

Épreuves orales de Chimie, Filière MP

Rapport de Mme Caroline KERVARC-GENRE et M. Jacques MESPLÈDE, examinateurs.

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

$0 \leq N < 4$	0	0,0 %
$4 \leq N < 8$	53	14,44 %
$8 \leq N < 12$	115	31,34 %
$12 \leq N < 16$	156	42,51 %
$16 \leq N \leq 20$	43	11,72 %
Total	367	100 %
Nombre de candidats : 367		
Note moyenne : 11,58		
Écart-type : 3,36		

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.

Cette année, les examinateurs ont eu la satisfaction de voir que seule une minorité de candidats ne possédait pas les connaissances de base nécessaires à la résolution des exercices proposés. 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.

Bien que dans l'ensemble le niveau des candidats ait été plutôt bon, on peut déplorer l'absence de « sens chimique » et de la moindre culture chimique chez un nombre significatif d'entre eux, même avec des espèces souvent rencontrées en cours et même dans la vie courante. Pour certains, les différentes espèces chimiques sont simplement des concepts abstraits qui ont des noms étranges et aucune réactivité particulière. Bien que les examinateurs n'attendent pas de vastes connaissances en chimie chez des étudiants dont ce n'est pas la spécialité, il est nécessaire de réfléchir aux phénomènes pouvant se produire en s'appuyant sur les données systématiquement fournies par l'énoncé (valeurs numériques tabulées, composition des couples acide-base ou redox intervenant, réactivité de certaines molécules, etc.) Le programme de chimie est ainsi fait que beaucoup d'exercices s'y rapportant comportent des phases de calcul, mais savoir bien calculer ne peut suffire. Les candidats ayant obtenu de bonnes notes sont presque toujours ceux qui ont été capables de donner une idée générale des phénomènes se produisant avant de commencer les calculs.

Enfin, beaucoup de temps est perdu à cause d'une mauvaise lecture de l'énoncé. Il est important de toujours bien prendre connaissance des données fournies par l'énoncé avant de commencer la résolution de l'exercice.

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 connues, mais peu de candidats parviennent à lier la configuration électronique d'un atome avec sa place dans la classification périodique. 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. L'utilisation de la méthode VSEPR a aussi donné lieu à des réponses étranges, cette théorie n'étant dans l'ensemble pas parfaitement maîtrisée.

La notion de mésomérie et les formes mésomères des molécules prévues dans le programme doivent être proposées sans hésitation.

Le calcul des degrés d'oxydations demeure un mystère pour un nombre significatif de candidats. Certains n'ont pas hésité à parler de degré d'oxydation d'une molécule ou d'un ion polyatomique, malgré les remarques répétées des examinateurs.

Structure de la matière condensée

Peu de candidats ont été mis en difficulté par ces questions, le cours est bien connu et semble compris par une grande majorité. Cependant certains candidats ont montré leur méconnaissance de structures explicitement au programme, ce qui leur a été très préjudiciable. Il est rarement fait référence aux interactions électrostatiques pour expliquer l'existence ou l'impossibilité des contacts. L'inclusion des sites tétraédriques dans un cube est souvent oubliée, alors qu'elle simplifie grandement certains calculs. En revanche, la plupart des étudiants prennent le soin de critiquer les résultats de leurs calculs, ce qui est très appréciable.

Cinétique chimique

Si les calculs de cinétique formelle sont bien maîtrisés, on ne peut pas en dire autant des aspects mécanistiques de la cinétique chimique, qui ont posé beaucoup de difficultés aux candidats. Les candidats capables de distinguer un mécanisme en chaîne d'un mécanisme par stades ont constitué une minorité, les deux définitions étant le plus souvent mal connues. Les questions demandant de reconnaître les étapes de propagation d'un mécanisme en chaîne ont très rarement eu des réponses satisfaisantes. L'AEQS est souvent appliquée sans la moindre précaution.

Solutions aqueuses

Les exercices sur les phénomènes en solution aqueuse ont posé beaucoup de problème aux candidats. Cela est dû à un manque de méthode, et surtout à un manque de vision de ce qui peut se passer dans les solutions étudiées. Beaucoup d'étudiants se lancent tête baissée dans les tableaux d'avancement et les calculs, prennent en compte les mauvaises réactions, n'hésitent pas à inventer les hypothèses simplificatrices qui les arrangent, sans même prendre le temps de regarder quelles espèces sont présentes, si elles peuvent réagir entre elles, si elles font partie d'un couple redox ou acide-base... De nombreux candidats ne réfléchissent pas au cas proposé mais s'appuient sur des recettes apprises par cœur (K est supérieure à tant, donc...) alors, par exemple, que plusieurs réactions simultanées sont à considérer.

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 minoritaires. La méthode de la réaction prépondérante donne lieu à une grave incompréhension : pour certains, les réactions se produisent effectivement dans un ordre chronologique, et il n'est donc pas possible qu'une même espèce participe à deux équilibres en même temps.

En revanche, le jury remarque un effort réel de l'ensemble des candidats pour proposer des valeurs comportant le bon nombre de chiffres significatifs, attitude tout à fait appréciée !

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.

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 souvent l'impression d'être fait au hasard et sans aucune méthode. Beaucoup d'étudiants ne prennent pas en compte la convention de tracé requise par l'énoncé, voire n'en utilisent aucune. Un certain nombre de candidats, alors qu'ils viennent de calculer l'équation d'une droite liant potentiel et pH, continuent à comparer les potentiels standards et non les potentiels pour décrire les phénomènes qui se produisent. La définition exacte de E^0 n'est pas totalement maîtrisée. Les questions comportant le calcul d'un potentiel standard à partir d'autres potentiels standards fournis par l'énoncé ont très rarement été bien résolues. 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 courant-potentiels 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. Les exercices ou parties d'exercice traitant de ces aspects ont malheureusement souvent donné lieu à de très mauvaises prestations.

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 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. Une autre erreur a fréquemment été vue dans l'écriture des activités des espèces : beaucoup de candidats semblent confondre l'activité d'un soluté et celle d'un liquide. Ils ne semblent pas considérer qu'un liquide est une phase condensée, et parlent de sa concentration même lorsqu'il est seul dans sa phase.

Diagrammes binaires

Les exercices portant sur ce chapitre ont presque systématiquement été à l'origine de prestations très médiocres, même en restant très proche du cours, qui n'est en général pas compris ni même appris. Le dénombrement des phases dans les différentes zones des diagrammes est problématique. 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.

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.

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 fournissant une mauvaise prestation orale obligeant le jury à ne pas dépasser la note 7/20 a augmenté par rapport à l'an dernier. 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. 25 candidats ont ainsi obtenu une note supérieure ou égale à 17/20.