

## Epreuves orales de CHIMIE, Filière MP

Trois commissions parallèles ont interrogé les candidats français et étrangers. La durée de l'épreuve est de 40 minutes sans préparation préalable pendant lesquelles un sujet est proposé. Une table de constantes et une classification périodique sont accessibles au candidat. Des questions complémentaires et/ou un second sujet peuvent être également donnés au cours de l'oral suivant la progression du candidat. Toutes les parties du programme MPSI et MP ont été abordées sur l'ensemble des épreuves orales. Suivant le thème abordé et la structure du sujet, le candidat peut réussir à le traiter entièrement ou aborder uniquement quelques questions.

La moyenne de l'épreuve est de **11,27/20** avec un écart type de **3,34** pour les **309** candidats français. Etant donné le faible nombre de candidats étrangers, les moyennes et écarts type associés ne sont pas significatifs.

### *Remarques d'ordre général*

Nous tenons tout d'abord à souligner la qualité globale des présentations orales grâce à une préparation complète à l'épreuve et une bonne appréhension du programme. Après quelques minutes nécessaires à la prise de connaissance du problème, un dialogue a été, en général, très vite initié avec l'examineur afin d'aborder la démarche scientifique et le raisonnement à adopter pour la résolution de l'exercice. Le jury n'a jamais laissé le candidat bloqué face à une question, des indications ont toujours été données ou des questions ont été posées afin d'orienter le candidat vers la solution. 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, soit poser des questions afin d'évaluer plus en profondeur les connaissances ou la capacité de réflexion du candidat.

Il est donc recommandé dans un premier temps de bien lire le début de l'énoncé pour saisir la logique de l'exercice pour savoir faire preuve d'initiative. 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, il est ainsi important de ne pas omettre la lecture et l'exploitation de ces données. Enfin, la note finale n'est pas directement corrélée aux nombres de questions traitées. Il est attendu que le candidat expose clairement sa démarche scientifique et fasse preuve d'un raisonnement construit pour aboutir à la résolution de la problématique posée. Ainsi, la clarté et la précision dans l'expression, ainsi que la façon de présenter les

résultats avec un certain dynamisme sont valorisées. Il est regrettable de voir des candidats remplir le tableau par des lignes de calculs sans exposer leur stratégie : l'examineur pourra difficilement aider un candidat qui s'oriente vers une mauvaise direction dans ce cas. À l'opposé, tous les efforts visant à expliquer les démarches entreprises, critiquer les résultats obtenus et les replacer dans un contexte plus général sont appréciés.

Le tableau a été en général bien tenu. Lors de développements d'équations réactionnelles ou algébriques, il est conseillé d'écrire à la suite et ne pas effacer ou réécrire par-dessus ce qui tend toujours à des confusions pour le candidat. De la même façon, lors des applications numériques il est souhaitable que les changements d'unité et le regroupement des puissances de 10 se fassent au tableau et non dans la calculatrice car il est alors très difficile pour l'examineur de venir en aide au candidat.

La connaissance des notions vues lors des deux années de préparation est essentielle pour la résolution des problèmes posés. La majorité des candidats connaît les notions du cours et sait traiter les questions les plus classiques. Il est à noter que certains candidats ont été très vite pénalisés à cause de lacunes importantes sur certains points du programme. Cela s'est traduit par des formules employées inexactes, mal appliquées... Faute d'autonomie, l'examineur a dû à plusieurs reprises indiquer les règles ou modes de résolution à utiliser. Cette attitude est évidemment très préjudiciable.

A l'inverse, une poignée d'étudiants s'est distinguée par un recul exceptionnel sur le problème à traiter, connaissant et maîtrisant de façon précise les notions du programme. Certains candidats ont également fait preuve d'une certaine culture scientifique en reliant l'exercice à des problématiques actuelles rencontrées dans le domaine de la chimie.

Bon nombre d'exercices nécessitent l'usage de la calculatrice, il est donc important que le candidat puisse en avoir une pour l'épreuve : l'examineur n'en prête pas et le temps passé à faire les opérations à la main l'est forcément au détriment de l'évaluation de la qualité du candidat. Les applications numériques ne peuvent être négligées et il ne sert à rien de demander si elles doivent être faites. Les résultats doivent être clairement écrits au tableau en précisant les unités. Il est également attendu un commentaire sur le résultat obtenu notamment sur les valeurs de grandeurs thermodynamiques. Dans le cas d'un résultat numérique complètement aberrant, le candidat doit faire preuve d'esprit critique. De plus, la calculatrice est à utiliser uniquement pour la dernière phase de calcul, après écriture des expressions mathématiques au tableau. De cette façon, cela permettra au candidat d'être aidé plus aisément par l'examineur si le résultat est faux. Ce dernier pourra également juger s'il s'agit d'une simple faute de frappe ou d'une mécompréhension de la loi utilisée.

Lors du traitement d'un problème, certains candidats sont persuadés de connaître déjà le résultat d'une réaction, d'une équation, d'un calcul... Il est important de faire preuve de vigilance en vérifiant que le résultat connu s'applique bien, ce dernier devant surtout être justifié scientifiquement en s'appuyant sur des lois chimiques et les observations indiquées. Il existe peu de formules à connaître par cœur dans le cours de chimie, la démonstration du reste est toujours susceptible d'être demandée.

## Analyse détaillée des performances des candidats

La connaissance des notions du cours des deux années de préparation est indispensable pour réussir son épreuve orale. A cet effet, le candidat a été sévèrement sanctionné si les capacités exigibles n'étaient pas connues (structure cubique faces centrées, loi de Van 't Hoff, calcul du pH d'une solution d'acide faible, valence d'éléments simples...)

### *Atomistique et structure de la matière*

La détermination de la configuration électronique d'un élément a souvent été laborieuse. Comme l'examineur donne accès au candidat à une classification périodique, celui-ci devrait pouvoir indiquer directement la configuration électronique de la couche de valence sans un long calcul à partir du numéro atomique  $Z$ . Les nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$  ne sont pas toujours connus de manière satisfaisante. Ainsi, trop peu de candidats sont à même d'expliquer l'origine du nombre d'électrons pouvant être contenus dans un sous-niveau de nombre quantique secondaire donné. 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 conduit à des nombres d'oxydation complètement aberrants notamment pour les métaux de transition qui sont négatifs pour certains candidats.

L'exploitation de la classification périodique n'est pas correctement réalisée. Bon nombre de candidats demandent encore la masse d'un proton afin de calculer une masse molaire. L'évolution des propriétés comme l'électronégativité, le rayon atomique ou encore la polarisabilité n'est pas bien maîtrisée car la notion même de ces propriétés notamment la polarisabilité n'est pas acquise.

L'écriture des formules de Lewis des molécules a été encore plus problématique cette année et donc chronophage. Les formules de Lewis d'éléments simples comme le carbone, l'azote ou encore l'oxygène ne sont pas sues pour tous. Le décompte des électrons de valence est souvent entaché d'erreur ce qui conduit à des aberrations. De plus, les charges sont fréquemment oubliées et les doublets placés mécaniquement sans aucune cohérence avec une quelconque réalité chimique. Ainsi, il est fréquent d'avoir des molécules avec des carbones pentavalents sans que le candidat remarque son erreur.

Les questions concernant les forces intermoléculaires (liaisons / ponts hydrogène, de Van der Waals, etc.) ont été très peu correctement traitées cette année. Beaucoup de confusions ont été constatées, peu de candidats savent réellement décrire une liaison hydrogène car ils ne savent même pas en quoi cela consiste. La notion de polarité n'est pas acquise non plus.

### *Cristallographie*

Globalement, les questions de cristallographie ont été moins bien traitées que les années précédentes. La majorité des candidats connaît la structure CFC et sait la représenter facilement. Cependant, le jury a constaté beaucoup de difficultés pour les questions portant sur la détermination de la masse volumique ou la compacité. Le temps consacré à ces questions simples a pénalisé le candidat. Bien évidemment, les questions concernant les conditions d'insertion dans un site tétraédrique ou octaédrique ont été encore plus laborieuses car un nombre non négligeable de candidats a été incapable de placer les sites ou a confondu les deux

types de sites. De plus, la majorité des candidats se retrouve en difficulté lorsqu'il s'agit de discuter des différents types de liaisons dans les cristaux (cristaux métalliques, covalents, ioniques).

### *Cinétique chimique*

La cinétique formelle n'est pas maîtrisée pour l'ensemble des candidats. Certains sont restés bloqués sur l'expression même de la vitesse et également par la résolution des calculs. Le travail en phase gaz peut aussi être une source de soucis (notamment si l'expérience fait intervenir la densité).

### *Solutions aqueuses*

Au même titre que l'année dernière, les sujets portant sur la chimie des solutions ont posé beaucoup de difficultés souvent dues à un manque de rigueur et une mauvaise compréhension des phénomènes se déroulant au sein de la solution. La mesure physique même du pH est confondue pour certains avec la mesure de la conductivité. L'interprétation d'une courbe de titrage est aussi très confuse. Il est important de mentionner que de nombreux candidats ne connaissent pas la différence entre le terme « équilibre » et « équivalence » lors d'un exercice sur un dosage. Ils affirment que le pH est égal au  $pK_a$  du couple acido-basique à l'équivalence au lieu de la demi-équivalence. Aussi, peu de candidats sont capables de mener à bien le calcul du pH d'un monoacide faible au sein d'une solution aqueuse. Certains candidats semblent préférer se noyer dans des calculs longs et complexes au tableau plutôt que de faire des approximations judicieuses permettant de gagner un temps précieux. Ceci leur est particulièrement dommageable car le jury rappelle que l'oral de chimie n'est pas un oral de calcul et n'est pas évalué comme tel. D'autres utilisent des formules toutes faites qu'ils ne savent pas démontrer. La formule d'Andersson apparaît souvent comme la formule « magique » à utiliser dans tous les cas de figures, souvent à tort.

Nous avons remarqué que le travail par linéarisation systématique des produits par passage au logarithme est généralement 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. Finalement, cette technique obscurcit le sens chimique, qui est souvent plus manifeste lorsque l'on travaille en concentration. Plusieurs minutes peuvent être nécessaires pour donner une valeur du pH lorsque l'on connaît la concentration en ions  $OH^-$ . De façon générale, il serait souhaitable que les candidats soient aussi à l'aise avec les bases qu'avec les acides et qu'ils aient compris que ces deux visions sont symétriques l'une de l'autre.

Certains candidats ont tendance également à complexifier l'exercice en n'utilisant pas les variables proposées par l'énoncé.

Les questions relatives à la solubilité, à l'apparition et à la redissolution de précipités suivant le pH sont les plus difficiles pour les candidats. Presque tous les étudiants sont mis en difficulté dès lors que deux phénomènes concurrents peuvent se produire dans le système. La définition même de la solubilité est souvent très confuse.

## *Oxydo-réduction*

Comme chaque année, beaucoup de temps a été perdu pour équilibrer une équation chimique notamment les équilibres d'oxydo-réduction. Il est nécessaire que les candidats soient plus efficaces sur ce type de question.

La lecture et le tracé des diagrammes E-pH sont globalement maîtrisés mais la réaction de dismutation a eu du mal certaines fois à être identifiée. La détermination des équations de frontière peut parfois prendre du temps, ce qui ne permet pas d'aborder les questions suivantes. Des difficultés ont été remarquées également, lorsque l'on fait en sus intervenir des phénomènes de précipitation, etc...

L'analyse de courbes intensité-potentiel pose souvent des problèmes fondamentaux et a été appréhendée, au même titre que l'année dernière, de façon très hétérogène suivant les candidats. Beaucoup de candidats semblent déroutés face au fait qu'une courbe puisse ne présenter que la vague d'oxydation d'une espèce en solution, sans présenter la vague de réduction correspondante. Il est bon de rappeler que, pour observer une vague d'oxydation ou de réduction sur une courbe intensité-potentiel, l'espèce subissant la réaction d'oxydo-réduction correspondante doit être présente en solution. Les liens qualitatifs et/ou quantitatifs entre l'intensité du courant limite de diffusion avec la concentration du réactif en solution, le nombre d'électrons échangés à l'électrode et la surface immergée de l'électrode à partir des courbes intensité-potentiel ne sont pas bien connus. L'allure des courbes I-E traduisant le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur est toujours confuse. Les schémas des montages sont également assez approximatifs. On rappelle qu'une électrode platine n'est pas une électrode de référence.

## *Thermochimie et équilibres*

Les exercices portant sur ce thème ont été relativement bien traités avec des calculs bien menés, avec les bons ordres de grandeur et les bonnes unités. Il est cependant regrettable que certains ne connaissent pas la loi de Van't Hoff ou ne savent pas l'utiliser à bon escient. La définition même de l'état standard n'est pas maîtrisée. Ainsi, des confusions ont été observées entre  $\Delta_r G$  et  $\Delta_r G^\circ$  et lors de l'application de la loi de Hess pour justifier que l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple pouvait être nulle. Comme chaque année, les exercices nécessitant l'utilisation du potentiel chimique se sont avérés très compliqués.

Il est à noter que certains candidats manipulent avec rigueur et dextérité les concepts de quotient réactionnel, constante d'équilibre et cycle thermodynamique.

Pour conclure, le jury tient à revenir sur l'implication de la majorité des candidats. Le but de ce rapport est de contribuer à améliorer la qualité de leurs prestations orales. Il est toujours très plaisant et constructif de pouvoir échanger avec des candidats sérieux qui ont su profiter d'une préparation de qualité.