

Epreuves orales de CHIMIE, Filière MP

Trois commissions parallèles ont interrogé les candidats français et étrangers. La durée de l'épreuve est de 40 minutes sans préparation préalable pendant lesquelles un sujet est proposé. Une table de constantes et une classification périodique sont accessibles au candidat. Toutes les parties du programme MPSI et MP ont été abordées sur l'ensemble des épreuves orales. Suivant le thème abordé et la structure du sujet, le candidat peut réussir à traiter entièrement le sujet ou aborder uniquement quelques questions. Des questions complémentaires et/ou un second sujet peuvent être également donnés au cours de l'oral suivant la progression du candidat.

Remarques d'ordre général

Nous tenons tout d'abord à souligner la qualité globale des présentations orales grâce à une préparation complète à l'épreuve et une bonne appréhension du programme. Après quelques minutes nécessaires à la prise de connaissance du problème, un dialogue a été, en général, très vite initié avec l'examinateur afin d'aborder la démarche scientifique et le raisonnement à adopter pour la résolution de l'exercice. Le jury n'a jamais laissé le candidat bloqué face à une question, des indications ont toujours été données ou des questions ont été posées afin d'orienter le candidat vers la solution. Nous tenons à mettre l'accent sur le fait que lors d'une épreuve orale, le dialogue avec l'examinateur est primordial. Il est donc demandé au candidat d'expliquer sa démarche ; ses commentaires s'appuyant bien sûr sur les résultats inscrits clairement au tableau (équations, schémas, formules, brèves notes). L'examinateur peut quant à lui soit donner des indications pour lever d'éventuels blocages, soit poser des questions afin d'évaluer plus en profondeur les connaissances ou la capacité de réflexion du candidat.

Il est donc recommandé dans un premier temps de bien lire le début de l'énoncé pour saisir la logique de l'exercice et savoir faire preuve d'initiative. De la même façon, dans certains exercices, c'est au candidat d'inférer le comportement du système chimique à partir des données fournies en annexe ou fin d'énoncé, il est ainsi important de ne pas omettre la lecture et l'exploitation de ces données. Comme mentionné précédemment, une table avec un certain nombre de constantes fondamentales est accessible, il est ainsi demandé au candidat de l'utiliser pour les applications numériques et ne pas se contenter d'ordre de grandeur. Une classification périodique est également fournie afin de permettre aux candidats de déterminer rapidement la famille de l'élément étudié, son nombre d'électrons de valence ou encore sa masse molaire. Il est à noter des confusions entre le numéro atomique et le nombre de masse.

Enfin, la note finale n'est pas directement corrélée aux nombres de questions traitées. Il est attendu que le candidat expose clairement sa démarche scientifique et fasse preuve d'un raisonnement construit pour aboutir à la résolution de la problématique posée. Ainsi, la clarté et la précision dans l'expression, ainsi que la façon de présenter les résultats avec un certain dynamisme sont valorisées. Il est regrettable de voir des candidats remplir le tableau par des lignes de calculs sans exposer leur stratégie : l'examinateur pourra difficilement aider un candidat qui s'oriente vers une mauvaise direction dans ce cas. À l'opposé, tous les efforts visant à expliquer les démarches entreprises, critiquer les résultats obtenus et les replacer dans un contexte plus général sont appréciés.

Le tableau a été en général bien tenu. Lors de développements d'équations réactionnelles ou algébriques, il est conseillé d'écrire à la suite et ne pas effacer ou réécrire par-dessus ce qui tend toujours à

des confusions pour le candidat. De la même façon, lors des applications numériques, il est souhaitable que les changements d'unité et le regroupement des puissances de 10 se fassent au tableau ou énoncés explicitement et non directement à la calculatrice ce qui permet à l'examinateur de venir en aide plus rapidement au candidat si le résultat numérique est erroné.

La connaissance des notions vues lors des deux années de préparation est essentielle pour la résolution des problèmes posés. La majorité des candidats connaît les notions du cours et sait traiter les questions les plus classiques. Il est à noter que certains candidats ont été très vite pénalisés à cause de lacunes importantes sur certains points du programme. Cela s'est traduit par des formules employées inexactes, mal appliquées... Faute d'autonomie, l'examinateur a dû à plusieurs reprises indiquer les règles ou modes de résolution à utiliser. Cette attitude est évidemment très préjudiciable. Le jury rappelle que les connaissances du secondaire peuvent être sollicitées pour la compréhension du sujet. Il a été souligné des méconnaissances sur les notions vues en pré-baccalauréat comme la nomenclature de composés simples (soude, acide chlorhydrique) ou de groupements fonctionnels (alcool, acide).

A l'inverse, une poignée d'étudiants se sont distingués par un recul exceptionnel sur le problème à traiter, connaissant et maîtrisant de façon précise les notions du programme. Certains candidats ont également fait preuve d'une certaine culture scientifique en reliant l'exercice à des thématiques actuelles rencontrées dans le domaine de la chimie.

Bon nombre d'exercices nécessitent l'usage de la calculatrice, il est essentiel que le candidat puisse en avoir une en état de fonctionnement pour l'épreuve : l'examinateur n'en prête pas et le temps passé à faire les opérations à la main est forcément au détriment de l'évaluation de la qualité du candidat. Les applications numériques ne peuvent être négligées et il ne sert à rien de demander si elles doivent être faites. Les résultats doivent être clairement écrits au tableau, en précisant les unités, et commentés. En effet, il est également attendu une interprétation du résultat obtenu notamment sur les valeurs de grandeurs thermodynamiques. Dans le cas d'un résultat numérique complètement aberrant, le candidat doit faire preuve d'esprit critique. De plus, la calculatrice est à utiliser uniquement pour la dernière phase de calcul, après écriture des expressions mathématiques au tableau. De cette façon, cela permettra au candidat d'être aidé plus aisément par l'examinateur si le résultat est faux. Ce dernier pourra également juger s'ilagit d'une simple faute de frappe ou d'une mécompréhension de la loi utilisée. Des régressions linéaires ou résolutions d'équations du second degré peuvent être demandées, il est donc fortement conseillé de savoir comment procéder à ce type d'opération en ayant le bon instrument. A ce titre, il a été noté que l'exploitation de courbes par régression linéaire pour en déduire des données telles l'énergie d'activation ou encore une enthalpie standard de réaction a posé quelques difficultés.

Lors du traitement d'un problème, certains candidats sont persuadés de connaître déjà le résultat d'une réaction, d'une équation, d'un calcul... Il est important de faire preuve de vigilance en vérifiant que le résultat connu s'applique bien, ce dernier devant surtout être justifié scientifiquement en s'appuyant sur des lois chimiques et les observations indiquées. Il existe peu de formules à connaître par cœur dans le cours de chimie, la démonstration du reste est toujours susceptible d'être demandée.

Analyse détaillée des performances des candidats

La connaissance des notions du cours des deux années de préparation est indispensable pour réussir son épreuve orale. A cet effet, le candidat a été sévèrement sanctionné si les capacités exigibles n'étaient pas connues (structure cubique faces centrées, loi de Van 't Hoff, calcul du pH d'une solution d'acide faible, valence d'éléments simples...).

Il est aussi regrettable que certains candidats soient en difficulté pour projeter un vecteur pour le calcul d'un moment dipolaire, pour calculer la diagonale d'un cube en cristallographie. Dans la même thématique, le jury tient à souligner que la géométrie simple pose de plus en plus de difficultés. L'intégration de fonctions simples telles que $1/x$ ou $1/x^2$ en cinétique s'est avérée laborieuse pour certains.

Le programme comporte la description d'un certain nombre d'appareils et de montages dont le principe de fonctionnement est à connaître. Il reste encore étonnant que l'application d'une loi simple comme Beer-Lambert ou la loi de Kohlrausch pose des difficultés pour plusieurs espèces en solution, leur énoncé est aussi souvent confus.

Atomistique et structure de la matière

Comme l'examinateur donne accès au candidat à une classification périodique, il serait utile que le candidat l'exploite notamment pour déterminer rapidement la configuration électronique d'un élément. Les nombres quantiques n , l et m ne sont pas toujours connus de manière satisfaisante. Ainsi, trop peu de candidats sont à même d'expliquer l'origine du nombre d'électrons pouvant être contenus dans un sous-niveau de nombre quantique secondaire donné. Beaucoup d'étudiants pensent aussi que tous les éléments du tableau périodique s'ionisent afin d'acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus proche, ce qui conduit à des nombres d'oxydation complètement aberrants notamment pour les métaux de transition qui sont négatifs pour certains candidats.

L'évolution des propriétés comme l'électronégativité, le rayon atomique ou encore la polarisabilité n'est pas bien maîtrisée car la notion même de ces propriétés notamment la polarisabilité n'est pas acquise.

L'écriture des formules de Lewis des molécules est restée encore très problématique cette année. Les formules de Lewis d'éléments simples comme le carbone, l'azote ou encore l'oxygène ne sont pas sues pour tous. Le décompte des électrons de valence est souvent entaché d'erreurs ce qui conduit à des aberrations. De plus, les charges sont fréquemment oubliées et les doublets placés mécaniquement sans aucune cohérence avec une quelconque réalité chimique. Ainsi, il est fréquent d'avoir des molécules avec des carbones pentavalents sans que le candidat remarque son erreur.

Les questions concernant les forces intermoléculaires comme la liaison hydrogène ou les liaisons de Van der Waals ont été très peu correctement traitées cette année. Beaucoup de confusions ont été constatées car peu de candidats savent correctement décrire une liaison hydrogène. La notion de polarité n'est pas acquise non plus ce qui limite bon nombre de candidats pour interpréter la solubilité de certains composés. Ainsi, peu de candidats maîtrisent l'influence des interactions intermoléculaires sur la cohésion des corps purs. Pour illustration, une augmentation de température d'ébullition, par exemple pour une série d'alcanes, est malheureusement justifiée par la nécessité de briser les liaisons au sein même d'une molécule ce qui est totalement faux au lieu d'invoquer les interactions de London. La plupart des justifications est faite en utilisant comme seul argument l'électronégativité, ce qui est assez limitant. Enfin, la notion de liaison covalente peut aussi s'avérer floue.

Cristallographie

Les questions de cristallographie n'ont pas été traitées correctement dans l'ensemble. La majorité des candidats connaît la structure CFC et sait la représenter facilement. Cependant, le jury a constaté beaucoup de difficultés pour les questions portant sur la détermination de la masse volumique ou la compacité. Le temps consacré à ces questions simples a pénalisé le candidat. Bien évidemment, les questions concernant les conditions d'insertion dans un site tétraédrique ou octaédrique ont été encore plus

laborieuses car un nombre non négligeable de candidats a été incapable de placer les sites ou a confondu les deux types de sites. De plus, la majorité des candidats se retrouve en difficulté lorsqu'il s'agit de discuter des différents types de liaisons dans les cristaux (cristaux métalliques, covalents, ioniques).

Cinétique chimique

La cinétique formelle n'est pas bien maîtrisée. L'expression même de la vitesse pose problème tout comme l'expression de la concentration en fonction du temps pour un ordre 0, 1 ou 2. Les techniques d'intégration par séparation des variables sont parfois mal maîtrisées. Le travail en phase gaz peut aussi être une source de soucis (notamment si l'expérience fait intervenir la densité). Enfin, le candidat peut peiner à expliquer clairement le rôle d'un catalyseur.

Solutions aqueuses

Au même titre que l'année dernière, les sujets portant sur la chimie des solutions ont posé beaucoup de difficultés souvent dues à un manque de rigueur et une mauvaise compréhension des phénomènes se déroulant au sein de la solution. La mesure physique même du pH est confondue pour certains avec la mesure de la conductivité et la définition d'une espèce acide au sens de Brönsted peut être méconnue.

L'interprétation d'une courbe de titrage est aussi très confuse. Comme chaque année, il est important de mentionner que de nombreux candidats ne connaissent pas la différence entre le terme « équilibre » et « équivalence » lors d'un exercice sur un dosage. Ils affirment que le pH est égal au pK_a du couple acido-basique à l'équivalence au lieu de la demi-équivalence. L'interprétation et l'exploitation d'une courbe de dosage ont ainsi posé des problèmes. Peu de sujets ont été réussis lors d'un titrage acido-basique mettant en jeu notamment deux espèces à titrer. Les réactions de titrage ont eu du mal à être écrites.

Aussi, peu de candidats sont capables de mener à bien le calcul du pH d'un monoacide faible au sein d'une solution aqueuse. Certains candidats semblent préférer se noyer dans des calculs longs et complexes au tableau plutôt que de faire des approximations judicieuses permettant de gagner un temps précieux. Ceci leur est particulièrement dommageable car le jury rappelle que l'oral de chimie n'est pas un oral de calcul et n'est pas évalué comme tel. D'autres utilisent des formules toutes faites qu'ils ne savent pas démontrer. La formule d'Andersson apparaît souvent comme la formule « magique » à utiliser dans tous les cas de figures, souvent à tort.

Pour aborder sereinement un exercice sur ce thème, il est aussi important de savoir que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sont tous les deux des acides forts, leur dissociation est donc totale dans l'eau. Il en va de même pour les propriétés acido-basiques des familles fonctionnelles type acide carboxylique et amine, le candidat devrait reconnaître aisément le caractère acide ou basique d'un de ces deux groupements au sein d'une molécule. Ainsi, l'établissement du diagramme de prédominance d'un acide aminé a posé énormément de problème par manque de connaissances.

Nous avons remarqué que le travail par linéarisation systématique des produits par passage au logarithme est généralement inefficace. Il conduit rarement à une application numérique juste car la transformation « -log » est double et les étudiants se trompent. La manipulation systématique des pH, pC, pK_e allonge aussi grandement les temps de calculs. Finalement, cette technique obscurcit le sens chimique, qui est souvent plus manifeste lorsque l'on travaille en concentration. Plusieurs minutes peuvent être nécessaires pour donner une valeur du pH lorsque l'on connaît la concentration en ions OH⁻. De façon générale il serait souhaitable que les candidats soient aussi à l'aise avec les bases qu'avec les acides et qu'ils aient compris que ces deux visions sont symétriques l'une de l'autre.

Certains candidats ont tendance également à complexifier l'exercice en n'utilisant pas les variables proposées par l'énoncé.

Les questions relatives à la solubilité, à l'apparition et à la redissolution de précipités suivant le pH sont les plus difficiles pour les candidats. Presque tous les étudiants sont mis en difficulté dès lors que deux phénomènes concurrents peuvent se produire dans le système. La définition même de la solubilité est souvent très confuse. Nous rappelons aussi que la dissolution d'une espèce n'entraîne pas de briser les liaisons covalentes au sein de l'espèce.

Oxydo-réduction

De manière récurrente, l'équilibre d'une équation chimique notamment les équilibres d'oxydo-réduction requiert trop de temps. Il est nécessaire que les candidats soient plus efficaces sur ce type de question. Il arrive même que certains candidats confondent équilibres redox et équilibres acido-basiques. Des problèmes se sont posés dès le début de l'exercice pour identifier quelle réaction pouvait se produire. Il est essentiel de bien exploiter les données sur le potentiel standard et de ne pas hésiter à faire une échelle de potentiel. Certains candidats ont aussi perdu un temps précieux pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction redox.

La lecture et le tracé des diagrammes E-pH sont globalement maîtrisés mais la réaction de dismutation a eu du mal certaines fois à être identifiée. La détermination des équations de frontière peut parfois prendre du temps, ce qui ne permet pas d'aborder les questions suivantes. Des difficultés ont été remarquées également, lorsque l'on fait en sus intervenir des phénomènes de précipitation, etc...

L'analyse de courbes intensité-potentiel a posé encore plus de problèmes cette année, cela a été ainsi abordé de façon très hétérogène selon les candidats. Beaucoup de confusions ont été notées en premier lieu pour identifier les réactions se produisant au niveau des vagues anodiques et cathodiques. Beaucoup de candidats semblent déroutés face au fait qu'une courbe puisse ne présenter que la vague d'oxydation d'une espèce en solution, sans présenter la vague de réduction correspondante. Il est bon de rappeler que, pour observer une vague d'oxydation ou de réduction sur une courbe intensité-potentiel, l'espèce subissant la réaction d'oxydo-réduction correspondante doit être présente en solution.

Les paramètres régissant l'intensité du courant limite de diffusion comme la concentration du réactif en solution, le nombre d'électrons échangés à l'électrode et la surface immergée de l'électrode à partir des courbes intensité-potentiel ne sont pas bien connus. L'allure des courbes I-E traduisant le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur est toujours confuse. Les schémas des montages sont également assez approximatifs. On rappelle qu'une électrode platine n'est pas une électrode de référence.

Thermochimie et équilibres

Les exercices portant sur ce thème ont été relativement bien traités avec des calculs bien menés, avec les bons ordres de grandeur et les bonnes unités. Il est cependant regrettable que certains ne connaissent pas la loi de Van't Hoff ou ne sachent pas l'utiliser à bon escient. La définition même de l'état standard n'est pas maîtrisée. Ainsi, des confusions ont été observées entre Δ_rG et Δ_rG° et lors de l'application de la loi de Hess pour justifier que l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple pouvait être nulle. L'utilisation de cycle pour déterminer une grandeur telle que la température de flamme ou une énergie de liaisons a été assez problématique.

Comme chaque année, les exercices nécessitant l'utilisation du potentiel chimique se sont avérés très compliqués.

Il est à noter que certains candidats manipulent avec rigueur et dextérité les concepts de quotient réactionnel, constante d'équilibre et cycle thermodynamique.

Pour conclure, le jury tient à revenir sur l'implication de la majorité des candidats. Le but de ce rapport est de contribuer à améliorer la qualité de leurs prestations orales. Il est toujours très plaisant et constructif de pouvoir échanger avec des candidats sérieux qui ont su profiter d'une préparation de qualité.