

Epreuve orale de Chimie « Argumentation et Échange »

Rapport 2016

Modalités, déroulement de l'épreuve

Le bilan de l'épreuve « Argumentation et Echange » est globalement positif. Les prestations des étudiants, généralement de bonne qualité, ont été conformes aux attentes du jury. L'épreuve a permis de classer les candidats sans ambiguïté. Ceux qui s'y sont bien préparés ont été récompensés.

Il était demandé aux candidats de répondre à une problématique ouverte contextualisée. Les candidats disposaient de 15 minutes, dans une salle dédiée, pour préparer leur argumentation. Les candidats ont ensuite été invités à échanger pendant 30 minutes avec l'examineur autour de la problématique proposée. Le but de l'épreuve leur a été systématiquement rappelé en début d'interrogation pour les rassurer et les mettre à l'aise. L'examineur s'attendait à ce qu'un vrai dialogue s'installe avec le candidat. Lors de cet échange les candidats disposaient de la classification périodique des éléments, d'une table de données physiques, des tables de données spectroscopiques IR et RMN. Sur demande du candidat, l'examineur était amené à apporter de nouveaux supports d'argumentation. Il ne s'agissait pas d'aider à la résolution de la problématique, mais de permettre l'illustration du discours avec des données scientifiques précises. Il était donc nécessaire de solliciter l'examineur pour qu'il alimente la discussion en documents. L'examineur était alors amené à montrer, expliquer, contextualiser, provoquer le questionnement du candidat. C'est ainsi que le candidat devait progresser dans la résolution de la problématique ouverte qui lui était proposée.

L'évaluation des candidats a été effectuée par champs de compétences : compréhension de la problématique, stratégie de résolution mise en œuvre, critique de la démarche scientifique, communication avec l'examineur. Les différentes compétences ont été recherchées chez les candidats à travers leurs connaissances, leurs méthodologies de résolution et leurs attitudes scientifiques. Les domaines de la chimie abordés étaient variés : structure de la matière, chimie organique, analyse chimique, réactions en solution aqueuse, thermodynamique chimique, cinétique chimique. L'examineur disposait d'un guide d'évaluation. Des éléments très précis étaient donc attendus lors de l'épreuve. L'examineur observait attentivement la prestation des candidats et les guidait implicitement pour qu'ils valident de nouvelles compétences au cours de leur argumentation.

Pour chaque problématique posée, plusieurs approches de résolution étaient possibles. Le jury avait anticipé les réponses des candidats, de façon exhaustive, lors de la préparation de l'épreuve. Il disposait d'un guide de résolution élargi. L'évaluation a été effectuée sur des points scientifiques précis au programme de BCPST, dans un contexte scientifique de haut niveau. Les examinateurs ont bien sûr tenu compte de l'ambition du contenu scientifique des sujets.

L'une des principales préoccupations des membres du jury était de préserver l'équité d'évaluation. Pour la garantir, un travail rigoureux d'harmonisation a été accompli. Il a été effectué une harmonisation journalière par sujet, une harmonisation transversale entre sujets, une harmonisation générale entre membres du jury. La meilleure prestation sur un sujet donné a

systematiquement été commentée et appréciée par la totalité du jury. Les moyennes sur chaque sujet ont été commentées, expliquées.

Remarques générales

Le jury a apprécié le comportement global des candidats, qui sont pour la grande majorité polis, respectueux et agréables à écouter. Il convient de rappeler tout de même qu'une tenue correcte est attendue, et que tout comportement nonchalant est à éviter.

Le dynamisme des candidats a été évalué. Le jury a noté leurs réactions, leurs commentaires, leurs explications. Certains candidats ont attendu l'approbation de l'interrogateur pour poursuivre leur exposé. C'est au contraire leur autonomie dans la démarche de résolution qui a été valorisée. Le jury attendait des candidats qu'ils soient inventifs, tout en justifiant leurs raisonnements. Quelques candidats ne se sont adressés malheureusement qu'au tableau, évitant la discussion avec l'interrogateur. Il est évident que l'échange avec l'interrogateur était indispensable pour réussir l'épreuve. Le discours proposé par les candidats ne devait cependant pas rester vague. Les candidats devaient arriver à présenter des résultats quantitatifs. L'évaluation était certes très liée aux qualités de communication des candidats, mais l'épreuve est restée une épreuve scientifique.

Durant la préparation de leur prestation, les candidats disposaient d'un sujet court mais proposé dans un contexte scientifique et parfois même illustré. Le sujet contenait toujours quelques indications écrites en italique en bas de page. Certains étudiants n'ont pas lu l'intégralité du sujet en 15 minutes ! Les phrases en italiques guidaient les candidats vers les domaines de la chimie qui devaient être abordés lors de leur argumentation. Le temps de préparation devait être utilisé pour comprendre la problématique posée, pour identifier les domaines de la chimie à parcourir, pour chercher des pistes de résolution. Le jury attendait des candidats une introduction de la problématique en début d'interrogation.

Le jury a souhaité que différents domaines de la chimie puissent être explorés durant l'épreuve. La plupart des candidats ont cependant voulu aborder, en priorité, les problématiques de chimie organique. Des synthèses organiques ambitieuses ont été soumises à la discussion, mais le jury ne s'attendait pas, bien sûr, à ce que la synthèse publiée soit connue des candidats ! Les interrogateurs ont toutefois été exigeants en matière de vocabulaire utilisé, de mécanismes expliqués, de stratégies de synthèse justifiées. Précisons qu'une fois que la capacité « savoir écrire un mécanisme de chimie organique » était validée, il était inutile de présenter de nouveaux mécanismes de chimie organique. Le jury a parfois été conduit à refuser, pour le bien du candidat, la présentation d'une accumulation de mécanismes... L'examineur proposait donc de passer à une autre partie de la résolution dans l'intérêt du candidat : il s'agissait de varier les compétences évaluées.

La calculatrice ne pouvait pas être utilisée en préparation. Le jury ne souhaitait pas que les candidats expliquent un calcul artificiellement en début de présentation. Par contre, trop de candidats oublient leur calculatrice personnelle, dont l'utilisation est autorisée pendant la présentation orale. Il est conseillé aux candidats d'arriver dans la salle d'interrogation avec leur calculatrice à la main, pour ne pas perdre de temps à la sortir durant l'épreuve. Les candidats

pouvaient être amenés, par exemple, à effectuer des régressions linéaires. Un ajustement de données était très bien noté s'il était effectué complètement. Les candidats ont été malheureusement très lents lorsqu'il s'agissait de manipuler leur calculatrice.

Les candidats ont perdu du temps à effacer leur tableau. Ils ont mis trop de temps à s'installer dans la salle et à ranger leurs affaires en fin d'interrogation. Ce temps perdu était inclus dans les 30 minutes d'interrogation. Au cours de l'épreuve, les interrogateurs ont donné des indications de temps aux candidats, cherchant à optimiser les 30 minutes d'interrogation. Les candidats qui ont montré explicitement l'utilisation d'un chronomètre n'ont pas reçu ces indications de gestion de temps.

Bilan de compétences

Voici quelques exemples d'illustration de la manière dont les compétences scientifiques, d'autonomie, d'esprit critique, d'organisation et de communication ont été évaluées.

Analyser et s'appropriier le problème

Le jury a évalué les candidats sur leur capacité à décomposer le problème posé en questions simples. Certaines pistes de discours n'ont pas été assez exploitées.

Les candidats pouvaient par exemple choisir de donner la configuration électronique d'un atome ou de décrire la géométrie d'une molécule en précisant les angles entre liaisons (v.s.e.p.r.). Cela aurait permis de justifier les charges des ions ou la réactivité. Il était possible de présenter des formes mésomères pour justifier la stabilité d'une molécule. Les représentations des molécules dans l'espace ont été souvent approximatives. Il a toujours été très difficile de dessiner une conformation chaise avec quelques groupements en position équatoriale ou axiale. L'analyse des effets électroniques a rarement été complète.

Peu de candidats ont été capables d'analyser les interactions intermoléculaires pour conclure à la miscibilité de deux liquides ou pour comparer des températures de changements d'état, par exemple. L'analyse des interactions de faible énergie est essentielle pour avancer dans la résolution d'une problématique ouverte.

L'identification des synthons en chimie organique a souvent été correctement effectuée. Elle était indispensable pour la bonne compréhension des problématiques de synthèse. Cependant, les synthons doivent être correctement entourés : il faut couper une liaison et non pas un atome pour définir un synthon. La plupart des candidats ont aussi eu la démarche d'étudier la structure des molécules pour en déduire leur réactivité. L'étude précise des squelettes carbonés permettait de visualiser les modifications de structures attendues. La recherche du nombre d'insaturations pouvait aussi aider l'analyse. Compter les atomes de carbone était un bon réflexe.

Il était demandé aux candidats de reconnaître des fonctions organiques ou de reconnaître des réactions (conversions fonctionnelles, oxydations, réductions, créations de liaisons C-C). Des

confusions ont été constatées (ester, (a)cétal, étheroxyde, époxyde...), des difficultés ont été rencontrées (réaction de Wittig, synthèse malonique, crotonisation...).

L'électrophilie du carbone fonctionnel d'une cétone et celle du carbone fonctionnel d'un ester ont rarement été correctement comparées.

Il était attendu des candidats qu'ils choisissent d'activer certaines fonctions et qu'ils choisissent d'en protéger d'autres. L'activation d'un alcool par le chlorure de tosyloxy pourrait être spontanément proposée.

Les ordres de grandeurs de pKa en chimie organique étaient mal connus. Il était pourtant important de justifier le choix d'une base ou d'un acide pour une réaction. Les candidats pouvaient demander les données numériques à l'examinateur. Ils auraient pu ainsi justifier le choix de la base qui permet la formation d'un ylure de phosphore, par exemple.

En chimie générale, il était intéressant d'expliquer la préparation des échantillons. Certains candidats se sont posés de bonnes questions : comment choisir un solvant, comment choisir une concentration, comment dissoudre, comment choisir la précision d'une mesure, etc. L'étude des limites de la loi de Beer-Lambert pouvait permettre d'anticiper la nécessité de diluer une solution, par exemple.

Les différentes méthodes de titrage (direct, indirect, en retour) pouvaient être précisées pour cadrer la démarche de résolution. Les candidats ont montré des difficultés à les distinguer. Il était possible de s'aider d'une étude structurale et d'une étude de réactivité pour choisir des réactions de titrage cohérentes. Il fallait par ailleurs vérifier rapidement qu'une réaction de titrage était quantitative. Il était donc utile de savoir calculer une constante thermodynamique d'équilibre efficacement (oxydoréduction...). Une fois la réaction de titrage identifiée, les candidats pouvaient choisir de décrire une technique expérimentale de détection de l'équivalence. Par ailleurs, il était attendu des candidats qu'ils sachent choisir un couple acide/base pour préparer une solution tampon de pH donné.

Le tracé de diagrammes (prédominance, distribution, etc.), la simulation de courbes de titrage (pH, conductance, etc.) pouvaient être proposés ou demandés, puis interprétés pour argumenter le choix d'une technique expérimentale. La volonté d'expliquer l'étalonnage d'un appareil de mesure avant son utilisation était une bonne idée lorsque celui-ci était nécessaire.

Il était enfin indispensable de schématiser une pile pour en expliquer ensuite le fonctionnement.

Les candidats ont montré des difficultés à construire un cycle thermodynamique en calorimétrie. Ils devaient de plus prendre l'initiative de poser les hypothèses de résolution du problème (adiabaticité, gaz parfait, système fermé...).

Un calcul de variance aurait permis de connaître le nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre. Il a rarement été effectué.

La notion d'état standard de référence d'un élément a été mal maîtrisée. Il était pourtant attendu des candidats de connaître l'enthalpie standard de formation du dioxygène à 298 K, par exemple...

Les candidats n'ont pas eu spontanément l'idée de donner l'allure d'un diagramme binaire. Ils pouvaient étudier la miscibilité des deux espèces et demander à l'examinateur les températures de changement d'état.

Il était important de savoir définir un rendement en thermodynamique.

Enfin, les examinateurs ont été étonnés de s'apercevoir que de nombreux candidats n'aient pas su expliquer ce qu'était une réaction de combustion ou une fermentation.

En cinétique chimique, les candidats ne se sont pas assez souvent posé la question de savoir si une réaction était un acte élémentaire ou s'il fallait en étudier le mécanisme. Le réflexe était de considérer le coefficient stœchiométrique de l'espèce comme l'ordre partiel. La technique expérimentale de dégénérescence de l'ordre n'a que rarement été proposée, expliquée et mise en œuvre.

Concevoir une stratégie de résolution

Les candidats devaient utiliser leurs connaissances et les méthodes classiques de résolution en chimie pour répondre à la problématique posée.

Le formalisme de la chimie n'était pas suffisamment maîtrisé. Les bilans n'étaient pas toujours équilibrés. La règle de l'octet n'a pas toujours été vérifiée. Les lacunes ont été trop souvent oubliées. Certains candidats ont par ailleurs eu le réflexe de systématiquement mettre une lacune aux atomes chargés positivement.

Les candidats ont manqué de connaissances sur les solvants. Ils ont même confondu parfois polarité et proticité. Il était important d'expliquer le rôle du solvant dans leur stratégie de résolution.

Les candidats ont généralement montré des difficultés pour écrire le bilan d'une transformation nucléaire.

La résolution d'une question de synthèse organique passe par l'écriture précise, au tableau, des mécanismes. Le jury déplore que les mécanismes classiques de chimie organique soient mal connus. Le mécanisme d'acétalisation n'a pas toujours été maîtrisé, celui d'hydrolyse d'un acétal encore moins. Le formalisme des mécanismes radicalaires a été rarement maîtrisé (utilisation des flèches « hameçon »).

La présentation des stratégies de synthèse organique a posé des difficultés parce que certaines connaissances étaient approximatives : les candidats ont oublié qu'un acide réagit difficilement avec une amine sans avoir été préalablement activé (anhydride d'acide, chlorure d'acyle...); le bilan de la réduction par NaBH_4 n'était pas assez bien connu ; les candidats ont fait réagir, sans se poser de questions, un organomagnésien avec un alcool ; certains candidats ont fait réagir le proton de l'aldéhyde avec une base ; la réaction de Wittig était très peu connue ; l'utilisation du diazométhane pour la synthèse d'ester méthylique a été rarement maîtrisée.

Une erreur récurrente a une nouvelle fois été observée : les candidats n'ont pas distingué la réactivité des composés aromatiques de celle des alcènes. Il n'était alors plus possible de faire réagir sélectivement un alcène lorsque la molécule possédait un cycle aromatique... Ils n'ont pas non plus distingué la réactivité d'un bromoalcane avec celle du bromobenzène. Il a donc été proposé la synthèse de l'acide benzoïque à partir du bromobenzène et de l'ion cyanure... L'étude des composés aromatiques n'étant plus au programme de BCPST, les candidats n'ont bien sûr pas été sanctionnés. Il serait toutefois appréciable que ces erreurs ne soient plus commises.

Les candidats étaient trop lents pour calculer la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acido-basique. Ils ont commis aussi trop d'erreurs en écrivant des demi-équations rédox et des équations rédox. La relation de Nernst était souvent fautive.

L'utilisation de tableaux d'avancement a posé problème en chimie des solutions. Les candidats étaient très lents pour les écrire et ils ont eu des difficultés à établir les relations entre les quantités de matière lors de l'étude de titrages.

Les lois de la thermodynamique doivent être mieux connues : loi de Van't Hoff, relations entre grandeurs standard de réaction, expression d'une constante thermodynamique d'équilibre. L'interprétation des grandeurs thermodynamiques n'a généralement pas posé de problème (exo- ou endothermicité, déplacement d'équilibre, etc.). Mais les constantes thermodynamiques d'équilibre ont trop souvent été calculées à partir de la loi d'actions de masses plutôt qu'à partir des grandeurs standard de réaction.

Le jury regrette enfin que de nombreux candidats aient confondu les différents types de diagrammes binaires (simple fuseau, avec homoazéotrope, hétéroazéotrope ou point eutectique). L'interprétation de ces diagrammes a souvent posé problème.

En cinétique chimique, les régressions linéaires ont été très peu réalisées, les candidats craignant certainement de perdre du temps. Le jury a conscience du temps nécessaire pour effectuer une régression linéaire à la calculatrice, et il sait que l'échange ne peut être que suspendu pendant sa réalisation qui demande de la concentration. L'évaluation tient compte de tous ces paramètres.

Par ailleurs, la loi d'Arrhénius n'était pas assez bien connue ! Certains candidats ont même conclu que la constante de vitesse diminuait lorsque la température augmentait !

Formuler une analyse critique de la démarche

Les candidats ont généralement manqué de spontanéité pour critiquer leur démarche, pour interpréter les phénomènes étudiés.

Une méthode de vérification de la cohérence des mécanismes et des bilans réactionnels est de compter les atomes de carbone et les charges. Elle n'a pas été systématiquement utilisée. Il fallait aussi, pour éviter des erreurs, vérifier les positions de chaque fonction au cours de la synthèse proposée.

Il était important, dans le cadre de la présentation d'une stratégie, de commenter l'ordre des étapes de synthèse organique. Il fallait parfois activer les fonctions avant de faire réagir les molécules. Il fallait aussi justifier une étape de protection en expliquant quelle était la réaction qu'il fallait éviter.

Rares ont été les candidats qui ont pris l'initiative de chercher à déterminer si une substitution nucléophile était plutôt monomoléculaire ou plutôt bimoléculaire. Le mécanisme d'élimination en catalyse basique était trop rarement connu. Les règles de Markovnikov et de Saytzev ont été confondues, très peu de candidats ont parlé de contrôle cinétique ou thermodynamique pour expliquer les sélectivités en chimie organique. Le postulat de Hammond semblait malheureusement totalement inconnu.

Il était intéressant, après avoir proposé une synthèse organique, de proposer une méthode de purification du produit obtenu (les candidats pouvaient demander l'état physique du produit) et ensuite de commenter ses caractérisations spectroscopiques (IR, RMN). Il s'agissait en effet d'inscrire l'argumentation dans la démarche usuelle d'un chimiste : choix et préparation d'un montage, suivi d'une réaction, traitement du brut réactionnel, purification du produit, caractérisations finales.

Les candidats pouvaient demander à l'interrogateur les caractérisations physiques ou spectroscopiques des réactifs ou produits qu'ils utilisaient dans leur discours. Cela permettait de justifier, par exemple, comment on pouvait suivre expérimentalement une réaction de synthèse.

L'étude de spectres IR ou RMN a été parfois très laborieuse. Les candidats se ruent sur les tables spectroscopiques. Il était pourtant souvent possible d'étudier la structure de la molécule pour comprendre son spectre. Le nombre d'onde en spectroscopie IR ne doit pas être attribué à une fonction mais à une liaison d'une fonction.

En chimie des solutions, il pouvait être intéressant de vérifier si la méthode de titrage utilisée était pertinente (amplitude d'un saut de pH, par exemple). Une autre méthode d'analyse pouvait ensuite être proposée pour améliorer la précision. Les candidats pouvaient demander des simulations de courbes de titrage pour critiquer leur démarche. Les constantes thermodynamiques d'équilibre pouvaient par ailleurs être commentées.

Les candidats pouvaient demander un diagramme E-pH pour illustrer leur argumentation. Les réactions de dismutation n'étaient pas maîtrisées suffisamment (diode en milieu basique par exemple).

Le jury souhaiterait que l'analyse dimensionnelle soit systématique. La relation de Van't Hoff (thermodynamique) a parfois été mal écrite et donc mal interprétée.

Interagir et communiquer

L'interrogateur apprécie la clarté de l'exposé, le niveau de l'argumentation, la qualité de l'échange avec le candidat. Il note la précision du vocabulaire scientifique qu'il utilise, la tenue de son tableau. Il juge son attitude face à ses questions. L'aptitude du candidat à utiliser les indications de l'examineur est aussi un point d'évaluation.

Les définitions de stéréochimie ne sont toujours pas énoncées avec assurance : une discussion sur quelques exemples de molécules pouvait très rapidement déstabiliser le candidat. Savoir reconnaître deux énantiomères ou deux diastéréoisomères est essentiel pour discuter la possibilité de leur séparation. Le jury attendait des candidats qu'ils utilisent un vocabulaire précis en chimie organique : addition, substitution, élimination, nucléophile, électrophile, réaction acide-base...

Il était complètement inutile de recopier au tableau de grosses molécules en début de présentation, surtout en faisant des erreurs... Il était tout à fait possible de présenter des mécanismes en simplifiant les molécules. Cependant, le jury attendait que les candidats expliquent leur simplification (N=R ou C=R ne sont pas des notations acceptables). Des erreurs de vocabulaire ont été commises : les candidats ont voulu parfois définir un « composé », un « radical » ou encore

un « élément », qu'ils notaient R, pour simplifier une partie de molécule. Parfois trop de simplification cachait la réactivité de la molécule... Signalons par ailleurs que l'on ne dit pas « un amine », « un cétone ». Il serait apprécié que les candidats nomment les molécules plutôt qu'ils lisent leur formule.

Il fallait prendre le temps d'écrire proprement un mécanisme : les mécanismes « dynamiques », sur une seule molécule dessinée au tableau, ont été sanctionnés. On peut signaler que le mouvement d'électrons conduisant à la libération d'un proton a, comme les années précédentes, très souvent été mal représenté. Les candidats ont aussi des difficultés à commenter un mécanisme tout en l'écrivant. Il faut prendre de la place sur un tableau pour écrire un mécanisme et le mettre en valeur.

En chimie générale, il était important de savoir expliquer un calcul sans le lire.

Au cours de l'épreuve, le jury a aussi évalué l'utilisation du tableau par les candidats. Ce support de discours devait permettre d'illustrer, de schématiser les raisonnements. Les candidats pouvaient aussi utiliser de la couleur pour mettre en évidence les points importants de leur argumentation ou pour aider l'interrogateur à la compréhension de leurs explications (entourer les synthons en synthèse organique par exemple).

Nous rappelons que les candidats peuvent utiliser tout l'espace disponible au tableau et qu'ils sont fortement encouragés à utiliser la brosse pour effacer. Les candidats effacent trop souvent le tableau à la main !

Conclusion

Malgré toutes ces critiques qui se doivent de figurer dans un rapport, le jury est globalement très satisfait du niveau des étudiants. L'épreuve « argumentation et échange » en chimie est particulièrement ambitieuse. Le jury a, en général, pris plaisir à échanger avec les candidats, ce qui prouve leur réussite. La préparation des candidats à cette épreuve a donc été efficace, le bilan de compétence est satisfaisant.

Certaines prestations étaient remarquables : pertinence scientifique, efficacité de raisonnement, justesse de vocabulaire, dynamisme, prise d'initiatives... Le jury adresse toutes ses félicitations à ces candidats brillants.