

Épreuves orales de Chimie, Filière MP

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

$0 \leq N < 4$	3	0,81 %
$4 \leq N < 8$	53	14,36 %
$8 \leq N < 12$	114	30,89 %
$12 \leq N < 16$	149	40,38 %
$16 \leq N \leq 20$	50	13,55 %
Total	369	100 %
Nombre de candidats : 369		
Note moyenne : 11,58		
Écart-type : 3,56		

Sur 369 candidats, les notes se sont échelonnées de 3 à 19, avec une moyenne de 11,58 et un écart-type de 3,56.

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 nécessaire pour la résolution de la majorité des exercices proposés à l'oral de chimie. Il est donc très fortement recommandé aux candidats de se présenter à l'épreuve munis d'une calculatrice et d'en bien connaître le fonctionnement.

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, qui peut être donné par écrit ou à l'oral, le candidat commence la résolution de l'exercice proposé en développant une démarche qui doit l'amener au résultat final, dont les applications numériques. 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. 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 un point essentiel 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 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. La qualité du discours, le dynamisme de la présentation et l'organisation du tableau ne sont pas à négliger non plus.

Nous tenons à mettre l'accent sur le fait que lors d'une épreuve orale, le dialogue avec l'examineur est primordial. La clarté et la précision dans l'expression, ainsi que la façon de présenter les résultats influencent fortement la note finale. S'il est normal que les candidats restent silencieux quelques minutes au début de l'épreuve afin de prendre connaissance de l'énoncé, il est regrettable de voir des personnes remplir tableau après tableau de calculs en tournant le dos à l'examineur et en n'expliquant rien. L'examineur ne pourra pas aider un candidat qui s'oriente vers une mauvaise direction si celui-ci n'explique à aucun moment ce qu'il entreprend. À l'opposé, tous les efforts visant à expliquer les démarches entreprises, la prise d'initiatives, la critique des résultats et leur remplacement dans un contexte plus général sont des éléments très appréciés des examinateurs.

Les remarques spécifiques concernant les différents chapitres du programme sont détaillées ci-après.

Atomistique et structure de la matière

En atomistique, les règles de remplissage des orbitales atomiques sont bien apprises, mais peu de candidats connaissent les définitions des nombres quantiques et les valeurs qu'ils peuvent prendre. Cela ne leur permet pas de comprendre comment est construit le tableau périodique, ni de lier la configuration électronique d'un atome avec sa place dans le tableau. Un nombre significatif de candidats ignore même où se trouvent les différents blocs du tableau. Dans l'ensemble, le fonctionnement du tableau périodique est mal, voire très mal compris.

Les questions comportant l'écriture de formules de Lewis ont posé beaucoup de problèmes, et nombre de réponses aberrantes ont été obtenues. Beaucoup de candidats ont du mal à compter les électrons de valence de molécules très simples, proposent des quadruples liaisons ou des atomes de carbone ou d'oxygène liés cinq ou six fois. Les charges sont très souvent oubliées, même lorsque la structure d'un ion est demandée.

Les candidats se sont quasiment tous montrés très ignorants sur les questions concernant les forces intermoléculaires (liaisons hydrogène, de Van der Waals, etc.) et les ordres de grandeur des énergies des diverses interactions, alors que ces points figurent explicitement au nouveau programme. Même remarque en ce qui concerne les définitions de corps pur, corps simple, élément...

Structure de la matière condensée

Cette partie a été beaucoup affectée par les changements de programme. Ces derniers introduisent diverses notions intéressantes, en permettant de discuter sur les différences entre cristal métallique, covalent, ionique, et sur la nature des interactions au sein de ces différents types de cristaux. Malheureusement, les candidats ont semblé très perturbés par ces questions, et quasiment aucun n'a été capable de répondre de façon satisfaisante par manque total de connaissances sur le sujet. Les définitions de solide amorphe, de variété allotropique, qui sont explicitement au programme, ne sont pas connues.

Cinétique chimique

Dans l'ensemble, les calculs de cinétique formelle sont bien maîtrisés.

Solutions aqueuses

Les exercices sur les phénomènes en solution aqueuse ont posé beaucoup de problème aux candidats, en particulier à cause d'un grave manque de méthode, d'une part dans la résolution « chimique » de la question, mais aussi, et c'est nouveau, dans sa résolution mathématique.

Tout d'abord, on constate depuis cette année un grand nombre d'erreurs dans l'écriture des constantes : par exemple, les constantes d'acidité sont souvent écrites non pas comme les constantes de l'équilibre de dissociation d'un acide dans l'eau, mais comme constantes de l'équilibre écrit de façon inverse, ce qui mène à des erreurs d'ordre de grandeur puisqu'on oublie la constante d'autoprotolyse de l'eau. Le même problème se pose avec les constantes de formation/dissociation des complexes. Le plus inquiétant est que candidats commettant ces erreurs ne semblent pas se rendre compte que cela va poser problème pour la suite de l'exercice, même si l'examineur le signale. Beaucoup se contentent d'un à-peu-près dans l'écriture du problème, ce qui est très dommageable pour la suite. De même, un nombre significatif d'étudiants est mis en difficulté par les calculs de pH les plus simples, faisant intervenir un monoacide de concentration et pK_a donnés seul en solution. Ces candidats ignorent comment mettre le problème en équation avec le K_a , et prennent pour concentration finale des réactifs leur concentration initiale, décidant que la réaction a « peu évolué ».

Le manque de méthode se poursuit dans la résolution des équations : beaucoup d'étudiants 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 conseillé 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.

De même, autant il est louable de vouloir donner le bon nombre de chiffres significatifs, autant il est mal avisé de tronquer systématiquement toute valeur, même fournie par l'énoncé, au premier chiffre après la virgule voire avant la virgule sans justification. Certains candidats arrondissent les résultats à chaque ligne de calcul en semblant tirer au sort le nombre de chiffres à conserver, ce qui peut fournir des applications numériques assez éloignées de la réalité quand le calcul nécessite plusieurs étapes.

Enfin le simple tracé de diagrammes de prédominance a posé beaucoup de problèmes, les espèces acides et basiques étant fréquemment inversées. Peu de candidats comprennent que dans le domaine de prédominance d'une espèce, la concentration des autres n'est pas absolument nulle, et qu'il peut être nécessaire de prendre en compte des équilibres impliquant des espèces faiblement minoritaires.

Oxydo-réduction en solution aqueuse et diagrammes E-pH

Les exercices portant sur ces chapitres du programme se sont révélés assez discriminants, et ont permis aux bons candidats de se mettre en évidence.

Les mêmes réflexions qu'au paragraphe précédent s'appliquent à cette partie du programme. Une fois de plus, il est recommandé de bien regarder ce qui se passe avant de calculer. Il est toujours utile d'écrire les demi-équations correspondant aux couples redox en présence avant toute chose. Le placement des espèces dans les diagrammes E-pH donne parfois l'impression d'être fait au hasard et sans aucune méthode.

La définition exacte de E° n'est pas totalement maîtrisée. Les questions comportant le calcul d'un potentiel standard à partir d'autres potentiels standards fournis par l'énoncé sont souvent résolues lentement et laborieusement. Peu de candidats pensent à regarder les potentiels des différents couples redox présents pour voir si une espèce se dismute.

Dans le cadre des piles, 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 se révéler 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.

Phénomènes de corrosion et d'électrolyse

Les courbes intensité-potentiel posent de réels problèmes aux candidats, qui ont du mal à se représenter les phénomènes qui sont décrits et leurs aspects cinétiques. Les allures des diagrammes pour une réaction spontanée (pile) ou forcée (électrolyseur) sont fréquemment confondues. Le fonctionnement de l'électrolyseur n'est pas compris, tous les candidats ou presque y ajoutant un pont salin et ayant bien du mal à comprendre ensuite pourquoi il n'est pas nécessaire de séparer les compartiments dans le cas d'une réaction forcée. Cette partie du programme reste très discriminante et mène presque toujours à des prestations décevantes.

Équilibres chimiques

Globalement, les lois de la thermodynamique sont bien connues. Les calculs sont souvent bien menés, avec les bons ordres de grandeurs et les bonnes unités. Les candidats semblent à l'aise avec la manipulation des grandeurs molaires partielles et des grandeurs de réaction, et les lois de déplacement d'équilibre ne posent pas de problème particulier.

On note en revanche que la précision manque à propos de certains concepts. Par exemple, presque aucun candidat ne parvient à expliquer proprement ce qu'est l'état standard de référence d'un élément. 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.

Conclusion

Les candidats sont notés les uns par rapport aux autres et l'épreuve de chimie MP reste discriminante. Bien que certains étudiants fassent preuve de lacunes étonnantes à ce niveau, nous avons aussi eu le plaisir d'interroger des candidats brillants, faisant preuve d'une bonne compréhension du programme de chimie des deux années de préparation, d'une très bonne qualité de réflexion et d'aisance dans la présentation de leurs résultats aux examinateurs.