

Épreuves orales de Chimie, Filière MP

Rapport de M. Franck ARTZNER et de M. Jacques MESPLÈDE, examinateurs.

Les notes des candidats français se répartissent selon le tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	0	0,0 %
$4 \leq N < 8$	30	8,5 %
$8 \leq N < 12$	114	32,4 %
$12 \leq N < 16$	151	42,9 %
$16 \leq N \leq 20$	57	16,2 %
Total	352	100 %
Note moyenne : 11,72		
Écart-type : 3,21		

Sur 352 candidats, les notes se sont échelonnées de 3 à 19, ce qui correspond à une moyenne de 11,72 et à un écart-type de 3,21.

La durée de l'épreuve est de 40 minutes pendant lesquelles un ou deux sujets sont proposés au candidat, sans préparation préalable.

La calculatrice est non seulement autorisée, mais elle est nécessaire pour une majorité des exercices proposés à l'oral de Chimie MP et nous constatons encore que certains candidats arrivent à l'épreuve sans leur calculatrice.

Les candidats sont dans l'ensemble bien préparés à l'épreuve et sont peu surpris de son déroulement. Après quelques minutes, permettant au candidat de prendre connaissance du problème, celui-ci est censé commencer la résolution de la question de l'exercice proposé. Un dialogue s'installe entre l'examineur et le candidat dans la mesure où ce dernier prend l'initiative d'expliquer sa démarche et ses calculs après chaque question. En cas de mutisme prolongé de la part d'un candidat, l'examineur distille des indications ou des questions pour l'orienter vers la solution. Il en est bien évidemment tenu compte dans la notation finale.

Nous reportons le lecteur aux remarques générales faites les années précédentes. Nous citons néanmoins à nouveau quelques points essentiels à la réussite de cette épreuve orale : la maîtrise du cours **des deux années de préparation** est indispensable.

Au-delà des connaissances pures, la logique de raisonnement face à un problème simple qui n'est pas la redite exacte d'un exercice corrigé et l'exposition d'une démarche dans un raisonnement sont des qualités qui montrent la maîtrise par les candidats de quelques concepts simples de chimie qui sont au programme. La vitesse de résolution, l'organisation

du tableau ne sont pas à négliger non plus. Certains candidats commencent l'exercice au milieu du tableau, ce qui leur pose rapidement des problèmes de place. Enfin, malgré nos recommandations, certains candidats donnent l'impression de proposer oralement des résolutions et attendent, voire questionnent l'examineur sur la justesse de leur démarche. Cette attitude est à proscrire et seuls les résultats clairement écrits au tableau et distinctement énoncés sont pris en compte dans la notation. Toutefois, certaines remarques sont toujours valables ou de nouvelles insuffisances apparaissent. Elles sont maintenant détaillées par thèmes.

Atomistique et structure de la matière

L'explication de l'évolution des propriétés des éléments dans la classification périodique reste mal comprise qu'il s'agisse du rayon atomique, du rayon ionique ou de l'électronégativité. Les formules de Lewis doivent comporter les doublets de liaison, les doublets non liants et les lacunes éventuelles autour de l'atome. Si l'ensemble comporte une charge, celle-ci est indiquée, entourée par un petit rond afin de ne pas la confondre avec un doublet non liant. Les structures géométriques autour d'un atome central (méthode VSEPR) sont bien assimilées. Les formes mésomères des molécules prévues dans le programme doivent être proposées sans hésitation.

Structure de la matière condensée

En cristallographie, il y a peu de structures au programme et toutes méritent d'être parfaitement connues par les candidats. Les arrangements cubiques ne posent plus de problème. L'arrangement hexagonal compact est de mieux en mieux décrit sous forme de prisme droit à base losange. Mais les calculs du rapport c/a conduisent presque toujours à des valeurs étonnantes. Les structures du diamant et de la glace sont parfois inconnues. Les dimensions des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure de type c.f.c. sont parfois longues à obtenir, alors qu'un dessin clair permet de les obtenir rapidement. L'inclusion d'un tétraèdre dans un cube est une astuce géométrique peu connue. Les contacts dans les structures cristallines ioniques sont mal compris et la composition d'inégalités mal comprises donne des formules aberrantes. Il est rarement fait référence aux interactions électrostatiques pour expliquer l'existence ou l'impossibilité des contacts.

Cinétique chimique

Dans les calculs de vitesse de réaction, l'utilisation de l'AEQS est rarement validée et son origine est mal connue. Les candidats ont tendance à l'utiliser dans tous les calculs sans se poser la question de justifier son utilisation. Quelques exercices sur la catalyse enzymatique ont montré aux candidats l'utilité de cette approximation pour interpréter ensuite les résultats expérimentaux. Son utilisation abusive complique inutilement certains exercices pour lesquels l'étape lente est explicitement donnée. Pour l'analyse de résultats expérimentaux, il est utile d'introduire l'avancement. En revanche, la cinétique formelle ne pose pas de problème par suite de son caractère mathématique.

Solutions aqueuses

La résolution des exercices en solution aqueuse pose toujours beaucoup de problèmes dus à la non compréhension des réactions qui se produisent réellement dans la solution.

Les constantes d'équilibres sont mal écrites et les conditions de validité sont trop souvent inconnues dans le cas d'équilibre faisant intervenir des solides ; les tableaux d'avancement sont utilisés sans précaution même lorsque deux équilibres coexistent ; les notions de réactions équilibrées ou totalement déplacées sont manipulées avec incertitude.

Le plus inquiétant est que malgré nos recommandations répétées, nous continuons de constater l'incompréhension de certains candidats devant des calculs de pH simples et l'absence de réflexe comme l'utilisation de diagramme de prédominance ou la recherche de la réaction prépondérante. Les calculs de pH aux points particuliers d'un dosage sont souvent laborieux.

L'écriture des demi-équations d'oxydoréduction doit faire apparaître les ions H^+ (ou H_3O^+), les potentiels standard étant donnés à $pH = 0$, et les potentiels doivent alors être comparés à un pH comparable. Il n'est pas recommandé de vouloir équilibrer l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction sans passer par l'intermédiaire des deux demi-équations. Pour déterminer la réaction chimique responsable du flux d'électrons dans le milieu extérieur, il est nécessaire de calculer grâce à la formule de Nernst les potentiels de chaque demi-pile, la comparaison des E^0 pouvant être insuffisante. Il faut savoir déterminer des constantes de réaction (K_f , K_S , K_a) grâce aux données de f.e.m. de pile. L'utilisation d'une formule connue par cœur et permettant des calculs plus rapides est souvent accompagnée d'une erreur de signe. La démonstration obtenue en injectant les constantes d'équilibre dans la relation de Nernst est vivement conseillée.

Diagrammes potentiel-pH

Dans certains exercices, les diagrammes fournis ne comportent pas les espèces présentes dans les différents domaines et le bon sens veut que le nombre d'oxydation augmente quand le potentiel d'oxydoréduction augmente, et que le degré de protonation de l'espèce diminue lorsque le pH augmente. On peut ainsi placer sans difficulté les espèces dans leurs domaines respectifs. On demande souvent de retrouver l'équation $E = f(pH)$ d'un segment afin de savoir si la relation de Nernst est bien assimilée.

Un problème subsiste lorsqu'une espèce se dismute lorsque le pH varie et les interprétations de la réaction restent parfois un peu troubles. N'oubliez pas d'écrire les réactions de dismutation possibles.

Phénomènes de corrosion et d'électrolyse

Étudiés grâce aux diagrammes potentiel-pH (aspect thermodynamique) et aux courbes intensité-potentiel (aspect cinétique), les phénomènes de corrosion posent de nombreux

problèmes aux candidats. L'interprétation des courbes $i = f(E)$ dans le cas des piles reste à améliorer pour la compréhension des phénomènes observés. La protection contre la corrosion apparaît grâce à l'étude des courbes $i = f(E)$, mais cela reste encore confus. La variabilité des réactions d'électrolyse possibles par le changement de la nature des électrodes et donc de leurs surtensions semble ignorée.

Équilibres chimiques

Les relations fondamentales de la thermodynamique chimique semblent mieux comprises et apprises que les années précédentes. L'utilisation des différentes expressions du potentiel chimique ne semble plus être une nouveauté.

Les équilibres chimiques proposés sont en phase homogène et en phase hétérogène. Les observables sont, elles aussi variées, comme la densité, la pression ou le volume. Des notions de bases en physique sont alors indispensables à la résolution de ces exercices. La loi des gaz parfaits utilise la pression en pascal, alors que les constantes sont en bar. Une certaine confusion règne encore dans les définitions de l'enthalpie molaire standard de formation, ainsi que dans celle de l'entropie molaire standard du corps pur.

L'affinité chimique est une grandeur qui est bien rentrée dans l'enseignement, elle est bien utilisée par les candidats pour reconnaître l'évolution des systèmes à l'équilibre soumis à une perturbation, mais est parfois utilisé de manière compliquée pour résoudre des exercices simples, donnant parfois lieu à une erreur de signe qui donne un résultat opposé à celui cherché. Nous rappelons que la notion de variance reste hors programme.

Diagrammes d'Ellingham

Le diagramme d'Ellingham est soit donné, soit à construire à partir de données thermodynamiques, une fois l'approximation d'Ellingham énoncée : ceci ne présente pas de difficulté particulière. En revanche, les justifications des domaines d'existence du métal et de son oxyde posent parfois de sérieux problèmes aux candidats. Cela tient au fait que le lien de l'ordonnée $\Delta_r G^0(T)$ avec $RT \ln(P_{O_2})/P^0$ est rarement énoncé par les candidats et qu'il est alors difficile de justifier des espèces majoritaires et des déplacements d'équilibre (ruptures) par modification de la pression en dioxygène ou de la température. Les réactions de dismutation sont rarement traitées correctement. Les réactions possibles entre deux couples se font toujours entre espèces n'ayant pas de domaine commun.

Équilibres entre phases dans le cas de mélanges binaires

Les équilibres liquide-vapeur présentant ou non un azéotrope sont en général bien traités, aussi bien pour la nature des phases en présence que pour le calcul des quantités de matière de ces phases grâce à la règle des moments. La relation de Clapeyron est au programme, elle est utile pour décrire l'évolution des diagrammes binaires en fonction de la température ou de la pression. Le dénombrement des phases dans les différentes zones des diagrammes est parfois problématique. Les applications de la non-miscibilité à

l'état liquide, l'utilisation d'un Dean-Stark, l'entraînement à la vapeur sont très souvent inconnues.

Conclusion

Les candidats sont notés les uns par rapport aux autres et l'épreuve de chimie MP reste discriminante. Il faut noter que le nombre de candidats qui fournisse une mauvaise prestation orale obligeant le jury à ne pas dépasser la note 7/20, est resté similaire par rapport à l'an dernier, montrant que cette épreuve est toujours préparée avec sérieux. Nous avons aussi eu le plaisir d'interroger des candidats brillants pour lesquels l'épreuve de chimie reflétait le travail fourni pendant les deux années de préparation, 21 candidats ayant eu une note supérieure ou égale à 17/20. Quatre candidats ont obtenu, cette année, la note de 19/20.