

1/ DEROULEMENT DE L'ÉPREUVE :

L'épreuve orale de chimie dure 1 heure. Après vérification d'identité du candidat et remise de sa feuille de passage, la préparation de la planche d'oral se fait pendant une trentaine de minutes, suivie de la présentation au tableau devant examinateur. En fin d'oral, le candidat remet l'ensemble de ses brouillons ainsi que sa planche d'oral, l'examinateur lui rend sa feuille de passage et ses papiers d'identité avant de faire entrer un nouvel élève.

L'épreuve orale est composée d'une **question ouverte** sur 8 points et d'un **exercice** sur 12 points. Les notions abordées dans les différentes planches font appel à l'**ensemble du programme de chimie** des deux années de CPGE, filière PCSI et PC. L'exercice présente 6 questions qui mêlent indifféremment des questions de chimie organique ou inorganique. Ces deux parties sont en général indépendantes. Si la question ouverte traite essentiellement de chimie organique, l'exercice porte alors sur la chimie inorganique autant que possible et vice versa. Le tout est à traiter et à présenter dans un **ordre laissé au choix** du candidat. 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 librement abordée par le candidat, ce dernier est invité alors à passer à la seconde partie de l'oral. 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'examinateur.
- 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 GENERALES

Les membres du jury 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. Il est toutefois rappelé que 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 nécessaires à la préparation. Certains candidats **tardent** encore à retrouver leur feuille de passage ou leur pièce d'identité à présenter à l'examinateur. Ce **manque d'organisation** occasionne quelques retards préjudiciables au bon déroulement de l'épreuve.

Les brouillons, les craies ou feutres selon le type de tableau installé dans la salle d'examen sont mis à la disposition des candidats. Une **calculatrice**, de type collègue, est **uniquement** disponible pendant la préparation. Par contre, les candidats sont autorisés à utiliser leur **propre calculatrice** lors du passage au tableau devant examinateur. Le CCINP ne fournissant pas de calculatrice **supplémentaire**, chaque candidat doit donc disposer de sa **propre** calculatrice pour réaliser au tableau les applications numériques qui n'ont pu être réalisées, faute de temps, lors de la préparation. Cette année encore, certains candidats

viennent aux épreuves orales sans calculatrice et perdent alors les points attribués aux applications numériques si elles sont erronées. 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. En effet, certaines questions portent sur la validité d'un modèle qui 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 fournis au cours des deux années de préparation. Cependant, il est à regretter, chez certains candidats, un manque flagrant de dynamisme à l'oral, 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 sur tableau.

Nous **recommandons** aux candidats de réaliser, dans un premier temps, une lecture de l'**ensemble** de l'énoncé de la planche d'oral, afin de repérer les questions « **accessibles** » pouvant être traitées sans préparation et les diverses données. Dans l'exercice, un certain nombre de questions « **accessibles** » et indépendantes, des informations de structures ou des données fournies échappent aux candidats qui n'ont pas pris la peine de lire l'ensemble de la planche orale. Une proportion non négligeable de candidats semble **découvrir**, lors de leur passage au tableau, une partie de l'épreuve. Il s'agit, notamment, 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. La gestion du temps de préparation est primordiale. De façon idéale, un tiers de la durée de la préparation doit être consacré à la question ouverte, le reste à l'exercice. Il apparaît, en général, que les candidats n'ayant pas pris connaissance de certaines questions de l'exercice ou de la question ouverte, ont du mal à traiter correctement la partie concernée.

Par ailleurs, il a été relevé qu'un nombre croissant de candidats présente des difficultés notables de **lecture d'énoncé**. Certains 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... Ce comportement traduit la **faible capacité** de certains candidats à se concentrer pleinement pendant la préparation et pendant l'oral sur les informations utiles.

Lorsqu'un candidat rencontre des **difficultés**, l'examinateur peut alors intervenir pour **guider** le candidat dans sa réflexion. Ce dernier est donc incité à rester **réceptif** aux indications supplémentaires fournies en « direct » par l'examinateur. Toutefois, le candidat doit faire preuve, dans la suite de son exposé, d'initiative dans la construction de son raisonnement et conserver son dynamisme. À noter que cet échange avec le jury n'a lieu que si le candidat **démarre** au moins une ébauche de présentation orale de son analyse. Les candidats qui restent dans l'attente de questions supplémentaires sont sanctionnés. Ce type de comportement est souvent observé pour la présentation de la question ouverte. Les candidats ne doivent pas espérer que cette partie de l'oral soit à nouveau constituée d'un ensemble de questions posées en direct par l'examinateur et ayant trait à la thématique abordée. L'effort de réflexion personnelle, d'exploitation de documents et d'analyse doit venir en tout premier lieu du candidat et non de l'examinateur !

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. Ainsi, certaines réponses peuvent être données au candidat afin de ne pas le **bloquer** dans la suite des questions. Toutefois, l'examinateur n'est pas là pour guider la réflexion du candidat par des questions supplémentaires ou pour exprimer un jugement de valeur sur la prestation orale du candidat.

Les principaux résultats ou calculs peuvent être présentés de façon **plus efficace et concise**. Il n'est pas nécessaire d'en développer au tableau toutes les étapes. En outre, il n'est pas impératif d'écrire ce qui peut être 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, les éléments essentiels à une résolution numérique doivent apparaître au tableau. Une grande partie de l'exposé peut donc, selon la nature des réponses attendues, se faire oralement. Il est cependant fortement conseillé de faire apparaître les points essentiels ou quelques éléments de calcul au tableau afin que l'examinateur puisse, le cas échéant, plus facilement intervenir et guider le candidat si besoin. Néanmoins, le jury peut 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 au candidat de mieux s'appropriier les diverses questions, de structurer son exposé oral et de soigner sa présentation au tableau. Il convient enfin de s'assurer que l'examineur a pris connaissance de l'ensemble des points présentés au tableau et de 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 et de leurs doublets d'électrons responsables de leurs propriétés physico-chimiques. Les examinateurs ont constaté, cette année encore, des confusions dans le vocabulaire conduisant le plus souvent à des erreurs de raisonnement ou éprouvé des difficultés à suivre l'exposé oral du candidat. Trop souvent, un acide/une base sont confondus avec un oxydant/un réducteur, 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 une 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 !

Pour une majorité 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, selon la réaction support d'un titrage le choix, la nature des électrodes correspondantes.... Par exemple, une élimination d'eau pour rompre un état d'équilibre ne se résume pas au seul montage Dean-Stark et sa représentation. Elle nécessite également un solvant organique approprié, le contrôle des températures d'ébullition des différentes espèces et de celle de l'hétéroazéotrope eau-solvant. Les opérations usuelles qui suivent une étape d'hydrolyse telles que la séparation des phases, l'extraction, le lavage des phases organiques, leur séchage... sont restituées ou analysées 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 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 s'il s'agit bien d'une réaction quantitative et que les résultats présentés sont bien cohérents...

Remarques sur la partie exercice :

L'exercice contient des questions de difficultés variables dont certaines, **indépendantes**, ne sont pas forcément repérées, ce point ayant été déjà souligné précédemment. Trop de candidats s'aperçoivent seulement au tableau qu'ils peuvent répondre à ces questions-là et récupérer ainsi quelques points. Nous **insistons** à nouveau sur le fait que la gestion de la préparation de la planche d'oral doit donc s'améliorer.

En **cinétique**, le jury observe toujours, de la part des candidats, de sérieuses difficultés avec l'établissement d'une **loi de vitesse** à partir du mécanisme réactionnel ou encore avec les bilans de matière pour un réacteur continu. De nombreux 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 pK_a , les titrages acido-basiques, la potentiométrie, la conductimétrie 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. Le plus souvent, il y a 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 thermodynamique, 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 et sans justification. Son fondement scientifique n'est pas connu, et donc – bien trop souvent – la règle est appliquée de manière fautive : interversion de l'acide et de la base, ou de l'oxydant et du réducteur. Identifier, à partir d'un diagramme E -pH, une réaction d'oxydoréduction,

thermodynamiquement favorable, pose problème. La plupart du temps, lorsque deux espèces sont dans des domaines disjoints, la conclusion est qu'il n'y a pas de réaction ! Les tableaux d'avancement sont laborieusement menés dès l'instant où la stœchiométrie n'est plus simple.

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 règle de remplissage de Klechkowski est presque systématiquement oubliée, au profit de moyens mnémotechniques vides de sens. Les nombres quantiques et les relations les liant ne sont pas maîtrisés.

La **théorie VSEPR** est mal assimilée, la prévision de géométrie ou de propriétés physiques qui en découlent devenant alors problématique. Il y a trop souvent des erreurs dans les représentations de Lewis démontrant que le décompte total 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 de la classification périodique...

En **thermodynamique**, d'énormes difficultés sont observées pour la compréhension d'un diagramme de phase isobare liquide – vapeur avec miscibilité partielle à l'état liquide. Il est à noter également de fréquentes erreurs sur la nature des phases en présence dans certains domaines, notamment ceux où une phase liquide coexiste avec une phase vapeur ou encore dans les diagrammes avec azéotrope. 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 et Waage est souvent abusive. On retrouve ainsi des « pressions partielles pour des espèces seules en phase gaz », des « concentrations molaires pour des solides ». 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 encore l'utiliser pour étudier 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 chimiques, au programme, ne sont que très rarement maîtrisées. Ils sont le plus souvent confondus avec les potentiels d'oxydoréduction !!! L'enthalpie libre de réaction est le plus souvent assimilée à l'enthalpie libre standard. Quant au critère d'évolution, certains candidats semblent ignorer de quoi il s'agit ainsi que son origine thermodynamique. 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 exposées sans maîtriser l'origine de leur démonstration. Les facteurs physico-chimiques influençant un état d'équilibre doivent être discutés avec l'enthalpie libre de réaction et non avec les lois de modération de Le Chatelier, ces dernières étant hors programme. L'influence de la modification de la pression sur un système, initialement à l'état d'équilibre, est ainsi le plus souvent discutée avec l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique et non celle du quotient de réaction !!!

En **cristallographie**, les conditions de contact entre atomes ou ions 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 interstitiels dans la maille cfc est plus souvent récitée qu'établie, ce qui peut conduire à des propositions fantaisistes lorsque l'exercice s'écarte des sentiers battus. Démontrer que l'habitabilité d'un site interstitiel est trop petite pour accueillir une entité donnée est réalisée de façon très laborieuse ! 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 appréhendé, y compris dans des transformations au programme telles que l'aldolisation, la crotonisation ou la réaction de Michaël. 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

Michaël en particulier a mis en difficulté de nombreux candidats. 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. Trop souvent un caractère acide est attribué au H du groupe fonctionnel d'un aldéhyde. 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. Les conditions de synthèse et d'utilisation des organomagnésiens mixtes sont souvent connues mais elles sont toutefois rarement justifiées. 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 hémiacétals et acétals qui sont régulièrement qualifiés d'éther-oxydes. Ces problèmes de nomenclature indiquent à nouveau 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 la représentation 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 la valeur de l'écart énergétique est nécessaire et pas systématiquement réalisé alors que l'identification du nucléophile et de l'électrophile intervenant dans la réaction passe par cette détermination. Dans l'analyse des spectres RMN ¹H, les candidats sont invités à discuter de l'existence de couplage pour justifier la multiplicité d'un signal puis son attribution. 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 un nombre d'atomes de carbone erroné.

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 diverses formes : tableaux de données, schémas et montages expérimentaux, équation d'une réaction, courbes de titrage... **Analyser et synthétiser** ces informations variées, **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** » possibles, de plusieurs points pouvant être traités, éventuellement de manière indépendante ou partiellement selon leur difficulté. 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 au tableau ou de lire l'ensemble des documents présentés dans cette partie. Il s'agit à nouveau d'une perte de temps précieuse qui dénote une absence de préparation de la question ouverte. Il convient par contre d'écrire un minimum d'informations au tableau, poser une relation ou une équation correctement équilibrée, écrire une partie d'un mécanisme pour démarrer un début de réflexion....

Au début de la présentation de la question ouverte, le jury 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 ouverte 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

Les examinateurs recommandent, encore une fois, aux futurs candidats de ne négliger aucune partie du programme des **deux années de CPGE PCSI/PC**, 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.