

Rapport de MM. Florin CONSTANTIN et Thierry MELIN, correcteurs

Le sujet, qui aborde différents aspects pluridisciplinaires de la physico-chimie d'un cristal de NaCl, se décline en six parties très largement indépendantes. Les deux premières traitent respectivement de l'énergie de cohésion du cristal, à partir de l'interaction électrostatique entre les ions du réseau cristallin et de la thermodynamique de la dilatation thermique du cristal. La troisième partie analyse le couplage des vibrations du réseau cristallin avec un champ électrique externe. La quatrième partie aborde la thermodynamique de l'hydratation d'un cristal de NaCl, la cinquième discute une interprétation physique de l'enthalpie de solvation du cristal, et enfin, la dernière traite de l'interaction électrostatique avec les molécules environnantes lors du phénomène de solvation.

Les trois premières parties, portant sur des développements calculatoires, ont été abordées par tous les candidats. La quatrième partie, faisant appel au programme de chimie, a été en revanche très peu abordée. Quant aux deux dernières parties, quoique peu difficiles, elles n'ont en général été que peu traitées.

Les notes des candidats français se répartissent selon le tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	25	1,8%
$4 \leq N < 8$	388	27,8%
$8 \leq N < 12$	631	45,1%
$12 \leq N < 16$	273	19,5%
$16 \leq N \leq 20$	81	5,8%
Total	1398	100 %
Nombre de copies : 1398		
Note moyenne 9,93		
Écart-type : 3,21		

11 notes de 20/20 ont été accordées et 2 notes ont été inférieures à 2/20. La moyenne est de 9.9, avec un écart-type de 3.4, ce qui montre que l'épreuve a été relativement bien réussie par les candidats, tout en restant cependant assez discriminante.

Quelques commentaires généraux :

- la rédaction des copies devrait mieux faire apparaître la démarche qui permet de résoudre l'exercice demandé. Les candidats devraient vérifier plus constamment la pertinence de leur approche (par l'étude de cas particuliers, l'analyse dimensionnelle ou des applications numériques). Comme le bénéfice du doute n'est jamais en faveur du candidat, il n'est pas permis de rédiger plusieurs solutions contradictoires sur la même copie.

- la mise en oeuvre des approximations est un élément important dans la compréhension des phénomènes physiques. La gestion des ordres de grandeur semble poser des problèmes à certains candidats, qui écrivent de manière inappropriée des équations dites « linéarisées », présentant des termes d'ordre 2, voire 3, en ne supprimant qu'une partie des termes d'ordre supérieur à 1.
- les applications numériques permettent d'évaluer les phénomènes physiques présentés et de comparer les différents modèles d'interprétation de l'énoncé. Malgré leur poids assez important sur l'ensemble du sujet et du barème, les candidats ne leur accordent en général qu'une trop faible attention. Certaines copies délaissent systématiquement les applications numériques et les commentaires physiques qui y sont associés, bien qu'ayant établi de manière correcte les expressions ou formules littérales aux questions précédentes. Une telle attitude est assez loin de l'état d'esprit d'un problème de physique, où l'estimation numérique des ordres de grandeurs des phénomènes mis en jeu est évidemment de toute importance. Faut-il rappeler que les questions d'applications numériques permettent de manière très pragmatique : **i)** de vérifier les résultats littéraux obtenus par comparaison avec les données de l'énoncé (par exemple dans le cas de λ_L et λ_T au **III**, dont l'ordre de grandeur était « donné » par la figure 2 de l'énoncé) ; **ii)** de récolter des points précieux pour le déroulement du concours, soit en validant ses résultats, soit en détectant de manière rapide une incohérence traduisant des erreurs de calculs dans les calculs littéraux.

Partie I

1.a,b) Ces questions sont de simples applications du cours qui demandent d'étudier l'énergie électrostatique de deux ou trois charges. L'addition des énergies de plusieurs couples de charges n'a pas été toujours explicitée. Certains candidats ont essayé de remonter à l'expression de l'énergie du système de charges à partir d'un gradient de la somme des forces internes du système, approche qui a donné lieu à des calculs laborieux et à des mauvais résultats.

1.c) La question consiste à généraliser les questions précédentes pour un nombre arbitraire de charges. Puisque le résultat final était indiqué, certains candidats ont préféré le reprendre, sans expliciter la démarche permettant de l'obtenir. La solution élégante de cet exercice, par récurrence, a été rarement trouvée.

2.a,b,c) Questions faciles, mais qui ont été résolues intégralement seulement par la moitié des candidats. On n'insiste jamais assez sur l'utilité d'un dessin rigoureux ... qui aurait pu aider les candidats à identifier les couches successives d'ions, disposées sur des sphères concentriques autour de l'ion donné. Par ailleurs, dans bon nombre de copies, on voit apparaître dans l'expression de l'énergie d'interaction entre l'ion central et les ions de chaque couche la contribution de l'énergie d'interaction entre les ions dans la couche. De telles erreurs traduisent une application directe et non réfléchie du résultat du **1.c)**, au détriment d'un raisonnement approprié.

2.d) La série qui donne l'énergie d'interaction d'un ion avec le reste du cristal a très souvent été obtenue en faisant la somme des résultats obtenus précédemment. Cependant, peu de candidats ont compris comment on pouvait déterminer l'énergie coulombienne du cristal, en employant à bon escient les résultats de **I-1**.

3.a) Si l'allure d'un puits de potentiel apparaît dans la plupart des copies, en revanche peu de candidats ont identifié le signe de l'énergie minimale autour de la position d'équilibre. La représentation graphique en question aurait pu être réalisée à partir de l'analyse des tendances asymptotiques des deux potentiels.

3.b,c) Ces questions qui ne nécessitaient que de simples calculs formels ont été réussies par la plupart des candidats. **4.a)** L'expression du volume du réseau associé à une paire d'ions Na^+Cl^- , donnée par l'énoncé, a été souvent recopiée sans aucune explication. La détermination de χ n'a pas posé de problème.

4.b,c) La plupart des candidats se sont limités à poursuivre les calculs et peu ont pris le soin de discuter les résultats. Par exemple, l'expression du travail des forces externes de pression a été rarement justifiée.

4.d) Cette question a été paradoxalement assez sélective : l'application numérique a été réussie par une moitié des candidats seulement ... alors que la formule littérale était donnée par l'énoncé au **4.c**).

4.e) Simple application numérique de **3.c**). Expliciter chaque contribution à l'énergie réticulaire molaire s'est parfois avéré assez difficile pour les candidats, surtout quand il s'agit d'indiquer s'il s'agit des grandeurs positives ou négatives.

Partie II

1.) Question généralement bien abordée par les candidats. Toutefois, l'utilité de la condition $|x| \ll 1/s$ n'a pas été toujours bien explicitée. La représentation graphique du potentiel, peu présente dans les copies, aurait pu faciliter la réponse. La majorité des erreurs observées ici concernent des copies ayant trouvé comme position d'équilibre stable $x = 1/s$ (!), et qui concluent pour satisfaire l'énoncé que, nécessairement (!!), $|x| \ll 1/s$.

2.) A la question demandant de commenter plusieurs conditions qui doivent être satisfaites par la solution de l'équation du mouvement, la plupart des candidats ont préféré une approche calculatoire, en vérifiant les conditions de l'énoncé, au lieu de proposer des commentaires physiques. Linéariser ensuite l'équation différentielle a pu représenter un défi dans certaines copies. Enfin, très peu de candidats ont identifié clairement les termes d'ordres successifs en As et f , ce qui a entraîné des mauvaises approximations, qui ont pénalisé la suite de cette partie.

3.) Simple résolution d'une équation différentielle avec second membre. Pour calculer le déplacement moyen, certains candidats se sont bornés à constater que la moyenne du terme $\cos(2\omega t)$ est zéro, sans identifier clairement les échelles de temps d'évolution du système.

4.) L'approche adoptée par la plupart des candidats a été d'explicitier l'expression de l'énergie totale et de l'approximer à l'ordre 0 en s , ce qui a engendré de longs calculs qui n'ont pas toujours été réussis. Une autre solution, présente dans quelques copies, a été d'employer la loi de conservation de l'énergie et d'explicitier l'énergie totale du système au moment $t = 0$.

5.) Si la plupart des candidats ont réussi à faire le développement en série, le lien avec l'expression de l'énergie potentielle de l'oscillateur anharmonique et l'estimation de $\langle x \rangle$ se sont avérés plus difficiles à faire.

6.) Seuls quelques candidats ont pu commenter de manière pertinente l'ordre de grandeur de la capacité calorifique à pression constante du cristal, à partir du théorème de l'équipartition de l'énergie. Très peu de candidats ont pu ensuite explicitier le coefficient de dilatation linéaire, en interprétant au niveau microscopique le phénomène physique en jeu.

7.) S'appuyant principalement sur les résultats de la partie I, cette question a été peu traitée. La comparaison avec le résultat numérique de l'énoncé n'a été faite que dans quelques copies.

Partie III

1.a) Simple application du cours, cette question a été traitée par la majorité des candidats.

1.b) La condition d'équilibre mécanique des ions, sous l'action de la force électrostatique et de la force de rappel élastique apparaît d'une manière explicite dans peu de copies. On assiste dès lors à plusieurs artefacts de calcul pour trouver le bon signe de la constante K .

1.c) L'équation qui régit le mouvement relatif des ions a en général été trouvée par les candidats. Dans la plupart des copies, on déplore l'absence d'une figure qui précise les forces qui agissent sur chaque ion. L'application numérique a été menée à bien trop peu souvent. Une faible fraction de candidats se réfèrent spontanément à la figure 2 de l'énoncé pour constater l'obtention d'un ordre de grandeur satisfaisant.

2.a) La majorité des candidats qui ont abordé cette question ont simplement repris l'équation obtenue en 1.c) en rajoutant un terme supplémentaire d'interaction avec le

champ électromagnétique. Par ailleurs, peu de copies détaillent la contribution de chaque type de porteur dans l'expression de la densité de courant.

2.b) Beaucoup de candidats qui ont abordé cette question ont repris l'équation de transversalité du champ électromagnétique dans le vide, sans la démontrer dans le cadre de l'exercice à travers l'équation de Maxwell-Ampère. L'établissement de l'équation de dispersion donnée dans l'énoncé, à partir de l'équation de Maxwell-Faraday et en tenant compte des contributions des différents courants, a été un exercice plus périlleux. Puisque peu de candidats y sont parvenus, nous avons récompensé les étapes intermédiaires du calcul, si elles étaient bien présentées.

2.c) Trop peu de candidats ont répondu à cette question qui demandait simplement d'interpréter la physique de l'équation de dispersion indiquée en **2.b)**. Si le fait que l'onde soit réfléchie par le cristal a été en général explicité, on n'a pas toujours évalué les conséquences de l'absence des phénomènes de dissipation.

3.a,b,c) Pourtant peu techniques, ces questions qui illustrent divers aspects de la physique de l'équation de dispersion du **2b)** ont été abordées par peu de candidats.

Partie IV

Cette partie n'a été que très peu abordée. Elle consistait en grande partie en des calculs d'enthalpies standard de réactions à partir d'une table de données thermodynamiques fournie en page 2 de l'énoncé.

La difficulté principale pour les candidats ayant abordé cette partie a consisté à déterminer les réactions chimiques élémentaires à prendre en compte pour pouvoir calculer les grandeurs demandées dans l'énoncé à partir de la table thermodynamique. Il est probable que les candidats ayant abordé la partie **IV** aient pu être déroutés par cette recherche des réactions chimiques élémentaires, et aient préféré consacrer leur temps aux questions moins difficiles présentes dans la suite du problème (parties **V** et **VI**).

Quelques réponses pertinentes ont toutefois été obtenues aux premières questions **1.a)** et **1.b)**, quelquefois à des facteurs 2 près. La description de l'effet thermique observé lors de l'hydratation de NaCl (**IV-3**) a été très souvent correcte, lorsque cette question a été abordée. L'intérêt de l'échelle absolue par rapport à l'échelle du proton n'a pas été traité. La question **4.)** n'a été que très rarement abordée.

Partie V

1.a,b,c) Simples applications du cours, ces exercices sans difficulté ont été relativement peu abordés.

2.) La question, demandant simplement d'appliquer la définition de l'énoncé de l'enthalpie libre de solvatation avec les résultats de **V-1**, a été peu traitée.

3.) Question plus complexe, faisant appel au résultat obtenu en **V-2** et à des identités thermodynamiques issues de la transformation de Legendre. Elle a été très peu traitée par les candidats.

Partie VI

1.a) Simple application du cours, cette question aurait dû être résolue par tous les candidats. Que dire des copies où le signe d'un produit scalaire est supposé être toujours positif ?

1.b,c) La comparaison des ordres de grandeur des deux phénomènes physiques en jeu a été rarement réussie, bien qu'il s'agisse de simples applications numériques.

2.a) La question, faisant appel aux résultats de la partie **IV**, a été abordée dans quelques copies seulement.

2.b) L'application numérique pour les énergies électrostatiques d'interaction ion-dipôle et dipôle-dipôle, plus coûteuse en temps, a été rarement abordée.