

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. Le sujet initial est donné par écrit mais des questions complémentaires et/ou un second sujet peuvent être donnés à l'oral.

Il est recommandé de bien lire l'énoncé et d'essayer de saisir la logique globale de l'exercice.

Les sujets posés ont traité l'ensemble du programme de CPGE. Suivant le thème abordé et la structure du sujet, le candidat peut réussir à le traiter entièrement ou aborder uniquement quelques questions. Pour cette raison, 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.

Un tableau contenant les valeurs de certaines constantes fondamentales et une classification périodique sont fournis aux candidats. Il est recommandé de savoir faire preuve d'initiative et d'aller chercher les informations utiles à la résolution du problème. 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'examineur 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'examineur pourra 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.

La clarté et la précision dans l'expression, ainsi que la façon de présenter les résultats avec un certain dynamisme sont valorisés. Il est regrettable de voir des candidats remplir le tableau par des lignes de calculs sans exposer leur stratégie : l'examineur 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.

• *Usage de la calculatrice*

La calculatrice est nécessaire pour la résolution de la majorité des exercices proposés et les candidats doivent donc être en possession de cet instrument.

Les applications numériques ne sont pas optionnelles dans la mesure où la chimie ne se contente pas que d'ordre de grandeurs, le comportement d'un système réactif pouvant être très sensible aux conditions expérimentales. Les résultats des applications numériques doivent être clairement écrits au tableau et les unités précisées.

Il est recommandé d'utiliser la calculatrice uniquement 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 toutes ces 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 complexes, nous recommandons aux candidats de s'interroger lorsqu'ils font appel à ces fonctions. Les exercices ne requièrent souvent que la résolution d'équations triviales en faisant preuve de sens chimique. A ce titre, le calcul de valeurs numériques intermédiaires aide souvent à trouver le régime de simplification approprié et nous ne pouvons qu'encourager ce type d'approche (les hypothèses devant bien-sûr être vérifiées par la suite).

Analyse globale des résultats

Sur 388 candidats français, la moyenne est de 11,56 répartie sur 3 commissions :

- 1^{ère} com. : 130 candidats pour une moyenne de 11,45/20 avec un écart-type de 3,58
- 2^{ème} com. : 130 candidats pour une moyenne de 11,30/20 avec un écart-type de 3,41
- 3^{ème} com. : 128 candidats pour une moyenne de 11,94/20 avec un écart-type de 3,20

Il est à noter que contrairement aux années précédentes la distribution présente une faible tendance bimodale, avec d'une part des candidats assurant un service minimum loin de démontrer que les concepts du cours ont été assimilés et d'autre part des étudiants montrant une réelle compréhension du programme et une autonomie dans le traitement des questions de chimie sous-tendant les exercices.

La majorité des candidats connaît les notions du cours et sait traiter les questions les plus classiques. Cependant, certains étudiants se limitent à une approche trop superficielle, et les examinateurs ont constaté à de nombreuses reprises une méconnaissance des capacités exigibles du programme de CPGE. Pour illustration, les formules employées sont inexactes, mal appliquées, ou lorsque faute d'autonomie, l'examineur doit indiquer régulièrement les règles ou modes de résolution à utiliser. Cette attitude est évidemment très préjudiciable pour le candidat.

Il est regrettable que de nombreux candidats 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 ont donc été récompensés. Une poignée d'étudiants se sont distingués par un recul exceptionnel sur le problème à traiter, connaissant de façon précise le cours et maîtrisant tant les techniques de résolution propre à la discipline que les outils mathématiques. Certains candidats ont aussi été capables de relier

l'énoncé à des problématiques touchant le secteur de la chimie (malformations liées au thalidomide, toxicité du monoxyde de carbone...) ce qui a été apprécié des examinateurs.

Analyse détaillée des performances des candidats

• Généralités

La maîtrise du cours des deux années de préparation est indispensable. A titre d'exemples, il a été sévèrement sanctionné l'absence de connaissances 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. Il est aussi regrettable de voir des candidats buter sur la résolution d'une question faisant appel à des notions abordées au lycée.

D'autre part, certains candidats sont malheureusement incapables de relier réalité chimique et mathématisation du problème. Ainsi les points suivants ont été notés : 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 parfaits, 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.

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 du programme. Certains étudiants lisent trop vite l'énoncé et le raccrochent immédiatement à une résolution type, ce qui leur fait perdre du temps et démontre un certain manque de recul. Pour illustration, des candidats ont procédé au calcul de la compacité pour essayer d'obtenir une masse volumique. De plus, 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).

Il est aussi à noter que la restitution du cours proposée par certains candidats apparaît de plus en plus difficile. D'une part, le manque de sens pratique devient ainsi une source fréquente de blocage dans la compréhension de l'énoncé (par exemple, KCl se dissout effectivement sous forme de sel, au même titre que NaCl). D'autre part, l'excentricité de certaines réponses proposées est de moins en moins passée au tamis du bon sens (par exemple, une loi de Beer-Lambert dont la longueur d'onde d'absorption varie en fonction de la concentration est une affirmation totalement fautive et très souvent entendue). La chimie est une science expérimentale et de nombreuses observations du quotidien peuvent servir de base à la réflexion.

Finalement, une mathématisation ou un rigorisme excessif est souvent un frein à la compréhension des phénomènes chimiques et à la résolution des exercices. Ainsi, certains étudiants

notent scrupuleusement « éq » en indice des concentrations mais *in fine* ne savent pas qu'en tout point d'un dosage on est à l'équilibre et que « éq » est employé soit pour « équilibre » soit pour « équivalence ». Il est important de noter que cette confusion entre les deux derniers concepts, pourtant très différents, a été de nombreuses fois observées. Autre exemple, la pression de référence est souvent notée P° et quand la pression totale est notée P_0 les choses se corsent significativement, erreur d'inattention ou de compréhension, il devient difficile de trancher pour l'examineur.

- *Atomistique et structure de la matière*

En atomistique, les règles de remplissage des orbitales atomiques sont connues pour la majorité. Des efforts restent cependant à faire sur la compréhension et l'utilisation du tableau périodique. En effet, l'examineur a souvent dû pointer l'incohérence entre une structure électronique erronée 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 en fonction de leur place dans la classification. La notion d'électronégativité reste assez floue, ainsi que son évolution dans le 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 chargés négativement dans le cas des métaux de transition.

Nombre de candidats ont du mal à relier les nombres A et Z à la réalité expérimentale. Ainsi pour certains, une classification périodique n'est pas suffisante pour calculer une masse molaire et demandent la masse de l'électron ou celle du proton.

L'écriture de formules de Lewis pose encore et toujours 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 (les candidats confondent souvent la représentation du doublet non liant avec la représentation de la charge négative). Il semble ici important de souligner que les approches globales dans lesquelles la totalité des doublets est répartie aléatoirement 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. Il serait très utile pour bon nombre de candidats de connaître la structure de Lewis des éléments chimiques les plus courants comme H, C, N et O.

Concernant la géométrie des molécules, la méthode VSEPR n'est pas au programme mais le programme de 1^{ère} S suivi par les candidats mentionne explicitement que l'élève doit savoir « Mettre en relation la formule de Lewis et la géométrie de quelques molécules simples ». Donner la géométrie de SO_4^{2-} peut donc être considérée comme exigible dans la mesure où il est acquis et su de tous que CH_4 est un tétraèdre.

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. Ainsi l'évolution des forces intermoléculaires en fonction de 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...). D'autre part, l'énoncé des critères de solubilité dans un solvant polaire comme l'eau est rarement satisfaisant.

- *Cristallographie*

Les candidats, connaissent la structure CFC et savent la représenter facilement. Une seule structure est exigible et ne pas la connaître est lourdement sanctionné. Certains candidats rencontrent cependant des problèmes en géométrie dans l'espace notamment pour déterminer les conditions d'insertion dans un site tétraédrique ou octaédrique. Les questions d'ordre mathématique comme déterminer la masse volumique peuvent s'avérer laborieuses. 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*

Dans l'ensemble, la cinétique formelle est maîtrisée mais 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 (notamment si l'expérience fait intervenir la densité).

- *Solutions aqueuses*

Cette partie du programme continue de poser beaucoup de problèmes. Trop de candidats n'arrivent pas à déterminer le pH d'une solution d'un monoacide faible ou fort, ignorent le déroulé d'expériences fondamentales comme le dosage d'un acide faible par une base forte : de nombreux candidats confondent, comme mentionné précédemment le terme « équilibre » et « équivalence » et affirment que le pH est égal au pKa du couple acido-basique à l'équivalence au lieu de la demi-équivalence. Ces méconnaissances sont préjudiciables pour le candidat tout comme l'utilisation d'une formule que le candidat ne sait pas démontrer. Bon nombre de candidats ont eu systématiquement recours à la formule d'Henderson qui leur était d'aucune utilité pour la résolution de la question.

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 sa résolution mathématique. Il n'est généralement pas conseillé de se rattacher simplement à un exercice-type ou de se reposer entièrement sur sa calculatrice. Malheureusement, trop peu de candidats sont capables de faire preuve d'initiative et de proposer une méthode pour aller plus loin que les calculs mentionnés ci-dessus. De nombreux étudiants se retrouvent bloqués dès les premières questions et ont besoin d'une aide significative de la part de l'examineur pour savoir quelles grandeurs il faut calculer. Trop de candidats font aussi des approximations très hasardeuses, voire dénuées de sens, ce qui met en évidence une confusion dans la 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. Plusieurs minutes peuvent être nécessaires pour donner une valeur du pH lorsque l'on connaît la concentration en ions OH⁻. Finalement, cette technique obscurcit le sens chimique, qui est souvent plus manifeste lorsque l'on travaille en concentration. Ce point ayant été discuté, on peut noter que beaucoup de candidats complexifient la résolution de la question 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 concentration, ou encore en refusant d'introduire les variables proposées par l'énoncé. 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 associations successives sont généralement mal résolus.

Dans le même ordre d'idée, les candidats ont beaucoup de mal à évaluer si on se place dans un contexte de système fermé (par exemple, « calculer le pH d'une solution d'acide acétique à 0,1 mol.L⁻¹ ») ou dans un contexte de système ouvert (par exemple, « calculer le pH d'une solution contenant un résidu solide de CaCO₃ » ou « calculer le pH d'une goutte d'eau en équilibre avec une atmosphère contenant 0,038 % de CO₂ »). Les techniques et hypothèses à appliquer sont différentes et la résolution des derniers problèmes est souvent nettement plus laborieuse.

• *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 pourrait 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 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 lorsque l'on fait en sus intervenir des phénomènes de 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 encore trop souvent 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'exercices et leurs propriétés redox, en fonction du pH notamment, restent parfois peu connus.

• *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 grandeur et les bonnes unités.

Toutefois, même dans ces cas, la signification profonde d'une loi peut être complètement ignorée, ainsi en va-t-il de la loi de Hess par exemple. En ce qui concerne l'approximation d'Ellingham, elle a pu être présentée de nombreuses fois comme synonyme de l'équation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. Les quelques interrogations effectuées sur le potentiel chimique d'une part et sur la différence entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$ d'autre part se sont révélées catastrophiques. Le calcul de la variance est également très mal maîtrisé.

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.