

CONCOURS D'ADMISSION 2000

## PREMIÈRE COMPOSITION DE PHYSIQUE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **est autorisée** pour cette épreuve.

\*\*\*

## Propulseur électromagnétique

L'objet de ce problème est l'analyse d'un propulseur électromagnétique capable d'accélérer de petites masses de l'ordre du gramme et de les éjecter à des vitesses supersoniques de l'ordre de plusieurs kilomètres par seconde. Dans la première partie, on en étudie le principe et on évalue les ordres de grandeur des paramètres cruciaux. La poussée sur le projectile est en fait exercée par un plasma ; ses propriétés et son action sont analysées dans la seconde partie. Enfin, la troisième et dernière partie est consacrée à une étude dynamique sur un modèle électromécanique du système.

Les trois parties sont largement indépendantes. Dans tout le problème, on se placera dans l'approximation des régimes quasi-permanents (A.R.Q.P.) .

*Données numériques*

Résistivité du rail (cuivre)	$\rho_{Cu} = 1,72 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$
Longueur du rail	$X = 3 \text{ m}$
Distance entre les deux rails	$w = 0,013 \text{ m}$
Hauteur effective des rails	$h = 0,040 \text{ m}$
Résistance du rail par unité de longueur	$R' \simeq 850 \mu\Omega \text{ m}^{-1}$
Intensité initiale	$I_0 = 300 \text{ kA}$
Inductance du circuit de stockage	$L_0 = 22 \mu\text{H}$
Résistance du circuit de stockage	$R_0 = 160 \mu\Omega$
Résistance du plasma	$R_p \simeq 500 \mu\Omega$
Conductivité électrique moyenne du plasma	$\sigma_p \simeq 11,0 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$
Masse du plasma	$M_p \simeq 0,1 \times 10^{-3} \text{ kg}$
Masse du projectile	$M_0 = 2,9 \times 10^{-3} \text{ kg}$
Masse molaire du cuivre	$M_{Cu} = 63,5 \times 10^{-3} \text{ kg}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide (et du plasma)	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Première partie**  
**Principe et ordres de grandeur**

**A** – Un circuit électrique rigide est caractérisé par sa résistance  $R$  et son inductance  $L$ . Soit  $I(t)$  l'intensité du courant qui le parcourt.

1. Exprimer le flux magnétique  $\Phi$  propre à travers le circuit. En déduire la force électromotrice d'autoinduction.

2. Lors de l'établissement du courant de 0 à  $I(t)$ , le générateur doit fournir, en plus de l'énergie « dissipée » par effet Joule, une énergie supplémentaire  $E_m$  appelée « énergie magnétique ». Exprimer  $E_m$  en fonction de  $L$  et de  $I(t)$ .

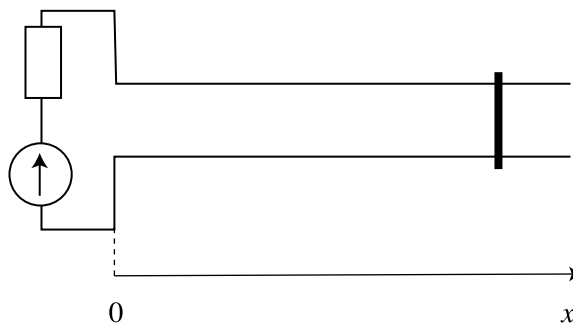


Figure 1

**B** – Le circuit possède maintenant une partie mobile constituée d'un barreau pouvant glisser sans frottement le long de deux rails parallèles de direction  $Ox$  (fig.1). On désignera par  $x$  son déplacement et par  $\dot{x}$  sa vitesse. L'inductance du circuit dépend alors de  $x$ , soit  $L(x)$ .

1. Lorsqu'un courant électrique parcourt le circuit, le barreau se met en mouvement. Expliquer brièvement pourquoi.

2. Exprimer à l'instant  $t$  la puissance fournie par le générateur en sus de celle dissipée par effet Joule.

3. Une partie de cette puissance correspond à la variation de l'énergie magnétique  $dE_m/dt$  où  $E_m$  est donnée par l'expression trouvée en **A-2**; l'autre partie est la puissance mécanique  $P_{méca}$  donnée au barreau. Exprimer  $P_{méca}$  en fonction de  $I(t)$ ,  $dL/dx$  et  $\dot{x}$ .

4. En déduire que la force qui s'exerce sur la barreau a pour expression :  $F = \frac{1}{2} I^2 \frac{dL}{dx}$ .

**C** – On désire évaluer un ordre de grandeur de l'inductance par unité de longueur des rails  $L' = dL/dx$ .

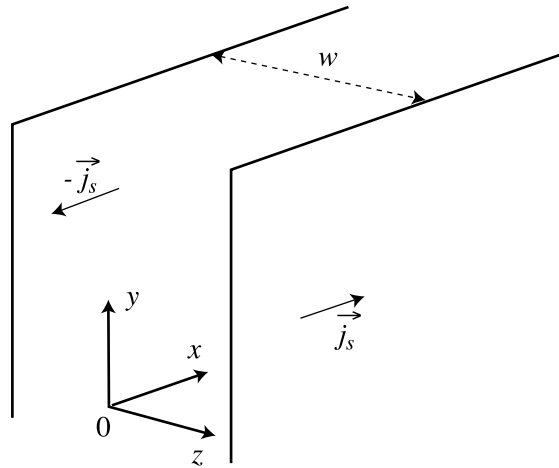


Figure 2

1. On considère d'abord deux plans conducteurs infinis, parallèles au plan  $xOy$  et espacés de  $w$  (fig.2). Ils portent chacun une densité surfacique de courant uniforme,  $j_s \vec{e}_x$  pour le plan  $z = w/2$  et  $-j_s \vec{e}_x$  pour l'autre en  $z = -w/2$ .

a) Montrer par un argument de symétrie clairement explicité qu'en tout point le champ magnétique créé par cette distribution de courant est dirigé selon  $Oy$ .

b) Montrer que ce champ est uniforme dans chaque région délimitée par les plaques, nul à l'extérieur, et donner alors son expression entre les plaques en fonction de  $j_s$ .

2. Les rails sont modélisés comme deux conducteurs plans et minces de hauteur  $h$  finie selon  $Oy$ , ils sont parcourus chacun par l'intensité  $I$ .

a) Calculer la densité surfacique de courant  $j_s$  associée. En faisant l'approximation que les expressions obtenues en **C-1** sont valables, déterminer le flux magnétique par unité de longueur selon  $Ox$  entre les plaques en fonction de  $I$ ,  $w$  et  $h$ . En déduire l'inductance par unité de longueur  $L'$ .

b) *Application numérique* : calculer  $L'$  avec les données rassemblées au début du problème.

**D** – On désire qu'en partant avec une vitesse nulle, une masse de trois grammes atteigne une vitesse d'éjection de 6 km/s après un parcours de 3 m. En supposant la force  $F$  de la question **B-4** constante et en prenant la valeur de  $L'$  obtenue en **C-2.b**), déterminer numériquement l'intensité  $I$  nécessaire.

## Deuxième partie Accélération du projectile par un plasma

En réalité, dans le propulseur électromagnétique, le projectile (un morceau de résine isolante) porte sur sa face arrière de minces feuilles de cuivre, qui fondent rapidement et se vaporisent

lorsque elles sont traversées par un courant de très forte intensité ; on est alors en présence d'un plasma (gaz ionisé conducteur, localement neutre). La température de ce plasma est suffisamment élevée pour que tous les atomes de cuivre soient ionisés ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$ ). Dans cette partie, on suppose qu'un régime permanent s'est établi, c'est à dire que la longueur  $l$  selon  $Ox$  du plasma reste constante et que les accélérations de chacune de ses parties sont identiques à l'accélération  $a$  du projectile (voir figure 3).

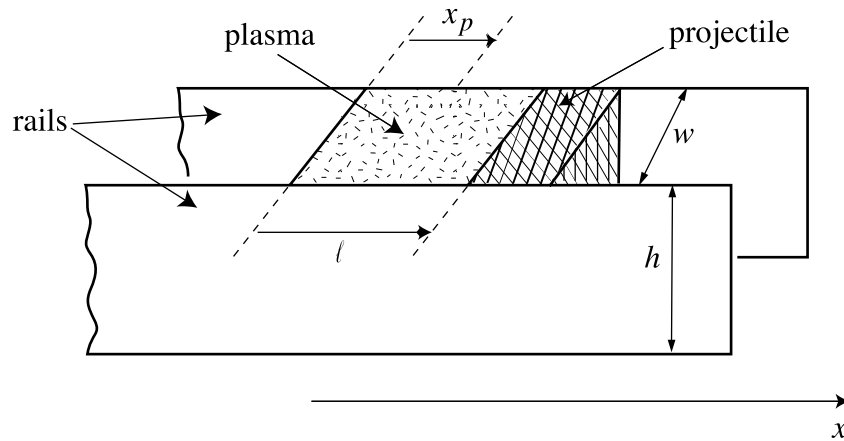


Figure 3

On note  $x_p$  l'abscisse relative d'un point au sein du plasma ( $0 \leq x_p \leq l$ ) et l'on suppose que toutes les grandeurs ne dépendent localement que de  $x_p$ . On note  $P(x_p)$  et  $\rho(x_p)$  la pression et la masse volumique au sein du plasma à l'abscisse  $x_p$ . On admet enfin que tous les effets de bord sont négligeables, ce qui conduit à poser qu'au sein du plasma, le champ magnétique, le champ électrique et la densité volumique de courant sont respectivement de la forme  $\vec{B} = B(x_p)\vec{e}_y$ ,  $\vec{E} = E(x_p)\vec{e}_z$  et  $\vec{J} = J(x_p)\vec{e}_z$ .

**A** – On considère une tranche de plasma, d'épaisseur  $dx_p$ , localisée à l'abscisse  $x_p$ .

1. Quelle est la force d'origine magnétique qui s'exerce sur cette tranche ? Comment est-elle orientée ?

2. Quelle est la résultante des forces de pression qui s'exercent sur la tranche ?

3. Ecrire en projection sur  $Ox$  le théorème de la résultante cinétique pour la tranche.

4. La pression en  $x_p = 0$  est la pression atmosphérique  $P_0$ .

a) En déduire sous forme intégrale la pression à l'extrémité du plasma en  $x_p = l$ .

b) Montrer que, sans autre hypothèse,

$$(M_p + M_0)a = -S \int_0^l J(x_p)B(x_p)dx_p$$

où  $M_p$  est la masse du plasma,  $M_0$  la masse du projectile et  $S = wh$  la section transverse du propulseur.

**B – 1.** Quelle est dans l'A.R.Q.P. la relation entre le champ magnétique et la densité volumique de courant ?

**2.** En déduire que la force résultante exercée sur le système plasma-projectile est  $S \frac{B(0)^2}{2\mu_0}$ , en prenant le champ magnétique nul au niveau du projectile.

**3.** Montrer qu'on retrouve un résultat identique à celui de la question **B-4** de la première partie, dans le cadre de la modélisation utilisée dans la section **C** de cette partie.

**C – Application numérique :** à partir des données rassemblées au début du problème, calculer  $l$  et la masse volumique moyenne  $\bar{\rho}$  du plasma. En déduire le nombre moyen  $\bar{n}$  de particules par unité de volume. Estimer la température au voisinage du projectile en supposant que le gaz ionisé se comporte localement comme un gaz parfait.

### Troisième partie Modèle électromécanique du propulseur

On a représenté figure 4a le schéma électrique du propulseur, avec ses deux rails parallèles. Lorsque l'interrupteur  $C$  est fermé, une dynamo engendre un fort courant à travers le circuit ( $L_0, R_0$ ). Lorsqu'on atteint, à l'instant  $t = 0$ , le courant désiré  $I_0$ , on ouvre  $C$ . Le projectile, situé sans vitesse initiale en  $x = 0$  à l'extrémité du rail, est alors accéléré; on notera respectivement  $x(t), \dot{x}(t)$  et  $\ddot{x}(t)$  position, vitesse et accélération du projectile, et  $I(t)$  l'intensité à travers le circuit à l'instant  $t$ . Le circuit électrique équivalent dans cette phase est représenté en figure 4b, où l'on a fait figurer la résistance  $R_p$  du plasma qui « pousse » le projectile ainsi que la résistance  $R'$  et l'inductance  $L'$  des rails définies toutes deux *par unité de longueur*. On prendra dans cette partie  $L' = 0,4 \mu\text{H m}^{-1}$ .

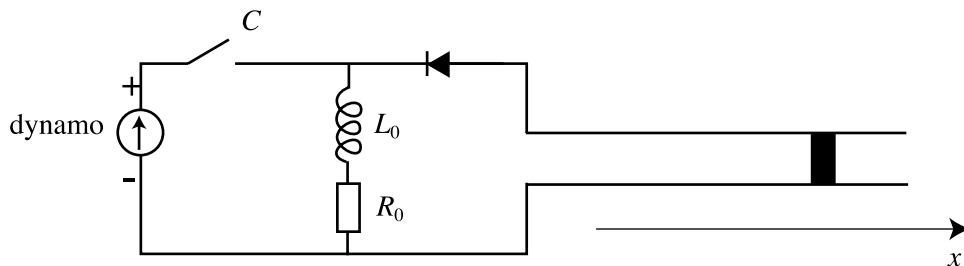


Figure 4a

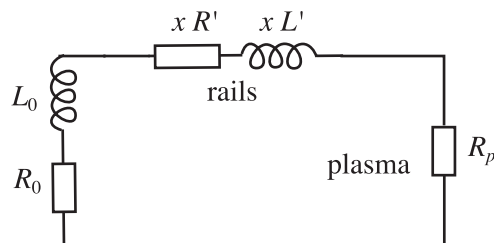


Figure 4b

**A** – On suppose dans ce qui suit que seule la force d’origine électromagnétique trouvée dans la question **B-4** de la première partie s’exerce sur le projectile.

1.a) Pourquoi parle-t-on d’impédance de « stockage » pour  $L_0$  ?

b) Pourquoi alors n’avoir pas choisi une capacité à la place de l’inductance ?

c) Quel est le rôle de la diode de la figure 4a ? On supposera par la suite que la diode présente une caractéristique idéale.

2.a) Exprimer la f.é.m du circuit déformable. Ecrire l’équation électrique ( $\mathcal{E}$ ) du circuit.

b) Ecrire l’équation ( $\mathcal{M}$ ) du mouvement du projectile. On note  $M_p$  et  $M_0$  respectivement les masses du plasma et du projectile, et on pose  $M = M_p + M_0$ .

c) Quelles sont les conditions initiales pour les deux équations précédentes ? Existe-t-il alors une solution stationnaire à ces équations ?

**B** – On se place dans le cas simple où  $L_0$  est « très grande ».

1. Justifier physiquement que  $I(t) \simeq I_0$  dans ce cas.

2. On pose  $a_0 = \frac{1}{2} \frac{L' I_0^2}{M}$ . Donner  $\dot{x}(t)$  puis  $x(t)$  en fonction de  $t$  et de  $a_0$ .

3. *Application numérique* : Calculer, avec les données du problème, la durée d’accélération  $\tau_0$  et la vitesse d’éjection  $\dot{x}(\tau_0)$  du projectile pour un rail de longueur  $X = 3$  m.

**C** – Dans cette question, on s’intéresse au rendement énergétique du propulseur électromagnétique. On revient au cas général où l’intensité  $I(t)$  varie au cours du temps.

1. Quelle est l’énergie  $\Delta E(t)$  délivrée depuis  $t = 0$  par l’inductance de stockage au reste du circuit et au projectile ?

2. Montrer par ailleurs que les équations ( $\mathcal{E}$ ) et ( $\mathcal{M}$ ) permettent sans approximation d’obtenir :

$$\Delta E(t) = \frac{1}{2} M \dot{x}^2(t) + \frac{1}{2} L' x(t) I^2(t) + \int_0^t dt' [R_0 + R_p + R' x(t')] I^2(t'),$$

équation dont on interprétera chacun des termes.

3. En se plaçant dans le cadre de l’approximation utilisée en **B-1** et **B-2**, comparer les deux premiers termes de  $\Delta E(t)$ . Exprimer le troisième terme en fonction de  $t$ .

4. *Application numérique*.

a) Calculer chacun des trois termes pour  $t = \tau_0$  en utilisant les valeurs obtenues en **B-3**.

b) Quelle doit être alors, d’après **C-1**, l’intensité  $I(\tau_0)$ . Commenter le résultat.

c) Calculer le rendement électromécanique, c'est à dire le rapport entre l'énergie cinétique du projectile à la date  $\tau_0$  et l'énergie initiale  $E_0$ .

D – On se propose de retrouver par une autre méthode la valeur approchée de  $\Delta E(t)$  obtenue à la question C-3, en calculant la diminution de  $I(t)$  au moyen des équations ( $\mathcal{E}$ ) et ( $\mathcal{M}$ ).

1. On définit  $y(t) = \ln \frac{I_0}{I(t)}$ . Récrire, en fonction de  $y(t)$  et en introduisant  $a_0$ , l'équation électrique ( $\mathcal{E}$ ) et l'équation du mouvement ( $\mathcal{M}$ ).

2. Comparer numériquement  $L_0$  et  $XL'$ .

3. On suppose  $y(t) \ll 1$ . Cette condition suggère de résoudre l'équation électrique ( $\mathcal{E}$ ) en prenant pour  $\dot{x}(t)$  et  $x(t)$  les expressions obtenues à intensité  $I(t) = I_0$  constante à la question B de cette troisième partie. Montrer, en tenant compte de la comparaison précédente, que  $y(t)$  vérifie alors l'équation suivante :

$$\dot{y}(t) = \frac{(R_0 + R_p)}{L_0} + a_0 \frac{L'}{L_0} t + a_0 \frac{R'}{L_0} \frac{t^2}{2} .$$

En déduire  $y(t)$ .

4. Toujours dans l'hypothèse où  $y(t) \ll 1$ , montrer que

$$\Delta E(t) = L_0 I_0^2 y(t)$$

et vérifier qu'on retrouve la même expression qu'à la question C-3.

\* \*  
\*

## Rapport de MM. Benoît MOSSER et Jean-Yves OLLITRAULT, correcteurs.

L'énoncé propose l'analyse d'un mode de propulsion électromagnétique capable d'accélérer fortement de petites masses. La première partie présente les ordres de grandeurs considérés : la vitesse finale du projectile est très largement supersonique ; les accélérations et intensités rencontrées atteignent des valeurs très élevées par rapport aux ordres de grandeur couramment rencontrés. La deuxième partie modélise la propulsion par la formation d'un plasma : la surpression liée à son échauffement pousse le projectile. Quant à la troisième partie, elle examine le couplage électromécanique du propulseur afin d'établir le bilan énergétique du dispositif.

Le problème, à traiter en 4 heures, s'est avéré relativement équilibré, et l'absence de grosses difficultés a permis à un bon nombre de candidats de le traiter quasiment dans son ensemble. Si l'impression d'ensemble est satisfaisante, un regret concerne toutefois le peu de cas accordé en général aux discussions physiques portant aussi bien sur la modélisation du problème que sur les résultats.

Le barème a été établi en suivant quelques règles simples :

- Les explications physiques priment sur les calculs sans âme.
- L'argumentation d'un raisonnement prime sur son déroulement lorsque celui-ci se ramène à une succession d'égalités ou d'équivalence.
- Un petit schéma clair vaut mieux qu'un long discours, et beaucoup mieux que pas de discours du tout.
- Les applications numériques nécessitant souvent une suite de raisonnements précis laissés à l'initiative du candidat, elles ont bénéficié d'un grand nombre de points, totalisant un quart du barème.

La moyenne des notes obtenues par les candidats français s'établit à 9,9/20 avec un écart-type de 3,7. La répartition des notes est la suivante :

$0 \leq N < 4$	5%
$4 \leq N < 8$	25%
$8 \leq N < 12$	42%
$12 \leq N < 16$	22%
$16 \leq N \leq 20$	6%

### Première partie

Cette partie s'est révélée à la fois aisée et sélective. Elle décortiquait la difficulté du problème : la présence dans le circuit d'une inductance variable.



## A Questions de cours.

**B1** Cette question qualitative pouvait appeler 2 types de réponse, soit mécanique – la mise en mouvement est due à une force, de Laplace en l’occurrence – soit électromagnétique – lois de Faraday et de Lenz. Les tentatives d’explication s’appuyant sur ces lois ont malencontreusement fait l’objet d’envolées lyriques mais peu convaincantes, et souvent fausses : toute discussion sur l’évolution d’une grandeur algébrique nécessite de définir précisément la convention de signe de cette grandeur.

**B2** La résolution convenable de cette question demandait simplement de revenir aux définitions de la puissance et de la force électromotrice. Les étudiants qui se sont appuyés sur le résultat de la question **B4** pour contourner ceci, moyennant quelques erreurs de raisonnement et un certain nombre d’erreurs de signe, ont dû perdre beaucoup de temps et n’ont rien gagné.

**C1** L’établissement de l’expression du champ magnétique nécessitait ordre, rigueur et précision :

- Les arguments devaient venir dans un ordre logique, et trop souvent l’explication de la direction du vecteur  $\vec{B}$  ou de la dépendance en fonction de la seule variable  $z$  arrivait après des calculs supposant déjà implicitement ces résultats.
- Le choix des contours pour l’application du théorème d’Ampère et le respect des orientations constituaient des étapes cruciales.
- L’hypothèse implicite d’un champ nul à l’infini, même s’appuyant sur un raisonnement énergétique, n’était pas recevable, car non cohérente avec la modélisation d’une plaque infinie infiniment chargée.

**D** Cette application numérique comprend plusieurs étapes avant d’aboutir au résultat demandé. Ces étapes décrivant un mouvement uniformément accéléré, l’approche énergétique a été bien plus fructueuse que l’approche dynamique.

## Deuxième partie

Mise à part l’application numérique finale, cette partie fut plutôt bien traitée par l’ensemble des candidats.

**A1** Cette question est apparue sélective. Indépendamment de la justesse du résultat, la comparaison de celui-ci à celui de la question **B1** de la première partie établi sur la loi de Lenz a montré plus de 50% de résultats incohérents.

**A2** Trop de copies ont présenté des difficultés à exprimer correctement l’expression du gradient de pression.

**A3** Beaucoup de points ont été perdus par l’absence soit d’un raisonnement clair et convaincant, soit par l’absence de la mention du référentiel d’étude. Des éclaircissements s’imposaient, la variable  $x_p$  donnée dans l’énoncé étant définie dans un référentiel accéléré.

**C** Là encore, l'application numérique nécessitait un enchaînement d'étapes que l'énoncé n'explicitait que brièvement. Beaucoup trop d'étudiants ont chuté sur la relation entre la résistance et la conductivité de la tranche de plasma. Un raisonnement physique simple permet pourtant de discriminer les influences des différents éléments géométriques, pour passer de la conductivité à la conductance, puis à la résistance.

## Troisième partie

**A1** La notion de source de courant a été trop peu souvent évoquée, alors même qu'elle permettait un raisonnement clair et direct. Le rôle de la diode a souvent été surinterprété : ce n'est en aucune façon la diode qui fixe le sens du courant dans le circuit mobile. Qui plus est, contrairement à près de 3 affirmations sur 4, le sens du mouvement du projectile ne dépend pas du sens du courant. Pour certains, cette question donna l'occasion de torturer la loi de Lenz une 3ème fois !

**A2a** L'insistance de la première partie sur les diverses dépendances temporelles aurait dû permettre d'éviter à la moitié des candidats de maltraiter l'expression de la f.é.m du circuit, en oubliant le rôle de l'inductance variable.

**A2c** La notion de conditions initiales a posé problème à près de 2 candidats sur 3. Ici, les plus hauts degrés de dérivation étant  $\dot{I}$  et  $\ddot{x}$ , les conditions initiales concernent les variables  $I$ ,  $x$  et  $\dot{x}$  à  $t = 0$ .

**B1** La mise en évidence d'un temps caractéristique permettait une résolution rapide et convaincante. La suite de la question **B** ne présentait aucune difficulté.

**C1** Beaucoup de bilans énergétiques ont conduit à une augmentation du courant au cours du mouvement !

**C2** Un résultat miraculeusement juste, car donné, précédé de deux pages de pseudo-calculs torchonnés, ne sert strictement à rien ! En revanche, l'identification précise de toutes les formes d'énergie en jeu aidait le raisonnement.

**C3** La physique impose l'équipartition de l'énergie entre les contributions cinétique et magnétique du circuit mobile.

**C4** L'application numérique permet de justifier les ordres de grandeur cités auparavant. Elle montre que l'hypothèse de la stationnarité du courant est acceptable. Néanmoins, la baisse s'élevant à 10%, une modélisation un peu plus détaillée peut se justifier, ce qui est effectué dans la partie **D**.

**D** L'ensemble de cette partie revient à un développement au premier ordre des équations établies juste précédemment. Il a souvent manqué de petites explications pour bien justifier les termes négligés.

CONCOURS D'ADMISSION 2000

## DEUXIÈME COMPOSITION DE PHYSIQUE

(Durée : 4 heures)

L'épreuve comporte **deux problèmes indépendants**, qui seront affectés du même poids dans le barème de notation. L'utilisation des calculatrices **est autorisée** pour cette épreuve.

\*\*\*

## Premier problème

L'objet de ce problème est l'étude de la répartition de charges « induite » dans un conducteur par une charge ponctuelle  $q$  située dans son voisinage, et le calcul de la force exercée alors sur la charge, l'ensemble étant en équilibre électrostatique.

On donne  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ .

## Première partie

Un matériau conducteur semi-infini est limité par sa surface libre plane que l'on prendra comme plan  $xOy$ . Sur l'axe  $Oz$ , perpendiculaire à cette surface et orienté vers l'intérieur du conducteur, on place à l'extérieur du conducteur une charge ponctuelle  $q$  positive, en  $A$ , à la distance  $h$  de la surface libre (Fig. 1). On suppose dans cette première partie que le matériau est un conducteur parfait.

**1.a)** Quel est, à l'équilibre, le champ électrique  $\vec{E}$  à l'intérieur du conducteur ? Que peut-on dire du potentiel électrique dans le conducteur ? On prendra le potentiel nul à grande distance, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du conducteur.

**b)** Montrer que les charges électriques apparaissant dans ce conducteur parfait sous l'influence de la charge  $q$  sont nécessairement situées à la surface du conducteur.

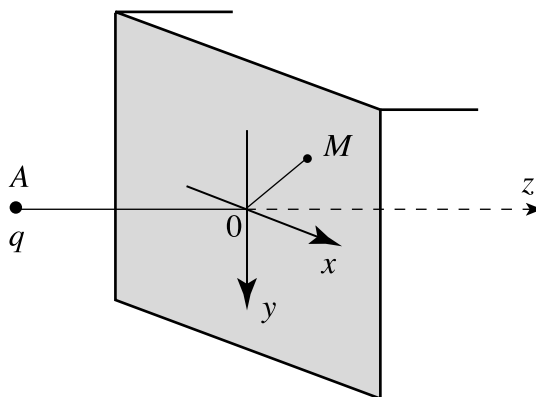


Figure 1

c) Etablir la relation entre le champ électrique  $\vec{E}(M)$  dans le vide au voisinage immédiat d'un point  $M$  de la surface et la densité surfacique de charge  $\sigma(M)$  sur le conducteur.

2. On admettra que dans le demi-espace *vide* ( $z < 0$ ) le champ électrique et son potentiel, créés par la charge  $q$  en  $A$  et le conducteur, sont identiques à ceux qui seraient donnés, en l'absence de milieu conducteur, par la même charge  $q$  en  $A$  et une charge  $-q$  placée au point image  $A'$ , symétrique de  $A$  par rapport au plan  $xOy$ .

a) Vérifier que le plan  $xOy$  est, pour ce système de deux charges, une surface équipotentielle; préciser la valeur de son potentiel.

b) En déduire le champ électrique  $\vec{E}(M)$  au voisinage d'un point  $M$  de la surface du conducteur, situé à une distance  $r$  de l'origine  $O$  (Fig. 1). Préciser direction et sens de  $\vec{E}(M)$ .

c) Déterminer la densité surfacique de charge  $\sigma(r)$ .

d) Montrer que l'on a l'inégalité simple  $\left| \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right| \leq \frac{3}{2} \frac{|\sigma|}{h}$ .

3.a) Calculer la charge totale portée par la surface du conducteur.

b) Calculer la force  $\vec{F}_A$  exercée par le conducteur sur la charge  $q$  placée en  $A$ .

## Deuxième partie

Dans un conducteur réel, non parfait, les charges mobiles sont « réparties » au voisinage de la surface sur une épaisseur moyenne  $\lambda$  dite « épaisseur d'écran ». La distribution des porteurs de charge mobiles (électrons) dans le conducteur n'est plus surfacique, mais caractérisée par un nombre de particules par unité de volume  $n(r, z)$ , ou densité volumique, en un point générique de coordonnées cylindriques  $(r, \theta, z)$  d'axe  $Oz$ . Lorsque le conducteur est localement neutre, cette densité volumique est égale à  $n_0$ , où  $n_0$  est aussi le nombre volumique de charges (positives) fixes, liées au noyaux du cristal constituant le conducteur. On prendra comme conditions aux limites loin à l'intérieur du conducteur :  $\lim_{z \rightarrow \infty} n(r, z) = n_0$ . Le conducteur est maintenu à température uniforme et constante. Dans cette deuxième partie, on analyse l'importance de l'étalement des charges.

On définit le potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}(r, z)$  d'un électron, de charge  $-e$ , dans le conducteur comme la somme de deux contributions : une partie  $\mu$ , potentiel chimique local par électron, qui ne dépend que de la densité  $n(r, z)$  et de la température  $T$ , et une autre  $-eV(r, z)$ , où  $V(r, z)$  est le potentiel électrique local dans le conducteur, soit :

$$\tilde{\mu}(r, z) = \mu [n(r, z), T] - eV(r, z).$$

1. On admet que la règle générale d'équilibre entre phases d'un système pour une espèce chargée (égalité des potentiels électrochimiques) s'applique ici aux potentiels électrochimiques

locaux, soit :

$$\tilde{\mu}(r, z) = \tilde{\mu}(r, z \rightarrow \infty).$$

a) Montrer qu'à grande distance :  $\tilde{\mu}(r, z \rightarrow \infty) = \mu(n_0, T)$ .

b) Réécrire l'équation d'équilibre à l'aide de  $\left(\frac{\partial\mu(n, T)}{\partial n}\right)_T$ , du gradient de  $n(r, z)$  et du champ électrique  $\vec{E}(r, z)$ .

c) En déduire les expressions de la composante radiale  $E_r(r, z)$  et de la composante  $E_z(r, z)$  selon l'axe  $Oz$ .

2.a) On a toujours :  $\left(\frac{\partial\mu(n, T)}{\partial n}\right)_T > 0$ . Représenter sur un schéma les composantes du champ au voisinage de la surface. Quel rôle joue la composante radiale ?

b) Exprimer le rapport  $E_r/E_z$  à l'aide des dérivées partielles de  $n(r, z)$ .

3.a) Donner une estimation simple de  $|\partial n/\partial z|$  en fonction de  $n$ ,  $n_0$  et  $\lambda$ .

b) En admettant que l'inégalité de la question 2.d) de la première partie s'étend à la densité volumique de charge  $\rho(r, z) = -e[n(r, z) - n_0]$ , donner une borne supérieure à  $|\partial n/\partial r|$ , exprimée en fonction de  $n$ ,  $n_0$  et  $h$ .

c) En déduire une estimation simple du rapport  $E_r/E_z$ . Dans quelle limite le modèle du conducteur parfait utilisé dans la première partie est-il valable ?

### Troisième partie

1.a) Dans la pratique, on a  $|n - n_0|/n_0 \ll 1$ . Montrer que la condition d'équilibre du conducteur donnée à la question 1. de la deuxième partie peut se réécrire comme :

$$\rho(r, z) \left(\frac{\partial\mu(n_0, T)}{\partial n_0}\right)_T = -e^2 V(r, z).$$

b) Ecrire la relation générale existant par ailleurs entre la densité de charge  $\rho(r, z)$  et le potentiel électrostatique  $V(r, z)$ .

c) En déduire l'équation aux dérivées partielles linéaire devant être satisfaite par  $\rho(r, z)$  ; on introduira la longueur d'écran  $\lambda$  définie par  $\lambda^2 = \frac{\epsilon_0}{e^2} \left(\frac{\partial\mu(n_0, T)}{\partial n_0}\right)_T$ .

2. En coordonnées cylindriques, le laplacien s'écrit :

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}.$$

Pour des raisons d'analyse dimensionnelle, il est possible d'effectuer le changement de variable et de fonction :  $\rho(r, z; \lambda, h)2\pi r dr dz = \bar{\rho}(R, Z; \lambda/h)2\pi R dR dZ$ , où l'on a utilisé les coordonnées réduites sans dimensions  $R = r/h$  et  $Z = z/\lambda$ , et explicité la dépendance dans les paramètres  $\lambda, h$ . Relier  $\rho$  et  $\bar{\rho}$ . Ecrire l'équation aux dérivées partielles linéaire satisfaite par  $\bar{\rho}(R, Z; \lambda/h)$ .

**3.** On suppose dorénavant que  $\lambda/h \ll 1$ .

**a)** Montrer qu'un terme de l'équation précédente de la question **2.** devient alors négligeable, et en déduire que dans cette limite  $\bar{\rho}$  se met sous la forme :  $\bar{\rho}(R, Z; \lambda/h \ll 1) = f(R)g(Z)$ , où  $g(Z)$  est une fonction que l'on déterminera.

**b)** Dans le même cadre d'approximation, on admettra que la densité volumique de charge totale  $\rho(r, z)$  obéit à la règle de somme :

$$\int_0^\infty \rho(r, z) dz = \sigma(r),$$

où  $\sigma(r)$  est la densité surfacique de charge trouvée dans la première partie pour un conducteur parfait. Déterminer  $f(R)$ .

**c)** En déduire finalement l'expression de  $\rho(r, z)$ .

**4.** Quelle est, pour  $z > 0$ , l'expression du potentiel électrostatique  $V(r, z)$  dans le conducteur ? Déterminer le rapport  $V(r, z)/V_0$  où  $V_0$  est le potentiel créé en  $O$  par la charge  $q$  seule. Tracer les graphes de  $V(r, z)/V_0$  en fonction de  $R = r/h$  pour  $z = 0$  et  $z = \lambda$ ; on prendra  $\lambda/h = 0, 1$ . Commenter le résultat en comparant au cas du conducteur parfait.

**5.** Dans un métal, le potentiel chimique d'un électron de conduction est pratiquement identique à celui de température nulle et est donné par  $\mu = \frac{\hbar^2}{2m_e}(3\pi^2 n_0)^{2/3}$ , où  $\hbar = h_{Planck}/2\pi$  est la constante de Planck « réduite » et  $m_e$  la masse de l'électron.

**a)** En introduisant le « rayon de Bohr »  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \cong 0,05$  nm, exprimer la longueur d'écran  $\lambda_M$  dans un métal en fonction de  $a_0$  et de  $n_0$ .

**b)** Pour du cuivre, la densité électronique est  $n_0 = 8,6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Calculer la valeur de  $\lambda_{Cu}$  correspondante.

**6.** Dans un semi-conducteur faiblement dopé, la densité électronique est faible et les électrons de conduction se comportent à la température ordinaire comme un gaz classique. Leur potentiel chimique satisfait à :

$$\left( \frac{\partial \mu(n_0, T)}{\partial n_0} \right)_T = \frac{k_B T}{n_0},$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

**a)** Donner, dans ce cas, l'expression  $\lambda_{sc}$  de l'épaisseur d'écran en fonction de  $T$  et  $n_0$  en

remplaçant simplement, dans l'expression de  $\lambda$  donnée dans la question **1.c)** de cette troisième partie,  $\varepsilon_0$  par une permittivité  $\varepsilon$  pour tenir compte des propriétés diélectriques du matériau.

**b)** Selon le dopage,  $n_0$  varie entre  $10^{18}$  et  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Calculer les valeurs correspondantes de  $\lambda_{sc}$  à la température ambiante pour laquelle  $k_B T = 25 \times 10^{-3} \text{ eV}$ , en prenant  $\epsilon = 15 \epsilon_0$ .

**7.** On s'intéresse maintenant à la force  $\vec{F}_A$  exercée sur la charge  $q$  en  $A$ .

**a)** En donner l'expression formelle sous forme d'une intégrale double contenant  $\rho(r, z)$ .

**b)** Evaluer cette intégrale à l'aide du résultat de la question **3.c)** de cette troisième partie ; on effectuera pour cela un développement limité de l'intégrand jusqu'au premier ordre en  $z/h$ , en justifiant qualitativement cette approximation.

Comparer le résultat à l'expression obtenue à la question **3.b)** de la première partie dans le cas d'un conducteur parfait.

## Deuxième problème

### Réduction du monoxyde d'azote en monoxyde de diazote

*Données*

Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^0 (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$		
CO(g)	-110,5	198	$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	$\Delta_r G^\circ = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	214	$\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$	$E^\circ = +0,62 \text{ V}$
NO(g)	+90	211	CO <sub>2</sub> (g)/CO(g)	$E^\circ = -0,12 \text{ V}$
N <sub>2</sub> O(g)	+82	220	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	$E^\circ = +0,17 \text{ V}$

Le monoxyde d'azote NO est un sous produit des processus de combustion à haute température qui pose de nombreux problèmes en matière d'environnement. L'oxydation de NO par l'oxygène de l'air produit le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> qui est à l'origine des pluies acides. De plus NO est un catalyseur de la réaction  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$  qui contribue à l'accroissement du « trou d'ozone ».

Par conséquent, il est essentiel de pouvoir limiter au maximum la formation de NO ou bien de pouvoir transformer NO en des produits respectant mieux l'environnement. L'objet de ce problème est d'aborder divers aspects de la réaction de réduction par CO de NO en monoxyde de diazote N<sub>2</sub>O catalysée par un complexe du palladium.

1.a) Donner les configurations électroniques à l'état fondamental de N et O.

b) Justifier qualitativement la différence d'électronégativité entre N et O. Comment cela se traduit-il sur la position relative en énergie des orbitales atomiques de N et O ?

c) Proposer une structure de Lewis pour NO. Pourquoi cette molécule se dimérise-t-elle facilement ?

d) Proposer une structure de Lewis pour N<sub>2</sub>O compatible avec le résultat de la question 1.b) (O n'est lié qu'à un seul atome d'azote). Quelle est la géométrie de N<sub>2</sub>O ? Justifier.

2. On s'intéresse à la thermodynamique de la réduction de NO par CO en phase gaz suivant la réaction (1) :



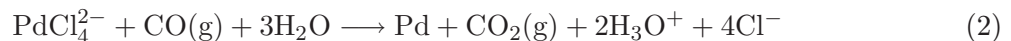
a) Donner l'expression en fonction de la température de  $\Delta_r G_1^\circ$  enthalpie libre standard de cette réaction (on se placera dans l'approximation d'Ellingham). Justifier simplement le signe de  $\Delta_r S_1^\circ$ .

b) Quelles sont les influences respectives d'une augmentation de température ou de pression sur la position de l'équilibre (1) ?

3. La cinétique de la réaction (1) est lente en phase gaz et il est nécessaire d'utiliser un catalyseur. Un système catalytique efficace est constitué d'un mélange, en milieu acide chlorhydrique concentré, de dichlorure de palladium PdCl<sub>2</sub> et de dichlorure de cuivre CuCl<sub>2</sub>.

a) Quel est dans le composé CuCl<sub>2</sub> le degré d'oxydation du cuivre ? Donner la configuration électronique de l'état fondamental de l'ion cuivre à ce degré d'oxydation (Z=29 pour Cu).

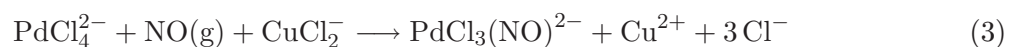
b) En milieu acide chlorhydrique concentré, le composé PdCl<sub>2</sub> se trouve sous la forme d'ion complexe PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La première étape dans le processus catalytique est la réduction du Pd(II) en Pd(0) par le monoxyde de carbone CO selon la réaction (2) :



Donner la valeur de  $\Delta_r G_2^\circ$ , enthalpie libre standard à 298 K de cette réaction.

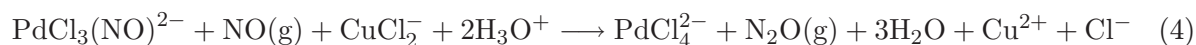
c) L'étape suivante est l'oxydation de Pd(0) par le Cu(II). Montrer qualitativement que l'oxydation du Pd par le Cu<sup>2+</sup> pour donner PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cu<sup>+</sup> n'est pas possible thermodynamiquement. Calculer le potentiel normal standard du couple Cu<sup>2+</sup>/CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Conclusion.

4. Une fois qu'une concentration suffisante en Cu(I) est atteinte en solution, la réaction (3) se produit :





Dans cette réaction, le complexe  $\text{PdCl}_3(\text{NO})^{2-}$  est un intermédiaire qui réagit ensuite avec NO et  $\text{CuCl}_2^-$  pour donner  $\text{N}_2\text{O}$  selon la réaction (4) :



a) Retrouver simplement que la réaction (1) est bien catalysée par un mélange, en milieu acide chlorhydrique fort, de dichlorure de palladium  $\text{PdCl}_2$  et de chlorure cuivrique  $\text{CuCl}_2$ .

On a pu montrer expérimentalement que la réaction (4) est l'étape cinétiquement déterminante dans la transformation catalytique de NO en  $\text{N}_2\text{O}$ . Dans tout ce qui suit, on utilisera la concentration en NO (notée  $[\text{NO}]$ ) dans la solution sachant qu'il est possible de faire le lien entre  $[\text{NO}]$  et la pression partielle  $p_{\text{NO}}$  qui est le paramètre expérimental.

b) Toutes les données cinétiques ont été mesurées selon la méthode de la vitesse initiale. Rappeler brièvement le principe de cette méthode.

c) La vitesse initiale de la réaction (4) est mesurée en suivant en spectrophotométrie visible l'évolution temporelle de la concentration  $[\text{Cu}^{2+}]$  en  $\text{Cu}^{2+}$ . Montrer qu'aux temps courts  $[\text{Cu}^{2+}]$  varie de manière linéaire en fonction du temps (équation (5)).

$$[\text{Cu}^{2+}] = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (5)$$

On admettra que la concentration initiale en  $\text{Cu}^{2+}$  est négligeable.

d) Comme la réaction (4) est l'étape cinétiquement déterminante, quelle relation simple existe-t-il entre  $[\text{PdCl}_3(\text{NO})^{2-}]_0$  et  $[\text{PdCl}_4^{2-}]_0$ , concentration initiale en Pd (II) ? Pour différentes valeurs de  $[\text{PdCl}_4^{2-}]_0$ , on a mesuré  $k_{\text{obs}}$  dont les valeurs sont reportées dans le tableau 1 (les concentrations des autres réactifs sont constantes et en excès). Quel est l'ordre partiel par rapport à  $\text{PdCl}_3(\text{NO})^{2-}$  de la réaction (4) ?

$[\text{PdCl}_4^{2-}]_0 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$k_{\text{obs}} \times 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2,9	7,0	11,1	15,0	19,2	22,8

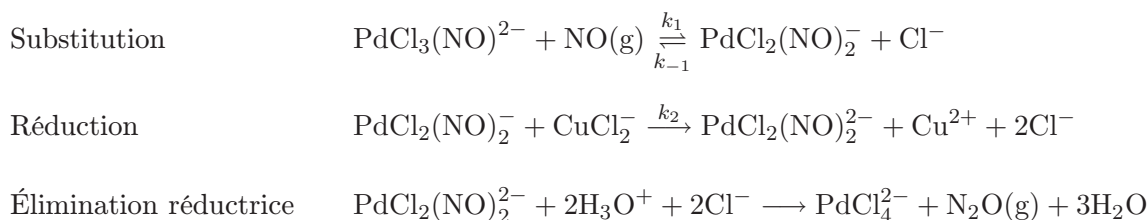
Tableau 1

*Influence de la concentration initiale en Pd(II) sur la cinétique de la réaction (4)*

5. De la même manière, on montre que l'ordre partiel par rapport à NO est 1, celui par rapport à  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  est 0 et que pour  $\text{CuCl}_2^-$  la situation est plus compliquée (voir la question 5.d)). Le but de cette dernière question est de proposer un mécanisme pour la réaction (4) qui soit en accord avec les données expérimentales.

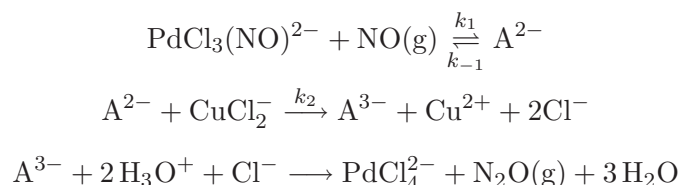
a) On pourrait tout d'abord envisager la formation d'un composé dinitrosyl qui conduirait

à N<sub>2</sub>O par couplage réducteur selon le mécanisme suivant :



La réaction d'élimination réductrice est en fait composée de plusieurs étapes élémentaires mais seule l'équation bilan a été écrite car l'étape de réduction est généralement l'étape cinétiquement déterminante. Expliquer pourquoi la première étape de ce mécanisme est en contradiction avec l'observation expérimentale d'un ordre nul par rapport à Cl<sup>-</sup>.

b) Un autre mécanisme pourrait être proposé dans lequel la première étape est une attaque du ligand nitrosyl NO de PdCl<sub>3</sub>(NO)<sup>2-</sup> par une molécule de NO pour donner un complexe A<sup>2-</sup>. Ce complexe est réduit par CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> pour donner A<sup>3-</sup>. Ensuite le complexe A<sup>3-</sup> réagit de manière rapide avec H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> pour donner N<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O. Le mécanisme peut-être résumé ainsi :



Montrer que la vitesse globale de la réaction est identique à la vitesse de formation de A<sup>3-</sup>.

c) En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, exprimer la vitesse  $\nu$  de la réaction en fonction de  $k_1, k_{-1}, k_2, [\text{PdCl}_3(\text{NO})^{2-}], [\text{NO}]$  et  $[\text{CuCl}_2^-]$ . Les observations expérimentales sont-elles bien reproduites ?

d) Dans le tableau 2 sont reportées les valeurs de  $k_{\text{obs}}$  pour différentes valeurs de la concentration initiale en CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>.

[CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> mol L <sup>-1</sup>	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15	0,175	0,2
$k_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2,9	4,7	6,0	6,9	7,6	8,2	8,7	9,0

Tableau 2  
Influence de la concentration initiale en Cu(I) sur la cinétique de la réaction (4)

Tracer  $k_{\text{obs}}$  en fonction de [CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> et commenter l'allure de la courbe en relation avec la loi de vitesse déterminée ci-dessus. Quelle courbe faudrait-il tracer pour vérifier que le mécanisme ci-dessus est en accord avec les données expérimentales ?

\* \*

\*

## Rapport de MM. Yves BORENSZTEIN et Marc HIMBERT, correcteurs.

La deuxième composition de physique comportait deux problèmes : **un problème de physique**, consacré à la détermination de la distribution de charge électrique induite dans un conducteur (bon ou médiocre) par une charge ponctuelle située à proximité de celui-ci, et au calcul de la force électrostatique exercée sur cette charge ; **un problème de chimie**, proposant l'étude à la fois thermodynamique et cinétique des différentes étapes d'un processus de réduction par le monoxyde de carbone du monoxyde d'azote en monoxyde de diazote, en présence de catalyseur.

Faisant appel à des notions élémentaires d'électrostatique, de structure de la matière et de thermodynamique principalement (ces dernières étant rappelées en détail au fil du texte), le problème de physique ne présentait pas de difficulté majeure. L'épreuve guidait les candidats tout au long des étapes du calcul de la distribution de charge induite et de la force électrostatique exercée, avec des hypothèses de complexité croissante. La progression très lente du niveau de difficulté, en particulier sur le plan des calculs algébriques à développer, aurait dû permettre à un beaucoup plus grand nombre de candidats d'aller jusqu'aux dernières questions, en particulier la question **III.7**, où le calcul intégral à mener était plus difficile.

Résoudre le problème de chimie exigeait un minimum de connaissances élémentaires préalables. Ensuite, il fallait accepter de se laisser guider par le texte au fil des questions posées, souvent largement indépendantes, en identifiant pas à pas la nature exacte des informations nouvelles communiquées, sans se laisser perdre par les équations chimiques. Abordant tour à tour la structure atomique et moléculaire des réactifs, la thermochimie, les mécanismes d'oxydo-réduction et la cinétique chimique avec réaction catalysée, le problème couvrait l'essentiel du programme des classes préparatoires et constituait, à ce titre, un bon test du niveau effectif global de préparation des candidats.

La répartition des notes des candidats français est la suivante :

$0 \leq N < 4$	3%
$4 \leq N < 8$	22%
$8 \leq N < 12$	47%
$12 \leq N < 16$	23%
$16 \leq N \leq 20$	5%

Presque toutes les questions ont été abordées avec quelque bonheur au moins une fois. Il convient de préciser dès à présent qu'un poids identique a été attribué dans le barème de notation à chacun de ces deux problèmes totalement indépendants. Cela ne signifie pas stricto sensu que chaque problème était noté sur dix points, mais que deux candidats qui auraient résolu correctement en totalité, l'un le problème de physique uniquement, l'autre le problème de chimie uniquement, auraient été récompensés de la même note théorique, alors proche, pour cette seule session 2000, de 13,9 points sur 20. Toutefois, les quelques copies n'ayant abordé qu'un seul des deux problèmes (la physique dans 70% de cas) sont

en général des copies de faible niveau.

En pratique, la moyenne générale s'établit à 10,1/20, avec un écart-type de 3,3. Sur les 10 points, 6,5 points en moyenne récompensent les efforts effectués en physique (écart-type de 2,5 points), et 3,5 points les efforts consacrés à résoudre les questions de chimie (écart-type 2,2 points). Ces distributions partielles présentent une faible corrélation négative, qu'on peut associer à la durée finie de l'épreuve.

Le nombre de notes très basses est inférieur à celui qui était observé les années antérieures, en raison sans doute du très large domaine dans lequel, en physique ou en chimie, les candidats pouvaient, en quatre heures, exprimer leur talent.

Les correcteurs rappellent une fois de plus qu'il est extrêmement souhaitable de parcourir l'énoncé avant de composer, ce qui permet par exemple de situer la progression des approximations à effectuer ou non. Il faut aussi prendre garde à l'intitulé de chacune des questions, car ce sont évidemment avant tout les réponses aux questions posées qui font l'objet de l'évaluation ; certains semblent l'oublier !

### Problème de physique

Ce problème appelle peu de remarques particulières. Les correcteurs ont trouvé d'excellentes copies, maîtrisant bien le sujet. L'ensemble reste cependant à un niveau élémentaire.

La **première partie**, très élémentaire, présentait peu de difficultés. Encore fallait-il, au **I.1**, maîtriser les différentes étapes de la progression du raisonnement, et au **I.2**, prendre garde au signe de la charge image. Au **I.3.a**, on doit bien entendu retrouver la charge image  $-q$ . Au **I.3.b**, la force d'interaction électrostatique demandée est, rappelons-le, une grandeur *vectorielle*.

Bien peu nombreux sont les candidats qui obtiennent l'ensemble des points qu'un barème généreux attribue à la deuxième partie. Si le calcul des composantes du champ électrique (**II.1**) est en général bien traité, le schéma demandé au **II.2**, et l'explication du rôle joué par la composante radiale, qui doit être apprécié en termes d'écart au cas idéal, sont souvent maladroits. Au **II.3**, les justifications apportées par les copies sont très souvent fragmentaires.

La **troisième partie** s'est avérée très sélective. Si le développement limité de **III.1** est en général convenablement effectué, et la loi de Poisson en général connue, en revanche le passage en coordonnées réduites au **III.2** est plus rarement satisfaisant. Or il convient de valider tout particulièrement les premières expressions obtenues avec des grandeurs sans dimension, car ce n'est qu'au terme des développements ultérieurs qu'on pourra, en réintroduisant les variables associées aux grandeurs réelles, valider les expressions obtenues par l'analyse dimensionnelle. Cela conduit des candidats à bien des erreurs au **III.3**, et les expressions données pour la densité volumique de charge sont souvent erronées ou inhomogènes. Cependant la dépendance exponentielle décroissante identifiant la longueur d'écran est en général identifiée par les candidats parvenus à ce point du problème. Les réponses données au **III.4** sont décevantes, alors que la question est explicite : on peut

passer à nouveau en coordonnées réduites, il faut tracer les graphes (des courbes en cloche) et commenter le résultat par rapport au cas idéal où la surface est une équipotentielle . . .

Les questions **III.5** et **III.6**, très largement indépendantes du reste, sont manifestement considérées comme des applications numériques sans support physique : si les expressions algébriques sont majoritairement correctes (il suffit d'un peu de soin), les applications numériques (lorsqu'elles sont effectuées – dans 2/3 des cas où la question est abordée), sont fausses une fois sur deux : l'ordre de grandeur, ou même la dimension sont fantaisistes. De très rares candidats commentent l'étendue des valeurs trouvées pour l'épaisseur d'écran dans le semi-conducteur (de 1,4 nm à 4,5  $\mu\text{m}$ ), mais presque aucun ne compare avec le résultat obtenu pour le cuivre (0,05 nm).

La question **III.7**, plus difficile, a été rarement abordée. Il fallait exprimer l'intégrale donnant la force exercée, puis projeter sur l'axe de symétrie. Ensuite seulement on pouvait effectuer le développement limité et exprimer les différents termes de l'intégrale. Celle-ci permet de retrouver la force obtenue au **I.3**, corrigée en valeur relative par un terme proportionnel à  $\lambda/h$  exprimant l'effet d'écran, donc abaissant la valeur du module : les charges sont, en moyenne, plus éloignées que dans le cas idéal, et donc s'attirent moins.

### Problème de chimie

Les correcteurs ont eu le plaisir de corriger, là aussi, quelques excellents devoirs, d'autant plus appréciés qu'ils étaient très rares. En revanche l'énormité des erreurs commises laisse pantois. Si l'émotion, le stress du concours peuvent excuser bien des inexactitudes, comment admettre qu'un électron porte une charge +, même si le signe résulte d'une convention ? Que penser d'une construction de la classification périodique à partir de couches  $1s, 1p, 1d$ , puis  $1e, f, g, h$  ? Il ne s'agit plus, à ce stade, d'une préparation insuffisante en chimie, mais de négligences qui portent sur l'ensemble du programme de physique et chimie depuis le début des classes de lycée.

Les réponses à la **première question** permettent de situer le niveau de connaissance des candidats en atomistique. Certains confondent  $Z$  et  $A$  ( $Z$  protons et électrons,  $A$  nucléons), d'autres ne peuvent retrouver ces données dans leur mémoire ; comment poursuivre avec de telles erreurs ? Au **1.b**, si de rares candidats témoignent d'une réelle maîtrise des concepts d'électronégativité, en discutant de la charge des noyaux, des variations de l'écrantage suivant la configuration électronique, d'autres se contentent (c'est déjà très bien) de situer N et O dans la classification (sur la même ligne, mais O est plus à droite), puis évoquent quelquefois (à juste titre, là encore) la règle de l'octet. En revanche, de nombreuses expressions sont imprécises (qu'est-ce qu'une *énergie supérieure* pour une orbitale, lorsque celle-ci est négative ?) et de nombreuses confusions sont faites entre l'énergie d'ionisation et l'électronégativité. Au **1.c**, que penser des candidats qui, ne maîtrisant pas du tout les liaisons moléculaires, se trompent dans le nombre d'électrons de valence (huit au maximum pour des orbitales  $s$  et  $p$  d'un niveau donné), le nombre maximal de liaisons (quatre pour une hybridation  $s$  et  $p$ ), et ne peuvent, évidemment, proposer de structure crédible pour NO et  $\text{N}_2\text{O}$  ?

La **question 2** est en général bien traitée. L'approximation d'Ellingham est connue.

Le lien entre  $\Delta S < 0$  et l'évolution du désordre moléculaire est évoqué à bon escient. Beaucoup confondent cependant  $\Delta S < 0$  et  $\Delta H < 0$  pour juger du caractère exothermique d'une réaction (c'est  $\Delta H$  qui compte). Au **2.b**, beaucoup raisonnent sur  $\Delta G$ , alors qu'il convient d'examiner l'évolution de  $\Delta G/T$  (loi de Van t'Hoff).

Avec la **question 3**, le problème aborde les réactions d'oxydoréduction. Hormis quelques énormités, les réponses au **3.a** sont satisfaisantes lorsque les candidats donnent la configuration de  $\text{Cu}^{2+}$ , comme le demande l'énoncé, et non de Cu. Les correcteurs ont accepté que la configuration exacte (en l'occurrence  $4s^0 3d^9$ ) ne soit pas connue des candidats, la réponse fautive  $4s^2 3d^7$  étant, à ce niveau, « raisonnable ». La méthode de Slater, exceptionnellement invoquée, conduit au bon résultat, mais que faut-il penser de ses conditions de validité ? Au **3.b** et au **3.c**, seuls 30% des candidats trouvent les bonnes réponses. Il était inutile de calculer explicitement la constante de réaction, l'expression du potentiel électrochimique étant bien préférable pour conclure. Beaucoup obtiennent la valeur fautive 0,57 V (au lieu de 0,74 V) pour le couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{CuCl}_2^-$ , à comparer à 0,62V ; ils concluent tout de même, puisque c'est manifestement vrai, que la réaction est possible ...

La **question 4.a** comporte plusieurs aspects. En premier lieu, il faut montrer que la succession des réactions élémentaires est désormais possible, et établir l'équation-bilan de l'oxydoréduction, qui n'était pas donnée. En second lieu, il faut montrer que l'on retrouve, en fin de réaction, les réactifs à base de Pd et Cu, qu'on appelle alors « catalyseurs ». Au **4.b**, la méthode de la vitesse initiale est mal connue, ou pour le moins mal expliquée, et mal utilisée au **4.c** où justement, c'est l'hypothèse d'une loi cinétique avec des concentrations initiales qu'on peut considérer comme constantes qui induit l'évolution linéaire de la concentration avec le temps. Au **4.d**, un graphe, même sommaire, de  $k$  ou  $\ln(k)$  en fonction de la concentration permet de conclure aussi sûrement qu'un calcul algébrique de termes de régression, où l'incertitude sur les paramètres ajustés n'est pas maîtrisée. Conclure que l'ordre vaut 1 est raisonnable, les variations autour de la linéarité stricte pouvant résulter d'écarts aléatoires liés à l'incertitude de mesure.

Enfin, à la **question 5**, il faut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires cinétiques. L'impossibilité du mécanisme **5.a**, dans lequel  $\text{Cl}^-$  est un produit de la substitution réversible, et donc participe à la cinétique, est comprise par les candidats parvenus à ce stade de l'épreuve. Au **5.b**, c'est l'étape lente qui pilote la cinétique. Au **5.c**, il convient d'être soigneux dans les calculs, qui permettent de retrouver une cinétique d'ordre 1 pour NO et le composé de Pd, d'ordre 0 pour  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ , sans ordre défini pour le composé de Cu. Les candidats tracent en général convenablement le graphe au **5.c** ; peu d'entre eux reconnaissent une fonction  $Y = X/(1 + X)$  ; très peu suggèrent un changement de variable permettant d'obtenir une droite ( $1/k$  en fonction de  $1/X$ ) ; un seul effectue le tracé suggéré, qui valide l'expression obtenue au **5.c**.