

1/ DÉROULEMENT DE L'ÉPREUVE :

Cette année encore, l'épreuve orale de chimie était composée de deux parties indépendantes. Les notions abordées dans les différentes planches faisaient appel à l'ensemble du programme de chimie des deux années de CPGE, filière PCSI et PC.

En raison du regain d'épidémie de Covid, un protocole sanitaire a été mis à nouveau en place, dès le début de la session, par les services du CCINP :

- port du masque obligatoire à l'intérieur de l'enceinte du centre d'examen, aussi bien pour les candidats que pour les examinateurs ;
- mise à disposition de gel hydroalcoolique pour les candidats dès leur entrée dans la salle ainsi que de virucide afin de désinfecter les stylos et/ou les brosses des tableaux ;
- respect des distanciations physiques.

Ce protocole n'a pas perturbé les candidats, déjà habitués à le respecter. Nous tenons toutefois à les remercier tout particulièrement pour avoir suivi ces contraintes et contribué ainsi au bon déroulement des épreuves orales dans le respect des gestes barrières.

La durée de l'épreuve orale de chimie est de 55 à 60 minutes. 30 minutes au maximum sont allouées au temps de préparation, suivies de 30 minutes au maximum devant l'examineur. La planche d'oral comporte une question ouverte sur 8 points et un exercice composé de 6 questions sur 12 points. Le tout est à traiter et à présenter dans un ordre laissé au choix du candidat. Si la question ouverte traite essentiellement de chimie organique, l'exercice porte alors sur la chimie inorganique autant que possible et vice versa. La présentation par le candidat de la question ouverte dure au plus 10 minutes, l'exercice au plus 20 minutes. Au bout du temps imparti sur la partie abordée, les candidats sont invités à passer à la seconde.

Les indications suivantes relatives au déroulement de l'épreuve orale de chimie sont reportées en tête de chacun des sujets proposés aux candidats :

☞ À lire attentivement :

- La durée totale de l'épreuve est de 55 à 60 minutes, première moitié de ce temps pour la préparation sur table du sujet et deuxième moitié pour l'exposé au tableau devant l'examineur,
- Le sujet comporte deux parties indépendantes et pouvant être présentées dans un ordre quelconque,
- Une calculatrice est à disposition uniquement pendant la préparation,
- La calculatrice personnelle est autorisée uniquement pendant l'exposé au tableau.

2/ REMARQUES GÉNÉRALES

Les examinateurs ont relevé une grande courtoisie et une politesse appréciable pour l'ensemble des candidats. La majorité d'entre eux ont pris note des différentes consignes fournies en début d'épreuve ou dans les rapports successifs. Les candidats doivent **éteindre** leur téléphone portable avant de se présenter dans la salle d'examen et, en début d'épreuve, déposer leur sac à l'entrée en ne gardant que leurs propres stylos pour la préparation. Toutefois, certains candidats **tardent** encore à retrouver leur feuille de passage ou un stylo pour émarger la feuille de présence ou encore une pièce d'identité à présenter. Ce **manque d'organisation** occasionne des retards préjudiciables au bon déroulement de l'épreuve.

Du papier brouillon est mis à la disposition des candidats ainsi qu'une **calculatrice**, de type collègue, fournie par le CCINP uniquement pour la **préparation**. Les candidats sont toutefois autorisés à utiliser leur **propre calculatrice** lors du passage devant examinateur. Le CCINP ne fournit **pas de calculatrice supplémentaire**. Chaque candidat doit donc disposer de sa **propre** calculatrice pour réaliser au tableau, devant l'examineur, les applications numériques qui n'ont pu être réalisées lors de la préparation. Certains de ces calculs sont souvent menés de façon laborieuse alors qu'ils pourraient être réalisés **mentalement**. Ce point est donc à améliorer pour les futurs candidats et ce d'autant plus que la validité d'un modèle ne peut se discuter qu'à partir des valeurs numériques obtenues et par comparaison de ces dernières avec celles éventuellement tabulées.

Les candidats sont **bien préparés** au format retenu pour l'oral de chimie du CCINP. Il y a d'excellentes prestations témoignant du sérieux et du travail fourni au cours des deux années de préparation. Cependant, il est à regretter, chez certains candidats, un manque flagrant de dynamisme, une certaine lenteur d'exécution le plus souvent imputable à une mauvaise maîtrise des connaissances ou une mauvaise gestion du temps de préparation, un manque d'efficacité dans la présentation orale ou écrite de leur présentation dont une grande partie peut se faire oralement.

Une proportion non négligeable de candidats semble cependant **découvrir**, lors de leur passage au tableau, une partie de l'épreuve. Il s'agit le plus souvent de la question ouverte dont la préparation n'a pas été abordée. La prestation se résume alors le plus souvent à la lecture de son énoncé, à la schématisation d'un montage sans réel intérêt et non à la présentation d'un début d'analyse. Un certain nombre de questions « **accessibles** » et indépendantes, des informations utiles ou des données fournies échappent ainsi aux candidats concernés. Nous **recommandons** aux candidats de réaliser une lecture « **en diagonale** » de l'ensemble de l'énoncé, afin de repérer ces questions et les diverses données. Une lecture beaucoup plus **approfondie** est par la suite nécessaire pour prendre connaissance de **toutes les informations utiles** contenues dans l'énoncé. La gestion du temps de préparation est par conséquent primordiale. Les candidats ne doivent négliger au cours de la préparation aucune partie et prendre connaissance de l'ensemble de l'énoncé. De façon idéale, un tiers de la durée de la préparation doit être consacré à la question ouverte, le reste à l'exercice. Il est en effet très difficile aux candidats n'ayant pas pris connaissance, ou de l'exercice, ou de la question ouverte, de réussir à traiter correctement la partie concernée. Un nombre croissant de candidats présente donc des difficultés notables de lecture d'énoncé.

Il a été relevé qu'un nombre croissant de candidats présente des difficultés notables de lecture d'énoncé. De nombreux candidats semblent perdus dans les diverses informations fournies, l'analyse d'un protocole expérimental, ignorant des sous-questions ou n'étudiant pas le bon composé dans une séquence réactionnelle, etc... Ce comportement traduit la faible capacité de certains candidats à se concentrer pleinement pendant la préparation et pendant l'oral sur les informations utiles.

Lorsque les candidats rencontrent des **difficultés**, les examinateurs les incitent à rester réceptifs aux indications éventuellement fournies en « direct » dans le but d'apporter une aide. Les candidats doivent néanmoins faire preuve, dans la suite de l'exposé oral, d'initiative dans la construction de leur raisonnement et conserver leur dynamisme tout en restant à l'écoute des nouvelles indications orales apportées en direct. À noter que cet échange avec l'examineur n'a lieu que si les candidats démarrent au moins un début de présentation orale de leur réflexion. Les candidats qui restent en revanche dans l'attente des questions de l'examineur seront sanctionnés. Ce comportement est souvent observé pour

la question ouverte. Cette partie de l'oral ne doit pas être considérée comme étant constituée d'une somme de questions ayant trait à la thématique de la question ouverte et à nouveau posées par l'examineur dans l'attente d'une réponse du candidat. L'effort de réflexion, d'exploitation de documents et d'analyse doit venir en premier lieu du candidat et non de l'examineur !

Les candidats sont pour la plupart **attentifs** aux questions supplémentaires qui leur sont posées afin de débloquer une situation, justifier une réponse ou plus simplement les encourager à livrer un début de réponse argumentée. Le but recherché est de valoriser au mieux la prestation du candidat. Cependant, l'examineur n'est pas là pour exprimer un jugement de valeur sur la prestation orale du candidat ou encore pour guider la réflexion du candidat par des questions supplémentaires.

Les principaux résultats ou calculs peuvent être présentés de façon **plus efficace** et concise. Il n'est pas nécessaire d'en développer toutes les étapes. Par ailleurs, il n'est pas impératif d'écrire au tableau ce qui est clairement énoncé oralement. L'attitude contraire occasionne le plus souvent une perte importante de temps. Seuls les résultats essentiels tels qu'une formule établie, les arguments de démonstration ou une valeur numérique doivent apparaître au tableau. L'examineur peut toutefois exiger un raisonnement explicite ou des éléments de démonstration supplémentaires. Enfin, il est primordial de structurer la présentation et de rappeler les numéros des questions traitées. Le papier brouillon doit permettre aux candidats de mieux s'appropriier les diverses questions, de structurer leur exposé oral et de soigner leur présentation au tableau. Il convient enfin de s'assurer que l'examineur a pris connaissance de l'ensemble des points présentés au tableau et lui demander l'autorisation de tout effacer.

Pendant la présentation orale, la **précision du vocabulaire** et la **maîtrise des concepts** employés sont fondamentales. Le souci de la rigueur doit être permanent y compris pour la représentation des molécules organiques. Les examinateurs ont constaté, cette année encore, des confusions dans le vocabulaire qui conduisent le plus souvent à des erreurs de raisonnement ou une difficulté à suivre l'exposé oral du candidat. Trop souvent, un acide ou une base sont confondus avec un oxydant ou un réducteur, un réducteur avec un oxydant, le fonctionnement d'une cellule d'électrolyse avec celui d'une pile, un nucléophile avec un électrophile, un carbocation avec un carbanion.... Parler d'oxydation pour réduction, de structure achirale pour une chirale... ne permet pas de bien suivre la démarche d'un candidat même si l'examineur est enclin à demander une précision ! En RMN ^1H , les candidats sont invités à discuter de l'existence des couplages pour justifier la multiplicité d'un signal. En thermodynamique, l'affinité chimique est le plus souvent assimilée à l'affinité chimique standard ou à l'opposé de l'enthalpie libre standard. Quant au critère d'évolution, certains candidats semblent ignorer de quoi il s'agit. Trop de formules de cours sont encore écrites avec des erreurs préjudiciables. C'est par exemple le cas de la relation de Van't Hoff (erreur de signe par exemple ou homogénéité). Des « recettes » de résolution d'exercices (calorimétrie, température de flamme...) sont « récitées » sans maîtriser l'origine de leur démonstration. Les facteurs physico-chimiques influençant un état d'équilibre doivent être discutés avec l'affinité chimique ou l'enthalpie libre de réaction et non avec les lois de modération de Le Chatelier, ces dernières étant hors programme.

Pour un trop grand nombre de candidats, les connaissances **expérimentales** abordées en travaux pratiques semblent partiellement acquises. Très peu sont capables de représenter correctement un montage de distillation fractionnée ou bien de discuter le choix d'une méthode de mesure appropriée telle que la conductimétrie, la pH-métrie, la potentiométrie ou encore le choix des électrodes correspondantes en fonction de la nature de la réaction étudiée lors d'un titrage.... Une élimination d'eau pour déplacer un état d'équilibre ne se résume pas au seul montage Dean-Stark. Elle nécessite également un solvant organique approprié, le contrôle des températures d'ébullition des différentes espèces réactionnelles et de l'hétéroazéotrope eau-solvant. Les opérations usuelles qui suivent une étape d'hydrolyse telles que la séparation des phases, l'extraction, le lavage, le séchage... sont restituées de façon très confuse. L'écriture de l'équation d'une réaction support d'un titrage est nécessaire (et semble poser pour certains des problèmes insurmontables) pour établir une relation au point équivalent du titrage dépendant de la stœchiométrie de la réaction. Le calcul de la valeur de sa constante d'équilibre, lorsque celui-ci est possible à partir des grandeurs thermodynamiques d'intérêt si elles sont fournies, est souhaitable. Le but est de vérifier qu'il s'agit bien d'une réaction quantitative et que les résultats présentés sont bien cohérents.

Les candidats sont incités, dans l'**écriture des mécanismes** réactionnels en chimie organique, à simplifier les structures en ne faisant apparaître que les fonctions d'intérêt, doublets d'électrons non-liants compris, nécessaires à leur écriture. Lorsqu'il est demandé de représenter une formule topologique d'un composé organique, la structure complète est attendue. Les simplifications avec perte d'informations de structure ou de stéréochimie ne sont pas du tout souhaitables. À de nombreuses reprises, la notation topologique occasionne des erreurs de structures avec apparition ou disparition d'atomes de carbone.

Nous rappelons, une fois de plus, aux futurs candidats que dans **chaque** épreuve orale les connaissances des programmes de 1^{ère} **et** 2^{ème} années sont ainsi testées dans des proportions variables.

Remarques sur la partie exercice

L'exercice contient des questions de difficultés variables dont certaines **indépendantes** mais qui ne sont pas forcément repérées. Trop de candidats s'aperçoivent seulement au tableau qu'ils peuvent répondre à ces questions-là et récupérer ainsi quelques points. Cette attitude n'est pas la meilleure méthode pour aborder l'exercice, dont le poids dans le barème total est important. Nous **insistons** à nouveau sur le fait que la gestion de la préparation de la planche d'oral doit donc s'améliorer.

En cinétique, les examinateurs observent toujours de sérieuses difficultés avec l'établissement d'une loi de vitesse à partir du mécanisme réactionnel ou encore les bilans de matière pour un réacteur continu. Des candidats confondent les notions de cinétique et de thermodynamique. L'aspect cinétique est régulièrement occulté par l'aspect thermodynamique, notamment lorsqu'il s'agit de justifier une température de travail. La loi de Van't Hoff est parfois appliquée à des réactions qui ne sont pas des actes élémentaires. A contrario, certains candidats ne pensent pas à appliquer la loi de Van't Hoff aux étapes élémentaires d'un mécanisme.

En chimie des solutions aqueuses, la notion d'acide fort ou faible en lien avec la valeur de son pKa, les titrages acido-basiques, la potentiométrie ou l'étude des paramètres influant sur la dissolution d'un soluté dans l'eau sont mal maîtrisés... La formule de Nernst est écrite avec de nombreuses erreurs, notamment dans le terme logarithmique. Les examinateurs relèvent dans ce terme une inversion des activités de l'oxydant et du réducteur ou encore des activités d'espèces chimiques manquantes telles que les ions oxonium ou les ligands. Les expressions des constantes d'équilibre associées à des réactions d'oxydoréduction mêlant complexation, acido-basicité ou précipitation sont généralement fausses. La « règle du gamma » est utilisée (pour les réactions acido-basiques et pour les réactions d'oxydo-réduction) à tout-va, sans justification, sans en connaître le fondement scientifique, et – bien trop souvent – de manière fautive (interversions de l'acide et de la base, ou de l'oxydant et du réducteur).

Les règles de remplissage de Klechkowski sont presque systématiquement oubliées au profit de moyens mnémotechniques vides de sens. Les règles de construction de la configuration électronique sont souvent mélangées pour former un « paquet » dans lequel le rôle et la portée de l'une ou de l'autre règle n'est pas clairement identifié.

La théorie VSEPR est mal maîtrisée, la prévision de géométrie ou de propriétés physiques qui en découlent étant alors problématique. Il y a trop souvent des erreurs dans les représentations de Lewis démontrant que le décompte des électrons de valence n'a pas été réalisé en amont. La représentation de l'ensemble des doublets d'électrons, notamment non-liants, les lacunes et les charges partielles éventuelles n'apparaissent pas systématiquement. Certains atomes sont présentés comme hypervalents alors qu'ils n'appartiennent qu'à la 2^e période...

En thermodynamique, d'énormes difficultés sont observées pour la compréhension d'un diagramme de phase isobare avec composé défini ou miscibilité partielle. Il est à noter cependant de fréquentes erreurs sur la nature des phases en présence dans certains domaines, notamment ceux où une phase solide coexiste avec une phase liquide, ou encore dans les diagrammes avec un ou deux fuseaux. De nombreux candidats affirment que la température impacte la stabilité relative des réactifs et des produits (sans tenir compte des valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$ ou de l'approximation d'Ellingham) et annoncent que « chauffer favorise la formation des produits » (quelle que soit la réaction). La simplification de l'expression des activités lors de l'application de la relation de Guldberg-Waage est souvent abusive. On retrouve ainsi souvent des « pressions partielles pour des espèces seules en phase gaz », des

« concentrations molaires pour des solides », des « concentrations molaires pour des mélanges qui ne sont pas des solutions », *etc...* Les questions ayant trait à l'étude de la variance, notamment pour justifier l'allure des courbes d'analyse thermique isobare montrent que les candidats ne savent pas justifier sa valeur par un calcul direct ou la possibilité de rupture d'équilibre. Les paramètres intensifs du système étudié ne sont pas correctement dénombrés, les relations entre ces paramètres mal analysées. Citer un nom de théorème tel que le théorème des moments chimiques n'est pas suffisant. Il faut savoir aussi l'appliquer ! La notion et les expressions des potentiels de potentiel chimique, au programme, ne sont que très rarement maîtrisées. Les potentiels chimiques sont le plus souvent confondus avec les potentiels d'oxydoréduction. Les bilans de matière sont laborieusement menés dès l'instant où la stœchiométrie n'est plus simple.

En cristallographie, les conditions de contact sont parfois mal identifiées, notamment dans le cas de structures comportant différents cations ou différents anions, pouvant par exemple conduire à proposer des conditions de contact cation-cation ou anion-anion. La position des sites cristallographiques dans la maille est plus souvent récitée que démontrée, ce qui peut conduire à des propositions fantaisistes lorsque l'exercice s'écarte des quelques cas traités en classe. Démontrer qu'un site cristallographique est trop petit pour accueillir un atome donné permet de démontrer qu'un alliage d'insertion n'est pas envisageable, mais ne suffit pas à affirmer qu'un alliage de substitution l'est ! On constate un recours trop rare à un calcul d'écart relatif entre le rayon de l'entité constituant le réseau et celui de l'entité qu'on souhaite y insérer.

En chimie organique, le manque de rigueur dans l'écriture des mécanismes est très fréquent. Les sous-produits d'une étape sont oubliés, les étapes élémentaires mal ou non équilibrées, le catalyseur non régénéré, le précurseur de catalyseur confondu avec ce dernier... Ainsi le rôle catalytique, notamment de certaines espèces acido-basiques, est mal perçu, y compris dans des transformations au programme telles que la tautomérisation, l'aldolisation, la crotonisation ou la réaction de Michael. Cette année, les examinateurs ont observé lors de plusieurs oraux que les flèches mécanistiques provenant des réactifs ne sont pas systématiquement représentées. Le mécanisme de l'aldolisation ou celui de la réaction de Michael en particulier a mis en difficulté de nombreux candidats. Trop souvent un caractère acide est attribué au H du groupe fonctionnel d'un aldéhyde. Les conditions de synthèse et d'utilisation des organomagnésiens mixtes sont souvent connues (milieu anhydre, atmosphère contrôlée, ajout de l'halogénoalcane au goutte-à-goutte lent, *etc...*). Elles sont toutefois rarement justifiées (propriétés acido-basique du magnésien formé, formation d'acides carboxyliques et de peroxydes, mécanisme du couplage de Würtz, *etc.*). Les acronymes de certaines espèces chimiques (LDA, m-CPBA, APTS...) ne sont pas maîtrisés la plupart du temps. Beaucoup trop de candidats n'identifient pas correctement les fonctions chimiques présentes sur les composés étudiés. Cétones et aldéhydes sont systématiquement confondus, de même pour les hémicétals, hémicétals, acétals et cétals (qui sont régulièrement qualifiés d'étheroxydes, indiquant ainsi un manque total de compréhension de la notion de fonction chimique). À noter que de très nombreux candidats pensent qu'un acide carboxylique est la réunion d'un carbonyle et d'un alcool malgré une étude approfondie de ces trois familles de fonctions au cœur du programme de PCSI / PC.

L'écriture de formes mésomères limites afin d'interpréter la stabilité de certains intermédiaires réactionnels n'est pas systématique et le plus souvent l'étude de ces formes mésomères est incomplète. Lors de l'identification des orbitales frontalières HO et BV à considérer dans le cadre de l'approximation de Fukui, un calcul de valeur d'écart énergétique est nécessaire. L'identification du nucléophile et de l'électrophile intervenant dans la réaction passe par cette détermination. Certains candidats confondent les notions de contrôle de charges et de contrôle orbitalaire, y compris sur des réactions pour lesquelles le doute n'est pas permis (par exemple, la réaction de Diels-Alder). Le caractère renversable ou non d'une étape dans l'écriture d'un mécanisme est rarement justifié. Bien souvent, une flèche d'équilibre est utilisée en lieu et place d'une flèche simple (et réciproquement), sans aucune justification ou réflexion sur ce point.

Remarques sur la partie question ouverte

La question ouverte permet aux candidats de montrer comment ils ont pu s'approprier une problématique à partir d'informations qui leur sont fournies sous formes diverses : tableaux de données, schémas et montages expérimentaux, équation d'une réaction, courbes de dosage...

Analyser et synthétiser ces informations diverses, développer un raisonnement quantitatif conduisant à une valeur numérique d'intérêt est fortement apprécié. Dans l'ensemble, peu de candidats analysent suffisamment cette partie et parviennent à dégager l'essentiel des informations fournies en proposant une approche analytique et quantitative intéressante.

Les sujets sont conçus pour disposer de plusieurs angles d'attaque, de plusieurs points pouvant être traités de manière indépendante. Le candidat n'est pas obligé de traiter les documents dans l'ordre dans lequel ils sont présentés. Il est néanmoins invité à structurer son discours pour en faire ressortir les idées / démarches principales. À noter que plusieurs candidats débutent la question ouverte en annonçant qu'ils ne l'ont « pas réussie ». On ne peut que rappeler l'inutilité et le manque de pertinence d'une telle remarque, effectuée en guise d'introduction !

Les prestations des candidats, face à cette partie de l'épreuve, restent donc le plus souvent très hétérogènes. Certains manquent d'autonomie pour présenter leurs résultats dans le temps imparti, d'autres livrent au contraire des prestations remarquables. Cependant, il semble qu'une majorité des candidats abordent cette problématique de bien meilleure façon, le plus souvent avec des idées pour entamer la discussion, sans être complètement démunis. Beaucoup se contentent de lire les documents qui leur sont présentés sans chercher à les analyser ou répondre à la problématique générale de la question ouverte. Nous rappelons qu'il est inutile de recopier ou de lire l'ensemble des documents présentés dans cette partie. Il s'agit d'une perte de temps précieuse qui dénote une absence de préparation de la question ouverte. Il convient en revanche d'écrire un minimum d'informations au tableau, poser une relation ou une équation correctement équilibrée, écrire une partie d'un mécanisme....

Au début de la présentation de la question ouverte, l'examineur écoute attentivement les candidats **sans intervenir**. Une discussion peut s'établir par la suite afin d'interagir avec les candidats lors de l'exposé ou éventuellement pour les guider dans leur raisonnement et « débloquer » ainsi certaines situations. En dernier ressort, des questions en lien étroit avec la problématique abordée dans la question ouverte sont alors posées.

En chimie organique, très peu de candidats utilisent une analyse rétrosynthétique alors que la question est fortement orientée en ce sens. Cette analyse est impérative en cas d'étapes de protection/déprotection nécessaires et pertinentes, d'ordre d'enchaînement de la séquence réactionnelle retenue. Peu de candidats proposent une (ou plusieurs) application(s) numérique(s) pour justifier une hypothèse de réaction quantitative, un rendement de synthèse ou une détermination d'une grandeur caractéristique.

Nous encourageons les futurs candidats à fournir plus d'analyses **quantitatives** que qualitatives. Les rares candidats qui développent au contraire cette démarche montrent alors une réelle appropriation du sujet, ce qui est l'un des objectifs de cette épreuve.

3/ CONCLUSION

Nous recommandons, encore une fois, aux futurs candidats de ne négliger aucune partie du programme des **deux** années de préparation, aussi bien les connaissances pratiques que les connaissances théoriques. Il leur est fortement conseillé de poursuivre leurs efforts de compréhension des connaissances de cours et leur réelle appropriation. La maîtrise de ces connaissances ne doit pas se résumer à la seule restitution de formules mais à celle d'un raisonnement complet. Seul un travail régulier pendant les deux années de préparation permet aux candidats de mettre en valeur leurs connaissances en chimie, leurs aptitudes à s'approprier un problème, et le cas échéant valider les résultats obtenus, toujours en utilisant un langage scientifique précis.

Nous souhaitons pour finir beaucoup de réussite aux futurs étudiants qui, nous l'espérons, tireront profit de ces quelques remarques et conseils.