

# EPREUVE DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 4 heures

## PRESENTATION DU SUJET

Le problème, composé de deux parties indépendantes, traite des colloïdes métalliques et d'une application à l'effet photochrome :

- La première partie présente la physique des colloïdes métalliques. Dans les préliminaires, sont établis quelques résultats simples d'électrostatique et de thermodynamique facilitant l'analyse des questions ultérieures. Cette partie se poursuit par une étude électrostatique au voisinage d'un colloïde métallique dans un solvant ionisé. Enfin, ces résultats, combinés à des critères thermodynamiques, permettent d'élaborer un critère d'agrégation de particules colloïdales dans le solvant considéré.
- La deuxième partie aborde la chimie de l'argent, sa structure et son élaboration, puis propose une approche de l'effet photochrome dans des verres minéraux constitués d'une phase vitreuse inerte à l'intérieur de laquelle sont précipités des microcristaux de chlorure d'argent dopés au cuivre.

## COMMENTAIRE GENERAL DE L'EPREUVE

Le domaine de la physique des colloïdes a permis d'apprécier, dans le cadre de cette épreuve, plusieurs types de compétences indispensables au futur ingénieur. Certaines questions très proches du cours, offrent l'occasion aux candidats de valoriser leurs connaissances, tandis que d'autres privilégient l'analyse et la capacité de synthèse.

La difficulté de la première partie est progressive. Elle débute par des questions très classiques et très proches du cours de MP pour la plupart d'entre elles. Une modélisation électrostatique est ensuite élaborée. Tout d'abord simplifiée, ce modèle est ensuite confronté à des valeurs numériques concrètes, ce qui conduit à une prise en compte plus fine des phénomènes étudiés.

L'énoncé donne plusieurs résultats intermédiaires et propose une étude énergétique sous forme graphique favorisant l'esprit de synthèse.

La deuxième partie est structurée en deux sous – parties largement indépendantes. La première, concernant la structure et la métallurgie de l'argent, doit permettre aux candidats de montrer leur savoir-faire dans les domaines les plus classiques du programme de chimie de MP.

Le problème s'achève par l'étude chimique des verres photochromes minéraux. Quelques questions concernent le cristal ionique  $\text{AgCl}$ . Les structures ioniques n'étant pas exigibles, conformément à la lettre du programme de chimie de MP, l'énoncé indique clairement que le cristal possède une structure « de type  $\text{NaCl}$  » dont la description figure, quant à elle, explicitement au programme de cette classe. Néanmoins, face à une interprétation possible et plus restrictive encore des consignes relatives à la chimie des cristaux ioniques, le jury a cru bon d'aménager le barème de l'épreuve en conséquence.

Cette partie de chimie se termine par une étude cinétique de l'effet photochrome.

Au gré de leurs compétences, les candidats ont choisi de débuter l'épreuve soit par la partie physique ou soit par la chimie. Il est néanmoins regrettable que les questions de cours n'aient pas été bien traitées. De trop nombreux résultats sont livrés sans justification claire. Les questions relatives aux calculs numériques n'ont pas non plus recueilli les succès escomptés. Insistons sur le fait que les applications numériques doivent être accompagnées de l'unité appropriée sans quoi, le résultat, même juste, s'avère sans valeur.

Lorsque l'énoncé demande de démontrer une relation qui est fournie, l'étudiant doit faire preuve de rigueur et d'honnêteté intellectuelle. En effet, le jury sait parfaitement reconnaître

le candidat qui développe une démarche précise s'appuyant sur des connaissances solides et celui qui, au contraire, tente par n'importe quel moyen d'aboutir à un résultat qu'il ne comprend pas.

Les membres du jury apprécient également des copies où les questions sont résolues dans l'ordre, reprenant la logique et l'esprit du problème, plutôt que celles où les points sont « grappillés » en alternant, de manière presque aléatoire, des réponses glanées dans chaque partie de l'épreuve, en physique comme en chimie.

La rédaction est trop pauvre et très souvent émaillée de fautes d'orthographe, ce qui nuit immanquablement à l'impression générale de la composition.

Il convient toutefois de féliciter certains étudiants, malheureusement trop rares, qui ont réussi à présenter des copies soignées, où les résultats, correctement justifiés, sont accompagnés de commentaires.

## **ANALYSE PAR PARTIE :**

### **1<sup>ère</sup> Partie : Physique des colloïdes métalliques**

L'épreuve débute par des préliminaires établissant des résultats classiques. En électrostatique, il s'agit d'établir des expressions de capacités de condensateurs plan ou sphérique. L'utilisation des arguments d'invariance et de symétrie, indispensables à une approche correcte du problème, est insuffisamment maîtrisée et souvent très confuse.

Le théorème de Gauss, quant à lui, est écrit de manière approximative, sans précision claire de la surface d'application, sans le moindre schéma explicatif dans la majorité des copies (dès lors qu'un schéma n'était pas demandé !)

La notion de ligne de champ est également confondue avec celle de surface équipotentielle, ce qui dénote un manque total de recul dans ce compartiment du cours.

Ces préliminaires se terminent par la définition d'une fonction énergétique qui s'avère adaptée à l'étude de la stabilité des solutions colloïdales. La notion de potentiel thermodynamique n'étant pas au programme des classes de MP, l'énoncé guidait l'étudiant dans la recherche de cette fonction. Le jury constate qu'une moitié des étudiants savent appliquer correctement les principes de la thermodynamique pour parvenir au résultat. En revanche, l'expression de cette fonction pour une valeur précise du potentiel électrique est obtenue trop fréquemment avec de faux arguments.

L'étude électrostatique d'un colloïde dans un solvant ionisé révèle d'autres lacunes. Plus de la moitié des étudiants ne maîtrisent pas le modèle du conducteur parfait. Il apparaît de graves confusions entre les hypothèses du modèle et ses conséquences. Par ailleurs, certains ne font aucune distinction entre un conducteur parfait et un conducteur réel en équilibre.

La modélisation repose sur la résolution de l'équation de Poisson simplifiée conduisant à des solutions hyperboliques. Il est inacceptable – pour des candidats de la section MP – de trouver des copies dans lesquelles apparaissent des solutions trigonométriques, totalement erronées sur le plan physique.

La validité de ce modèle nécessitant une confrontation numérique, les correcteurs ont constaté que moins de 10% des étudiants ont pu fournir une valeur juste à la longueur typique attachée à ce modèle.

Souhaitant généraliser le modèle précédent à des situations plus réalistes, cette partie devient un peu plus technique sur le plan des calculs mais de nombreux résultats sont donnés dans l'énoncé. Le champ électrique, obtenu par intégration, doit être évalué à l'infini, ce qui a été trop souvent négligé. Le seul traitement mathématique consistant à rechercher une primitive n'est absolument pas satisfaisant pour le physicien.

Cette partie utilise, pour finir, les résultats électriques et thermodynamiques établis auparavant dans le but d'étudier la stabilité d'une suspension colloïdale. Peu de candidats ont traité ces questions. Pour ceux d'entre eux qui s'y sont engagés, l'interprétation d'un signe

d'une grandeur énergétique est presque toujours fausse. En effet, le caractère attractif ou répulsif ne s'appréhende pas par le signe d'une énergie ! Les conditions de l'agrégation des particules colloïdales peuvent alors être obtenues grâce à un réseau de courbes fournies dans le texte. Les analyses proposées par les étudiants ne se sont malheureusement pas révélées concluantes.

## 2<sup>ème</sup> Partie : Chimie de l'argent et effet photochrome

La structure CFC de l'argent est correctement représentée mais les valeurs numériques qui en découlent sont souvent fausses et parfois absurdes. Rappelons ici que les seules unités utilisables pour exprimer une masse volumique sont le kg/m<sup>3</sup> ou le g/cm<sup>3</sup>. Des unités telles que le kg.L<sup>-1</sup>, ou le g.pm<sup>-3</sup> n'ont aucun lieu d'être employées.

La métallurgie de l'argent s'appuie notamment sur un diagramme d'Ellingham fourni dans l'énoncé. Le jury constate de nombreuses confusions entre l'oxydation et la réduction. De plus, la rupture des pentes du diagramme est souvent mal interprétée.

Pour les conditions de récupération de l'argent métallique, l'affinité chimique s'avère l'outil bien adapté. Les candidats ont pourtant résolu cette question en se contentant d'invoquer des grandeurs d'équilibre, sans tenir compte de la pression partielle de dioxygène.

L'effet photochrome est introduit par une brève étude du cristal ionique AgCl. Des questions, sans doute à la limite du programme, n'ont pas découragé les étudiants qui les ont abordées pour environ 40% d'entre eux, avec succès pour une moitié. Néanmoins, sensible au respect des consignes des programmes officiels, le jury a adapté le barème en conséquence.

Les questions de cinétique s'avèrent incontestablement les plus décevantes ; en effet, cette partie du programme de chimie devrait être assimilée par les étudiants dès la première année. L'expression de la vitesse de disparition ou d'apparition des diverses espèces mises en jeu est presque toujours fausse. La résolution du système d'équations obtenu est effectuée sans la rigueur mathématique nécessaire, avec des erreurs inadmissibles pour des candidats de section MP.

## ANALYSE DES RESULTATS :

Après un traitement informatique ramenant le barème sur 20 points, la moyenne de l'épreuve s'élève à 8,55 sur 20 avec un écart type de 3,69. Quelques trop rares bonnes copies ne parviennent pas à inverser la mauvaise impression qui se dégage de l'ensemble des copies. Trop nombreuses demeurent les réponses approximatives, non justifiées, entachées d'erreurs de calculs.

## CONSEILS AUX FUTURS CANDIDATS

La réussite aux épreuves de concours nécessite un effort constant poursuivi sur les deux années de formation. Dans ce but, l'apprentissage du cours constitue un socle indispensable à l'assimilation de nouvelles connaissances et permet à l'étudiant de se positionner face à des problèmes originaux.

Lors de la rédaction de la copie, le futur ingénieur doit pouvoir convaincre son interlocuteur qu'il maîtrise son sujet. Cela passe par une bonne maîtrise de l'expression écrite, l'utilisation d'une démarche rigoureuse, clairement exposée et la vérification systématique de l'homogénéité des expressions obtenues.

Une copie se présentant comme une suite ininterrompue d'équations ou de chiffres sans aucun commentaire ni aucune logique apparente ne saurait répondre à ces attentes.

Le jury recommande enfin aux futurs candidats une lecture attentive du sujet le jour de l'épreuve. En effet, ce dernier contient souvent des informations capitales à la compréhension du problème permettant d'en saisir « l'esprit ».