

# Physique-chimie 1

## Présentation du sujet

Intitulé « La ruée vers l'or », le sujet propose aux candidats d'étudier différentes propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or et d'envisager quelques applications mettant en jeu ces propriétés. Parmi ces applications, la catalyse hétérogène fait l'objet de la première partie, avec un questionnement qui sollicite tour à tour les savoir-faire des candidats en thermochimie et en physique statistique. La deuxième partie est consacrée à l'imagerie thermique des nanoparticules ; il s'agit de montrer que l'utilisation d'un laser bien accordé engendre un échauffement du milieu gélifié, par diffusion, au voisinage immédiat des nanoparticules, permettant leur détection par des méthodes optiques. Enfin, les deux dernières parties se concentrent sur les propriétés optiques du métal or et l'interprétation de la coloration si spécifique des nanoparticules d'or.

Avec un total de 41 questions, dont 3 ouvertement identifiées comme non guidées, le sujet présente une longueur raisonnable. Les capacités à mobiliser sont très variées, laissant à chaque candidat l'opportunité de mettre en évidence ses qualités et son niveau de maîtrise des notions abordées dans des thématiques centrales du programme de physique-chimie de la filière MP.

## Analyse globale des résultats

Tout d'abord, il importe de souligner que le niveau de prestation des candidats est similaire à celui observé lors des précédentes sessions du concours et témoigne du sérieux de la préparation des candidats, malgré le contexte difficile imposé par la pandémie.

Pour la plupart, les candidats ont abordé les quatre parties du sujet, linéairement, avec un bon niveau de réussite sur les questions sollicitant des raisonnements classiques du programme : exploitation d'une statistique de Maxwell-Boltzmann pour la description d'un système à l'équilibre thermique, réalisation d'un bilan d'énergie à l'échelle mésoscopique comme à l'échelle macroscopique, obtention d'une relation de dispersion... Les questions requérant un plus haut degré d'appropriation des modèles ou une analyse physique fine ont permis de bien différencier les candidats. Chacune des trois questions non guidées a été abordée dans environ 20 % des copies. Les meilleurs candidats ont compris l'ensemble des enjeux du problème posé et ont remis des copies de grande qualité.

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

### Attentes du jury sur le plan rédactionnel

Le jury a noté une tendance à l'amélioration en matière de rédaction et espère que cette tendance se confirmera lors des prochaines sessions. Afin de préciser ses attentes dans ce domaine, le jury tient à rappeler les conseils déjà prodigués dans le rapport de l'an dernier.

- Les raisonnements concis et précis sont les plus efficaces. Ils doivent être menés sur des systèmes clairement définis et faire appel à des lois explicitement citées, hypothèses sous-jacentes incluses. Le barème élaboré est toujours suffisamment détaillé pour valoriser les candidats qui se soumettent à ces exigences de rigueur.
- Les réponses aux questions qualitatives doivent évidemment être argumentées et rédigées en respectant les règles grammaticales élémentaires.

- L'usage irraisonné d'abréviations doit être proscrit.
- La mise en valeur des résultats obtenus, qui témoigne de la considération apportée au travail de correction, est très fortement appréciée et donc vivement encouragée.

### Remarques spécifiques sur la partie I

**Q1 à Q3.** Ces questions, faisant appel à des capacités incontournables du programme de chimie, ont généralement été bien traitées.

**Q4.** Les arguments à développer pour déterminer l'influence de la température et de la pression sur un équilibre sont mal maîtrisés. En particulier, beaucoup de candidats font reposer leur raisonnement sur une supposée dépendance de la constante d'équilibre vis-à-vis de la pression, ce qui les conduit inévitablement à un résultat erroné. Le jury s'étonne par ailleurs que le rôle d'un catalyseur, purement cinétique, soit méconnu de la plupart des candidats.

**Q5.** La lecture du graphe présenté semble avoir dérouté une part importante des candidats. Le jury a accepté toute réponse donnant une valeur de  $\sigma$  supérieure ou égale à 0,5, dès lors qu'elle était justifiée.

**Q6 et Q7.** Le degré de réussite sur ces questions, qui nécessitaient de s'approprier le modèle cinétique intégralement décrit par l'énoncé, relève quasiment du tout ou rien.

**Q8 à Q11.** Ces questions, proches du cours, ont généralement été bien traitées.

**Q12.** Cette question non guidée a été abordée dans 22 % des copies seulement, ce qui s'explique sans doute par sa dépendance forte avec les questions **Q7** et **Q11**. Il s'agissait d'exploiter des données expérimentales authentiques pour estimer un des paramètres du modèle et discuter la validité de ce dernier à haute pression.

Concernant l'estimation du rapport  $K$ , différentes méthodes étaient envisageables (exploitation de la tangente à l'origine, calcul d'une moyenne statistique à partir des premiers points de la série de mesure, considération d'un unique point choisi de façon pertinente...) et toutes ont été évaluées de façon équivalente par le jury. Aucune considération sur les incertitudes n'était attendue.

Le désaccord du modèle de Langmuir, à haute pression, avec les résultats expérimentaux proposés pouvait également être mis en évidence de différentes manières. Certains candidats se sont engagés dans la réalisation d'un ajustement affine, ce qui était évidemment tout à fait acceptable. Rappelons néanmoins que, dans ce cas, la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  ne constitue pas un outil de validation ou non du modèle théorique sous-jacent.

### Remarques spécifiques sur la partie II

**Q13.** Le jury a été attentif à la rigueur de la rédaction et à la précision des arguments développés. À titre d'exemple, une réponse affirmant simplement que « le problème est à géométrie sphérique » était considérée comme insuffisante.

**Q14 à Q17.** Ces questions, proches du cours, ont généralement été bien traitées. Attention toutefois à ne pas confondre les notations  $d$  et  $\delta$  lors de la réalisation des bilans énergétiques idoines.

**Q18.** L'enjeu de cette question a rarement été saisi : il s'agissait de comparer la période du terme de forçage et le temps caractéristique d'évolution du système.

**Q19 à Q21.** Les candidats qui ont pris le temps de s'approprier les expressions données dans l'énoncé ont souvent obtenu les points attribués à ces questions. Signalons toutefois que la notation  $r_{th}$  ne désigne pas nécessairement une résistance thermique ! Une brève analyse dimensionnelle permet de s'en convaincre dans le cas présent.

**Q22.** Si le calcul de la moyenne temporelle a semblé classique, l'opération de moyennage dans l'espace était beaucoup plus technique et peu nombreux sont les candidats qui s'en sont sortis.

**Q23.** Des méthodes interférométriques ou reposant sur une mesure de déviation d'un faisceau lumineux sont souvent mentionnées, à raison. Le jury a valorisé les candidats qui ont pris le temps de développer quelque peu le principe de ces méthodes.

### **Remarques spécifiques sur la partie III**

**Q24.** Il était possible de raisonner sur l'ordre des différents termes ou d'exploiter, plus classiquement, le caractère non relativiste des électrons libres.

**Q25.** La prise en compte de l'approximation linéaire, pourtant longuement développée et illustrée dans l'introduction de cette partie, s'est avérée problématique.

**Q26.** Le jury est globalement déçu des réponses apportées à cette question, qui demandait de mettre en regard les définitions du cours sur les ondes électromagnétiques avec l'expression, donnée, d'un champ électrique. Les justifications des propriétés élémentaires de l'onde considérée s'avèrent trop souvent approximatives. Les candidats qui ont fait l'effort de rédiger soigneusement leurs arguments se sont, quant à eux, vus récompensés par un barème délibérément généreux sur cette question.

**Q27 à Q29.** Ces questions n'ont pas posé de difficulté particulière aux candidats.

**Q30.** La démonstration, tentée par la moitié des candidats, n'a abouti que dans 37 % des cas.

**Q31 à Q32.** Quelques soucis d'homogénéité ont parfois été rencontrés dans les expressions proposées.

**Q33.** Cette question non guidée, qui vient clore une partie un peu technique sur le plan calculatoire, a été abordée par 18 % des candidats. Parmi ces derniers, quasiment les trois quarts ont vu leurs efforts récompensés par l'attribution d'au moins un point à cette question, qui pesait à elle seule pour 11 % du barème total. La plupart des candidats qui s'y sont essayés ont ainsi bien identifié qu'il s'agissait d'exploiter les pentes des courbes présentées ; quel dommage alors que les valeurs de ces pentes soient souvent proposées sans unité, ou avec une unité erronée... Le jury a tout de même eu le plaisir de lire quelques réponses très complètes et bien rédigées : félicitations aux candidats qui en sont les auteurs !

### **Remarques spécifiques sur la partie IV**

Cette dernière partie, abordée par un peu plus de la moitié des candidats, est globalement peu réussie. En témoigne par exemple le traitement réservé à la question non guidée **Q34** : rares sont les candidats qui ont vu que des raisonnements classiques d'électrostatique y étaient sollicités (principe de superposition, analyse des symétries et invariances, application du théorème de Gauss) et ce sans technicité excessive. Ce manque de lucidité est sans aucun doute imputable à la fatigue des candidats en fin d'épreuve, ce que le jury excuse volontiers.

## **Conclusion**

Comme tous les ans, le jury attire l'attention des candidats sur l'importance d'une lecture attentive de l'énoncé. Cette étape préliminaire est fondamentale pour l'appropriation des enjeux physiques inhérents au problème étudié et l'appréhension du questionnement proposé. De façon plus stratégique, elle doit

aussi permettre à chaque candidat d'identifier les parties sur lesquelles il valorisera au mieux ses acquis. En outre, le jury tient à rappeler que :

- la parfaite maîtrise du cours est une condition absolument nécessaire à la réussite de cette épreuve. Il importe en particulier d'avoir les idées claires quant aux dimensions des grandeurs physiques manipulées ;
- la précision de l'argumentation conditionne souvent l'attribution des points. Il est ainsi dangereux de rédiger trop rapidement les réponses aux questions proches du cours, au risque d'oublier certains éléments-clés dans les démonstrations ;
- le jury encourage toujours les candidats à prendre le temps de commenter les valeurs numériques obtenues. Il valorise également ceux qui font preuve d'honnêteté intellectuelle et de sens critique lorsqu'ils obtiennent une valeur aberrante eu égard au cadre de l'étude ;
- le jury incite vivement les candidats à prendre connaissance des questions identifiées comme non guidées, et à y consacrer un temps de réflexion suffisant. À l'issue de cette réflexion, les candidats doivent consigner sur leur copie leurs pistes de réflexion, accompagnées des éléments d'explication utiles, et ce même si le raisonnement n'est pas totalement abouti. Le barème réserve en effet de nombreux points à la mise en place de la démarche scientifique.

Enfin, le jury tient à féliciter chaleureusement, et ce indépendamment des résultats obtenus à cette épreuve, l'ensemble des candidats pour les efforts engagés au cours des deux années de classes préparatoires qui ont précédé leur participation au concours Centrale-Supélec.