ECOLE POLYTECHNIQUE

ESPCI

CONCOURS D'ADMISSION 2026

Epreuve orale de CHIMIE, Filière MP

La durée de l'épreuve est de 40 minutes sans préparation préalable.

Toutes les parties du programme MPSI et MP ont été abordées sur l'ensemble des épreuves orales. Ce programme s'appuie sur celui du lycée, il est donc logique que des notions vues avant le baccalauréat puissent être ponctuellement mobilisées (notion de « socle cohérent et ambitieux de connaissances et de capacités scientifiques »).

Suivant le thème abordé et la structure du sujet imprimé, le candidat peut réussir à traiter entièrement le sujet ou aborder uniquement quelques questions. Selon la progression du candidat, des questions complémentaires (et/ou un second sujet) peuvent être également donnés au cours de l'oral. Une table de constantes et une classification périodique sont accessibles au candidat. La calculatrice est autorisée.

Remarques d'ordre général

Nous tenons tout d'abord à souligner la qualité globale des présentations orales grâce à une préparation complète à l'épreuve et une bonne appréhension du programme. Après quelques minutes nécessaires à la prise de connaissance du problème, un dialogue a été, en général, très vite initié avec l'examinateur afin d'aborder la démarche scientifique et le raisonnement à adopter pour la résolution de l'exercice. Le jury n'a jamais laissé le candidat bloqué face à une question, des indications ont toujours été données ou des questions ont été posées afin d'orienter le candidat vers la solution ; il revient à ce dernier de savoir faire bon usage de ces aides. Nous tenons à mettre l'accent sur le fait que lors d'une épreuve orale, le dialogue avec l'examinateur est primordial. Il est donc demandé au candidat d'expliquer sa démarche ; ses commentaires s'appuyant bien sûr sur les résultats inscrits clairement au tableau (équations, schémas, formules, brèves notes). L'examinateur peut aussi poser des questions afin d'évaluer plus en profondeur les connaissances ou la capacité de réflexion du candidat.

Il est recommandé dans un premier temps de bien lire le début de l'énoncé pour saisir la logique de l'exercice et savoir faire preuve d'initiative. De la même façon, dans certains exercices, c'est au candidat d'inférer le comportement du système chimique à partir des données fournies en annexe ou fin d'énoncé, il est ainsi important de ne pas omettre la lecture et l'exploitation de ces données. Comme mentionné précédemment, une table avec un certain nombre de constantes fondamentales est accessible, il est ainsi demandé au candidat de l'utiliser pour les applications numériques et ne pas se contenter d'ordre de grandeur. Une classification périodique est également fournie afin de permettre aux candidats de déterminer rapidement la famille de l'élément étudié, son nombre

d'électrons de valence, la composition de son noyau, ou encore sa masse molaire. Si l'établissement d'une configuration électronique à l'aide des règles de Klechkowski n'est pas exigible, il est en revanche demandé de savoir naviguer dans le tableau de Mendeleïev et de connaître sa logique de construction. Il est à noter des confusions entre le numéro atomique et le nombre de masse.

La note finale n'est pas directement corrélée aux nombres de questions traitées. Il est attendu que le candidat expose clairement sa démarche scientifique et fasse preuve d'un raisonnement construit pour aboutir à la résolution de la problématique posée. Ainsi, la clarté et la précision dans l'expression, ainsi que la façon de présenter les résultats avec un certain dynamisme sont valorisées. Il est regrettable de voir des candidats remplir le tableau par des lignes de calculs sans exposer leur stratégie : l'examinateur pourra difficilement aider un candidat qui s'oriente vers une mauvaise direction dans ce cas. À l'opposé, tous les efforts visant à expliquer les démarches entreprises, critiquer les résultats obtenus et les replacer dans un contexte plus général sont appréciés. Cependant, il ne sert à rien de dire, par exemple, qu'une énergie est élevée si on ne peut la comparer à une référence ou à un attendu.

Le tableau a été en général bien tenu. Lors de développements d'équations réactionnelles ou algébriques, il est conseillé d'écrire à la suite et ne pas effacer ou réécrire par-dessus ce qui tend toujours à des confusions pour le candidat. De la même façon, lors des applications numériques, il est souhaitable que les changements d'unité et le regroupement des puissances de 10 se fassent au tableau ou soient énoncés explicitement. Travailler directement à la calculatrice ne permet pas à l'examinateur de venir rapidement en aide au candidat si le résultat numérique est erroné.

La connaissance des notions vues lors des deux années de préparation est essentielle pour la résolution des problèmes posés. La majorité des candidats connaît les notions du cours et sait traiter les questions les plus classiques. Il est à noter que certains candidats ont été très vite pénalisés à cause de lacunes importantes sur certains points du programme. Cela s'est traduit par des formules employées inexactes, mal appliquées… Faute d'autonomie, l'examinateur a dû à plusieurs reprises indiquer les règles ou modes de résolution à utiliser. Cette attitude est évidemment très préjudiciable. Le jury rappelle que les connaissances du secondaire peuvent être sollicitées pour la compréhension du sujet. Il a été souligné des méconnaissances sur les notions vues en pré-baccalauréat comme la nomenclature de composés simples (soude, acide chlorhydrique, ammoniac, acide acétique) ou de groupements fonctionnels (alcool, acide carboxylique, amine), la densité des mélanges (solide, liquide, ou gazeux), la structure des molécules simples et le passage entre les différentes façons de représenter un composé chimique (formule brute, semi-développée ou développée). Les valences d'atomes courants comme le carbone, l'oxygène ou l'azote ne sont pas maitrisées par tous.

A l'inverse, quelques étudiants se sont distingués par un recul exceptionnel sur le problème à traiter, connaissant et maitrisant de façon précise les notions du programme. Certains candidats ont également fait preuve d'une certaine culture scientifique en reliant l'exercice à des problématiques

actuelles rencontrées dans le domaine de la chimie. Posséder une ample culture générale et savoir l'utiliser à propos est toujours valorisé.

Bon nombre d'exercices nécessitent l'usage de la calculatrice, il est essentiel que le candidat puisse en avoir une en état de fonctionnement pour l'épreuve : l'examinateur n'en prête pas et le temps passé à faire les opérations à la main l'est forcément au détriment de l'évaluation de la qualité du candidat. L'absence de calculatrice devient rédhibitoire quand l'exercice nécessite de nombreux passages au logarithme ou à l'exponentielle.

Les applications numériques ne peuvent être négligées et il ne sert à rien de demander si elles doivent être faites. Les résultats doivent être clairement écrits au tableau (en précisant les unités) et commentés. En effet, il est également attendu une interprétation du résultat obtenu notamment en ce qui concerne les valeurs de grandeurs thermodynamiques. Dans le cas d'un résultat numérique complétement aberrant, le candidat doit faire preuve d'esprit critique. De plus, la calculatrice est à utiliser uniquement pour la dernière phase de calcul, après écriture des expressions mathématiques au tableau. De cette façon, cela permettra au candidat d'être aidé plus aisément par l'examinateur si le résultat est faux. Ce dernier pourra également juger s'il agit d'une simple faute de frappe ou d'une mécompréhension de la loi utilisée. Des régressions linéaires ou résolutions d'équations du second degré peuvent être demandées, il est donc fortement conseillé de savoir comment procéder à ce type d'opération en ayant le bon instrument. A ce titre, il a été noté que l'exploitation de courbes par régression linéaire pour en déduire des données telles l'énergie d'activation ou encore une enthalpie standard de réaction a posé quelques difficultés.

Lors du traitement d'un problème, certains candidats sont persuadés de connaitre déjà le résultat d'une réaction, d'une équation, d'un calcul… Il est important de faire preuve de vigilance en vérifiant que le résultat connu s'applique bien, ce dernier devant surtout être justifié scientifiquement en s'appuyant sur des lois chimiques et les observations indiquées. Il existe peu de formules à connaître par cœur dans le cours de chimie, la démonstration du reste est toujours susceptible d'être demandée.

Analyse détaillée des performances des candidats

La connaissance des notions du cours des deux années de préparation est indispensable pour réussir son épreuve orale. A cet effet, le candidat a été sévèrement sanctionné si les capacités exigibles n'étaient pas connues (structure cubique faces centrées, loi de van 't Hoff, calcul du pH d'une solution d'acide faible, valence d'éléments simples…).

Il est aussi regrettable que certains candidats soient en difficulté s'ils doivent projeter un vecteur pour le calcul d'un moment dipolaire, calculer la diagonale d'un cube ou déterminer l'aire d'un hexagone régulier en cristallographie. Dans la même thématique, le jury tient à souligner que la géométrie simple pose de plus en plus de difficultés. Par exemple, les candidats ont du mal à décrire correctement des volumes comme le tétraèdre ou l'octaèdre, à jouer avec leurs propriétés.

L'intégration de fonctions simples telles que $1/x$ou $1/x^2$ en cinétique s'est avérée laborieuse pour certains. De façon surprenante, passer de l'expression différentielle à l'expression intégrée de la loi de van 't Hoff s'avère parfois ardu.

Le programme comporte la description d'un certain nombre d'appareils et de montages dont le principe de fonctionnement est à connaitre. Certains candidats confondent les montages de voltampérométrie (ou voltamétrie) et de potentiométrie en électrochimie. L'application de lois simples comme Beer-Lambert ou Kohlrausch pose encore des difficultés lorsque plusieurs espèces sont en solution, leur énoncé est aussi souvent confus. Pour la première, le sens physique du coefficient d'extinction molaire reste très mystérieux. Pour la seconde, le travail avec conductivité et conductance (lié à l'idée de constante de cellule) n'est pas toujours facile, ceci malgré le fait que les concepts de résistivité et résistance soient,eux, plus familiers.

Atomistique et structure de la matière

Cette partie du programme porte sur l'essence de la chimie. Quel que soit le thème abordé par la suite, l'interrogation commence presque toujours par des questions reliées à la structure des atomes, molécules ou phases condensées. Il est dommage que certains candidats passent tout leur temps sur l'entrée en matière et ne puissent aborder le cœur du problème. Il est ici important de rappeler que les questions sont à traiter dans l'ordre et qu'aucune ne peut être passée sauf sur initiative de l'examinateur.

Comme le candidat a accès à une classification périodique, il serait utile qu'il sache l'exploiter, notamment pour déterminer rapidement la configuration électronique d'un élément. Trop peu sont à même d'expliquer l'origine du nombre d'électrons pouvant être contenus dans un sous-niveau de nombre quantique secondaire donné. Beaucoup d'étudiants pensent aussi que tous les éléments du tableau périodique s'ionisent afin d'acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus proche, ce qui conduit à des nombres d'oxydation complètement aberrants, notamment avec des valeurs négatives pour les métaux de transition.

L'évolution des propriétés comme l'électronégativité, le rayon atomique ou encore la polarisabilité n'est pas bien maitrisée car la notion même de ces propriétés, notamment la polarisabilité, n'est pas acquise.

L'écriture des formules de Lewis des molécules est restée encore très problématique cette année. Les formules de Lewis d'éléments simples comme le carbone, l'azote ou encore l'oxygène ne sont pas sues pour tous. Le décompte des électrons de valence est souvent entaché d'erreurs ce qui conduit à des aberrations. De plus, les charges sont fréquemment oubliées et les doublets placés mécaniquement sans aucune cohérence avec une quelconque réalité chimique (la règle de l'octet n'étant plus vérifiée). Il est fréquent d'avoir des molécules avec des carbones pentavalents sans que le candidat remarque son erreur, ou alors celui-ci invoque l'hypervalence (notion floue servant alors de cache-misère).

Les questions concernant les forces intermoléculaires comme la liaison hydrogène ou les liaisons de Van der Waals sont encore cette année très peu correctement traitées. Des confusions entre les liaisons intra et intermoléculaires ont été observées. Elles conduisent à des interprétations erronées de la solubilité, de la cohésion des phases liquides et gaz notamment. Peu de candidats savent correctement décrire et représenter une liaison hydrogène. La notion de polarité n'est pas acquise non plus ce qui limite bon nombre de candidats pour interpréter la solubilité de certains composés. Trop peu de candidats maitrisent l'influence des interactions intermoléculaires sur la cohésion des corps purs. Pour illustration, une augmentation de température d'ébullition, par exemple pour une série d'alcanes, est malheureusement justifiée par la nécessité de briser les liaisons au sein même d'une molécule ce qui est totalement faux. La plupart des justifications est faite en utilisant comme seul argument l'électronégativité, ce qui est assez limitant. Enfin, la notion de liaison covalente peut aussi s'avérer floue.

Cristallographie

Les questions de cristallographie n'ont été que moyennent traitées dans l'ensemble. La majorité des candidats connait la structure CFC et sait la représenter facilement. Le jury a constaté encore des difficultés pour les questions portant sur la détermination de la masse volumique ou la compacité. Le temps consacré à ces questions simples a pénalisé le candidat. De façon générale, la majorité des candidats méconnaissent les notions simples de la géométrie dans l'espace. En particulier les angles ne sont pas respectés dans les représentations de Lewis et dans les mailles cristallographiques. Par exemple, la représentation dans la maille d'une liaison hydrogène dans la glace semble impossible à tracer pour la majorité des candidats. Bien évidemment, les questions concernant les conditions d'insertion dans un site tétraédrique ou octaédrique ont été encore plus laborieuses car un nombre non négligeable de candidats a été incapable de placer les sites ou a confondu les deux types de sites. De plus, la majorité des candidats se retrouve en difficulté lorsqu'il s'agit de discuter des différents types de liaisons dans les cristaux (cristaux métalliques, covalents, ioniques).

Cinétique chimique

La cinétique formelle n'est pas bien maîtrisée. L'expression même de la vitesse pose parfois problème, tout comme l'expression de la concentration en fonction du temps pour un ordre 0, 1 ou 2. En fait, c'est souvent l'établissement de l'équation de vitesse comme bilan des flux de matière qui pose souci, spécialement si plus d'une transformation a lieu. Les techniques d'intégration par séparation des variables sont aujourd'hui mieux maitrisées que dans le passé. Cependant, le problème inverse reste entier : les candidats ont toujours des difficultés à inférer une loi cinétique à partir d'une courbe ou d'un tableau de concentration. Tout spécialement, il serait bon que l'ordre 1 puisse être reconnu immédiatement et que par exemple les étudiants sachent expliquer pourquoi la notion de temps de vie pour un élément radioactif a un sens (i.e. est indépendante de l'échantillon regardé).

Le travail en phase gaz peut être une source de soucis (notamment si l'expérience fait intervenir la densité).

Le candidat peut peiner à expliquer clairement le rôle d'un catalyseur (dire simplement « qu'il n'intervient pas » n'a aucun sens). Le sens physique de la loi d'Arrhenius est rarement compris.

Solutions aqueuses

Cette année encore, les sujets portant sur la chimie des solutions ont posé beaucoup de difficultés souvent dues à un manque de rigueur et une mauvaise compréhension des phénomènes se déroulant au sein de la solution. La mesure physique même du pH est confondue pour certains avec la mesure de la conductivité et la définition d'une espèce acide au sens de Brönsted peut être méconnue. Afin de pouvoir comprendre certains énoncés il est nécessaire de pouvoir identifier les sites acides et basiques sur la molécule étudiée.

L'interprétation d'une courbe de titrage est aussi très confuse. Comme chaque année, il est important de mentionner que de nombreux candidats ne connaissent pas la différence entre le terme « équilibre » et « équivalence » lors d'un exercice sur un dosage. Ils affirment que le pH est égal au pK_a du couple acido-basique à l'équivalence au lieu de la demi-équivalence. L'interprétation et l'exploitation d'une courbe de dosage ont ainsi posé des problèmes. Peu de sujets ont été réussis lors d'un titrage acido-basique mettant en jeu notamment deux espèces à titrer. Les réactions de titrage ont eu du mal à être écrites.

Aussi, peu de candidats sont capables de mener à bien le calcul du pH d'un monoacide faible au sein d'une solution aqueuse. Celui d'une base faible reste un mystère pour la plupart des candidats. Certains candidats se lancent dans des calculs longs et complexes au tableau plutôt que de faire des approximations judicieuses permettant de gagner un temps précieux. Ceci leur est particulièrement dommageable car le jury rappelle que l'oral de chimie n'est pas un oral de calcul et n'est pas évalué comme tel. D'autres utilisent des formules toutes faites qu'ils ne savent pas démontrer. La formule d'Henderson apparait souvent comme la formule « magique » à utiliser dans tous les cas de figures, souvent à tort car orientant l'étudiant dans une impasse : les concentrations en base et acide conjugués étant inconnues. On peut ici regretter que les techniques de solutions équivalentes ou de réaction prépondérante soient globalement méconnues. C'est aussi parfois l'examinateur qui doit inciter à la pose d'un tableau d'avancement.

Pour aborder sereinement un exercice sur ce thème, il est aussi important de savoir que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sont tous les deux des acides forts, leur dissociation est donc totale dans l'eau. Il en va de même pour les propriétés acido-basiques des familles fonctionnelles type acide carboxylique et amine, le candidat devrait reconnaitre aisément le caractère acide ou basique d'un de ces deux groupements au sein d'une molécule. Ainsi, l'établissement du diagramme de prédominance d'un acide aminé a posé énormément de problème par manque de connaissances.

Nous avons remarqué que le travail par linéarisation systématique des produits par passage au logarithme est généralement inefficace. Il conduit rarement à une application numérique juste car la transformation « -log » est double et les étudiants se trompent. La manipulation systématique des

pH, pC, pK_e allonge aussi grandement les temps de calculs. Finalement, cette technique obscurcit le sens chimique, qui est souvent plus manifeste lorsque l'on travaille en concentration (avec h, ou ω si on traite de bases). Plusieurs minutes peuvent être nécessaires pour donner une valeur du pH lorsque l'on connaît la concentration en ions OH^-. De façon générale il serait souhaitable que les candidats soient aussi à l'aise avec les bases qu'avec les acides et qu'ils aient compris que ces deux visions sont symétriques l'une de l'autre.

Certains candidats ont tendance également à complexifier l'exercice en n'utilisant pas les variables proposées par l'énoncé.

Les questions relatives à la solubilité, à l'apparition et à la redissolution de précipités suivant le pH sont les plus difficiles pour les candidats. Presque tous les étudiants sont mis en difficulté dès lors que deux phénomènes concurrents peuvent se produire dans le système. La définition même de la solubilité est souvent très confuse. Nous rappelons aussi que la dissolution d'une espèce n'entraine pas de briser les liaisons covalentes au sein de l'espèce. En fait, la notion de solvatation est incomprise.

Oxydo-réduction

De manière récurrente, l'équilibre d'une équation chimique, notamment les équilibres d'oxydo-réduction, requiert trop de temps. Il est nécessaire que les candidats soient plus efficaces sur ce type de question. Il arrive même que certains candidats confondent équilibres redox et équilibres acido-basiques. Des problèmes se sont posés dès le début de l'exercice pour identifier quelle réaction pouvait se produire. Il est essentiel de bien exploiter les données sur le potentiel standard et de ne pas hésiter à faire une échelle de potentiel. Certains candidats ont aussi perdu un temps précieux pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction redox.

La lecture et le tracé des diagrammes E-pH sont globalement maitrisés mais la réaction de dismutation a eu du mal certaines fois à être identifiée. La détermination des équations de frontière peut parfois prendre du temps, ce qui ne permet pas d'aborder les questions suivantes. Des difficultés ont été remarquées également, lorsque l'on fait en sus intervenir des phénomènes de précipitation, etc.

L'analyse de courbes intensité-potentiel a posé encore plus de problèmes cette année, cela a été ainsi abordé de façon très hétérogène selon les candidats. Beaucoup de confusions ont été notées, en premier lieu pour identifier les réactions se produisant au niveau des vagues anodiques et cathodiques. Beaucoup de candidats semblent déroutés face au fait qu'une courbe puisse ne présenter que la vague d'oxydation d'une espèce en solution, sans présenter la vague de réduction correspondante. Il est bon de rappeler que, pour observer une vague d'oxydation ou de réduction sur une courbe intensité-potentiel, l'espèce subissant la réaction d'oxydo-réduction correspondante doit être présente en solution. Encore une fois, avant de commencer un exercice il faut bien comprendre quel est le système considéré, et quelles sont les espèces qui vont réagir.

Les paramètres régissant l'intensité du courant limite de diffusion comme la concentration du réactif en solution, le nombre d'électrons échangés à l'électrode et la surface immergée de l'électrode à partir des courbes intensité-potentiel ne sont pas bien connus. L'allure des courbes I-E traduisant le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur est toujours confuse. Les schémas des montages sont également assez approximatifs. On rappelle qu'une électrode platine n'est pas une électrode de référence. De façon générale, la description des différentes électrodes de référence est laborieuse.

Thermochimie et équilibres

Les exercices portant sur ce thème ont été relativement bien traités avec des calculs bien menés, avec les bons ordres de grandeur et les bonnes unités. Il est cependant regrettable que certains ne connaissent pas la loi de van 't Hoff ou ne savent pas l'utiliser à bon escient. La définition même de l'état standard n'est pas maitrisée. Ainsi, des confusions ont été observées entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G°$ et lors de l'application de la loi de Hess pour justifier que l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple pouvait être nulle. L'utilisation de cycle pour déterminer une grandeur telle que la température de flamme ou une énergie de liaison a été assez problématique.

Comme chaque année, les exercices nécessitant l'utilisation du potentiel chimique se sont avérés très compliqués. Certains rares candidats arrivent à manipuler le concept de façon formelle, en utilisant les expressions mathématiques connectant μ aux autres grandeurs thermodynamiques et aux paramètres intensifs ou extensifs. Peu nombreux sont les étudiants connaissant la formule du programme $\mu_i = \mu_{i,réf} + RT \ln(a_i)$ et la notion d'état de référence. Aucun ne comprend la réalité physique se cachant derrière le potentiel chimique, pourquoi l'activité correspond à la fraction molaire dans certains cas, comment cela peut expliquer l'état final lors d'une racémisation.

Il est à noter que certains candidats manipulent avec rigueur et dextérité les concepts de quotient réactionnel et constante d'équilibre. Cependant ces outils ne sont pas familiers de tous.

Pour conclure, le jury tient à revenir sur l'implication de la majorité des candidats. Le but de ce rapport est de contribuer à améliorer la qualité de leurs prestations orales. Il est toujours très plaisant et constructif de pouvoir échanger avec des candidats sérieux qui ont su profiter d'une préparation de qualité.

Des exemples de sujets sont publiés sur le site internet du Concours d'Admission dans la rubrique « Documentation ».