

21. Chimie-informatique

21.1. Introduction

L'épreuve orale se compose d'une préparation de 30 minutes suivie d'une présentation orale de même durée. Le sujet peut comporter une ou plusieurs parties distinctes. Les candidats ont à leur disposition des données (classification périodique des éléments, constantes physico-chimiques, allure des orbitales atomiques d , tables de RMN et IR) dont ils doivent, éventuellement et à leur initiative, extraire des informations utiles à la résolution de différentes questions. Certains sujets nécessitent quelques lignes de programmation en langage Python.

Les sujets conçus pour l'épreuve s'appuient sur les compétences de la démarche scientifique. Ils permettent aux candidats de montrer leur capacité d'appropriation et d'analyse du problème (reformulation d'une problématique, formulation d'hypothèses, analyse de données tabulées ou graphiques), leur aptitude à proposer un axe de résolution, à réfléchir et à porter un regard critique sur les résultats obtenus ou fournis (ordre de grandeur des valeurs calculées, exploitation des conditions opératoires d'une transformation, évaluation de la pertinence d'une analyse rétro-synthétique).

L'autonomie, la prise d'initiative, la capacité d'interaction et d'échange, de communication orale dans un langage scientifique pertinent et adapté sont évaluées de manière transversale sur l'ensemble des questions du sujet.

21.2. Analyse globale des résultats

La majorité des candidats ont intégré les spécificités de l'épreuve orale de chimie-informatique. Le jury a eu, cette année encore, l'occasion d'échanger de façon constructive avec des candidats dynamiques, autonomes et faisant preuve d'une grande finesse de réflexion.

L'ordre de présentation des questions est libre, ce que beaucoup mettent à profit pour mettre en valeur leurs forces.

Il est attendu du dynamisme, de l'efficacité et de l'autonomie. Ainsi, il ne faut pas systématiquement attendre la validation de l'examineur pour avancer son raisonnement. Il n'est pas nécessaire de recopier ligne par ligne tous les calculs réalisés en préparation, en particulier pour les questions les plus proches du cours. Il suffit souvent d'expliquer la démarche adoptée et de poser les bases du calcul (lois physiques et chimiques mobilisées par exemple), puis de présenter le résultat final. Cela permet de consacrer plus de temps pour des questions d'analyse ou des questions qui n'ont pas été traitées lors de la préparation.

Le jury souhaite que les applications numériques soient réalisées et présentées convenablement. Il est regrettable qu'elles soient parfois considérées comme facultatives, ou présentées sans unité.

Lors de l'analyse d'un problème nouveau, le jury conseille de développer des analogies avec des situations connues issues du cours des classes de PCSI et de PC et de s'interroger sur les limites de ces analogies. La démarche analytique doit être menée en s'appuyant sur un vocabulaire précis et rigoureux.

Lorsque les examinateurs interviennent, c'est pour guider les candidats dans leurs réflexions, pour les faire préciser un point flou ou pour leur donner une chance de corriger par eux-mêmes une erreur.

21.3. Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

Réactivité et transformations en chimie organique

La chimie organique met en évidence une grande disparité dans les acquis. La plupart du temps, les mécanismes classiques du cours sont connus et maîtrisés. Les sélectivités ou les conditions opératoires ne sont cependant pas toujours bien analysées.

Certaines fonctions chimiques sont confondues – acétal et éther, anhydride et ester – et ne sont pas toujours correctement identifiées, ni représentées. De même, les réactivités ne sont que rarement analysées, ce qui bloque souvent les candidats dans l'écriture d'un mécanisme ou du produit d'une transformation.

Des confusions entre les aspects cinétiques et thermodynamiques ont également été relevées, que ce soit pour justifier une sélectivité, comparer des vitesses de réaction ou entre les concepts d'électrophilie et nucléophilie ou d'acido-basicité.

L'étude des réactions de Diels-Alder est assez souvent bien menée. Toutefois, hors de ces réactions, les orbitales moléculaires fournies ne sont que rarement analysées, que ce soit pour étudier des réactions, telles que les additions 1,4, ou pour décrire la réactivité de composés originaux.

Lorsqu'il s'agit de repérer des sites électrophiles ou nucléophiles, ou pour analyser certaines propriétés de molécules organiques telles que la polarité, les effets inductifs sont identifiés et expliqués alors que les effets mésomères, pourtant plus intenses, sont fréquemment oubliés. De plus, l'écriture de ces formes mésomères pose parfois quelques problèmes : des atomes de carbone pentavalents ou des absences de charges formelles ont été repérés.

L'attribution des signaux d'un spectre de RMN ^1H à une structure est plutôt bien réalisée, même s'il arrive souvent qu'une des informations (valeur de déplacement chimique, intégration, multiplicité), permettant pourtant de discriminer deux signaux, ne soit pas analysée. Cependant, la détermination de proportions de deux composés à l'aide des intégrations des signaux pose très souvent des problèmes, surtout lorsque ces signaux correspondent à un groupe de plusieurs protons équivalents.

L'approche rétrosynthétique est bien plus contrastée et clivante, alors qu'elle est souvent nécessaire pour mettre en évidence les réactivités recherchées. Il arrive fréquemment que le nombre d'atomes de carbone des réactifs proposés ne corresponde pas à celui du produit souhaité ou que les réactions usuelles de formation de liaison C-C soient oubliées. Il est aussi attendu que la proposition soit compatible avec les autres fonctions chimiques de la structure et d'envisager une stratégie de protection le cas échéant.

Oxydo-réduction

La notion de nombre d'oxydation d'un élément et sa détermination posent souvent problème. Si l'équation de réaction a été établie pendant le temps de préparation, il n'est pas utile de donner les demi-équations ; il est en revanche vivement conseillé de passer par ces dernières afin d'éviter toute erreur. La détermination de la constante thermodynamique d'équilibre associée est souvent laborieuse. La relation de Nernst est en général connue malgré des erreurs de signe et d'application numérique si la température n'est pas prise égale à 298 K. L'attribution des espèces aux différents domaines d'un diagramme potentiel-pH est en général bien réalisée, mais son utilisation est souvent plus compliquée.

Le principe d'électrolyse soulève de nombreuses difficultés. Il est recommandé de commencer par établir la liste des espèces effectivement présentes et de s'appuyer sur le tracé des courbes courant-potentiel dont l'exploitation est souvent difficile pour les candidats.

Thermodynamique

L'utilisation de données tabulées pour le calcul de grandeurs standard de réaction fait partie des compétences très fréquemment testées. Cet exercice, globalement bien maîtrisé dans des cas simples (combinaison mettant en jeu un seul type de grandeur, comme les enthalpies standard de formation ou les entropies molaires standard absolues), pose rapidement des problèmes dans des cas plus complexes, notamment dans la prise en compte des transitions de phase. L'écriture de schémas de Lewis aurait souvent permis d'éviter des erreurs dans l'utilisation des enthalpies standard de dissociation de liaisons. La réaction de formation d'une espèce physico-chimique est trop rarement définie de manière complète et rigoureuse, la notion d'état de référence d'un élément chimique étant fréquemment confondue avec celle d'état standard d'une espèce. Les erreurs d'applications numériques, encore nombreuses, pourraient être évitées en y apportant davantage de soin durant la préparation. Enfin, si l'interprétation du signe de l'enthalpie ou de l'entropie standard d'une réaction ne pose globalement pas de difficulté, il est regrettable que leur ordre de grandeur soit assez peu commenté, surtout lorsqu'une valeur de référence est fournie.

Le calcul de la température finale d'un système fermé en transformation chimique monobare et adiabatique a donné lieu à des réponses de qualité très variable.

Les relations entre les grandeurs de réaction, la constante thermodynamique standard et le quotient de réaction sont souvent bien connues et utilisées de manière pertinente. Il subsiste toutefois des erreurs, notamment des confusions entre enthalpie et enthalpie libre, ainsi qu'entre grandeurs standard et non standard. Les critères d'évolution et d'équilibre d'un système sont globalement maîtrisés, de même que les raisonnements permettant de prévoir l'influence de la température et de la pression.

Les calculs de variance, dont le principe est globalement bien maîtrisé, ont parfois posé des difficultés, notamment en présence de plusieurs espèces solides. Il peut être utile de rappeler que l'hypothèse de solides non miscibles prévaut en l'absence d'indication de l'énoncé, en cohérence avec l'emploi habituel d'activités unitaires dans les quotients de réaction.

L'exploitation des diagrammes binaires pour décrire les phénomènes mis en jeu lors d'une transition de phase a été globalement bien menée, bien que l'analyse ait été parfois trop partielle voire inexacte, en particulier sur la distillation fractionnée. En revanche, une exploitation plus quantitative a souvent mis les candidats en grande difficulté, aussi bien dans l'application du théorème des moments que dans la manipulation du rapport d'entraînement dans un cas d'hétéroazéotropie : une confusion a été fréquemment constatée entre les proportions massiques ou molaires des deux phases en présence et les fractions molaires ou massiques des espèces dans une phase donnée.

Si la condition d'équilibre entre deux espèces est presque toujours correctement posée, les expressions des potentiels chimiques sont souvent inexactes, par manque de précision dans les notations ou encore par un choix inadapté de référence. L'influence de la pression, souvent correctement traitée dans le cas du corps pur en phase gazeuse ou condensée, n'est pas toujours correctement prise en compte simultanément avec l'influence de la composition, notamment dans les problèmes mettant en jeu la pression osmotique.

Solutions aqueuses

Le traitement des questions relatives aux transformations en solution aqueuse demeure un point de faiblesse pour de nombreux candidats.

Les réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sont fréquemment utilisées à des fins analytiques au cours de titrages directs ou indirects.

Le jury constate que la première difficulté consiste à identifier le type de titrage et à écrire les équations des réactions qui modélisent les transformations étudiées.

Cinétique

Les lois modélisant la cinétique des réactions en réacteur fermé sont assez bien connues, ainsi que les méthodes permettant de les établir. La dégénérescence de l'ordre semble toutefois se limiter au cas du large excès d'un réactif, les autres situations permettant de maintenir une concentration de réactif constante n'étant pas toujours identifiées. On constate également des difficultés lors du passage des concentrations à d'autres grandeurs (absorbance, activité optique ou pression).

Les méthodes de résolution des équations différentielles sont bien maîtrisées dans l'ensemble. Par ailleurs, leur mise en œuvre *via* un script Python n'est que trop rarement effective. Et, quand la résolution est menée à son terme, on ne peut que déplorer de fréquentes erreurs sur les unités des constantes de vitesses.

Les questions portant sur la loi d'Arrhénius sont bien traitées dans l'ensemble, même si les commentaires portant sur les valeurs d'énergie d'activation obtenues ne sont pas toujours pertinents. L'établissement des lois de vitesse à partir d'un mécanisme réactionnel fourni pose plus de problème aux candidats, qui utilisent quasi-exclusivement l'AEQS, sans toujours être capable de vérifier ses conditions d'application. Le recours à l'approximation de l'ECD ou à l'hypothèse de l'équilibre rapidement atteint est rarement envisagé.

Enfin, on déplore un trop faible traitement des questions portant sur la cinétique en réacteur ouvert. Les bilans de matière instantanés, lorsqu'ils sont abordés, sont trop rarement menés à leur terme.

Architecture de la matière

Les configurations électroniques sont dans la majorité des cas correctement établies. Les noms des règles permettant de les établir sont connus mais elles sont parfois énoncées de manière inexacte. La détermination des degrés d'oxydation à partir de la configuration électronique n'est pas toujours maîtrisée.

En ce qui concerne la cristallographie, les représentations des structures et les calculs des populations sont bien menés. La formule permettant de calculer la masse volumique est connue, mais les applications numériques mènent parfois à des résultats aberrants et doivent entraîner un commentaire. Les relations de tangence au sein des structures ne sont pas toujours bien établies notamment dans l'étude des cristaux ioniques.

21.4. Conclusion

L'oral de chimie évalue, outre les connaissances, méthodes et raisonnements figurant dans les programmes de CPGE, la capacité à les transposer dans un contexte inspiré d'expériences du quotidien, d'articles ou de travaux de recherche. Construite autour d'une problématique, l'épreuve évalue des compétences largement complémentaires à celles évaluées lors des épreuves écrites et nécessite que le candidat s'engage dans un échange avec l'examinateur.

Dans ce contexte, le jury tient à souligner la qualité de la préparation de la grande majorité des candidats, qualité attestée par une moyenne supérieure à 11/20. Le format de l'épreuve est bien compris par les candidats.

L'écart-type, cette année encore élevé, témoigne à la fois de l'excellence de certaines prestations (attitude constructive, précision systématique des arguments, réactivité aux conseils formulés par les examinateurs) tout comme des difficultés rencontrées par certains candidats (socle de connaissances fragiles, difficulté à les transposer dans un contexte nouveau malgré l'échange avec le jury, etc.)

De manière générale, le jury a particulièrement apprécié les candidats qui parvenaient à synthétiser les calculs réalisés en préparation pour en présenter les principales étapes ainsi que les lois et modèles mis en œuvre. Ces candidats ont pu avoir plus de temps au tableau pour avancer dans la résolution de la problématique par l'échange avec le jury.

Enfin, la réalisation des applications numériques reste essentielle aux yeux du jury pour évaluer le regard critique du candidat ou pour l'aider à déceler une erreur de raisonnement lorsque le résultat est manifestement aberrant.