

## Epreuves orales de CHIMIE, Filière MP

### Présentation de l'épreuve

Le jury rappelle que les modalités de l'épreuve décrites en détail dans le présent rapport sont supposées être connues des candidats.

### *Déroulé*

La durée de l'épreuve est de 40 minutes sans préparation préalable.

Un sujet rédigé sur papier est proposé. Suivant la progression du candidat, des questions complémentaires peuvent être posées. Un second sujet peut être également donné. De même, l'examineur peut indiquer au candidat de passer certaines questions. Cependant, par défaut, les questions sont à traiter dans l'ordre. Aucun sujet alternatif n'est proposé en cas de difficulté. Une impasse sur une des notions du programme peut donc conduire à une note très basse.

Il est recommandé de bien analyser le début de l'énoncé pour en saisir la logique, ce qui permet ainsi de faire preuve d'initiative par la suite. De plus, toutes les informations numériques ou graphiques que l'on pourrait trouver dans des bases de données sont regroupées à la fin de l'énoncé. Elles représentent une matière à exploiter pour réussir à répondre aux questions et il est judicieux d'en prendre connaissance tôt.

Nous tenons à mettre l'accent sur le fait que lors d'une épreuve orale, le dialogue avec l'examineur est primordial. C'est au candidat de prendre l'initiative d'expliquer sa démarche, ceci dès le début de l'épreuve. Il est regrettable de voir se remplir le tableau par des lignes de calculs sans qu'aucune stratégie ne soit exposée : l'examineur pourra difficilement aider un candidat qui s'oriente vers une mauvaise direction. 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. Autre point important, tous les commentaires oraux doivent s'appuyer sur des résultats clairement inscrits au tableau (équations, schémas, formules, brèves notes).

L'examineur pourra poser des questions afin d'évaluer plus en profondeur les connaissances ou la capacité de réflexion du candidat et donner des indications pour lever d'éventuels blocages.

## ***Matériel***

Un tableau contenant les valeurs numériques d'un certain nombre de constantes fondamentales est fourni. Même si le candidat est bien sûr censé connaître les ordres de grandeur en question, on lui demandera d'utiliser des chiffres précis pour les applications numériques.

Une classification périodique est également mise à disposition. On attend que le candidat soit familier avec ce type de données et capable de les utiliser rapidement et correctement notamment pour déterminer rapidement le nombre d'électrons de valence ce qui évite de repasser par l'établissement certaines fois laborieux d'une configuration électronique. Autre exemple, il n'est pas acceptable de confondre numéro atomique et masse molaire.

Le candidat est tenu de venir avec sa calculatrice car l'examineur ne prête aucun matériel (même en cas de panne d'alimentation ou autre joyeuseté). Les applications numériques ne sont pas facultatives et faire les opérations à la main est toujours préjudiciable. En effet, d'une part la vitesse de progression dans l'exercice chute, d'autre part le manque de précision conduit à des résultats erronés. On notera que le problème devient critique lorsque des fonctions exponentielles ou logarithmes interviennent... Des régressions linéaires peuvent aussi être demandées, il est donc bon de savoir comment procéder et d'avoir un instrument permettant d'effectuer ce type d'opération. Aucune restriction n'est mise sur le modèle de calculatrice.

Il faut finalement aussi venir avec un crayon et une règle graduée. Ils peuvent être utiles pour analyser certains diagrammes contenus dans l'énoncé. Le crayon sert aussi à signer la feuille d'émargement.

## ***Recommandations***

Toutes les parties des programmes MPSI et MP sont abordées. La connaissance des notions vues lors des deux années de préparation est donc essentielle pour la résolution des problèmes posés. Le règlement du concours mentionne également que les connaissances accumulées au lycée peuvent être sollicitées si elles sont nécessaires à la résolution du problème. Ceci est souvent le cas en ce qui concerne la compréhension du contexte, partie de l'épreuve où des savoirs plus qualitatifs doivent être mobilisés. Il faut aussi noter que le bagage du lycée comprend aussi les noms de composés simples comme la soude et les formules semi-développées de groupes fonctionnels simples comme les alcools. Ainsi, des lacunes sur les notions vues en pré-baccalauréat ont été soulignées.

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. La clarté et la précision dans l'expression, ainsi que la façon de présenter les résultats avec un certain dynamisme sont valorisées.

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 conduit toujours à des confusions chez 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.

Il existe peu de formules à connaître par cœur dans le cours de chimie, la démonstration du reste est toujours susceptible d'être demandée. Lors du traitement d'un problème, certains candidats sont persuadés de connaître déjà le résultat alors qu'il est important de faire preuve de vigilance en vérifiant que l'on se trouve dans le bon domaine d'application, ce dernier devant être justifié scientifiquement en s'appuyant sur des lois chimiques et les observations indiquées.

Suivant la structure et la difficulté de l'énoncé, le candidat peut réussir à le traiter entièrement ou n'avoir le temps que d'aborder quelques questions. Finir ou non l'exercice ne signifie pas systématiquement avoir une bonne ou une mauvaise note. Cependant, la vitesse de progression est un critère d'évaluation. Les candidats sont comparés les uns aux autres et il est toujours bénéfique d'en faire le plus possible.

## **Présentation générale des résultats**

### *Notes*

Trois commissions parallèles ont interrogé sur trois semaines **311** candidats français et **71** candidats internationaux. Pour tous les candidats, la moyenne de l'épreuve est de **10,99/20** avec un écart type de **3,45**. L'interprétation de ces statistiques doit bien-sûr prendre en compte la différence de taille des échantillons.

Cette année a vu se confirmer une tendance amorcée depuis quelques années, à savoir l'augmentation de notes extrêmement faibles ( $< 7$ ). Un nombre non négligeable de candidats se présentent à l'oral avec une préparation trop superficielle, les propos tenus manquent de cohérence et de sens logique ou pratique. La note éliminatoire se pose malheureusement dans de plus en plus de cas. Le jury s'inquiète de cette évolution.

### *Connaissance du programme*

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.

## ***Capacité de résolution***

Il est regrettable que certains candidats soient encore en difficulté pour projeter un vecteur pour le calcul d'un moment dipolaire, déterminer la longueur de la diagonale d'un cube en cristallographie ou encore intégrer des fonctions aussi simples que  $1/x$  ou  $1/x^2$  en cinétique. Ces manquements sont très préjudiciables à la réussite de l'épreuve.

Il est important de noter que la géométrie est de plus en plus méconnue, les questions de cristallographie ont souvent posé problème. L'utilisation d'un modèle spatial et l'utilisation de notions élémentaires comme le barycentre ou la symétrie permettent souvent d'arriver à une solution de façon simple et élégante. Ceci est à privilégier, surtout si on prend en compte la méconnaissance des formes géométriques de base et de leurs propriétés, ainsi que les difficultés rencontrées à conduire des calculs dans un environnement tridimensionnel.

Certains candidats demandent si les applications numériques doivent être faites... Elles ne peuvent être négligées car elles font partie intégrante de l'exercice. Les résultats doivent être clairement écrits au tableau en précisant les unités. Il est également attendu un commentaire sur le résultat obtenu et, dans le cas d'une valeur numérique complètement aberrante, faire intervenir son esprit critique est de mise.

## **Analyse des difficultés par champ thématique**

Le candidat est sévèrement sanctionné s'il ne sait pas utiliser certaines des connaissances élémentaires exigibles : structure cubique faces centrées, loi de Van 't Hoff, calcul du pH d'une solution d'acide faible, valence d'éléments simples...

De nombreux énoncés comportent des questions sur les deux premiers domaines listés ci-dessous. La chimie est en grande partie une science de laboratoire et son but est principalement l'étude de la molécule ou des ions dans leur environnement.

### ***Instrumentation et réalisations expérimentales***

Le programme comprend la description d'un certain nombre d'appareils et de montages. Les candidats doivent donc en connaître les principes de fonctionnement. A ce titre il est par exemple étonnant qu'une loi si triviale que la loi de Beer-Lambert pose des problèmes s'il y a plus d'une espèce en solution.

### ***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 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 peuvent devenir négatifs.

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 ne remarque son erreur.

Les questions concernant les forces intermoléculaires (liaisons / ponts hydrogène, de Van der Waals, etc.) ont encore été très peu correctement traitées cette année. Beaucoup de confusions ont été constatées, peu de candidats savent réellement décrire une liaison hydrogène. La notion de polarité n'est pas acquise non plus. Il devient alors très compliqué d'expliquer certaines des propriétés physico-chimiques de la matière.

De façon saisissante, un nouveau problème semble être apparu : la confusion entre liaisons intra et intermoléculaires. Pour illustration, des candidats tentent d'expliquer les propriétés d'évaporation d'une série d'alcools par des ruptures de liaison C-O...

### ***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 est toujours pénalisant. Les questions concernant les conditions d'insertion dans un site tétraédrique ou octaédrique ont été encore plus laborieusement traitées. En effet, 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 maîtrise de la cinétique formelle reste incertaine. Certains se sont trouvés bloqués par l'expression même de la vitesse. La justification moléculaire d'un ordre 1 pour chacun de deux composants réagissant ensemble par un acte élémentaire n'est en général pas connue. Il a aussi été noté chez beaucoup une difficulté persistante à prendre en compte l'ensemble des chemins d'apparition et de disparition d'une espèce afin d'arriver à la loi de vitesse, i.e. à

l'équation différentielle qui permettra ensuite d'aboutir aux variations de concentrations au cours du temps. Finalement, la résolution des calculs peut aussi s'avérer problématique, les techniques d'intégration étant parfois mal maîtrisées, même pour des fonctions très simples...

La notion de catalyseur reste floue avec des réponses du type « il ne participe pas à la réaction », le candidat peine parfois à justifier son utilisation.

### *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. Avant même tout calcul il est important de regarder quelles sont les espèces présentes et avec qui elles peuvent réagir (on se soucie peu d'un composé dont la concentration est négligeable ou d'une réaction avec une faible constante d'équilibre). A ce titre peu de candidats utilisent de façon spontanée des outils comme les diagrammes de prédominance ou les échelles de  $pK_a$ .

De la même façon il est nécessaire de bien analyser les données pour savoir si le système est ouvert ou fermé mais également être bien attentif à ce qui est demandé. En effet, il y a encore trop de confusions entre un exercice du type « le pH est fixé, les concentrations sont à déterminer » et un exercice du type « on mélange des composés de concentrations données et le pH est à déterminer ».

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 (la monobase faible représentant alors un véritable Everest). 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 privilégient à tort 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. Nous avons aussi 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 et que l'on effectue des applications numériques intermédiaires pour faire ou vérifier des hypothèses. Plusieurs minutes peuvent être nécessaires pour donner une valeur du pH lorsque l'on connaît la concentration en ions  $OH^-$ .

L'utilisation de formules toutes faites n'est pas exigible, elle est même risquée quand on ne sait pas les démontrer. En particulier, la formule d'Henderson apparaît souvent pour le candidat comme la formule « magique » à utiliser dans tous les cas de figures.

L'utilisation d'un ou plusieurs tableaux d'avancement peut être lourde. C'est cependant une méthode souvent robuste qui souvent permet d'aboutir au résultat et qui toujours permet au candidat de démontrer ses capacités d'analyse des phénomènes.

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 certaines fois eu du mal 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 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 d'entre eux 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. Nous retrouvons encore ici le manque d'analyse préalable de ce qui se trouve dans le bécher. 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***

La définition 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.

Il est regrettable que certains ne connaissent pas la loi de Van't Hoff ou ne savent pas l'utiliser à bon escient. De façon générale, la mécanique expliquant l'influence d'une modification des conditions sur la position d'un équilibre est parfois obscure. Le principe de démonstration des lois de modération faisant intervenir le calcul du nouveau quotient réactionnel et sa comparaison avec l'ancien ne semble pas être très connu.

Les exercices en phase gazeuse sont souvent plus laborieux. Cela tient en partie à l'utilisation circulaire des relations entre pression et pressions partielles, loi des gaz parfaits appliquée à tous les composés, loi des gaz parfaits appliquée à chacun des composés et conservation de la matière. Sans stratégie claire, et sans avoir noté les redondances entre ces diverses présentations du problème, le candidat peut vite se perdre.

Enfin, comme chaque année, les exercices nécessitant l'utilisation du potentiel chimique se sont avérés très compliqués.

Après avoir souligné ces quelques points à améliorer pour les candidats des prochaines sessions, les examinateurs tiennent à souligner la qualité des candidats, leur sérieux et leur dynamisme. Leurs connaissances scientifiques acquises grâce à une préparation de haut niveau leur ont permis d'exposer des raisonnements justes et argumentés. Ceci reflète certainement une très bonne préparation lors des deux années des classes préparatoires malgré quelques lacunes héritées des années pré-baccalauréat.