

CHIMIE GÉNÉRALE

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Cette épreuve de Travaux Pratiques peut porter sur les contenus disciplinaires des deux années de CPGE en chimie et aborde aussi bien les dosages que le suivi cinétique d'une réaction ou la thermodynamique.

Le candidat doit se présenter avec une blouse, un stylo, un crayon de papier, une gomme et une règle. Les copies nécessaires pour la rédaction du rapport, les feuilles de brouillon ainsi qu'une calculatrice lui sont fournies. **Il est important de rappeler que, pour des raisons de sécurité, tout candidat se présentant à l'épreuve de TP de chimie générale, en tenue non adaptée (short ou jupe par exemple) ne sera pas accepté par l'examineur. Les téléphones portables et tout matériel connecté sont formellement interdits.** Le candidat est accueilli par un examinateur à qui il présente sa convocation et sa pièce d'identité. Un numéro de manipulation lui est alors attribué et il est conduit par son examinateur dans la salle où se déroule l'épreuve. Chaque examinateur est en charge de 4 candidats.

Les étapes attendues du TP sont les suivantes :

- concevoir et justifier un protocole expérimental à partir de matériels mis à disposition ;
- manipuler à partir d'un protocole expérimental donné, réaliser le/les montage(s) et observer le/les phénomène(s) ;
- exploiter les mesures expérimentales pour valider une loi ou déterminer une valeur inconnue ;
- communiquer/discuter les manipulations ;
- rédiger un compte-rendu de son TP.

Avant le début de l'épreuve, l'examineur donne des explications sur le déroulement de l'épreuve (durée, matériel, produits de départ, compte-rendu...) et rappelle les consignes de sécurité (port des lunettes et de la blouse, utilisation des gants de protection, ...).

L'épreuve d'une **durée de trois heures** est composée de deux parties.

Première partie (40 minutes). Le candidat devra mettre au point un protocole expérimental en parfaite autonomie. Pour aider l'étudiant, des documents en lien avec le sujet lui sont fournis. Par ailleurs, le candidat doit répondre à une série de questions le guidant sur la mise au point du protocole. **À la fin de cette première partie, le candidat doit avoir mis en place le dispositif sur sa paillasse. Le candidat doit rendre un rapport écrit contenant la description du dispositif expérimental, le protocole expérimental et les réponses aux diverses questions.**

Seconde partie (2h20). Un **protocole expérimental détaillé est distribué au candidat.** L'examineur donne oralement un certain nombre de consignes (écrites au tableau). En fonction du protocole qui lui est fourni, le candidat choisit le matériel dont il a besoin, réalise le montage adéquat et utilise les divers réactifs et solvants nécessaires. **Pendant toute l'épreuve, l'examineur observe le travail du candidat, la mise en place du dispositif, le choix du matériel, sa manière de manipuler et le soin qu'il y apporte.** L'examineur intervient immédiatement si un problème de sécurité apparaît. **Durant quelques minutes, l'examineur interroge oralement le candidat sur**

les expériences effectuées. Un questionnaire leur permet également d'exploiter leurs résultats. Les candidats sont parfois amenés à exploiter leurs points expérimentaux avec un logiciel auquel est souvent associé un mode d'emploi.

À l'issue de l'épreuve, le candidat doit rendre un rapport écrit dans lequel sont présentés clairement les résultats expérimentaux ainsi que les simulations et les réponses au questionnaire fourni. Il est demandé au candidat de nettoyer la verrerie qu'il a utilisée avant la fin de l'épreuve.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

Comme l'an dernier, le niveau des étudiants est très hétérogène. Généralement, les candidats ne prennent pas suffisamment de temps pour lire et comprendre les énoncés. Certains se précipitent sur la manipulation sans étudier l'ensemble des documents, ce qui se traduit inévitablement par une mauvaise gestion du temps. Bien que des consignes soient données à l'oral par l'examineur et souvent écrites au tableau, les candidats n'en tiennent absolument pas compte.

Capacité à concevoir et réaliser un montage (Compétences : s'approprier, être autonome et réaliser)

Au début de la première partie de l'épreuve, un énoncé ainsi que des documents sont distribués aux candidats. Les principaux objectifs de cette période sont d'amener les candidats à réfléchir sur le dispositif expérimental à mettre en place, à proposer un protocole détaillé et à choisir le matériel adéquat pour effectuer les mesures demandées. La présence de documents et d'annexes s'y rattachant nécessite un esprit de synthèse que ne possèdent pas tous les candidats.

Cette partie est très probablement celle où les candidats rencontrent le plus de difficultés. En effet, ils se perdent dans les documents et n'arrivent pas à répondre aux questions posées. Très peu de candidats sont capables d'écrire les réactions mises en jeu lors d'un dosage, de choisir un indicateur coloré, même lorsque toutes les informations utiles au raisonnement sont fournies. Les réponses aux questions posées sont trop souvent concises.

Les dispositifs expérimentaux utilisés en volumétrie et la spectro-photométrie UV-Visible sont assez bien connus et ne posent aucun problème. Les candidats rencontrent plus de difficultés sur les montages utilisés en thermodynamique. Les dispositifs sont rarement mis en place sur leur paillasse dans le temps qui leur est imparti.

Les candidats peinent à rédiger un protocole correct et clair et à justifier le matériel utilisé. Les réponses aux questions relatives à la sécurité et aux précautions à prendre lors des manipulations sont très souvent superficielles.

Manipulation à partir d'un protocole expérimental donné (Compétences : autonomie et réaliser)

En début de seconde partie, l'examineur distribue un sujet dans lequel sont présentés le dispositif expérimental et un protocole détaillé. Le candidat doit effectuer les manipulations et rédiger un compte-rendu écrit. Durant la séance, il sera interrogé oralement sur des points spécifiques du TP.

L'autonomie des candidats est évaluée lors de la mise en place du dispositif expérimental. Les candidats sont généralement à l'aise dans cette partie et suivent minutieusement le protocole. Pour la réalisation du montage, quelques erreurs sont constatées (fixation du montage, oubli de barreau magnétique...). Après validation du dispositif par l'examineur, les candidats peuvent manipuler. Les dispositifs expérimentaux rencontrés en thermochimie, volumétrie et spectrophotométrie sont bien connus. On observe plus de difficultés en potentiométrie. On remarque une nette amélioration lors de la manipulation des pipettes et des burettes (simple trait, double traits, ...). En revanche, la préparation des solutions reste toujours imprécise. Les contenants ne sont que très rarement (1% environ) rincés avant transvasement. Il arrive aussi dans quelques cas que les solutions préparées ne soient pas mélangées avant dosage. Ceci n'empêche pas les candidats de faire un prélèvement dans une solution inhomogène.

L'ensemble des expériences demandées est effectué par les candidats. Cependant, la notion de précision est mal maîtrisée et les pénalise fortement.

Volumétrie : Les manipulations de type « dosage » ne posent pas de problème particulier aux candidats. Cependant, il est important de leur rappeler qu'ils sont notés sur la qualité des différentes mesures. Très souvent, les dosages sont effectués rapidement et peu de candidats pensent à répéter les expériences pour valider leurs résultats. Le rinçage de la verrerie (burette, pipette, fiole...) n'est pas systématique. Beaucoup de candidats sont pénalisés en utilisant de la verrerie sale qui a servi auparavant. L'utilisation des électrodes pose parfois problème. En effet, ils ont des difficultés à choisir les électrodes adaptées à une mesure électrochimique. L'étalonnage du pH-mètre n'est pas toujours effectué par les candidats malgré la présence des solutions tampons sur la paillasse. Certains candidats commencent à faire le dosage sans enlever les capuchons de stockage des électrodes.

Thermochimie : Quelques candidats confondent le dispositif de mesures d'équilibre liquide-vapeur avec celui de distillation. Les mesures sont très souvent effectuées avant l'équilibre thermique. Par contre, ils ont une bonne connaissance des diagrammes de phases et des courbes d'analyse thermique.

Spectrophotométrie UV-Vis : Les candidats prennent en main rapidement les spectro-photomètres UV-Vis grâce aux notices simplifiées. Les erreurs rencontrées sont principalement liées à la préparation des solutions étalons. En cinétique, les candidats sont souvent incapables d'extraire des résultats expérimentaux les valeurs des constantes de vitesse. Un très petit nombre de candidats ont calculé les constantes de vitesse réelles de la réaction.

Analyser et valider les résultats

Les réponses aux questions posées restent superficielles. L'analyse des résultats est très souvent incomplète et pourrait être largement améliorée. Les candidats ont des difficultés à prendre du recul et à discuter plusieurs paramètres en même temps (cinétique, analyse de l'avancement d'une réaction...). Le calcul d'une concentration à partir de volume équivalent ne semble pas une évidence pour tous les candidats. On retrouve également des erreurs de calcul lors des applications numériques, des calculs de masses molaires et les résultats aberrants ne font quasiment jamais l'objet d'une critique. Certains candidats utilisent les calculs d'incertitude pour expliquer des erreurs de manipulation ou de calcul (coefficients stœchiométriques).

Les candidats sont de plus en plus à l'aise avec l'outil informatique. Les logiciels proposés (Regressi, Excel, Scilab) lors de l'épreuve leur permettent d'interpréter ou d'anticiper des résultats ou des phénomènes, chimiques ou encore de comparer les résultats obtenus expérimentalement à ceux fournis par un modèle. Ils éprouvent quelques difficultés lorsqu'ils sont amenés à superposer plusieurs courbes sur un même graphe.

Communication/discussion sur les manipulations

Quelques minutes sont consacrées à un entretien. Les candidats ont une assez bonne aptitude à s'exprimer à l'oral. Par contre, leur niveau est très hétérogène. Certains se sont parfaitement appropriés le sujet alors que d'autres ont des difficultés à décrire précisément les dispositifs expérimentaux et expliquer la démarche utilisée.

Comptes rendus de TP

Le compte-rendu permet d'évaluer la capacité du candidat à traiter, à analyser et valider ses données expérimentales. Il est donc important de présenter les résultats expérimentaux. On peut déplorer un manque de rigueur chez certains candidats (oubli des unités, précision exagérée vu les conditions de mesures...). Les comptes rendus sont souvent décevants et peu soignés.

Hygiène et sécurité

Les règles de sécurité données par l'examineur en début de séance sont généralement respectées. Il est important de rappeler aux candidats qu'ils doivent impérativement enlever leurs gants souillés par les produits chimiques avant de manipuler les ordinateurs ou calculatrices et de rédiger leur rapport. Les porteurs de lunettes de vue ne sont pas dispensés du port des lunettes de protection. Les consignes relatives à la gestion des déchets (gants, solutions) sont respectées.

CHIMIE ORGANIQUE

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Pour l'épreuve de chimie organique, le candidat doit arriver avec une blouse, un stylo, un crayon à papier, une gomme et une règle. Des lunettes et gants de protection, une copie pour rédiger le compte-rendu, du papier brouillon ainsi qu'une calculatrice non programmable lui sont fournis.

Il est important de rappeler que, pour des raisons de sécurité, tout candidat se présentant à l'épreuve de TP de chimie organique en tenue non adaptée (short ou jupe, par exemple) ne sera pas accepté par l'examineur. Les cheveux, s'ils sont longs, doivent être attachés et des chaussures fermées complètent la tenue.

Le candidat est accueilli par un examinateur à qui il présente sa convocation. Un numéro de manipulation lui est ensuite attribué et il est conduit par son examinateur dans le laboratoire où se déroule l'épreuve. Chaque examinateur est en charge de 4 candidats.

En fonction de sa manipulation, le candidat dispose d'une paillasse et/ou d'une hotte aspirante. Sur cette paillasse, il trouve tout le matériel nécessaire ainsi que les produits de départ, solvants et autres solutions dont il aura besoin.

Avant que l'épreuve ne débute, l'examineur donne des explications sur son déroulement (durée, matériel, produits de départ, compte-rendu...) et insiste sur les consignes de sécurité (port des lunettes, de la blouse, des gants de protection, ...). Puis, l'épreuve commence pour une durée de 3 heures. L'examineur remet alors à chaque candidat un dossier dans lequel il trouve toutes les informations relatives à la manipulation : son titre, le schéma de la réaction, le mode opératoire, un questionnaire et une documentation rassemblant des données sur les produits, solvants et solutions utilisés.

2/ DÉROULEMENT DE L'ÉPREUVE

Les étapes attendues du TP sont les suivantes :

- conception et réalisation d'un montage ;
- mise en œuvre d'une réaction ;
- isolation d'un produit ;
- identification d'un produit ;
- interaction avec l'examineur ;
- rédaction d'un compte-rendu relatif à son TP.

L'épreuve privilégie le réinvestissement des connaissances acquises par le candidat. Les manipulations proposées, ainsi que la façon dont sont présentés les sujets font largement appel à l'esprit d'initiative et à l'autonomie du candidat. Les protocoles opératoires des manipulations sont ainsi peu directifs.

Au cours de l'épreuve, le candidat est ainsi amené à choisir le montage et la verrerie adéquate pour mener à bien sa manipulation. Toute documentation utile lui est fournie afin qu'il puisse mettre en œuvre la réaction en réinvestissant ses connaissances. Elle lui permet de mener à bien l'isolement et l'éventuelle purification du produit avec la technique qui lui est proposée. Le candidat doit gérer son temps et anticiper les opérations pour mener sa manipulation à terme. La durée du temps préparatoire pour l'étude des documents mis à disposition et la réalisation du montage est libre. Néanmoins, le candidat doit gérer son temps et intégrer comme bon lui semble le temps de préparation dans les 3 heures imparties.

Durant l'exercice, l'examineur observe le candidat : il juge ainsi sa façon de choisir, d'utiliser le matériel, d'effectuer le montage, d'exécuter les différentes opérations et le soin qu'il y apporte. Une large place est donnée aux échanges avec le candidat : l'examineur peut donc évaluer son comportement, son esprit d'initiative et critique face à une situation nouvelle.

Toutes ces opérations ont pour but d'évaluer la capacité du candidat à mobiliser les compétences « s'approprier, analyser, réaliser, valider et communiquer » dans un temps imparti.

3/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

Capacité à concevoir et réaliser un montage (Compétences évaluées : s'approprier, analyser et réaliser)

En début d'épreuve, les candidats sont amenés à concevoir puis à réaliser le montage permettant d'effectuer la manipulation. Les candidats savent en général gérer cet aspect de l'épreuve et sont capables de proposer un montage correct dans sa conception. Les erreurs les plus fréquentes portent sur l'utilisation ou non d'une garde à chlorure de calcium et/ou d'une ampoule d'addition, informations non explicitement mentionnées dans le protocole ou sur le choix d'une verrerie de contenance adaptée. À noter que les candidats, n'ayant pas pris le temps d'analyser le problème, sont ceux qui rencontrent le plus de difficultés sur cette partie de l'épreuve. Cependant, une discussion avec l'examineur permet généralement au candidat de rapidement débloquer ou corriger la situation.

La réalisation du montage conduit encore à certaines erreurs. Un progrès est constaté pour la fixation du montage avec des pinces, cependant on rencontre encore trop souvent des ballons suspendus, tenus par un simple clip, ou simplement posés sur la calotte chauffante. Ces erreurs de conception du montage posent des problèmes de sécurité importants et sont fortement sanctionnées par les barèmes de notation.

De nombreux candidats rencontrent des difficultés pour concevoir un montage quand il est demandé qu'il soit « protégé de l'humidité ». Même si le rôle d'une garde à chlorure de calcium est connu, il est fréquent de la voir posée sur un montage ouvert par ailleurs et donc exposée à l'humidité extérieure.

On rencontre enfin des erreurs dans l'utilisation du thermomètre. Le thermomètre mesure la température du milieu dans lequel il est plongé. On rencontre très souvent des thermomètres placés au-dessus du milieu réactionnel, voire sur le réfrigérant.

On se rend donc compte que lorsqu'elle pose le plus de difficultés, la réalisation des montages « n'est pas pensée » (analysée). Le volume des ballons utilisés n'est pas adapté aux quantités de matières engagées, les avantages du reflux (et les conditions nécessaires pour un reflux) pour réaliser une réaction ne semblent pas évidentes dans l'esprit des candidats. Il arrive même rarement que certains candidats proposent à l'examineur de lancer leur manipulation avec un système/montage fermé ! (Risque d'explosion !). Dans ce cas l'examineur demande au candidat de proposer un nouveau montage avant de poursuivre son épreuve.

Capacité à mettre en œuvre une réaction (Compétence évaluée : réaliser)

Une fois le montage réalisé et validé par l'examineur, les candidats sont amenés à mettre en œuvre la réaction : introduction dans le ballon des réactifs et des solvants dans les quantités indiquées à l'aide du matériel approprié, respect de l'ordre d'introduction des réactifs le cas échéant, contrôle de la vitesse d'addition et de la température du milieu réactionnel, respect des temps de réaction. Les erreurs rencontrées fréquemment dans cette partie de l'épreuve sont l'introduction des réactifs et solvants sans utiliser d'entonnoir et très souvent un mauvais contrôle, voire pas de contrôle de la température de la réaction à cause d'une mauvaise utilisation du thermomètre.

Dans de rares cas certains candidats font même les additions des réactifs en dehors du ballon sans se soucier d'un éventuel caractère exothermique (qui implique par ailleurs l'usage d'un réfrigérant la plupart du temps) et peuvent également réaliser ces additions sans agitation !

Capacité à isoler un produit (Compétences évaluées : s'approprier, analyser et réaliser)

À l'issue de la réaction, le candidat est amené à isoler son produit et dans certains cas à le purifier. Pour cela, une ou plusieurs des opérations suivantes doivent être réalisées : extraction, séchage, filtration, lavage, essorage, recristallisation.

Extraction et lavage. C'est un point faible de nombreux candidats. Le principe des extractions et lavages est encore souvent mal compris. L'expression "extraire la phase aqueuse" est souvent mal interprétée. De nombreux candidats confondent les phases organique et aqueuse en pensant à tort que la phase organique est toujours la phase

supérieure. Une fois ces deux phases identifiées, beaucoup ignorent qu'à chaque extraction (3 successives en général), c'est la phase aqueuse qu'il faut reprendre.

Lavage et essorage sur Büchner. Des progrès ont été constatés pour le lavage et l'essorage, notamment au niveau du montage qui doit être fixé par une pince. Certains candidats ne savent pas cependant laver un solide sur Büchner avec un solvant de façon efficace. Ils n'arrêtent pas l'aspiration et ne triturent pas le solide avant de l'essorer.

Recristallisation. Le principe de la recristallisation est souvent mal connu. La quantité de solvant utilisée est souvent trop grande et les rendements sont faibles.

La lecture attentive des protocoles et leurs compréhensions semblent pourtant parfois poser problème car ces protocoles sont dans certains cas (même s'ils sont bien réalisés) suivis sans comprendre l'intérêt de chaque opération voir même sans comprendre l'intérêt de leur enchaînement.

Capacité à identifier un produit (Compétence évaluée : réaliser)

Une fois le produit isolé et éventuellement purifié, le candidat doit l'identifier en comparant ses caractéristiques à celles de produits de référence. En règle générale, une chromatographie sur couche mince (CCM) est réalisée et le point de fusion des produits solides est mesuré au banc Kofler.

Banc Kofler. L'utilisation du banc Kofler pour la mesure d'une température de fusion ne pose pas de problème, même si la quantité de produit utilisée est parfois trop grande.

Chromatographie sur Couche Mince (CCM). La mise en œuvre de la CCM est bien maîtrisée en général. Les candidats oublient cependant très souvent de dissoudre leur produit quand il est liquide avant de le déposer sur la plaque. Le repérage par un trait du front d'éluant est très souvent ignoré. Le calcul du rapport frontal est en général négligé. L'utilisation de la CCM comme technique de suivi de la réaction est inconnue de la grande majorité des candidats.

Capacité pour les candidats à faire une restitution écrite ou orale de leur travail de TP (Compétences évaluées : analyser, valider, communiquer)

Compte-rendu. Il permet d'évaluer la capacité des candidats à analyser, valider et communiquer ses résultats. Il est demandé aux candidats de présenter leurs résultats et d'en faire une analyse critique. Les mêmes erreurs sont constatées cette année encore. Pour de nombreux candidats, les résultats essentiels comme la masse de produit obtenu, le rendement de la réaction ou la température de fusion du produit obtenu ne sont pas indiqués. Enfin, il y a trop souvent des erreurs sur les calculs de masses/quantités de matières dans le tableau d'engagement. **La critique des résultats est également souvent absente ou très succincte** (or il est souvent possible de conclure sur la pureté des produits obtenus). **En revanche, les candidats passent souvent beaucoup de temps à décrire dans le détail chaque opération réalisée, ce qui n'est pas demandé.**

L'hygiène et la sécurité en TP

Sécurité. En règle générale, les consignes de sécurité données en début d'épreuve par l'examineur sont bien respectées par les candidats. Même si on constate que chaque année quelques candidats se touchent le visage avec les gants, essuient leur paillasse avec leur blouse, enlèvent leurs lunettes malgré les consignes. **Attention cependant aux consignes qui sont données à propos de la gestion des déchets (rien ne doit être jeté à l'évier, conteneurs spéciaux pour les gants, le papier souillé etc...).**

Soin. Il est indispensable de rappeler aux candidats **qu'ils sont aussi notés sur le soin apporté aux différentes opérations.** Beaucoup de **candidats sont pénalisés en utilisant de la verrerie sale dont ils se sont servis auparavant.**

4/ CONCLUSION GENERALE

En conclusion, l'épreuve de travaux pratiques de chimie de la session 2020 continuera à évaluer les capacités du candidat à utiliser ses compétences face à un travail expérimental inconnu en lien avec les programmes des deux années de formation. Les candidats devront, à l'aide de leurs connaissances en chimie, s'appropriier la manipulation proposée. Ils devront faire preuve d'autonomie et d'initiatives pour être capable de proposer un dispositif expérimental permettant de réaliser soit la synthèse demandée en mettant en œuvre toutes les opérations conduisant à l'obtention du produit final, soit des mesures de bonne qualité. **La réussite à cette épreuve passe inévitablement par une bonne maîtrise des techniques expérimentales et la compréhension de leur principe.** Enfin, la maîtrise de l'outil informatique ne doit pas être négligée car nécessaire dans certains cas pour le traitement de données ou pour la validation des résultats expérimentaux.

Nous souhaitons beaucoup de réussite aux futurs candidats qui, nous l'espérons, tireront profit de ces remarques.