

Épreuves orales de Chimie, Filière PC

Trois commissions parallèles ont interrogé les candidats français et étrangers. La moyenne de l'épreuve est de **11,38/20** avec un écart type de **3,12** pour les **486** candidats français. Étant donné le faible nombre de candidats étrangers, les moyennes et écarts types associés ne sont pas significatifs. La durée de l'épreuve est de 50 minutes sans préparation préalable pendant lesquelles un ou deux sujets sont proposés. Toutes les parties du programme de PCSI et PC ont été abordées sur l'ensemble des épreuves orales.

1 Remarques d'ordre général

Une grande majorité des candidats présents à l'épreuve orale de chimie ont su démontrer leur capacité à présenter des exposés de bonne qualité, preuve d'une préparation complète à l'épreuve de l'oral et d'une bonne appréhension du programme. La plupart des notions prévues par ce dernier et abordées au cours des deux années de CPGE ont en général été bien assimilées. Elles ont permis à un bon nombre d'interrogés de répondre aux problèmes posés en engageant un dialogue avec l'examineur, et ce en adoptant une démarche scientifique et un raisonnement construit. 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. En revanche, il est attendu que le candidat fasse preuve d'initiative, de réflexion et d'esprit critique notamment lorsqu'un résultat numérique annoncé semble être aberrant.

Le tableau a été en général très bien tenu. Si le candidat opte pour une représentation schématique, il est important de choisir le repère et les unités de façon judicieuse pour plus de clarté, l'utilisation de craies ou de feutres de couleur pouvant également contribuer à plus de lisibilité. Lors de développements d'équations réactionnelles ou algébriques, il est conseillé de détailler ligne par ligne les différentes étapes de son raisonnement, et de ne pas effacer ou réécrire par-dessus une équation précédente. Ces corrections tendent toujours à des confusions pour le candidat, et renvoient un aspect brouillon de son exposé à l'examineur. Il est en outre

grandement apprécié que les candidats entament le dialogue et exposent à l'oral la démarche qu'ils détaillent au tableau.

La connaissance des notions vues lors des deux années de préparation est essentielle pour la résolution des problèmes posés. Il est à noter que certains candidats ont été très vite pénalisés à cause de lacunes importantes sur certains points du programme.

Certains exercices nécessitent l'usage de la calculatrice, il est donc important que le candidat se présente à l'épreuve avec un matériel chargé et fonctionnel, qu'il maîtrise de façon efficace, notamment pour la résolution d'équations ou pour effectuer des régressions linéaires.

Chaque année, bon nombre de candidats ont des difficultés à bien appréhender les questions posées et les données fournies par l'énoncé. Une lecture dans la précipitation de ce dernier conduit systématiquement à des questions non traitées car non lues, à des raisonnements inadaptés, ainsi qu'à un manque préjudiciable d'exploitation des données. Comme mentionné ci-dessus, nous rappelons que les remarques faites par l'examinateur au cours de l'épreuve doivent être prises en considération car ce sont systématiquement des indications précieuses pour la résolution de l'exercice.

Certains candidats sont parfois persuadés d'avoir traité par le passé une réaction, une équation, ou un calcul similaire à celui qui est posé le jour de l'épreuve orale. 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. Le par cœur comme la récitation sont à proscrire tout au long de l'épreuve, tandis que le raisonnement et la démarche scientifique seront valorisés.

2 Chimie générale

Cette année encore, les exercices traitant de la chimie des solutions ont souvent été mal résolus par les candidats. Leur manque de rigueur et leur mauvaise compréhension des phénomènes se déroulant au sein de la solution les a conduit à appliquer de manière spontanée des lois apprises par cœur et ne vérifiant pas les hypothèses de l'énoncé. Ainsi, peu de candidats ont finalement été capables d'interpréter correctement une courbe de titrage et de mener à bien le calcul du pH d'un monoacide ou monobase faible au sein d'une solution aqueuse.

Les exercices de cinétique chimique ont posé de nombreux problèmes aux candidats. L'extraction de données expérimentales par régression linéaire est souvent menée de façon laborieuse, quand évidemment, le candidat a fait l'effort de se présenter à l'oral avec une calculatrice fonctionnelle. De plus, de nombreuses confusions persistent entre paramètres cinétiques et thermodynamiques. Beaucoup de candidats ont d'ailleurs eu des difficultés à tracer des profils réactionnels cohérents.

Au même titre que l'année dernière, l'analyse de courbes intensité-potentiel pose souvent des problèmes fondamentaux et a été appréhendée 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. Le lien qualitatif et/ou quantitatif 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 a rarement été établi correctement.

La thermochimie est dans son ensemble bien maîtrisée par les candidats. Les calculs de variance sont souvent toutefois menés de manière assez maladroitement comme le tracé et l'exploitation

d'un diagramme binaire liquide-vapeur (cas du Dean-Stark). De nombreuses confusions ont été faites sur les grandeurs thermodynamiques à utiliser de manière pertinente pour la résolution d'un problème donné, notamment de grossières confusions ont été relevées entre l'énergie interne et l'enthalpie. De plus, ces confusions se sont étendues sur les notions de grandeurs thermodynamiques à l'équilibre et en dehors de l'équilibre, en particulier dans le cas de l'étude des piles.

Enfin, des fortes lacunes ont été identifiées sur la partie atomistique, notamment sur la définition des nombres quantiques. De même, l'interprétation et l'exploitation des orbitales moléculaires de systèmes diatomiques est souvent laborieuse. Trop de candidats confondent les notions de recouvrement axial et latéral, les conduisant à des diagrammes d'orbitales moléculaires contenant trois recouvrements type π dégénérés. De même les notions d'orbitales moléculaires liantes, non-liantes et anti-liantes sont mal maîtrisées.

3 Chimie organique

Cette année encore, le jury tient globalement à souligner la rigueur apportée par les candidats lors de l'écriture de mécanismes réactionnels même si beaucoup d'entre eux font encore des erreurs en recopiant la molécule d'une étape de synthèse à une autre (chaîne carbonée, fonction. . .). Les mouvements électroniques ainsi que les lacunes et doublets électroniques sont bien représentés. L'utilisation de simple ou double flèches pour dépeindre des réactions renversables ou non peut s'avérer hasardeuse. Les notions d'équilibre sont considérées mais pas encore suffisamment exploitées. L'équilibre céto-énolique en milieu acide est par exemple trop peu mis en avant pour illustrer la nucléophilie du carbone en α d'une cétone en milieu acide. Beaucoup de candidats omettent le fait qu'une réaction renversable permet de revenir en arrière, ce qui peut se révéler utile pour illustrer un mécanisme ou interpréter des réactions compétitives.

Les règles de nomenclature posent malheureusement problème à trop de candidats, même lorsqu'il s'agit d'identifier des molécules très simples. Dessiner sa représentation de Cram à partir de son nom, et déterminer la configuration absolue de carbones asymétriques sont des notions qui prennent trop de temps à beaucoup de candidats et les pénalisent quant à la poursuite du problème. La nomenclature des réactions d'élimination est également peu maîtrisée. De grosses confusions persistent encore dans les mécanismes au programme, leur loi cinétique et profil réactionnel.

Les effets électroniques ne sont pas assez maîtrisés et par conséquent insuffisamment exploités pour permettre une interprétation correcte de la réactivité des molécules. Beaucoup de candidats confondent encore effets inductifs et mésomères et se trompent souvent entre effets donneurs et accepteurs. Pour illustration, les carbocations en α des fonctions carbonyles ne sont en rien stabilisés par délocalisation de la liaison C=O, au contraire. L'interprétation selon les effets électroniques des différences d'acidités entre molécules analogues portant des groupements à effets donneurs ou accepteurs, a été très souvent entachée d'erreurs. Il en va de même pour justifier la stabilité d'un carbanion substitué, souvent confondu avec le cas du carbocation. Aussi, l'écriture judicieuse de formes mésomères les plus représentatives a souvent manqué. Autre point important, la mise en évidence des sites lacunaires n'a pas été réalisée correctement. En effet, beaucoup trop de candidats pensent à tort que les sites cationiques sont toujours électrophiles, ce qui conduit à des mécanismes totalement aberrants (substitutions nucléophiles sur des atomes d'azote et d'oxygène chargés positivement).

Une des difficultés récurrentes rencontrée par les candidats reste l'interprétation de mécanismes réactionnels et l'écriture de produits obtenus lors d'une synthèse multi-étapes. Certains candidats restent encore bloqués à une étape sans regarder la suite de la synthèse et perdent un temps précieux notamment à imaginer un mécanisme sans avoir identifié au préalable le produit à obtenir. Les examinateurs ont trop souvent dû indiquer aux candidats de procéder à une ana-

lyse rétrosynthétique, ce qui devrait être envisagé naturellement par le candidat. Le jury tient à rappeler que tous les mécanismes demandés tiennent compte des connaissances requises par le candidat. Les indications nécessaires sont également données dans l'énoncé pour permettre au candidat d'écrire la structure du produit : formule brute, spectres IR/RMN, réactifs, produit issu de la réaction suivante. . .

Même si des efforts ont été faits, trop de candidats exploitent mal les ordres de grandeurs des pKas des couples associés aux réactions acido-basiques étudiées. Des confusions persistent sur l'acidité ou la basicité d'une amine ou d'un alcool. Ces notions sont toutefois très importantes, notamment dans les exercices portant sur des synthèses multi-étapes, car elles permettent d'aiguiller le candidat vers la formation du ou des produits de réaction attendus. Par exemple, le produit de réaction d'un organomagnésien sur un composé protique pose trop souvent des problèmes.

Même si l'interprétation des cycles catalytiques et des différentes réactions (addition oxydante, élimination réductrice. . .) qui les composent a été bien maîtrisée, le calcul du degré d'oxydation d'un métal au sein d'un complexe organométallique est très souvent faux.

Les spectroscopies RMN et IR sont connues et utilisées globalement correctement pour interpréter un spectre lorsque la structure du composé est donnée. Cependant, il est à noter que la notion de protons équivalents reste assez floue : de nombreux candidats affirment que les cinq protons portés par un cycle benzénique monosubstitué sont équivalents. Le jury tient également à préciser que les tables RMN et IR fournies aux candidats ne sont pas toujours utilisées avec le recul nécessaire. Les tables donnent des plages de valeurs indicatives : si une table de données IR propose la plage « 1600–1650 cm^{-1} » pour un alcène, ceci est tout à fait compatible avec une bande expérimentalement observée à 1654 cm^{-1} .

4 Conclusion générale

Pour finir, le jury tient à revenir sur le niveau globalement élevé des candidats quoiqu'en baisse par rapport aux années précédentes. L'objectif de ce rapport est de contribuer à améliorer la qualité des prestations orales de ces derniers. Il est toujours très agréable et constructif de pouvoir discuter et réfléchir avec des candidats courtois et très bien préparés sur des problèmes de chimie moderne et actuelle.