

Épreuve orale de Chimie, Filière MP

Déroulé de l'épreuve

• Généralités

La durée de l'épreuve est de **40 minutes** et l'énoncé doit être abordé **sans préparation préalable**. Selon la difficulté du sujet le candidat peut soit le traiter en intégralité et s'en voir proposer un second, soit ne parvenir à achever que quelques questions. Dans la mesure où les candidats sont comparés entre eux il est toujours recommandé de faire progresser la résolution à un rythme raisonnable.

Le sujet initial est généralement donné par écrit mais les questions complémentaires et/ou le second sujet peuvent être donnés à l'oral. Un tableau contenant les valeurs de certaines constantes fondamentales et une classification périodique ont aussi été fournis aux candidats. Il est recommandé de savoir faire preuve d'initiative et d'aller chercher l'information où elle se trouve. 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.

• Attendus

Après quelques minutes permettant de prendre connaissance du problème, le candidat commence la résolution de l'exercice proposé en développant une démarche qui doit l'amener au résultat final, dont les applications numériques. 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 quand il le juge nécessaire, ces commentaires s'appuyant bien sûr sur les **résultats inscrits clairement au tableau** (équations, schémas, formules, brèves, notes). L'examinateur pourra quant à lui soit donner des indications pour lever d'éventuels blocages (ceci conduisant alors à une baisse de la note finale), soit poser des questions afin de tester plus en profondeur les connaissances ou la capacité de réflexion du candidat (ceci ne pouvant alors in fine conduire à une hausse ou à une baisse de la note finale).

La clarté et la **précision dans l'expression**, ainsi que la façon de présenter les résultats avec un certain dynamisme influencent fortement la note finale. Il est regrettable de voir des personnes remplir tableau de calculs après tableau de calculs sans rien expliquer : 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. Cependant, il ne faut pas non plus que le candidat cherche par tous les moyens à occuper le terrain en pratiquant des diversions sur des problèmes annexes, et généralement beaucoup plus simples à traiter que l'énoncé qui lui a été soumis. La résolution sera alors considérée comme à l'arrêt et la note s'en ressentira. Finalement, l'examinateur ne se prononce que sur des résultats clairement exprimés : il ne participe pas à une séance de *questionnements* avec le candidat, séance dans laquelle des idées seraient exprimées avec enthousiasme certes mais sans aucune rigueur.

• *Usage de la calculatrice*

La calculatrice est nécessaire pour la résolution de la majorité des exercices proposés et les candidats doivent donc se présenter munis de cet instrument.

Les applications numériques ne sont pas optionnelles dans la mesure où la chimie ne se contente pas d'ordre de grandeurs, le comportement d'un système réactif pouvant être très sensible aux conditions expérimentales. Inutile donc de demander à l'examineur s'il est nécessaire de finir le calcul, ça serait comme lui demander s'il est nécessaire de répondre aux questions de l'énoncé... Les résultats des applications numériques doivent être écrits au tableau et les unités précisées.

Il est recommandé de n'utiliser l'appareil que pour la dernière phase de calcul, une fois gérés au tableau la résolution littérale de l'équation, les conversions d'unités et le rassemblement des puissances de 10. En effet, si le candidat réalise seul sur sa calculatrice toutes ses étapes et que le résultat final est faux il ne peut bénéficier d'aucune aide de la part de l'examineur. Ce dernier ne peut par ailleurs juger s'il agit d'une simple faute de frappe ou d'une mécompréhension des lois de la chimie.

Même si les appareils modernes permettent la résolution d'équations plus ou moins compliquées nous recommandons aux candidats de s'interroger lorsqu'ils font appels à ces fonctions. Les exercices ne requièrent souvent que la résolution d'équations simples si on sait faire preuve de sens chimique.

Analyse globale des résultats

Sur 383 candidats français, les notes se sont échelonnées selon le tableau suivant, avec une moyenne de 11,65 et un écart-type de 3,44.

$0 \leq N < 4$	8	2,09%
$4 \leq N < 8$	37	9,66%
$8 \leq N < 12$	128	33,42%
$12 \leq N < 16$	160	41,78%
$16 \leq N \leq 20$	50	13,05%
Total :	383	100%
Nombre de candidats :	383	
Note moyenne :	11,65	
Ecart-type :	3,44	

Les examinateurs ont eu la satisfaction de voir peu de candidats arrivant non préparés à l'épreuve de chimie. La majorité d'entre eux connaît la plupart du cours et sait traiter les questions les plus classiques. En revanche, on remarque malheureusement que de moins en moins d'étudiants sont capables d'élever le niveau de la discussion au-delà des choses strictement vues en cours, et que beaucoup ne prennent pas un recul suffisant par rapport aux énoncés. Les candidats qui ont été capables de mettre en évidence leur qualité de réflexion, de faire preuve d'initiative et de proposer des méthodes pour avancer dans les exercices en ont donc été fortement récompensés.

Analyse détaillée des performances des candidats

• Généralités

La maîtrise du cours des deux années de préparation est indispensable. Il est aussi regrettable de voir des candidats buter sur la résolution de problèmes de lycée. A titre d'exemples, ont été sévèrement sanctionnés l'absence de connaissance sur les points suivants : structure cubique faces centrées, loi de Van 't Hoff, calcul du pH d'une solution d'acide faible, interprétation de la courbe de dosage d'un acide faible par une base forte...

D'autre part, certains candidats sont malheureusement incapables de relier réalité chimique et mathématisation du problème. Ainsi les points suivants ont fait baisser les notes : non connaissance de la définition de la densité des gaz, incapacité à relier fraction molaire et fraction massique, erreur d'unités dans la loi des gaz parfait, non connaissance des techniques de conductimétrie et de spectrophotométrie ou encore incapacité à relier le tableau d'avancement d'une transformation chimique à la consommation de l'espèce titrante dans un dosage. Dans le même ordre d'idée, certains candidats ne réussissent pas à traduire en langage chimique un protocole décrit dans un texte. Ceci tient partiellement à la méconnaissance de termes simples comme soude, acide sulfurique, méthanol, etc. La signification des symboles « M » pour mol.L⁻¹ et « D » pour Debye est en général peu connue.

Finalement, il est regrettable de voir les candidats mis en difficulté sur des résolutions mathématiques simples. Le calcul différentiel semble parfois assez mal maîtrisé (intégration de la loi de Van 't Hoff, d'équation de cinétique chimique simple du type $dA/dt = -k A^\alpha$)... Il en va de même pour la résolution de problèmes élémentaires de géométrie dans l'espace (des lacunes sur la définition du terme octaèdre et les propriétés du tétraèdre ont été notées).

Au-delà des connaissances pures, la logique de raisonnement face à un problème qui n'est pas la redite exacte d'un exercice corrigé et l'exposition d'une démarche construite sont des qualités qui montrent la maîtrise des concepts de chimie qui sont au programme. Certains candidats lisent trop vite l'énoncé et le raccroche immédiatement à une résolution type, ce qui leur fait perdre du temps et démontre un certain manque de recul. A titre d'exemple, il ne sert à rien de suivre une stratégie de détermination de pH lorsque l'on demande l'évolution des propriétés d'une solution en fonction du pH (dans un cas $[H_3O^+]$ est à trouver alors que dans l'autre elle est supposée connue)...

• Atomistique et structure de la matière

En atomistique, les règles de remplissage des orbitales atomiques sont connues. Des efforts restent cependant à faire sur la compréhension et l'utilisation du tableau périodique. Alors qu'une classification était à disposition, nombre de candidats ont mécaniquement passé du temps à remplir des couches et des sous-couches... De plus c'est l'examineur qui a souvent dû pointer le manque de relation entre un résultat erroné et la position réelle de l'élément dans tel bloc ou telle colonne. Cela va de pair avec une **faible connaissance de la variation des propriétés des éléments avec leur place dans la classification**. La notion d'électronégativité reste assez floue, ainsi que son évolution le long du tableau. 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 mène à supposer l'existence d'ions plus ou moins folkloriques pour les métaux de transition, souvent chargés négativement.

L'écriture de formules de Lewis pose encore des problèmes. Ces questions sont malheureusement souvent l'occasion de mettre au jour des lacunes sur les concepts de liaison covalente, d'électronégativité et d'atomistique. Un trop grand nombre de candidats a encore du mal à compter les électrons de valence de molécules très simples. Les charges sont très souvent oubliées, même lorsque la structure d'un ion est demandée. Il semble ici important de souligner que les approches globales dans lesquelles la totalité des doublets est répartie au petit bonheur la chance entre les atomes conduisent généralement à des erreurs. De plus, cette façon purement mécanique de traiter les problèmes de chimie ne permet pas de mettre en évidence les propriétés moléculaires dont la connaissance peut aider à traiter la suite de l'exercice.

Les questions concernant les forces intermoléculaires (liaisons hydrogène, de Van der Waals, etc.) n'obtiennent pas toujours de réponses satisfaisantes. Si les candidats connaissent souvent les différentes forces et les ordres de grandeur des énergies associées ils les font intervenir à mauvais escient. D'autre part **l'évolution des forces intermoléculaires avec la position dans le tableau périodique est globalement ignorée** (peu savent par exemple interpréter les températures d'ébullition dans la série XH_2 avec X un chalcogène...)

Les candidats, sauf exception, connaissent leur cours de cristallographie. Une seule structure est exigible et ne pas la connaître est lourdement sanctionné (*vide supra*). Certains candidats rencontrent cependant des problèmes en géométrie dans l'espace. Une fois sorti des questions mathématiques **presque tous les candidats se retrouvent en difficulté lorsqu'il s'agit de discuter des différents types de liaison dans les cristaux** (cristaux métalliques, covalents, ioniques).

- *Cinétique chimique*

Dans l'ensemble, la cinétique formelle est bien maîtrisée. Malgré le peu de concepts au programme, il existe cependant des candidats qui restent bloqués par la résolution des calculs. Le travail en phase gaz peut aussi être une source de soucis.

- *Solutions aqueuses*

Cette partie du programme continue de poser beaucoup de problèmes. Trop de candidats sont **incapables de faire un simple calcul de pH**, ignorent le déroulé d'expériences fondamentales comme le dosage d'un acide faible par une base forte (par exemple « à l'équivalence $pH = pK_a$ »). **Cette méconnaissance du programme du baccalauréat est lourdement sanctionnée.** Il est aussi important de dire que l'utilisation de formules dont on ne connaît pas la démonstration est aussi préjudiciable au candidat, qu'un travail de réflexion mal ficelé.

Au-delà de ces nombreux cas, **la résolution des exercices de solutions aqueuses requiert beaucoup de méthode, tant dans le choix de l'approche chimique que dans leur résolution mathématique.** Il n'est généralement pas indiqué d'essayer de se rattacher simplement à un exercice-type (*vide supra*) ou de se reposer entièrement sur sa calculatrice (*vide supra*). Malheureusement, trop peu de candidats sont capables de faire preuve d'initiative et de proposer une méthode pour aller plus loin que les calculs tirés du cours du lycée et mentionnés ci-dessus. De nombreux étudiants se retrouvent bloqués dès les premières questions et doivent recevoir une aide significative de la part des examinateurs pour voir quelles grandeurs il faut calculer, ce qui bien entendu nuit à leur note finale. Trop de candidats font aussi des approximations très hasardeuses, voire dénuées de sens, ce qui met en évidence un très clair manque de compréhension des phénomènes.

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. Plus d'une minute peut être nécessaire pour donner une valeur du pH lorsque l'on connaît la concentration en hydroxydes... Finalement, cette technique obscurcit le sens chimique, qui est souvent plus manifeste lorsque l'on travaille en concentrations. Ce point ayant été discuté, on peut noter que beaucoup de candidats se compliquent la vie en déclarant qu'une réaction se produit mais en l'écrivant dans l'autre sens, en introduisant des quantités de matière et des volumes alors que l'énoncé travaille explicitement en concentrations, ou encore en refusant d'introduire les variables proposées par l'énoncé pour simplifier la résolution. Dans le même ordre d'idée, **il est nécessaire de travailler en valeurs littérales et de n'introduire les valeurs numériques qu'à la dernière ligne de calcul**, cela permet de voir d'où provient chaque quantité qui intervient et de réutiliser le calcul pour la suite de l'exercice.

Les questions relatives à la solubilité, à l'apparition et à la redissolution de précipités 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**. De même, les exercices impliquant des complexations successives sont généralement mal résolus.

• *Oxydo-réduction*

Les questions d'oxydo-réduction sont souvent précédées de questions structurales (Lewis, cristallographie). Il est alors dommage de recourir à des méthodes globales de détermination des nombres d'oxydation car dans les cas complexes elles obscurcissent la réalité des phénomènes chimiques mis en jeu. De la même façon, le nombre d'électrons échangés se retrouve invoqué à la fin du raisonnement pour équilibrer des demi-équations redox alors que **la réflexion devrait se centrer sur les changements de nombre d'oxydation**, comme le nom du phénomène étudié l'indique.

Les candidats maîtrisent assez bien, dans l'ensemble, la lecture et le tracé des diagrammes E-pH. Cependant les calculs des équations de frontière peuvent parfois prendre un temps très long, ce qui ne permet pas d'obtenir une bonne note puisque les autres questions prévues ne sont pas abordées. Des difficultés ont été remarquées lorsque l'on fait en sus intervenir des phénomènes de complexation, précipitation, etc... De façon générale, en oxydo-réduction un nombre non négligeable de candidats utilise des formules toutes-faites mal maîtrisées. Une erreur entraîne souvent une demande de démonstration qui peut s'avérer douloureuse.

Le lien entre théorie électrochimique et réalité des montages expérimentaux correspondants est souvent ténu. Piles et électrolyseurs sont souvent amalgamés dans des schémas confus. La notion de pont salin reste mystérieuse et *a fortiori* celle de montage à trois électrodes. Ces confusions sont généralement l'occasion pour l'examineur de se rendre compte que les concepts de réaction spontanée ou forcée sont mal compris, voire ignorés.

Les couples de l'eau sont encore trop souvent oubliés dans les résolutions d'exercice et leurs propriétés redox, en fonction du pH notamment, restent mal connues.

• *Thermochimie et équilibres*

Globalement, les recettes associées aux lois de la thermodynamique sont bien connues et les calculs sont souvent bien menés, avec les bons ordres de grandeurs et les bonnes unités.

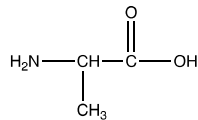
Toutefois, même dans ces cas, **la signification profonde d'une loi peut être complètement ignorée...** comme la « loi de Hess ». En ce qui concerne l'approximation d'Ellingham, elle a pu être présentée de nombreuses fois comme synonyme de l'équation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. Finalement, c'est la notion de variance qui est certainement la plus obscure qu'il soit pour les candidats... Cela est, il semble, en grande partie dû à l'organisation actuelle du programme et aux difficultés rencontrées dans sa transmission.

Certains candidats manipulent avec rigueur et dextérité les concepts de quotient réactionnel, constante d'équilibre, cycle thermodynamique ; ce n'est malheureusement pas le cas de la majorité. Ceci est particulièrement vrai quand l'exercice ressemble à un exercice de solution aqueuse ou quand des changements de phase interviennent.

Ci-dessous un exemple de sujet :

Enoncé

En solution aqueuse, l'alanine dont la formule est donnée ci-dessous, participe à deux couples acide-base ; les pK_a sont 2,3 et 9,9.

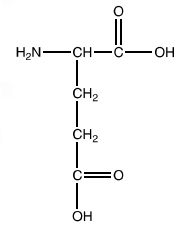
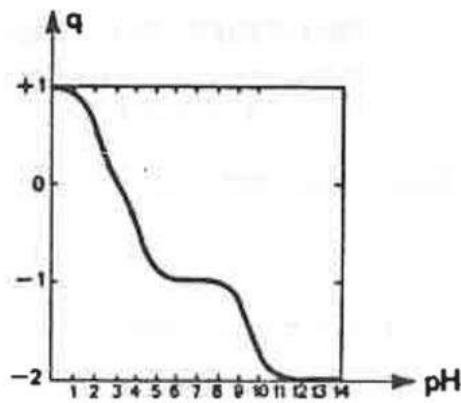


- 1) Ecrire les deux couples en justifiant le choix de leur pK_a
- 2) Etablir quelles sont les formes prépondérantes de l'alanine en fonction du pH.
- 3) On considère la glycine, notée G, de formule $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, peut exister sous plusieurs formes en solution, on définit la charge apparente q par la relation :

$$q = \frac{\sum z_i [G^{z_i}]}{\sum [G^{z_i}]}$$

La glycine se présente sous les formes GH^+ , G, G^- de pK_a 2,4 et 9,7.

- a) Etudier les variations de la charge apparente en fonction du pH, on précisera les valeurs de q pour pH=0,4 ; 2,4 ; 3,4 ; 4,4 ; 7,7 ; 8,7 ; 9,7 ; 11,7 et on donnera l'allure du graphe q=f (pH).
- b) Commenter la composition d'une solution de glycine au pH de charge nulle.
- 4) Quel est le pH d'une solution aqueuse de glycine ($2 \cdot 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ?
- 5) Quel est le pH d'une solution aqueuse contenant un mélange équimolaire ($2 \cdot 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) d'acide chlorhydrique (HCl) et de glycine.
- 6) Quel est le pH d'une solution obtenue en mélangeant 100 mL de chacune des solutions précédentes ?
- 7) Donner l'allure de la courbe de dosage de 100 mL de la solution A par une solution de soude (NaOH) molaire. On précisera les pH des points remarquables.
- 8) L'acide glutamique de formule donnée ci-dessous a une charge apparente qui varie suivant le pH comme suit :



- a) En déduire les pK_a des divers couples acide/base présents dans cet acide aminé (on notera les différentes formes de l'acide glutamique : GlH_3^+ , GlH_2^\pm , GlH^- , Gl^{2-})
- b) Quelle serait l'allure de la courbe de dosage d'un mélange équimolaire ($2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide glutamique ?
- 9) Expliquer en quoi la migration d'un mélange d'acides aminés dans un gel placé dans un champ électrique à pH contrôlé permet de les séparer.

Enoncé supplémentaire :

Les ions Cu^{2+} forment avec la glycine anionique G^- deux ions complexes notés CuG^+ et CuG_2 dont les pK de dissociation successifs sont respectivement $pK_1=8,3$ et $pK_2=6,9$.

- 10) Ecrire l'équilibre de dismutation du complexe intermédiaire CuG^+ et calculer la constante de cet équilibre
- 11) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans les solutions obtenues lors du mélange de :
- a) 0,1 mol de Cu^{2+} et 0,1 mol de G^-
- b) 0,1 mol de Cu^{2+} et 0,2 mol de G^- (le volume des solutions obtenues étant de 1 litre)

Données :

Glycine G $\quad \quad \quad \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$

pK_a 2,4 et 9,7

Suivant le pH, G peut prendre trois formes acide/base notées : GH^+ , G, G^-