

# Épreuves orales de Chimie, Filière PC

La durée de l'épreuve est de 50 minutes sans préparation préalable pendant lesquelles un ou deux sujets sont proposés. Toutes les parties du programme de PCSI et PC ont été abordées sur l'ensemble des épreuves orales.

## 1 Remarques d'ordre général

Une grande majorité des candidats présents à l'épreuve orale de chimie ont su démontrer leur capacité à présenter des exposés de bonne qualité, témoignant d'une préparation sérieuse et d'une bonne assimilation du programme. La plupart des notions abordées durant les deux années de CPGE ont, dans l'ensemble, été correctement maîtrisées. Elles ont permis à de nombreux candidats d'engager un dialogue constructif avec l'examineur, dans le cadre d'une démarche scientifique rigoureuse et d'un raisonnement structuré.

Le jury tient à souligner que les candidats n'ont jamais été laissés sans aide en cas de difficulté : des indications ou des questions complémentaires leur ont toujours été fournies afin de les guider. Il est néanmoins attendu que le candidat fasse preuve d'initiative, de réflexion personnelle et d'esprit critique, en particulier lorsqu'un résultat numérique paraît manifestement aberrant.

Le tableau a, dans l'ensemble, été bien utilisé. Lorsqu'un candidat opte pour une représentation schématique, il est essentiel de choisir des repères et des unités adaptés, afin de garantir la clarté de l'exposé. L'usage de craies ou de feutres de couleur peut utilement renforcer la lisibilité. Lors du développement d'équations algébriques ou réactionnelles, il est vivement conseillé de détailler les étapes du raisonnement ligne par ligne, et d'éviter d'écrire par-dessus une équation précédente. De même, en chimie organique, il est impératif de ne pas représenter l'intégralité d'un mécanisme sur une seule et même molécule : ce type de présentation prête à confusion, et nuit à la qualité de l'exposé. Le jury apprécie particulièrement les candidats qui verbalisent leur réflexion en parallèle de l'écriture au tableau, ce qui favorise un échange dynamique et éclairé.

La connaissance des notions enseignées au cours des deux années de préparation reste une condition indispensable à la résolution des exercices proposés. Des lacunes importantes sur des points fondamentaux du programme ont parfois pénalisé certains candidats dès les premières minutes de l'épreuve, les empêchant de construire un raisonnement pertinent.

Certains exercices nécessitent l'usage de la calculatrice : il est donc indispensable que le candidat se présente avec un matériel chargé, fonctionnel et maîtrisé, notamment pour la résolution d'équations ou la réalisation de régressions linéaires.

Chaque année, de nombreux candidats rencontrent des difficultés à bien appréhender l'énoncé. Une lecture précipitée conduit fréquemment à des données ignorées, à des raisonnements hors sujet, ou à une exploitation incomplète des informations fournies. Le jury rappelle que les remarques formulées par l'examineur durant l'épreuve doivent être écoutées attentivement, car elles constituent toujours des indications précieuses pour progresser vers la solution attendue.

Certains candidats, persuadés d'avoir déjà rencontré un exercice similaire, adoptent parfois des raisonnements stéréotypés, qui les conduisent en dehors du cadre du problème posé. Il est fondamental de vérifier systématiquement que le résultat appliqué est adapté au contexte de l'énoncé, et de justifier toute réponse par une argumentation fondée sur les lois chimiques et les observations disponibles. La récitation de connaissances apprises par cœur est à proscrire : c'est bien la rigueur du raisonnement scientifique et la capacité d'analyse qui seront valorisées tout au long de l'épreuve.

## 2 Chimie générale

Cette année encore, les exercices relatifs à la chimie des solutions ont donné lieu à de nombreuses difficultés. Un manque de rigueur méthodologique et une compréhension insuffisante des phénomènes mis en jeu ont conduit les candidats à appliquer de manière automatique des lois apprises par cœur, sans vérification préalable de la validité des hypothèses de l'énoncé. En conséquence, peu d'entre eux ont été en mesure d'interpréter correctement une courbe de titrage ou de mener à bien le calcul du pH d'un monoacide ou d'une monobase faible en solution aqueuse.

Les exercices portant sur la cinétique chimique ont également suscité des difficultés importantes. L'extraction de données expérimentales par régression linéaire est souvent effectuée de manière peu fluide, et ce uniquement lorsque les candidats disposent d'une calculatrice fonctionnelle, ce qui n'est pas systématiquement le cas. De nombreuses confusions subsistent par ailleurs entre paramètres cinétiques et thermodynamiques. Une proportion significative de candidats éprouve des difficultés à tracer des profils réactionnels cohérents et physiquement interprétables.

L'analyse des courbes intensité-potentiel, comme lors de la session précédente, reste problématique. Elle est abordée de façon très inégale selon les candidats. Beaucoup semblent déstabilisés lorsqu'une courbe ne présente que la vague d'oxydation d'une espèce sans sa contrepartie réductrice. Il est utile de rappeler que l'observation d'une vague d'oxydation ou de réduction nécessite la présence en solution de l'espèce correspondante. Le lien qualitatif ou quantitatif entre le courant limite de diffusion et les paramètres tels que la concentration du réactif, le nombre d'électrons échangés ou encore la surface électrode-active est rarement correctement établi à partir des données expérimentales.

La thermochimie est globalement mieux maîtrisée. Néanmoins, les calculs de variance restent souvent approximatifs, tout comme l'exploitation des diagrammes binaires liquide-vapeur (notamment dans le cas du dispositif de Dean-Stark). Des erreurs récurrentes sont constatées dans le choix des grandeurs thermodynamiques pertinentes, en particulier une confusion fréquente entre énergie interne et enthalpie. Ces imprécisions s'étendent également à la distinction entre grandeurs définies à l'équilibre et hors équilibre, notamment dans le cadre de l'étude des piles.

Enfin, des lacunes notables ont été observées dans la partie relative à l'atomistique. La définition et la signification des nombres quantiques sont mal maîtrisées par un grand nombre de candidats. L'interprétation des orbitales moléculaires dans les systèmes diatomiques est souvent approximative. De fréquentes confusions entre recouvrements axiaux et latéraux mènent à des diagrammes d'orbitales moléculaires incorrects, notamment des représentations avec trois orbitales de type  $\pi$  dégénérées. Les notions d'orbitales liantes, non liantes et anti-liantes sont, elles aussi, souvent mal comprises.

## 3 Chimie organique

Cette année encore, le jury tient à souligner la rigueur dont font preuve la majorité des candidats dans l'écriture des mécanismes réactionnels. Les mouvements électroniques ainsi que

la représentation des lacunes et des doublets électroniques sont, dans l'ensemble, correctement maîtrisés. Toutefois, des erreurs persistent, notamment lors de la reproduction d'une molécule d'une étape à l'autre d'une synthèse : des incohérences sont régulièrement relevées dans la chaîne carbonée ou la nature des fonctions chimiques.

L'utilisation des flèches simples ou doubles, censées distinguer réactions irréversibles et réversibles, demeure approximative. Les notions d'équilibre sont généralement abordées, mais encore insuffisamment exploitées dans les raisonnements. À titre d'exemple, l'équilibre céto-énolique en milieu acide est trop rarement mis en avant, alors qu'il permettrait d'illustrer de manière pertinente la nucléophilie du carbone en position  $\alpha$  d'une cétone dans ce contexte. Par ailleurs, un nombre important de candidats néglige le fait qu'une réaction réversible peut s'effectuer dans les deux sens, ce qui peut être déterminant dans l'analyse de mécanismes ou dans l'interprétation de réactions concurrentes.

Les règles de nomenclature posent encore de grandes difficultés, y compris pour l'identification de structures moléculaires simples. La capacité à représenter la structure spatiale d'une molécule à partir de sa dénomination (par exemple sous forme de représentation de Cram), ou à déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique, demeure inégalement acquise. Ces lacunes entraînent une perte de temps significative et nuisent à la résolution des exercices. La nomenclature des réactions d'élimination est également peu maîtrisée, et de nombreuses confusions subsistent dans l'identification des mécanismes réactionnels, leur cinétique et leur profil énergétique.

Une attention particulière doit être portée à la cohérence entre les mécanismes dessinés au tableau et les explications orales fournies. Trop souvent, les candidats amorcent, par souci de rapidité, un mécanisme de type bimoléculaire, tout en déclarant à l'oral qu'il s'agit d'un mécanisme monomoléculaire. De telles incohérences, inacceptables dans le cadre d'une épreuve orale, ont été systématiquement sanctionnées.

Les effets électroniques sont encore mal maîtrisés. Cette méconnaissance compromet l'interprétation correcte de la réactivité des espèces chimiques. Les confusions entre effets inductifs et mésomères, ainsi qu'entre effets donneurs et accepteurs, sont fréquentes. Il convient par exemple de rappeler que les carbocations en position  $\alpha$  d'une fonction carbonyle ne sont pas stabilisés par délocalisation de la liaison C=O, bien au contraire. L'analyse des différences d'acidité entre composés analogues, en lien avec la nature électronique des substituants, est très souvent entachée d'erreurs. Il en va de même pour la justification de la stabilité d'un carbanion, régulièrement confondue avec celle d'un carbocation. Par ailleurs, l'écriture de formes mésomères pertinentes, représentatives de la délocalisation réelle, fait encore défaut à un grand nombre de candidats. Enfin, la mise en évidence des sites lacunaires reste problématique. Beaucoup pensent, à tort, que toute espèce cationique est nécessairement électrophile, ce qui les conduit à proposer des mécanismes erronés, notamment des substitutions nucléophiles sur des atomes d'azote ou d'oxygène protonés.

L'interprétation des mécanismes dans le cadre d'une synthèse multi-étapes reste une difficulté majeure. De nombreux candidats restent bloqués à une étape donnée, sans prendre en compte la suite de la synthèse, perdant ainsi un temps précieux à construire des mécanismes sans avoir identifié au préalable le produit cible. Trop souvent, les examinateurs doivent orienter les candidats vers une approche rétrosynthétique, qui devrait pourtant être un réflexe naturel. Le jury tient à rappeler que les mécanismes attendus s'appuient exclusivement sur les connaissances du programme et que les éléments fournis dans les énoncés (formule brute, spectres IR/RMN, réactifs utilisés, produits des étapes suivantes, etc.) sont suffisants pour permettre la détermination de la structure du produit à obtenir.

Malgré des progrès, l'exploitation des ordres de grandeur des pKa associés aux couples acide/base reste globalement insuffisante. Des erreurs conceptuelles persistent concernant l'aci-

dité ou la basicité relatives des amines et des alcools. Ces notions sont pourtant essentielles, en particulier dans les exercices de synthèse multi-étapes, où elles guident le raisonnement vers la formation des produits attendus. À titre d'exemple, la réactivité d'un organomagnésien avec un composé protique continue de poser problème à de nombreux candidats.

Les spectroscopies RMN et IR sont généralement bien utilisées lorsque la structure du composé est donnée. Toutefois, la notion de protons équivalents demeure floue : il est fréquent d'entendre que les cinq protons portés par un cycle benzénique monosubstitué sont équivalents, ce qui est inexact. Le jury souligne également une utilisation parfois trop rigide des tables spectroscopiques fournies. Ces dernières proposent des plages indicatives, et des écarts légers avec les valeurs observées expérimentalement (par exemple une bande IR à  $1654\text{ cm}^{-1}$  pour une liaison C=C) sont parfaitement acceptables et doivent être interprétés avec discernement.

## 4 Conclusion générale

Pour conclure, le jury souhaite souligner le niveau globalement satisfaisant des candidats, bien que légèrement en retrait par rapport aux sessions précédentes. Le présent rapport a pour vocation d'aider à améliorer la qualité des prestations orales, en identifiant les points récurrents de fragilité ainsi que les bonnes pratiques à consolider. Il est toujours particulièrement stimulant et enrichissant d'échanger avec des candidats courtois, investis, et bien préparés, capables d'engager une réflexion argumentée autour de problématiques de chimie contemporaine.