

Épreuves orales de Chimie, Filière MP

Rapport de M. Franck ARTZNER et de M. Jacques MESPLÈDE, examinateurs.

La durée de l'épreuve était pour la deuxième année consécutive limitée à 40 minutes pendant lesquelles un ou deux sujets sont proposés au candidat, sans préparation préalable.

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

$0 \leq N < 4$	3	0,9%
$4 \leq N < 8$	37	11,2%
$8 \leq N < 12$	124	37,7%
$12 \leq N < 16$	125	38 %
$16 \leq N \leq 20$	40	12,2%
Total	329	100 %
Note moyenne : 11,69		
Écart-type : 3,21		

Après quelques minutes, permettant au candidat de prendre connaissance du problème, celui-ci est censé commencer la résolution de la question de l'exercice proposé. Un dialogue peut s'installer entre l'examineur et le candidat dans la mesure où ce dernier prend l'initiative d'expliquer sa démarche et ses calculs après chaque question. En cas de mutisme prolongé de la part d'un candidat, l'examineur distille des indications en en tenant bien évidemment compte dans la notation.

Nous reportons le lecteur aux remarques générales faites les années précédentes. Nous citons néanmoins à nouveau quelques points essentiels à la réussite de cette épreuve orale : la maîtrise du cours des deux années de préparation est nécessaire ; la maîtrise des ordres de grandeurs et des unités permet de vérifier rapidement l'exactitude des résultats ; la calculatrice peut être employée pour une application numérique uniquement lorsque cela est vraiment nécessaire. Il faut noter que quelques candidats viennent encore sans calculatrice en état de marche. Au delà des connaissances pures, la logique de raisonnement face à un problème simple qui n'est pas la redite exacte d'un exercice corrigé, et l'exposition d'une démarche dans un raisonnement sont des qualités qui montrent la maîtrise par les candidats de quelques concepts simples de chimie qui sont au programme. La vitesse de résolution, la propreté du tableau ne sont pas à négliger non plus. Enfin, certains candidats donnent l'impression de proposer oralement des résolutions et attendent, voire questionnent l'examineur sur la justesse de leur démarche. Cette attitude est à proscrire

et seuls les résultats clairement écrits au tableau et distinctement énoncés sont pris en compte dans la notation.

Remarques par thèmes

Atomistique et structure de la matière

L'explication de l'évolution des propriétés de base dans la classification périodique reste un mystère pour un grand nombre de candidats. Les formules de Lewis restent parfois un casse-tête car le décompte des électrons de valence pose problème lorsque le candidat obtient un nombre impair d'électron. Hors c'est souvent le cas avec des composés azotés : les formules de Lewis de tous les oxydes d'azote et des acides ou ions correspondants doivent être connues. Enfin les formules de Lewis doivent comporter les doublets de liaison, les doublets non liants et les lacunes éventuelles autour de l'atome. Si l'ensemble comporte une charge, celle-ci est indiquée, entourée par un petit rond afin de ne pas la confondre avec un doublet non liant. Les structures géométriques autour d'un atome central sont bien assimilées.

Solutions aqueuses

La résolution des exercices en solution aqueuse a posé beaucoup de problèmes, qui sont dus à plusieurs raisons : les constantes d'équilibres sont mal écrites, et les conditions de validités sont trop souvent inconnues dans le cas d'équilibre faisant intervenir des solides ; les tableaux d'avancement sont utilisés sans précaution même lorsque deux équilibres coexistent ; la notion de conservation d'une espèce, qui est équivalente, semble surprendre les candidats jusqu'à ce que le principe de Lavoisier soit évoqué ; les notions de réactions équilibrées ou totalement déplacées sont maniées avec incertitude.

Nous avons constaté l'incompréhension de certains candidats devant un diagramme de distribution des espèces acido-basiques en fonction du pH, il est alors impossible d'en tirer les valeurs des différents pK ainsi que l'utilisation de ce diagramme dans l'explication du pH de certaines solutions. Les calculs de pH aux points particuliers d'un dosage sont souvent laborieux.

L'écriture des demi-équations d'oxydoréduction doit faire apparaître les ions H^+ (ou H_3O^+), les potentiels standard étant donnés à $pH = 0$, et les potentiels doivent alors être comparés à un pH comparable. Il n'est pas recommandé de vouloir équilibrer l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction sans passer par l'intermédiaire des deux demi-équations.

Pour déterminer la réaction se produisant aux bornes d'une pile, il est nécessaire de calculer grâce à la formule de Nernst les potentiels de chaque demi-pile, la comparaison des E^0 étant en général insuffisante. Il faut savoir déterminer des constantes de réaction (K_f, K_S, K_a) grâce aux données de f.e.m. de pile.

Cinétique chimique

Les mécanismes des réactions en chaîne sont mal commentés, l'AEQS est utilisée mais sa validité et son origine sont mal connues. Les candidats ont tendance à l'utiliser dans tous les calculs de vitesse, sans se poser la question de justifier son utilisation.

Pour l'analyse de données expérimentales, l'énoncé d'un tel exercice comporte souvent un grand nombre de données expérimentales (absorbance, conductance, pH, pression) qui traduisent par leur évolution temporelle la cinétique de la réaction. Aussi la recherche d'un ordre partiel doit s'appuyer sur ces données, après avoir écrit l'équation bilan et avoir cherché une éventuelle dégénérescence de l'ordre.

Dans le cas de mécanismes conduisant à un équilibre chimique, la donnée de l'état final permet d'alléger les calculs, en introduisant l'avancement à l'équilibre.

Structure de la matière condensée

Les arrangements cubiques ne posent pas de problème. L'arrangement hexagonal compact est souvent mal décrit par les candidats qui continuent de le décrire avec une maille hexagonale, sans tenir compte du libellé du programme, recommandant le prisme droit à base losange. Les calculs du rapport c/a conduisent souvent à des valeurs étonnantes.

Les structures du diamant, du graphite et de la glace sont moins bien connues. Les dimensions des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure de type c.f.c. sont parfois longues à déterminer, alors qu'un dessin clair permet de les obtenir rapidement.

Les contacts dans les structures cristallines ioniques donnent lieu à beaucoup de confusions.

Equilibres chimiques

Les équilibres chimiques proposés sont en phase homogène et en phase hétérogène. Les observables sont, elles aussi, variées comme la densité, la pression ou le volume. Des notions de bases en physique sont alors indispensables à la résolution de ces exercices. La détermination des grandeurs standard associées à une réaction chimique met parfois en évidence la méconnaissance de l'équation de Gibbs-Helmholtz permettant de relier $K^0(T)$ à la température. 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.

La définition d'une grandeur molaire associée à une fonction d'état reste délicate pour beaucoup.

Les influences de la température et de la pression sur l'évolution d'un système chimique à l'équilibre sont en revanche bien comprises. L'affinité chimique est une grandeur qui est

bien rentrée dans l'enseignement, elle est bien utilisée par les candidats pour reconnaître l'évolution des systèmes à l'équilibre soumis à une perturbation, mais est parfois utilisée de manière compliquée pour résoudre des exercices simples.

Equilibres entre phases dans le cas de mélanges binaires

Les équilibres liquide-vapeur présentant ou non un azéotrope sont en général bien traités, aussi bien pour la nature des phases en présence que pour le calcul des quantités de matière de ces phases grâce à la règle des moments. La relation de Clapeyron est au programme et elle est utile pour décrire l'évolution des diagrammes binaires en fonction de la température ou de la pression.

De nombreux problèmes apparaissent lorsque le système présente un point hétéroazéotrope.

L'interprétation de cette singularité reste délicate pour de nombreux candidats qui ne savent pas interpréter l'augmentation de température du mélange liquide lorsqu'il arrive à T_H .

Les applications de la non miscibilité à l'état liquide, utilisation d'un Dean-Stark, entraînement à la vapeur sont très souvent inconnues.

Diagrammes potentiel-pH

Dans certains exercices, les diagrammes fournis ne comportent pas les espèces présentes dans les différents domaines et le bon sens veut que le nombre d'oxydation augmente quand le potentiel d'oxydoréduction augmente, et que le degré de protonation de l'espèce diminue lorsque le pH augmente.

On peut ainsi placer sans difficulté les espèces dans leurs domaines respectifs.

On demande souvent de retrouver l'équation $E = f(\text{pH})$ d'un segment afin de savoir si la relation de Nernst est bien assimilée, ce qui est très souvent le cas.

Un tel diagramme permet de retrouver la constante d'acidité d'un couple ramenée à l'échange d'un proton ainsi que le potentiel standard d'un couple à pH égal à zéro.

Tracer un diagramme $E = f(\text{pH})$ simple ne pose pas de difficulté particulière par utilisation de la règle d'unicité du potentiel.

Un problème subsiste lorsqu'une espèce se dismute, lorsque le pH varie et les interprétations de la réaction restent parfois un peu troubles, n'oubliez pas de calculer les nombres d'oxydation dans les réactifs et les produits, et d'écrire les réactions de dismutation possibles.

Diagrammes d'Ellingham

Leur construction à partir de données thermodynamiques ne présente pas de difficulté, une fois l'approximation d'Ellingham énoncée et justifiée. En revanche, les déterminations 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 $\Delta G^0(T)$ 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.

Lorsque les droites du diagramme d'Ellingham sont fournies, comme dans le cas du carbone et de ses oxydes, la mise en place des différents domaines de prédominance et d'existence reste bien laborieuse. La simplification du diagramme ainsi rempli fait appel à une réaction de dismutation dont le déplacement total dans un sens ou dans l'autre est rarement traité correctement.

Les réactions possibles entre deux couples se font toujours entre espèces n'ayant pas de domaine commun ; ce principe, valable dans l'étude de tous les diagrammes de prédominance (d'existence) étudiés permet de trouver les produits de la réaction et de faire les bilans quantitatifs de matière.

Enfin beaucoup de candidats ne ramènent pas les réactions à un nombre unique de mole d'oxygène pour toutes les demi-équations.

Phénomènes de corrosion et d'électrolyse

Étudiés grâce aux diagrammes potentiel-pH (aspect thermodynamique) et aux courbes intensité-potentiel (aspect cinétique), les phénomènes de corrosion posent de nombreux problèmes aux candidats.

L'interprétation des courbes $i = f(E)$ dans le cas des piles reste à améliorer pour la compréhension des phénomènes observés. La protection contre la corrosion apparaît grâce à l'étude des courbes $i = f(E)$, mais cela reste encore confus.

La variabilité des réactions d'électrolyse, possible par le changement de la nature des électrodes et donc de leurs surtensions semble ignorée.

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 qui fournissent une mauvaise prestation orale, obligeant le jury à ne pas dépasser la note 7/20, a diminué par rapport à l'an dernier, montrant le sérieux avec lequel cette épreuve est maintenant préparée.

Nous avons aussi eu le plaisir d'interroger des candidats brillants pour lesquels l'épreuve de chimie reflétait le travail fourni pendant les deux années de préparation, 72 candidats ayant eu une note supérieure ou égale à 15/20. Un seul a eu la note de 20/20.