

Chimie

Présentation du sujet

Les candidats disposent d'environ 30 minutes de préparation pour un exercice qui utilise assez souvent l'outil informatique. L'interrogation dure également entre vingt-cinq et trente minutes et porte dans un premier temps sur l'exercice préparé puis sur un autre exercice — plus court — sans préparation. Les deux exercices abordent toujours des points différents du programme.

Les sujets proposés sont de longueur et de difficulté semblables mais portent bien évidemment sur des domaines différents les uns des autres. Ainsi, les examinateurs interrogent sur l'ensemble du programme des deux années de classes préparatoires.

Concernant le déroulement de l'épreuve, les examinateurs tiennent à rappeler que la calculatrice est indispensable, mais des logiciels de calcul formel sont à la disposition des candidats sans toutefois que leur utilisation soit obligatoire dans un quelconque sujet. De nombreux sujets proposent aussi l'utilisation du logiciel graph2D, dont la connaissance préalable n'est pas nécessaire. En effet, chaque candidat se voit expliquer les quelques outils de ce logiciel, dont il devra se servir pour compléter ou exploiter un fichier graph2D préalablement ouvert par l'examineur (tracé à partir d'un tableau de valeur ou complément d'un diagramme).

Analyse globale des résultats

Le jury rappelle au candidat qu'il passe une épreuve orale : il doit donc expliquer le raisonnement l'ayant conduit à son résultat. En outre, lorsque le candidat exprime clairement sa démarche — même si celle-ci a été infructueuse — et indique ce qui l'a éventuellement bloqué, le jury est plus enclin à l'aider. Le jury rappelle aussi au candidat que les questions qui lui sont posées au cours de sa présentation orale ne sont pas faites pour le piéger mais pour approfondir sa réponse, le faire réfléchir à un résultat peu plausible ou éventuellement le guider. De plus la forme ayant aussi son importance, il peut être valorisant pour le candidat d'indiquer par quelques phrases l'objet ou le but de l'exercice, en guise d'introduction, ce qui montrera aux membres du jury un certain recul par rapport à un exercice qui ne se limite pas qu'à une succession de calculs et raisonnements techniques sans lien les uns avec les autres. Le jury encourage les candidats à ne pas se contenter de l'apprentissage de techniques, qui peuvent éventuellement suffire à l'écrit, mais ne peuvent satisfaire un examinateur à l'oral. L'oral exige une discussion avec l'examineur qui s'assure de la compréhension des phénomènes ou des règles utilisées.

Le jury constate à nouveau cette année que les énoncés sont parfois lus de manière superficielle. Certains candidats ne lisent pas les phrases jusqu'au bout, se privant ainsi de précisions indispensables à la position correcte du problème. Le jury ne saurait trop conseiller aux futurs candidats de prendre le temps nécessaire à la lecture intégrale de l'énoncé et de ses données avant de se lancer dans la proposition d'une réponse. Il est par ailleurs inutile de recopier des parties de l'énoncé (mécanisme par exemple,...) car l'examineur a aussi le sujet sous les yeux.

Le jury tient particulièrement cette année à faire remarquer que les applications numériques font partie intégrante de la réponse attendue à une question et permettent la plupart du temps la poursuite de l'exercice en apportant des réponses préliminaires aux questions suivantes. Les applications numériques sont donc systématiquement demandées au candidat car elles permettent d'évaluer le sens physique du candidat (connaissance d'ordres de grandeur classiques, discussion

sur les unités, opportunité d'une simplification/approximation pour un calcul ultérieur,...) : cette compétence est indispensable pour un futur ingénieur. Celles-ci doivent donc être impérativement effectuées pendant le temps de préparation pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés dans la suite du sujet. Il est donc inutile de demander à l'examinateur s'il « désire que l'on fasse les applications ». Il s'agit de calculer juste et en prenant garde aux unités. Les élèves n'ayant pas fait les applications numériques pendant la préparation, perdent en général beaucoup de temps lors de la présentation orale et n'ont alors généralement pas le temps d'aborder les parties plus intéressantes. En effet avoir fait préalablement les applications numériques permet de proposer le résultat, assorti de quelques explications sur la démarche, directement à l'examinateur et si cela convient à celui-ci de passer rapidement aux parties moins techniques et plus intéressantes du point de vue chimique. Il n'est donc pas nécessaire de présenter toutes les étapes d'un calcul au tableau. Il est par exemple dommage de voir les candidats faire les applications numériques relatives à un diagramme potentiel pH pendant la présentation et de ne pas aborder la partie exploitation du diagramme.

Les quelques questions de TP n'ont pas beaucoup de succès auprès des candidats qui ne connaissent pas toujours les éléments de verrerie permettant de mesurer des volumes avec précision (burette, pipette jaugée, fiole jaugée). De même, trop de candidats méconnaissent la nature des électrodes utilisées en pH-métrie, en potentiométrie ou en conductimétrie, les rangeant sous le terme générique de sonde dont la nature demeure bien mystérieuse.

Par ailleurs, le jury trouve que, assez souvent, les candidats ne sont pas suffisamment combattifs et attendent que l'examinateur les pousse à avancer plus vite ou à passer à la question suivante. Nous rappelons donc que le temps est limité et que la note est aussi fonction du nombre de questions abordées. Il serait donc important que les candidats organisent leur présentation orale de manière à au moins montrer tout ce qu'ils ont préparé, en décidant de passer à la question suivante. Trop souvent des candidats nous disent en fin de présentation, qu'ils avaient aussi préparé des questions de la fin d'un exercice, alors qu'ils ont passé du temps à tenter de réussir des questions intermédiaires sans aboutir.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

Certaines erreurs ou lacunes sont récurrentes, et le jury invite donc les candidats à approfondir ces notions.

Structure de la matière et cristallographie

Trop peu de candidats proposent des schémas de Lewis plausibles pour les édifices polyatomiques, par manque de méthode. Les charges formelles sont omises ou mal positionnées et rarement justifiées correctement en raison d'une confusion avec la règle de l'octet (dont le domaine d'application est méconnu). Rares sont les candidats utilisant une méthode efficace et certains ne semblent même pas savoir comment déterminer le nombre d'électrons qu'ils doivent placer : peu savent que ce sont les électrons de valence, et tous les électrons de valence, qui doivent être considérés. Il est en général plus simple de commencer par déterminer le nombre total d'électrons de valence plutôt que de les placer au préalable sur les atomes que le candidat essaiera ensuite de lier entre eux. La connaissance de l'existence de l'hypervalence ne semble pas généralisée. Même des structures simples posent problème avec oubli ou excès de doublets non liants. Par ailleurs, les géométries élémentaires de la théorie VSEPR sont mal connues, en particulier les valeurs théoriques des angles de valence (comment pouvoir alors discuter de déformations éventuelles ?).

Les règles permettant l'obtention de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental ne sont pas toujours énoncées correctement et l'obtention de cette configuration électronique s'avère quelquefois laborieuse. On rappelle que le « tableau » permettant de retrouver l'ordre des sous-couches est un moyen mnémotechnique et non une règle en soi. Les questions relatives au lien entre la place dans la classification périodique et la configuration électronique posent souvent problème du fait de l'oubli du bloc d. L'utilisation et l'exploitation de la classification périodique sont en général mal maîtrisées et l'évolution des propriétés au sein de ce tableau n'est pas connue.

Les questions portant sur la description et l'étude géométrique de structures cristallines au programme sont assez bien traitées cette année. Néanmoins, le jury regrette l'extrême pauvreté du vocabulaire des candidats en matière de géométrie. Ainsi « centre » et « milieu » sont confondus, les sommets d'un cube sont appelés « coins » ou « angles » et la notion de figure inscrite est la plupart du temps ignorée.

Dans le cas d'une structure CFC, les sites tétraédriques et les sites octaédriques sont parfois confondus. L'étude portant sur l'habitabilité de ces sites pose problème à nombre de candidats, notamment ceux qui positionnent de façon imprécise les sites tétraédriques.

Concernant l'étude d'un cristal ionique, certains candidats considèrent à tort une non interpénétration anion-cation et un contact anion-anion.

On peut toutefois noter que les exercices de cristallographie nous semblent mieux abordés que les années précédentes.

Cinétique

La plupart des candidats ont du mal à définir simplement ce qu'est un acte élémentaire, la molécularité et à faire la différence entre un intermédiaire réactionnel et un état de transition ou complexe activé. La différence entre mécanisme par stades ou mécanisme en chaîne n'est pas connue. On a souvent du mal à obtenir les trois phases caractéristiques, qui finalement justifient l'appellation mécanisme en chaîne. Certains candidats éprouvent de grandes difficultés à exprimer les vitesses des différentes étapes d'un mécanisme ; certains se demandent quel est l'ordre d'une étape élémentaire et d'autres font intervenir les produits (en lieu et place des réactifs) dans l'expression de cette vitesse. On constate même parfois un manque de rigueur concernant les définitions de vitesse de réaction, de vitesse de formation et de vitesse de disparition. Dans les lois cinétiques, ce sont les concentrations qui interviennent et non les activités. En effet, de très nombreux candidats semblent croire qu'une concentration ne peut pas être définie en phase gazeuse, ce qui les gêne fortement.

Les conditions de l'application de l'A.E.Q.S. (ou principe de Bodenstein) sont méconnues ; les candidats considèrent souvent qu'on peut appliquer cette approximation à tous les intermédiaires réactionnels. La notion de « pré-équilibre rapide » est mal assimilée. Dans l'étude des mécanismes réactionnels, il est préférable de ne pas utiliser directement la loi de Van't Hoff qui alourdit les notations, mais d'écrire tout d'abord les relations entre v_i et de réaliser les calculs intermédiaires sur ces équations simplifiées. Car sinon les candidats ont alors souvent du mal à voir comment combiner les différentes équations pour obtenir des expressions plus simples.

La cinétique formelle est en général mieux maîtrisée, mais l'intégration d'équations différentielles simples (en particulier à variables séparables) prend souvent beaucoup de temps, conduit parfois à des résultats aberrants ou semble même parfois impossible à réaliser. La méthode de dégénérescence de l'ordre n'est pas toujours connue.

Solutions aqueuses

Les candidats présentent souvent d'importantes difficultés sur les aspects les plus élémentaires : domaines de prédominance acido-basiques en fonction du pH, définitions du K_a et du K_s , critère de précipitation, définitions d'acidité ou de basicité au sens de Brønsted. On déplore ainsi de nombreuses confusions entre les particules échangées, par exemple entre couples redox et acide-base de l'eau : les couples de l'eau intervenant dans le diagramme E-pH de l'eau sont souvent erronés ou les domaines mal attribués. Les calculs de degrés d'oxydation sont parfois bien laborieux, surtout dans le cas d'espèces présentes dans des cristaux ioniques et ces calculs concernent un élément dans un édifice chimique et non le degré d'oxydation de l'édifice chimique. Certains candidats font figurer des « électrons » dans les équations d'oxydoréduction et la grande majorité des candidats essaie « d'équilibrer » des équations sans avoir recours aux demi-équations électroniques. Le jury rappelle que des méthodes systématiques existent pour équilibrer les demi-équations électroniques et qu'il n'est pas nécessaire de la faire au « feeling ». De plus pour celles-ci, il est plus simple d'utiliser pour équilibrer $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ plutôt que $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. Peu de candidats ont conscience que, du fait de la définition du potentiel standard, équilibrer une demi-équation électronique avec des ions hydroxydes conduit à une relation de Nernst fautive. L'écriture de la demi-équation électronique du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2$ est souvent problématique . . . car l'eau « disparaît ». La loi de Nernst est souvent mal formulée (faute de signe fréquente, mélange ln, lg, application à partir de demi-équations électroniques équilibrées avec des ions hydroxydes). Le calcul des constantes d'équilibre d'oxydoréduction fait en général perdre un temps énorme aux candidats, qui pourraient très bien appliquer une formule apprise par cœur tout en étant capable de la justifier, si la demande en est faite par l'une des deux méthodes possibles. La lecture et l'exploitation des diagrammes E-pH sont parfois délicates (prévision des réactions de dismutation (présence d'angles aigus) en particulier, réaction avec l'eau . . .). Dans l'étude des diagrammes E-pH, beaucoup trop de candidats estiment que le potentiel standard d'un couple se retrouve systématiquement par lecture du potentiel à pH = 0. Une pente a le plus souvent une unité : on l'obtient en divisant l'unité de la grandeur en ordonnées par celle de la grandeur en abscisses. Dans les diagrammes potentiel-pH, les pentes en sont V par unité de pH. Le jury rappelle que deux espèces réagiront « bien » ensemble si elles se trouvent dans des domaines disjoints.

L'interprétation des courbes de dosage est toujours aussi laborieuse. Lors des titrages acido-basiques, le candidat doit savoir interpréter les différentes parties de la courbe pH-métrique, et notamment avoir conscience qu'une réaction de dosage ne se déroule pas dans une plage de volume se situant de part et d'autre du saut de pH correspondant.

Nombre de candidats affirment l'égalité $\text{pH} = \text{p}K_a$ à l'équivalence ou ne connaissent pas la signification de la présence d'un point anguleux. L'allure d'une courbe de suivi pH-métrique du dosage d'un acide fort par une base forte est mal connue voire confondue avec une courbe de suivi conductimétrique.

Il est par ailleurs dommage de voir que des candidats restent bloqués car ils ne savent pas ce qu'est la soude.

Enfin, les candidats font rarement preuve de méthode lors de l'étude de piles ou d'électrolyses. La notion de pile de concentration semble peu ou mal maîtrisée.

Thermodynamique

Équilibres chimiques

Un manque de rigueur induit des erreurs dans les formules de base du cours (expression de G en fonction des quantités de matière et des potentiels chimiques par exemple, faute de signe dans

l'expression de G en fonction de H et S ou dans le relation de Van't Hoff . . .). Une grande confusion règne entre grandeurs et grandeurs standard, entre variation de fonction d'état et grandeur de réaction. Considérer l'homogénéité des formules devrait pourtant permettre au candidat de corriger beaucoup d'erreurs. Cette année encore, on rencontre des confusions inacceptables et lourdes de conséquences entre K° , constante d'équilibre, et Q , quotient de réaction ou entre X , ΔX , $\Delta_r X$ et $\Delta_r X^\circ$ où X est une fonction d'état extensive du système. Ainsi, les candidats confondent les grandeurs associées à un système (G par exemple) et celles associées à une équation ($\Delta_r G^\circ$ par exemple) et la teneur même de la notion de fonction d'état n'est pas assimilée. C'est pourquoi le calcul de la température de flamme adiabatique est non maîtrisé par une majorité de candidats. Le jury tient à faire remarquer que la thermodynamique est la même en physique et en chimie et que par exemple un ΔH en physique n'est pas l'équivalent d'un $\Delta_r H$ en chimie. On déplore une méconnaissance quasi-totale des réactions de formation et des notions d'état standard ou d'état de référence, et lorsque celles-ci sont connues, les candidats font rarement attention à l'état physique des espèces. Les dimensions des grandeurs de réaction sont souvent erronées (J au lieu de $J.mol^{-1}$ par exemple pour $\Delta_r H$). Dans les lois d'équilibre en phase gazeuse, beaucoup de candidats veulent à tout prix utiliser $p_i = x_i p$ et se mettent à tourner en rond alors qu'à volume connu fixe, il vaut mieux penser à utiliser la loi des gaz parfaits pour le calcul des pressions partielles. Par ailleurs les fautes d'application numériques dues à des erreurs d'unités des grandeurs intervenant dans la loi des gaz parfaits sont extrêmement fréquentes. Il nous semble donc important de ne pas omettre p° dans les expressions littérales de Q .

Peu de candidats ont recours à l'affinité chimique comme critère d'évolution d'un système chimique et l'expression de cette dernière est souvent fautive, une confusion fréquente est celle de A et $\Delta_r G^\circ$. La notion d'équilibre chimique n'est pas assimilée et la notion de rupture de l'équilibre est peu connue. Pour un système hétérogène, les examinateurs rappellent que l'état final n'est pas forcément siège d'un équilibre chimique (au sens de coexistence de réactifs et de produits).

La notion de rendement d'une réaction n'est presque jamais connue.

L'approximation d'Ellingham est généralement correctement énoncée par la plupart des candidats, la précision d'un intervalle de température dans lequel aucun changement d'état n'est observé étant parfois omise. Les diagrammes d'Ellingham sont souvent mal compris : ils ne se résument pas à un simple tracé de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T et l'attribution des domaines, lorsqu'elle est correcte, n'est pas ou mal justifiée. Peu de candidats sont capables pour justifier l'attribution des domaines de donner la grandeur $-RT \ln Q$ correspondant à l'axe des ordonnées. De même peu de candidats ont compris pourquoi le coefficient stoechiométrique associé à O_2 était le même pour toutes les équations représentées. En outre, il est rappelé que l'oxydoréduction des diagrammes d'Ellingham s'effectue en phase sèche et que chercher à équilibrer une réaction de formation d'oxyde avec des molécules d'eau, des ions oxonium et des électrons traduit un manque de cohérence dans les raisonnements.

Ainsi, la bonne compréhension des aspects thermodynamiques de nombre de phénomènes (déplacements, ruptures, corrosion dite sèche . . .) n'est pas acquise.

Diagrammes binaires

Cette année encore, la définition mathématique des courbes de rosée et d'ébullition est méconnue. Il nous semble particulièrement important pour les candidats de savoir que ces courbes donnent la pression ou la température de changement d'état en fonction d'une fraction molaire ou massique d'un composé dans l'une ou l'autre phase envisagée. En ne sachant pas définir ces courbes ou en utilisant des définitions erronées des fractions molaires, certains candidats montrent que l'intérêt

même des diagrammes binaires leur a échappé. L'interprétation du diagramme avec hétéroazéotrope est souvent problématique et on note d'ailleurs une confusion fréquente entre diagrammes binaires avec azéotrope ou homoazéotrope et diagrammes binaires de deux composés totalement non miscibles en phase liquide. Le traitement des binaires avec miscibilité nulle à l'état liquide laisse à désirer ne serait-ce que pour décrire la nature des phases dans les différents domaines. Certains candidats semblent même parfois n'en avoir jamais vu. La formulation de la règle ou théorème des moments est, cette année, plutôt bien abordée, par ceux qui savent à quoi correspond un diagramme binaire. Il est rappelé que la loi de Raoult est hors programme et qu'elle n'est absolument pas utile pour répondre aux questions posées par le jury. Son utilisation (mauvaise) est aux risques et périls du candidat.

Le théorème de l'horizontale permet de retrouver la composition relative des phases en présence quand le système est diphasé, c'est ainsi une façon de vérifier la cohérence des résultats donnés quant aux phases proposées dans les domaines diphasés.

La notion de pression de vapeur saturante est la pression partielle d'un constituant en équilibre avec son liquide pur.

Conclusions

Les examinateurs tiennent à souligner qu'ils ont eu le plaisir d'assister à certaines prestations brillantes et félicitent les candidats qui ont su analyser les problèmes posés, organiser clairement leurs connaissances et répondre correctement à la plupart des questions posées faisant ainsi état de l'étendue de leurs compétences et de leur aptitude à communiquer. L'oral permet, en plus des connaissances théoriques, de noter la réactivité, le dynamisme et la présentation orale des candidats.

Les examinateurs conseillent aux futurs candidats de systématiquement chercher à analyser rigoureusement et méthodiquement les problèmes posés et de faire preuve d'esprit critique par rapport aux relations et résultats qu'ils présentent (ordres de grandeur, homogénéité des formules, équilibrage des équations, « sens et bon sens chimique » ...). Cela leur permettra bien souvent de déceler une erreur sans rapport avec leur niveau réel. Les examinateurs encouragent donc les futurs candidats à travailler les bases de la chimie jusqu'à leur assimilation complète et rigoureuse. La rigueur scientifique, la précision du vocabulaire et la modestie intellectuelle permettront au futur candidat sérieux, dynamique et motivé de réussir l'épreuve de chimie.