-95,5 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$\Delta G^{\circ}_t = -92,3 - T \cdot 10,8 \text{ (en J) (mélange kJ et J)}.$$

La copie n° 13 trouve effectivement $\Delta G^{\circ}_1 = -95,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et conclut $\Delta G^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_{\text{HCl}^-} - T\Delta S^{\circ}_{\text{HCl}^-}$. Notes obtenues :

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Copie n° 3	1,5	0,5	1	1,25	0,5	1	0,75	0,5	1,25
Copie n° 13	1,5	1	1,5	1,25	1,5	1	0,75	1,5	1,25

C₁ n'attribue aucune pénalité à la présentation des résultats ; quatre correcteurs considèrent que les réponses des deux candidats ont même valeur (mais la pénalité peut être de 0,25 ; 0,5 ou 0,75 point) et les quatre derniers estiment qu'il faut différencier les deux copies, ce qu'ils font de trois façons différentes : (0,5 et 1 pour C₂ ; 1 et 1,5 pour C₃ et C₅ et 0,5 et 1,5 pour C₈). Conclusions :

- 1) chaque correcteur sait reconnaître une question bien traitée et correctement présentée,
- 2) lorsque l'erreur est bien définie, il sait adopter une pénalité à peu près constante (pouvant éventuellement être modifiée par des problèmes d'ordre secondaire par rapport à la question) mais variable selon chacun,
- 3) les erreurs de forme ou de présentation sont parfois plus pénalisées que les erreurs de fond,
- 4) sans qu'il soit possible de mettre en évidence d'erreurs manifestes de correction, mais seulement des appréciations différentes des pénalités, on voit que toutes les notes sont possibles. Ainsi pour les copies comportant l'erreur *a*) on trouve : 0 (7 fois) ; 0,5 (21 fois) ; 0,75 (8 fois) ; 1 (17 fois) et 1,5 (1 fois).

2 - Examen des notes attribuées à une copie

Nous avons choisi de présenter dans le tableau 6 le détail des notes attribuées à la copie n° 7, présentant le plus grand écart maximum (hors erreur ou oubli) de 10,5/40. La moyenne des neuf correcteurs est de 15,4/40 avec quatre accords à 15,5 et cinq notes discordantes : 9,5 12, 17, 18 et 20. La note 15,5 est elle même obtenue de diverses façons indiquant une notation différente de chaque correcteur : note identique ne signifie pas correction identique.

- La réponse à la question A.3 obtient l'unanimité à 2/2.
- Pour toutes les autres on observe l'extraordinaire diversité des notes déjà signalée. Ainsi la question A.1 (sur 4,5 points) est notée 0,5 - 1 (2 fois) ; 1,5 (2 fois) ; 2,5 (3 fois). La question A.6 (sur 2,5) ob-

tient : 0 - 0,5 (2 fois) ; 1,5 (2 fois) ; 2 - 2,5 (3 fois). Le correcteur globalement le plus laxiste est pour cette dernière l'un des plus sévères.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Partie A 1) (4,5 points)	1	1,5	1,5	2,5	0,5	3	3	1	3
2) (1,5)	0,5	0,5	1	1,5	1	1	1	0	1
3) (2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4) (3,5)	2	2,5	3	3	2,5	3,5	2,5	2,5	3
5) (4)	2	2	2	3,5	0,5	2	1	0,5	1
6) (2,5)	2,5	2,5	1,5	0,5	0,5	1,5	2,5	0	2
Total A	10	11	11	13	9	12,5	12	6	12
Partie B₁ 1) (1,5 points)	1	0,5	0,5	1	0	1	1	0	1
2) (2,5)	0,5	0,5	0,5	0,25	0	1	0	0,5	1
3) (2)	0,5	0,5	0,5	1,75	0	1	0	0	0
4) (5)	non traitée								
Total B₁	2	1,5	1,5	3	0	3	1	0,5	2
Partie B₂ 1) (3 points)	1,5	1,5	1	2,5	1	1	1	1	1,5
2) (7)	2	1,5	2	1,5	2	2	1,5	2	1,5
Total B₂	3,5	3,5	3	3	4	3	3	2,5	3
Total A + B	15,5	15,5	15,5	20	12	18,5	15,5	9,5	17

Tableau 6 : Détails des notes de la copie n° 7 ($E_{\max} = 10,5/40$).

L'analyse détaillée de chaque note autorise à conclure que si deux correcteurs attribuent la même note à une même copie cela ne peut être que pur hasard ! «On n'a pas grand mérite à reconnaître ce qui crève les yeux». (loc cit)

3.2. De la difficulté de traduire la valeur d'une production par une note

Dans le but de permettre au lecteur de situer lui-même cette difficulté nous recopions quelques réponses ayant donné lieu à des appréciations contrastées des correcteurs. Nous ne pouvons évidemment traduire l'écriture et la présentation de la copie (qui jouent à n'en pas douter un rôle important). Le texte est fidèlement reproduit.

1 - Copie n° 16 : question A.2 (cf. tableau 6)

La réponse de la copie est la suivante :

on connaît la relation $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$ (a)

et à l'équilibre $\Delta G = 0$ (b),

donc $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ (c) et $\Delta G^\circ_1 = \Delta H^\circ_1 - T\Delta S^\circ_1$ (à 1000 K) (d) ;
 $\ln K = \Delta G^\circ/RT$

$\rightarrow K = \exp^{-\Delta G^\circ/RT} = \exp^{-(\Delta H^\circ_1 - T\Delta S^\circ_1)/RT} \neq K_1$; donc il y a une erreur dans les calculs (e)

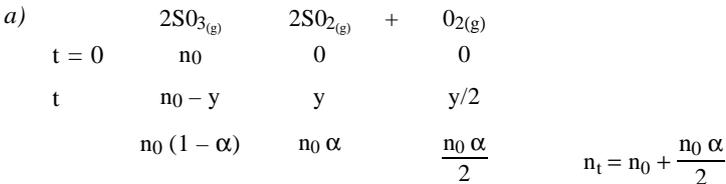
Remarques : Les valeurs ΔH°_1 et ΔS°_1 trouvées en A.1 étant fausses, le candidat ne peut trouver la bonne valeur de K à cette question. La représentation générale est peu soignée et quelquefois difficilement lisible.

Les notes sont données dans le tableau 6 et comportent toutes les valeurs possibles : 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 sur 1,5. La justification du 0/1,5 se trouve dans l'équation (a) et dans le fait que la valeur demandée n'ait pu être trouvée (objectif non rempli) ; celle du 1,5/1,5 dans les équations (b), (c), (d), le commentaire (e) et le refus de la cascade, les erreurs sur ΔH°_1 et ΔS°_1 ayant déjà été pénalisées à la question précédente.

Le problème pour le correcteur est de savoir si la relation (a) résulte d'une erreur conceptuelle, impardonnable, justifiant le 0/1,5 ou bien d'une maladresse d'écriture, tout à fait excusable un jour d'examen. En tout état de cause, sa conclusion ne peut résulter que d'une interprétation personnelle, impliquant une hypothèse sur la démarche du candidat : six correcteurs (à 1 et 1,5) semblent favoriser la deuxième hypothèse, contre trois (à 0 ou 0,5) la première. Au lecteur de se faire son opinion.

2 - Copie n° 16 : question A.5

La réponse du candidat est la suivante :



(n_0 = nb de moles initial de SO_3 , y = nb de moles de SO_3 dissocié)

$$\alpha = \frac{y}{n_0} \quad y = n_0 \alpha \quad n_0 - y = n_0 (1 - \alpha)$$

$$k_e = \frac{(n_0 \alpha)^2 \frac{n_0 \alpha}{2}}{n_0^2 (1 - \alpha)^2} \frac{1}{n_0^2 \frac{n_0 \alpha}{2}} P_t = \frac{n_0 \alpha^3}{n_0^2 (1 - \alpha)^2} \frac{1}{\frac{n_0}{2} (2 + \alpha)} \frac{P_t}{2}$$

$$K_e = \frac{n^2 \alpha^3}{n_0^2 (1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} \frac{P_t}{2} = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha^2) (2 + \alpha)} \frac{P_t}{2} \quad (a)$$

$$P_t = \frac{2 k_e (1 - \alpha^2) (2 + \alpha)}{\alpha^3} = 24,57 \text{ atm} \quad (b)$$

$$b) \quad P_t = \frac{n_0 RT}{V} \quad (c) \quad \text{d'où } n_0 = \frac{P_t V}{RT} = 1,49 \text{ mole.}$$

Les erreurs peuvent parfaitement être définies ; en (a) : oubli d'un facteur 2, et transformation du $(1 - \alpha)^2$ en $(1 - \alpha^2)$; en (b) : erreur de calcul et en (c) : n_0 au lieu de n_t . Résultat : 0,5 (2 fois) ; 1 (2 fois) ; 2 (4 fois) ; le désaccord résulte d'une divergence sur la pénalité à accorder pour une erreur dans le développement d'un calcul : objectif principal par les uns et secondaire par les autres.

3 - Question A.6 (autre copie)

Il s'agit de l'influence d'une augmentation de température et d'une diminution de pression sur l'état d'équilibre. La réponse du candidat est la suivante :

$$a) \text{ augmentation de } T \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \quad (a) \quad \Delta H^\circ > 0 - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \uparrow \quad (b)$$

$$K \uparrow \Rightarrow M < K \Rightarrow \text{sens 1} \quad (c)$$

$$b) \quad M = \frac{(n_{\text{SO}_2})^2 \cdot (n_{\text{O}_2}) P_t}{(n_{\text{SO}_3})^2 n_t} \quad (d)$$

$$\text{si :} \quad P_t \downarrow \Rightarrow M \downarrow \Rightarrow M < K_e$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln \frac{M}{K_e} < 0 \quad (e) \Rightarrow \text{sens 1}$$

Notes obtenues :

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
a) sur 1,5 points	1,5	1	0,5	0	1,5	1,5	1,5	1	1,5
b) 1 point	1	1	0,5	0,75	1	1	1	0,75	1
Total sur 2,5 points	2,5	2	1	0,75	2,5	2,5	2,5	1,75	2,5

Au delà de la rédaction pour le moins sommaire, les deux justifications **a** et **e** sont manifestement fausses, mais « ressemblent » à la solution présentée dans le corrigé-type (effet canada dry). S'agit-il de maladroites d'écritures ou de fautes impardonnables ? Quatre correcteurs admettent la réponse, peut-être abusés par les réponses définitives qui sont justes : les erreurs lorsqu'elles se produisent peuvent être favorables au candidat !

4 - Question BII.2.c

Elle concerne le pH d'un mélange de 20 ml d'une solution acide perchlorique ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$) et de 30 ml d'une solution d'acide méthanoïque ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$). La réponse du candidat est :

Le pH du mélange sera autour de 1,4. En effet, l'acide perchlorique va totalement se dissocier donnant une concentration en H_3O^+ égale à $[\text{C}_0\text{HClO}_4]$. $\frac{2}{5}$ ceci donnant un pH de 1,4. L'acide méthanoïque étant faible aura pour principal rôle, la dilution.

Notes/2 points	1,5	2	1	1	1,5	2	0	1	1
----------------	-----	---	---	---	-----	---	---	---	---

4. DISCUSSION

Il n'est probablement pas nécessaire de multiplier les exemples. Les divergences de notation maintes fois observées, perdurent, malgré l'utilisation d'un barème détaillé, et malgré un large accord des correcteurs sur l'enseignement à dispenser au niveau du DEUG 1^{ère} année. L'observation attentive des résultats nous autorise à préciser quelques points.

4.1. Les divergences ne sont pas le fait d'erreurs manifestes et flagrantes

Les rares erreurs d'addition relevées sont de faible ampleur, de 0,5 à 1 point sur 40. Il y a certes eu un oubli de correction, déjà cité ; c'est

une exception qui justifie le droit d'appel existant et doit conforter les enseignants à conseiller aux étudiants à l'utiliser en cas d'anomalie apparente. Il est tout à fait établi que les correcteurs concernés ont effectué un travail sérieux et que tous sont capables de justifier leur notation. Nous avons vu que lorsque la question est bien traitée et bien présentée, l'unanimité à la note maximum existe. C'est sans doute la moindre des choses, mais compte tenu du reste de l'article, il nous semble nécessaire de l'affirmer.

4.2. Mais qu'est-ce qu'un correcteur sévère et un correcteur laxiste ?

L'examen du tableau 1, indique clairement deux correcteurs (C_4 et C_6) «plus laxistes» et deux correcteurs (C_5 et C_8) «plus sévères» que la moyenne. Il est cependant nécessaire de nuancer cette indication : cet examen était constitué de trois problèmes et on constate que ce ne sont pas les mêmes correcteurs qui sont les plus sévères pour chaque partie. L'analyse des notes pour chaque problème montre que C_2 et C_8 sont les plus sévères pour l'exercice A alors que ce sont C_5 et C_9 pour l'exercice BI. Il faut ajouter que pour un même exercice le même correcteur peut apparaître «le plus sévère» pour certaines copies et «le plus laxiste» pour d'autres. Ainsi, concernant le problème A, C_1 attribue les meilleures notes des neuf correcteurs aux copies 13 et 14 et les plus faibles aux copies 8 et 15 ; C_9 est le plus sévère pour les copies 5 et 20 et le plus laxiste pour les copies 15, 16, 17, etc... la constatation est générale et amène à penser que la caractéristique mise en jeu ne concerne pas le correcteur seul mais une relation copie-correcteur. Chaque réponse ambiguë peut être sanctionnée par une extraordinaire diversité de notes pouvant prendre toutes les valeurs de 0 à la note maximale. Pour chaque question, plus sévère et plus laxiste semblent répartis au hasard et dans un très grand désordre. Sévérité et laxisme tels qu'ils ressortent du tableau 1 résultent d'un effet statistique de cumul de notes : certains sont plus souvent sévères et d'autres plus souvent laxistes.

4.3. L'origine des divergences se trouve dans des réponses ambiguës et/ou mal présentées

Et ce sont évidemment les plus fréquentes. Dans ce cas, le rôle du correcteur est de situer l'erreur, d'en apprécier la gravité et d'estimer la pénalité correspondante.

Nos résultats montrent amplement qu'il y a différence d'appréciation. Parmi les multiples raisons envisageables il faut insister sur la rédaction de la copie quelquefois telle qu'il peut s'avérer impossible de la juger sereinement et objectivement. Le correcteur est obligé d'imaginer ce que l'étudiant a voulu dire, et faire une hypothèse sur sa démarche intellectuelle. Deux autres attitudes limites et tous les intermédiaires sont dans ce cas possibles.

- 1) Le correcteur sélectionne et «paye» les affirmations justes sans trop tenir compte de la cohérence du raisonnement.
- 2) Il exige que l'objectif soit atteint sans discussion possible et que l'étudiant démontre sa capacité à effectuer le raisonnement requis.

L'exemple typique est constitué par la copie n° 12, notée 7,75/40 par C_6 et 0/40 par C_7 ! Il s'agit d'un cas limite, constitué de dix pages, fort mal écrites et caractérisées par une absence totale de rédaction. Les résultats sont faux, les raisonnements inexistant, les formules approximatives. Néanmoins, au terme du barème, il est effectivement possible de «payer» quelques équations laissant penser que le candidat n'a pas été totalement absent de l'enseignement de chimie. Dans un tel cas la note dépend essentiellement du correcteur et le tableau 1, montre que le 7,75 est conforté par un 6 et le 0 par un 1. Les attentes des examinateurs sont manifestement variées. Les notes résultent d'une interprétation par le correcteur de démonstrations ni tout à fait justes, ni tout à fait fausses, ni tout à fait convaincantes pour lesquelles les appréciations peuvent aussi être différentes que celles que chacun peut avoir d'un film, d'un livre ou de toute autre production.

4.4. Peut-on diminuer l'ampleur des divergences ?

Il faut ici considérer les deux aspects production et correction.

Il est parfaitement clair que les écarts observés dépendent de la qualité de présentation de la copie : la copie n° 10 ($E_{\max} = 2,25/40$) est parfaitement bien présentée, de façon telle que le correcteur peut déterminer ce qui est juste et ce qui est faux, tandis que les copies n° 7 et n° 6 ($E_{\max} = 10,5$ et $9,5$) sont mal écrites et confuses.

Il est indispensable de bien informer les étudiants du risque qu'ils encourent en présentant des copies dont la rédaction est approximative et la présentation négligée.

Du point de vue de la notation, on ne peut que regretter que la suggestion de M. GOMEL [3], déjà citée, d'une recherche active en docimologie n'aie pas été suivie d'effet. L'explication ou la justification des écarts dépassent l'objectif de cet article. On peut penser qu'information, discussion et concertation peuvent peut-être permettre de diminuer les différences. Mais il faut sans doute chercher leur origine plus en amont du processus pédagogique. Les correcteurs sont aussi des enseignants et la notation ne fait que ponctuer la négociation didactique que chacun établit consciemment ou non avec ses étudiants. Le terme correction, très largement utilisé, est d'ailleurs impropre car il ne s'agit que de notation, et la notation est une négociation puisque le problème est de déterminer «combien vaut» une copie. Il ne surprendra personne qu'une «négociation» se termine à des prix différents selon les négociateurs. La question, dit Y. CHEVALLARD [10] n'est pas «voyons qu'ont-ils fait ?», mais «que vais-je pouvoir faire de ce qu'ils ont fait ?». On comprendrait mal que des personnalités très différentes «en fassent» la même chose ! En quelque sorte : dis moi comment tu enseignes je te dirai comment tu notes.

4.5. Quelles sont les conséquences de ces divergences ?

Il est possible (mais non démontré) que chaque correcteur soit constant dans sa notation et il arrive fréquemment dans l'enseignement supérieur que le même correcteur corrige la totalité des copies. Dans ce cas, les chances de réussite du candidat moyen dépendent essentiellement de lui. Dans notre cas, la «zone sensible» s'étale de 7,5 à 12,3/20. Or c'est majoritairement dans cette zone qu'on observe des écarts maximum importants. Parmi les quatre copies qui (sans oubli de correction) ont un $E_{\max} > 4/20$, il y en a trois dont la moyenne x_c est comprise entre 7,5 et 11,5. Ce qui semble logique car ce sont celles qui présentent le plus de questions abordées et plus ou moins bien traitées : ce sont donc celles pour lesquelles la fiabilité et la capacité prédictive de la note sont minimum. Nous savons tous distinguer les bons et les mauvais mais le sort des moyens ne dépend-il pas encore beaucoup trop du hasard ?

5. CONCLUSION

Ce travail met en évidence une fois de plus les divergences dans les notations d'un travail écrit, par divers évaluateurs. Elles sont de grande amplitude, notamment pour des copies évaluées aux environs de la moyenne, ayant abordé de nombreuses questions et qui sont en

outre mal présentées. Elles peuvent être dues à un mélange complexe de diverses causes parmi lesquelles on relève :

- des présentations négligées et des rédactions approximatives et ambiguës, voire obscures, impliquant une interprétation de la part du correcteur,
- des appréciations différentes des pénalités à accorder aux mêmes erreurs,
- des attentes différentes de chaque évaluateur,
- des conceptions différentes du travail de correcteur.

Bien entendu il ne rend compte que d'une expérience localisée. Les résultats s'inscrivent néanmoins dans la continuité d'observations antérieures réalisées par d'autres auteurs dans d'autres conditions. Il consiste en quelque sorte un sondage, confirmant la persistance de dysfonctionnement déjà observés à diverses reprises.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. BAZIN : L'école des pères, p. 98 - Le Seuil (1991).
- [2] E. SCHREIDER - Atomes n° 258, p. 552 - (1968).
- [3] M. GOMEL : Chimie et docimologie - Unichimie, p. 34 - (1971).
- [4] G. NOIZET et J.-P. CAVERNI : Psychologie de l'évaluation scolaire ; Pédagogies d'aujourd'hui - (1978).
- [5] H. PIERON : Examens et docimologie - P.U.F. (1969).
- [6] G. de LANDSHEERE : Évaluation continue et examens - Éditions Labor (Bruxelles) et F. Nathan (Paris) (1976).
- [7] M. CHASTRETTE : Démarches et outils d'évaluation - Université Claude Bernard Lyon I - (1989).
- [8] Y. ABERNOT : Les méthodes d'évaluation scolaire - Éditions Bordas (1988).
- [9] M. REUHLIN : Problèmes d'évaluation «Traité des sciences pédagogiques» - Tome 4 : Psychologie de l'éducation - Paris P.U.F. - p. 213-214 - (1974).
- [10] Y. CHEVALLARD : Vers une analyse didactique des faits d'évaluation ; in L'évaluation : approche descriptive ou prescriptive ? - p. 39 - Éditions J.M. de Ketele - de Boeck Université (1986).

Annexe 1 - Énoncé

PARTIE A (9 points)

Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ l. Atm.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$P^\circ = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 1 \text{ Bar}$

	SO ₃ (g)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta H^\circ_f (298 \text{ K}) \text{ KJ.mol}^{-1}$	- 395,0	- 296,9	/
$C_p \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$52,9 + 26,8 \cdot 10^{-3} T$	$43,4 + 10,6 \cdot 10^{-3} T$	$30,0 + 4,2 \cdot 10^{-3} T$
$S^\circ (298 \text{ K}) \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	256,1	248,5	205,0

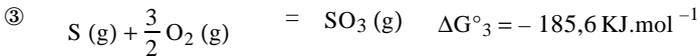
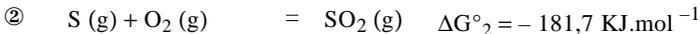
On étudie la réaction de dissociation de l'anhydride sulfurique SO₃ :



1) Calculer ΔH°_1 et ΔS°_1 à 1000 K,

2) Vérifier que la valeur de la constante d'équilibre à 1000 K est $K_1 = 0,39$.

3) Retrouver, en la justifiant, la valeur de K_1 à 1000 K à partir des données suivantes à 1000 K.



4) Dans un ballon de 5 litres, vide d'air, un mélange de 1 mole de SO₃, 1 mole de SO₂ et 0,5 mole de O₂ est porté à 1000 K.

a) Indiquer, en le justifiant, le sens de la réaction spontanée.

b) Pour quel volume, le mélange donné serait-il en équilibre ?

5) Dans un ballon de 5 litres, vide d'air, on introduit un certain nombre de moles de SO₃ à 1000 K.

a) Sous quelle pression totale peut-on obtenir une dissociation de SO₃ de 40 % ($a = 0.4$) ?

b) Calculer le nombre initial de moles de SO_3 qui permet d'obtenir ces conditions.

6) Préciser, en le justifiant, l'influence sur l'équilibre ① :

- a) d'une augmentation de température,
b) d'une diminution de la pression totale.

PARTIE B (11 points)

I - Thermodynamique (6 points)

Données :

	H_2 (g)	Cl_2 (g)	HCl (g)	TiCl_4 (l)
$S_{(298\text{ K})} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	130,6	223	187,6	
$\Delta H_f^\circ(298\text{ K}) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			92,3	- 804,16
$\Delta G_f^\circ(298\text{ K}) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				- 530,13
$T_{\text{vap}} \text{ (K)}$				409
$L_{\text{vap}} \text{ à } 409\text{ K} \text{ (KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				36,19

N.B. : Pour les questions 1 à 4 les ΔH° et ΔS° seront considérés comme indépendants de la température. Le titane reste solide dans tout le domaine de température étudié.

1) Calculer ΔG_1° de formation de HCl (g) à 298 K et exprimer ΔG_1° en fonction de T.

2) Exprimer ΔG_2° de formation de TiCl_4 (l) en fonction de T pour $T \leq 409$ K.

3) Pour $T \geq 409$ K, établir l'expression de ΔG_3° de formation de TiCl_4 (g).

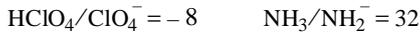
4) Soit la réaction : $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2 \text{ (g)} = \text{Ti (s)} + 4 \text{HCl (g)}$ (4)

TiCl_4 pouvant être liquide ou gazeux suivant la température, déterminer ΔG_4° et ΔG_5° de la réaction en fonction de T dans les 2 cas. Dans quelle zone la température, cette réaction s'effectuera-t-elle spontanément dans les condition standard.

5) ΔH° et ΔS° sont maintenant considérés comme dépendants de la température. Donner l'expression littérale qui permettrait de calculer ΔH° et ΔS° de formation de TiCl_4 (g) à 800 K, connaissant les ΔH° et ΔS° de formation de TiCl_4 à 298 K et les C_p des différentes espèces.

II - Acide-base (5 points)

1) On donne les valeurs de pK_a des couples acido-basiques :



Calculer le pH de solutions aqueuses de concentrations :

- $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de HClO_4 (acide perchlorique),
- $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de NaNH_2 (amidure de sodium).

2) Une solution d'acide méthanoïque HCO_2H de concentration $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égale à 2,4.

- En déduire la valeur du pK_a du couple $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$.
- Calculer le pH d'une solution d'acide méthanoïque de concentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et déterminer la concentration des espèces HCO_2H et HCO_2^- dans la solution.
- On mélange 20 ml de la solution d'acide perchlorique ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$) à 30 ml d'une solution d'acide méthanoïque ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$).
Estimer, en le justifiant, le pH de ce mélange.

Annexe 1 - Corrigé succinct

PARTIE A



$$\Delta H^\circ_{298} = 2\Delta H^\circ_{\text{SO}_2} - 2\Delta H^\circ_{\text{SO}_3} = 196,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 189,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

• 1000 K : $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ $\Delta H^\circ_{1000} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p \, dt$
 ↑ ↑ ↑
 • 298 K $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$

$$\Delta C_p = (2 \times 43,4) + 30 - (2 \times 52,9) + (2 \times 10,610^{-3} \text{ T}) + 4,210^{-3} \text{ T} - (2 \times 26,810^{-3} \text{ T}) = 11 - 28,2 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

$$\Delta H^\circ_{1100} = 196200 + 11 (1000 - 298) - \frac{28,210^{-3}}{2} (1000^2 - 298^2)$$

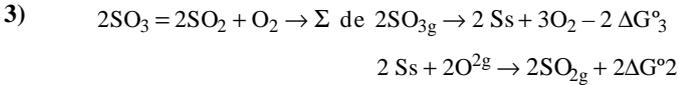
$$\Delta H^\circ_{1100} = 191,07 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{1100} = 189,8 + \int_{298}^{1000} \frac{(11 - 28,2 \cdot 10^{-3} \text{ T})}{\text{T}} \, dT$$

$$\Delta S^\circ_{1100} = 183,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

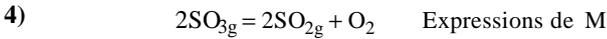
2) $\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ_R = -RT \ln K = 191070 - 1000 \times 183,3 = 7,7710^3 \text{ J}$

$$\rightarrow \ln K_{1000} = 0,934 \quad \mathbf{K_{1000} = 0,39}$$



$$\Delta G^\circ R = -2\Delta G^\circ_3 + 2\Delta G^\circ_2 = -RT \ln K_3$$

$$\rightarrow \mathbf{K. = 0,39} \quad \text{CQFD}$$



$$\text{initial} \quad 1 \quad 1 \quad 0,5 \quad M = \frac{a^2 \text{SO}_2 a_{\text{O}_2}}{a^2 \text{SO}_3}$$

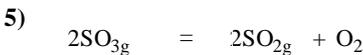
$$M = \frac{x^2 \text{SO}_2 x_{\text{O}_2}}{x^2 \text{SO}_3} \frac{P_t}{P_o} = \frac{n^2 \text{SO}_2 n_{\text{O}_2}}{n^2 \text{SO}_3 n_t} \frac{P_t}{P_o} = \frac{n^2 \text{SO}_2 n_{\text{O}_2}}{n^2 \text{SO}_3} \frac{Rt}{VP_o}$$

$$\text{A l'instant initial : } M = \frac{1^2 \cdot 0,5}{1^2} \cdot \frac{8,32 \cdot 1000}{510^{-3} \cdot 10^5} = 8,32 > K$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{M}{K} > 0, \text{ donc déplacement sens } 2 \leftarrow$$

$$\text{Il faut : } M = K = 0,39 = \frac{1^2 \cdot 0,5}{1^2} \cdot \frac{8,32 \cdot 1000}{V \cdot 10^5}$$

$$\text{soit : } \mathbf{V = 106 \text{ l}}$$



t_0 no

eq no - 2ξ 2ξ ξ nt = no + ξ

$$\alpha = \frac{\xi \cdot 2}{\text{no}} \rightarrow \xi = \frac{\alpha \text{ no}}{2}$$

$$\text{no} - \alpha \text{ no} \quad \alpha \text{ no} \quad \frac{\alpha \text{ no}}{2}$$

$$n_0 (1 - \alpha) \quad \alpha \text{ no} \quad \frac{\alpha \text{ no}}{2} \quad nt = n_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)$$

a)

$$K = 0,39 = \frac{(\alpha \text{ no})^2 - \frac{\alpha}{2} \text{ no}}{[\text{no} (1 - \alpha)]^2 \cdot \text{no} \left(\alpha + \frac{\alpha}{2} \right)} \frac{P_t}{P_o} = \frac{\alpha^3}{2 (1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)} \frac{P_t}{P_o}$$

$$0,39 = \frac{(0,4)^3}{2 (0,6)^2 \times 1,2} \frac{P_t}{P_o} \rightarrow \frac{P_t}{P_o} = 5,265 \quad P_t = 5,26 \text{ bars}$$

b)

$$PV = n_t RT \rightarrow n_t = \frac{PV}{RT} = \text{no} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) = 1,2 \text{ no} = 0,316$$

$$\rightarrow \text{no} = \mathbf{0,264 \text{ moles}}$$

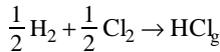
6) a) Influence de T : $\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ $\Delta H^\circ > 0$: si $T \uparrow$ $K \uparrow$ donc \rightarrow

b) Influence P : $M = \frac{n^2 \text{ SO}_2 \cdot n_{\text{O}_2}}{n^2 \text{ SO}_3 n_t} \frac{P_t}{P_o}$: si $P_t \downarrow$ $M \downarrow$

$$\Delta G = RT \ln \frac{M}{K} < 0 : \text{ donc } \rightarrow$$

PARTIE B

I - Thermodynamique



$$1) \quad \Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_f \text{HCl} = \Delta H^\circ_f - T \Delta S^\circ_f \cdot \Delta S^\circ_g = 187,6 - \frac{223}{2} - \frac{130,6}{2}$$

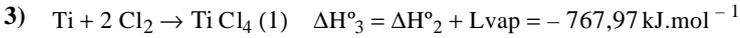
$$= 10,85 \cdot \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f = -92,3 - 10,8 \cdot 10^{-3} T \quad \Delta G^\circ_{298} = -95,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2) \quad \text{Ti} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4(l) \quad \Delta H^\circ_2 = -804,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ}_2 = -\frac{\Delta G^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_2}{298}$$

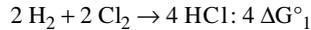
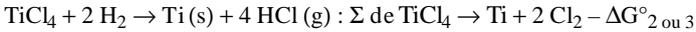
$$\Delta G^{\circ}_2 = -804,16 + 0,92 T \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\downarrow \quad \quad \downarrow \text{vap} \quad \Delta S^{\circ}_2 = \Delta S^{\circ}_2 + \frac{\text{Lvap}}{\text{T}_{\text{vap}}} = -831,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{TiCl}_4 \text{ (g)} \quad \Delta G^{\circ}_3 = -767,97 + 0,83 T \text{ (kJ)}$$

4)

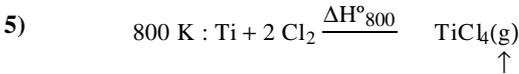


$$T \leq 409 \text{ K} \quad \text{TiCl}_4 \text{ (l)} : \Delta G^{\circ}_4 = 4 \Delta G^{\circ}_1 - \Delta G^{\circ}_2 = 434,96 - 0,96 T \text{ (kJ)}$$

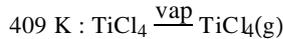
$$T \geq 409 \text{ K} \quad \text{TiCl}_4 \text{ g} : \Delta G^{\circ}_5 = 4 \Delta G^{\circ}_1 - \Delta G^{\circ}_3 = 398 - 0,87 T \text{ (kJ)}$$

A. $T \leq 409 \text{ K}$ $\Delta G^{\circ}_4 > 0$ réaction non spontanée.

A. $T \geq 409 \text{ K}$ $\Delta G^{\circ}_5 \leq 0$ si $T > \frac{398}{0,87} = 457 \text{ K}$: réaction spontanée sens l.



↑



↑



$$\Delta H^{\circ}_{800} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{409} C_p \text{TiCl}_4 \text{ (l)} dt + \int_{409}^{800} C_p \text{TiCl}_4 \text{ (g)} dt + \text{Lvap}$$

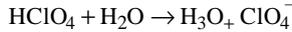
$$- \int_{298}^{800} (C_{p\text{Ti}} + 2 C_{p\text{Cl}_2}) dt$$

$$\Delta S^{\circ}_{800} = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{409} \frac{C_p}{T} \text{TiCl}_4 \text{ (l)} dt + \int_{409}^{800} \frac{C_p}{T} \text{TiCl}_4 \text{ (g)} dt + \frac{\text{Lvap}}{\text{T}_{\text{vap}}}$$

$$- \int_{298}^{800} (C_{P_{Ti}} + 2 C_{P_{Cb}}) \frac{dT}{T}$$

II - Acide-base (5 points)

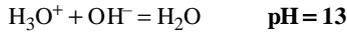
1) a) $pK_a \text{ HClO}_4 = -8$ donc réaction totale :



donc : $h^+ = \text{ClO}_4^- = C_o = 10^{-1} \rightarrow \mathbf{pH = 1}$

b) $\text{Na NH}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NH}_2^-$ $pK_a \text{ NH}_3/\text{NH}_2^- = 32$

donc : NH_2^- base forte



2) a) $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = \frac{A^- \cdot h^+}{AH}$



$$\text{H}_3\text{O}^+ = A^- + \text{OH}^- \quad K_a = \frac{h^2}{C_o - h^+} \rightarrow \frac{h a}{C_o} = K_a$$

$$C_o = AH + A^-$$

$$pK_a = 2 \text{ pH} - pC_o \rightarrow \mathbf{pK_a = 3,8}$$

b)

$pK_a - pC = 3,8 - 3,3 = 0,5 (< 2$: donc h^+ non négligeable dvt C_o)

$$K_a = \frac{h^2}{C_o - h^+} \rightarrow h^2 + K_a h - K_a C_o = 0$$

$$h^+ = \frac{-ka + \sqrt{ka^2 + 4kaCo}}{2} \quad \text{avec } ka = 1,58510^{-4}$$

$$\mathbf{pH = 3,67}$$

c)

$$Co = A^- + Ah \rightarrow A^- = 2,14 \cdot 10^{-4} \quad \text{ou } pH = pka + \log \frac{A^-}{AH}$$

$$A^- = h^+ \quad AH = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \quad \log \frac{A^-}{AH} = 0,13 \rightarrow \frac{A^-}{AH} = 0,74$$

$$A^- + AH = 5 \cdot 10^{-4}$$

d) Si $HClO_4$ seul : $H^+ = ClO_4^- = \frac{2}{5} 10^{-1} \rightarrow \mathbf{pH = 1,4}$

A ce pH $\log \frac{HCO_2^-}{AH} = 1,4 - 3,8 = -2,4$ donc $A^- \ll AH$

et $A^- \ll ClO_4^-$

$$H^+ = ClO_4^- + A^- \quad \frac{A^-}{AH} = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$A^- = 2,410^{-4} \text{ M} \ll ClO_4^-$$

donc : $\rightarrow \mathbf{pH = 1,4}$ $A^- + AH = 0,06$

Annexe 1 - Fiche de correction (barème)

Partie A			Partie B		
1) 4,5 pts	2 SO ₃ g = 2 SO ₂ g + O ₂ g ΔH° ₂₉₈ = 196,2 KJ	0,5	I - Thermodynamique : (12)		
	ΔS° ₂₉₈ = 189,8 j.k ⁻¹	0,5			
	cycle + ΔH° ₁₀₀₀	2	1,5 pts	ΔG° _f = ΔH° _f - TΔS° _f	
	Expression de ΔCp	0,5		ΔS° _f = 10,8 j.K ⁻¹ mol.l ⁻¹	0,5
	ΔH° ₁₁₀₀ = 191,07 kJ	0,5		ΔG° ₂₉₈ = -95,5 kJ.mol ⁻¹	0,5
	ΔS° ₁₁₀₀ = 183,3 j.k ⁻¹	0,5	2) 2,5 pts	ΔG° _f = -92,3 - 10,8.10 ⁻³ T kJ	0,5
ΔG° = ΔH° - TΔS° = RTlnK K ₁₀₀₀ = 0,39	1,5	ΔS° ₂ = -920 J.K ⁻¹ mol ⁻¹ ΔG° ₂ = -804,16 + 0,92 T (KJ)			
2) 1,5 pts		1,5	3) 2 pts	ΔH° ₃ = -767,97 KJmol ⁻¹	1,5
				ΔS° ₃ = 831,5 JK ⁻¹ mol ⁻¹ ΔG° ₃ = -767,97 + 0,83T (kJ)	0,5
3) 2 pts	ΔG° _R = 2 ΔG° ₂ - 2 ΔG° ₃ = -RTlnK K = 0,39	1,5 0,5	4) 3 pts	ΔG° ₄ = 4 ΔG° ₁ - ΔG° ₂ = 434,96 - 0,96 T	6 × 0,5
				ΔG° ₅ = 4 ΔG° ₁ - ΔG° ₃ = 398 - 0,87 T T ≤ 409 K : impossible T > 457 K : réaction spontanée	
4) 3,5 pts	M = $\frac{n^2_{SO_2} n_{O_2}}{n^2_{SO_3}} \frac{RT}{VP^0}$ ΔG = RTln $\frac{M}{K}$ a) sens ← b) M = K V = 106 l	1,5	5) 3 pts	- cycle	1
		0,5		- ΔH° ₈₀₀	1
		0,5		- ΔS° ₈₀₀	1
		1		Total B1	12
5) 4 pts	Tableau en moles ou en ξ	0,5	II - Acide-base : (10)		
	Tableau en ∞	0,5			
	a) → Pt = 5,26 bars	2	1) 3 pts	a) pKa = -8 : pH = 1	1
b) → no = 0,264 mole	1	b) pKa = 32 : pH = 13		2	
6) 2,5 pts	a) Influence T : dlnK/dT = ΔH° > 0 = ΔH°/RT ² si T ↓ : M ↓ : →	1,5 1	2) 7 pts	a) Équations, relations justifications approximations → pKa = 3,8	2 1,5
	b) Influence P : ΔG = RTln M/K si P ↓ : M ↓ : →			b) Justifications approximations pH = 3,67 c) (A ⁻) = 2,14.10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹ (AH) = 2,86.10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹ d) H ⁺ = A ⁻ + ClO ₄ ⁻ si HClO ₄ seul : pH = 1,4 pKa = 2,4 donc A ⁻ << ClO ₄ ⁻ pH = 1,4	1,5 2
Total A		18	Total B2		10

Annexe 2

Copies	Correcteurs											\bar{x}_C	E_{\max}	$n \geq 20/40$
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉					
1	30,5	28,5	25,5	27,5	29,5	31,5	28,5*	26	24,5	28	6	9		
2	19	16,5	17,5	20	17	20,75	16,5	15,5	18,5	17,8	5,25	2		
3	9,5	9,5	9,5	12*	8	11,5	8,5	9	10	9,7	4	0		
4	19	15,5	14	21*	14,75	19	18,5	17	17,5	17,3	7	1		
5	15,5	15,5	16	17,5*	14	17,5	17	16,5	15	16	3,5	0		
6	16	13	15,5	20	10,5	18	13,5	13	16,5	15,1	9,5	1		
7	15,5	15,5	15,5	20	12	18,5	15,5	9,5	17	15,4	10,5	1		
8	18,5	17,5	16	21,5	17,25	22	17	15,5	17	18	6,5	2		
9	23,5	22*	20,5	26	19*	28	24	21	22,5	23	9	8		
10	24,5	24,5	25	26,5	23,25	25,5	25,5	25,5	25,5	25	2,25	9		
11	26	23,5	23,5	28,5	24	30	29,5	23	25	25,9	7	9		
12	3	4	2,5	6	1	7,75	0	2,5	3	3,5	7,75	0		
13	29	23	28	30	28,5	27	26,5	24,5	28,5	27,2	6	9		
14	32	24,5	29	31,5	27,75	29,5	28,5	23	27,5	28,2	9	9		
15	14	13,5	14	14,5	15	18	15,5*	12,5	16,5	14,8	5,5	0		
16	23,5	24,5	23,5	24	22,5	25,5	22	20,5	21,5	23,1	4	9		
17	24,5	23	23,5	29,5	19,75	25,5	24	27	24	24,6	7,25	8		
18	17,5	16	16	22	15,75	18,5	17,5	17	17	17,5	6,25	1		
19	36,5	23,5*	32	35,5	30,5	35,5	35,5	31	32,5	32,5	13	9		
20	24,5	22,5	22	24,5	22	25	26	22,5	21	23,3	4	9		
\bar{x}_E	21,1	18,8	19,45	22,9	18,6	22,7	20,45	18,6	20	20,3	6,7			
Marge	33,5	24,5*	30,5	29,5	29,5	27,75	35,5	28,5	29,5					
$p > 20/40$	10	10	10	16	8	12	10	10	10					
$\Delta\bar{x}$	+ 0,8	- 1,5	- 0,7	+ 2,6	- 1,7	+ 2,4	+ 0,15	- 1,7	- 0,3					

Tableau 1 : Protocole de données.

\bar{x}_C = moyenne des correcteurs pour une copie.

\bar{x}_E = moyenne du correcteur pour vingt copies.

marge = écart note maximum et note minimum.

p = nombre de moyennes par correcteur.

$\Delta\bar{x}$ = écarts avec moyenne générale des correcteurs.

Rang	Copies	Xc	Correcteur											
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	Δr_{\max}	E _{max} sur 40	
1	19	32,5	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	4	13*
2	14	28,2	2	2	2	2	4	4	3	6	3	4	9	
3	1	28	3	1	4	6	2	2	3	3	6	5	6	
4	13	27,2	4	7	3	3	3	6	6	5	2	5	6	
5	11	25,9	5	5	6	5	5	3	2	6	5	4	7	
6	10	25	6	2	5	7	6	7	8	4	4	5	2,25	
7	17	24	6	7	6	4	9	7	9	2	7	7	7,25	
8	20	23,3	6	9	9	9	8	10	7	8	10	4	4	
9	16	23,1	9	4	6	10	7	7	10	10	9	8	4	
10	9	23	9	10	10	8	10	5	5	9	8	5	9	
11	8	18	13	11	12	12	11	10	10	14	13	3	6,5	
12	2	17,8	11	12	11	14	12	12	15	14	11	4	5,25	
13	4	17,3	11	14	17	13	15	13	12	11	12	6	7	
14	18	17,5	14	13	12	11	13	14	13	12	13	3	6,25	
15	5	16	16	16	12	17	16	18	14	12	18	6	3,5	
16	7	15,4	16	14	15	14	17	14	16	18	13	5	10,5	
17	6	15,1	15	18	15	14	17	16	18	16	16	4	9,5	
18	15	14,8	18	16	17	18	14	16	16	17	16	4	5,5	
19	3	9,7	19	19	19	19	19	19	19	19	19	0	4	
20	12	3,5	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0	4	

Tableau 2 : Rang des copies selon correcteurs.

Nombre de places au concours		1	3	5	8
Fréquence de sélection des candidats :	Numéros				
	19	8 fois	8 fois	9 fois	9 fois
	1	1	6	7	9
	14		6	8	9
	13		4	6	9
	11		2	7	9
	10		1	4	9
	17		1	2	7
	16			1	4
	9			2	4
	20				4
La réussite dépend du correcteur pour :		2	7	8	4

Tableau 3 : Si c'est un concours : 20 candidats.

	CARNEGIE 1932	GRENOBLE 1991
Moyenne (sur 20 points)	9,26	10,15
Écart moyen entre deux correcteurs pris 2 à 2	1,9	1
Écart maximal entre moyennes des corrections	2,37	2,15
écart maximal observé pour une copie	8	6,5
Admis par tous (en %)	13	40
Refusés par tous (en %)	37	20
Admis par les uns, refusés par les autres (en %)	50	40

Tableau 4 : Comparaison avec l'enquête CARNEGIE 1932.