

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**. Selon les candidats, le sujet peut-être traité partiellement ou dans son intégralité auquel cas, des questions supplémentaires peuvent être posées ou un second sujet proposé.

Le sujet est donné par écrit mais les questions complémentaires peuvent être donnés à l'oral au fil de la résolution de l'exercice. Un formulaire avec les constantes fondamentales ainsi qu'une classification périodique sont fournis aux candidats. Il est demandé aux candidats de savoir faire preuve d'initiative et de lire attentivement l'énoncé notamment pour pouvoir exploiter les données fournies. 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 (ceci conduisant alors à une baisse de la note finale), 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 contribuent à la réussite de l'oral. Tous les efforts visant à **expliquer les démarches entreprises, critiquer les résultats obtenus et les replacer dans un contexte plus général** sont très 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. L'examineur ne se prononce que sur des résultats clairement exprimés : il ne participe pas à une séance dans laquelle des idées seraient exprimées avec enthousiasme certes mais sans aucune rigueur.

• *Usage de la calculatrice*

La calculatrice est nécessaire pour la résolution de la majorité des exercices proposés et les candidats doivent donc se présenter à l'oral munis de cet instrument.

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

Il est recommandé de n'utiliser l'appareil que 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 sur sa calculatrice toutes ces étapes et que le résultat final est faux il ne peut bénéficier d'aucune aide de la part de l'examinateur.

Même si les appareils modernes permettent la résolution d'équations plus ou moins compliquées nous recommandons aux candidats de s'interroger lorsqu'ils font appels à ces fonctions. Les exercices ne requièrent souvent que la résolution d'équations simples après une analyse de la problématique posée en faisant preuve de sens chimique.

Analyse globale des résultats

- Sur 355 candidats français la moyenne de 11,35/20 avec un écart-type de 3,39.
- Sur 73 candidats internationaux la moyenne de 08,66/20 avec un écart-type de 3,79.

Les examinateurs ont eu la satisfaction de voir peu de candidats arrivant non préparés à l'épreuve de chimie. La majorité d'entre eux connaît la plupart du cours et sait traiter les questions les plus classiques. En revanche, on remarque que beaucoup 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 en ont donc été fortement récompensés.

Analyse détaillée des performances des candidats

• Généralités

La maîtrise des notions abordées au cours des deux années de préparation et des années antérieures est indispensable. A titre d'exemples, a été sévèrement sanctionnée l'absence de connaissances sur les points suivants : structure cubique faces centrées, structure électronique des atomes à l'état fondamental et stabilité des ions, loi de Van 't Hoff, détermination de la valeur du pH d'une solution d'acide faible, interprétation de la courbe de dosage d'un acide faible par une base forte.

D'autre part, certains candidats sont malheureusement incapables de relier réalité chimique et mathématisation du problème. La non connaissance de la définition de la densité des gaz, l'incapacité à relier une fraction molaire et une fraction massique, les erreurs d'unités dans la loi des gaz parfait, la non connaissance des techniques de conductimétrie et de spectrophotométrie ont fait perdre un temps précieux à certains candidats. Dans le même ordre d'idée, la traduction en langage chimique d'un protocole décrit dans un texte a posé quelques problèmes. 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'équations de cinétique chimique simples du type $dA/dt = -k A^\alpha$)... Il en va de même pour la résolution de problèmes élémentaires de géométrie dans l'espace nécessaire en cristallographie.

Au-delà des connaissances pures, la logique de raisonnement face à un problème ainsi que l'exposition d'une démarche construite sont des qualités qui montrent la maîtrise des concepts de chimie. Certains candidats lisent trop rapidement l'énoncé et le raccroche immédiatement à une résolution type, ce qui leur fait perdre du temps et démontre un certain manque de recul. Pour illustration, il est inutile de partir d'une stratégie de détermination de pH lorsque l'on demande l'évolution des propriétés d'une solution en fonction du pH – dans un cas la concentration en ions oxonium est à trouver alors que dans l'autre elle est supposée connue...

• *Atomistique et structure de la matière*

En atomistique, les règles de remplissage des orbitales atomiques sont connues. Des efforts restent cependant à faire sur la compréhension et l'utilisation du tableau périodique. Il a été observé une **faible connaissance de la variation des propriétés des éléments avec leur place dans la classification**. La notion d'électronégativité reste assez floue, ainsi que son évolution le long du 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 plus ou moins folkloriques pour les métaux de transition, souvent chargés négativement.

L'écriture de formules de Lewis pose encore 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. 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.

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. La reconnaissance même d'une liaison Hydrogène a posé beaucoup de problèmes cette année. D'autre part, **l'évolution des forces intermoléculaires avec la position dans le tableau périodique est encore trop souvent ignorée** (peu savent par exemple interpréter les températures d'ébullition dans la série XH_2 avec X un chalcogène...)

Les candidats, sauf exception, connaissent globalement la structure cubique, ne pas la connaître est lourdement sanctionné. Certains candidats rencontrent cependant des problèmes en géométrie dans l'espace. Une fois sortis des questions mathématiques **presque tous les candidats se retrouvent en difficulté lorsqu'il s'agit de discuter des différents types de liaison dans les cristaux** (cristaux métalliques, covalents, ioniques).

• *Cinétique chimique*

Dans l'ensemble, la cinétique formelle est bien maîtrisée. Malgré le peu de concepts au programme, 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.

• Solutions aqueuses

Cette partie du programme continue de poser des problèmes. Trop de candidats sont **incapables de faire un simple calcul de pH**, ignorent le déroulé d'expériences fondamentales comme le dosage d'un acide faible par une base forte – par exemple « à l'équivalence $\text{pH} = \text{pK}_a$ » et confondent la notion d'équivalence avec celle d'équilibre. Il est aussi important de dire que l'utilisation de formules dont on ne connaît pas la démonstration est aussi préjudiciable au candidat qu'un travail de réflexion mal ficelé.

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 leur résolution mathématique**. Il n'est généralement pas indiqué d'essayer de se rattacher simplement à un exercice-type ou de se reposer entièrement sur sa calculatrice. De nombreux étudiants se retrouvent bloqués dès les premières questions et doivent recevoir une aide significative de la part des examinateurs pour voir quelles grandeurs il faut calculer. Trop de candidats font aussi des approximations très hasardeuses, voire dénuées de sens, ce qui met en évidence un très clair manque de compréhension des phénomènes.

Nous avons remarqué que **le travail par linéarisation systématique des produits par passage au logarithme est chronophage et souvent 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 hydroxyde... Finalement, cette technique obscurcit le sens chimique, qui est souvent plus manifeste lorsque l'on travaille en concentrations. Ce point ayant été discuté, on peut noter que beaucoup de candidats 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. 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.

• 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 souvent invoqué à la fin du raisonnement pour équilibrer des demi-équations redox alors que **la réflexion devrait se centrer sur les changements de nombre d'oxydation**, comme le nom du phénomène étudié l'indique. Équilibrer une réaction d'oxydo-réduction a également posé des problèmes.

Nous avons noté que les candidats maîtrisent moins bien la lecture et l'utilisation des diagrammes E-pH. Des difficultés ont été remarquées lorsque l'on fait intervenir des phénomènes de précipitation... 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 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'exercice et leurs propriétés redox, en fonction du pH notamment, restent mal connues.

- *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 grandeurs 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 été présentée de nombreuses fois comme synonyme de l'équation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. La définition de l'état standard est également mal maîtrisée .

Certains candidats manipulent avec rigueur et dextérité les concepts de quotient réactionnel, constante d'équilibre, cycle thermodynamique ; ce n'est malheureusement pas le cas de la majorité. Ceci est particulièrement vrai quand l'exercice ressemble à un exercice de solution aqueuse ou quand des changements de phase interviennent.

Après avoir souligné ces quelques points à améliorer pour les candidats des prochaines sessions, les examinateurs tiennent à souligner la qualité des candidats et leur dynamisme. Leur grande maturité ainsi que leurs connaissances scientifiques acquises grâce à une préparation de haut niveau leurs ont permis d'exposer des raisonnements justes et argumentés.