

Rapport de l'épreuve de Chimie, Activité expérimentale

Concours A-BCPST, session 2021

Cette année encore mais après une année d'interruption, l'épreuve de « Chimie, Activité expérimentale » a eu lieu à l'UFR de chimie de Jussieu (Sorbonne Université), avec une nouveauté : un protocole sanitaire assez contraignant (montée par les escaliers, port du masque, lavage des mains, ...) mais qui a été bien respecté par les candidats.

Le format global de l'épreuve était inchangé. Nous rappelons ici son déroulement général.

Description de l'épreuve

Après lecture, par les examinateurs, des consignes générales de sécurité, des recommandations générales et d'un certain nombre d'indications pratiques, l'épreuve peut commencer.

- Une partie de l'interrogation (pas nécessairement la première) est consacrée à la conception au sens général du terme : le candidat doit, après lecture d'un ensemble de données et d'une présentation du problème qu'il aura à traiter, proposer une démarche intellectuelle raisonnable permettant la résolution ; c'est une étape où l'autonomie de réflexion et l'initiative sont sollicitées, la compétence « Concevoir » étant évaluée.

Exemples :

→ Si le sujet propose l'étude et la mise en œuvre d'une synthèse partielle, le candidat doit préciser le ou les réactifs, parfois choisi(s) parmi un panel de composés disponibles, indiquer le solvant éventuel de réaction, la manière d'isoler le produit final et de le purifier. Une suite logique de transformations doit être présentée, et justifiée.

→ Si le sujet propose le dosage d'un composé en solution, le candidat doit préciser les conditions expérimentales (type de titrage, nature du réactif titrant, parfois choisi parmi plusieurs réactifs disponibles, volume de la prise d'essai...) et les justifier.

Cette partie de réflexion est évaluée oralement lors d'« appels » à l'examineur. Le nombre de candidats par examinateur étant élevé, il peut y avoir une attente un peu plus longue de certains candidats lors de ces appels. Ceux-ci doivent donc organiser leur travail en conséquence : par exemple en s'avançant dans l'écriture de calculs, schémas, équations, le repérage et la manipulation des logiciels ou des appareils à utiliser en cours d'épreuve, ou encore l'organisation de la paillasse, les montages éventuels.... Les qualités de gestion du temps et de l'espace par le candidat peuvent être appréciées ici.

À l'issue de ces échanges oraux, l'examineur distribue des modes opératoires calibrés ou bien approfondit, si nécessaire, la réflexion avec le candidat avant la distribution de ces modes opératoires.

- La majeure partie de l'épreuve est consacrée à la réalisation pratique de la manipulation, suite d'opérations qui nécessitent une certaine habileté technique, une bonne organisation du travail de paillasse et une bonne gestion du temps, notions abordées durant les années de préparation. La compétence « Réaliser » est ici évaluée.
- En dernier lieu, l'analyse physico-chimique des réalisations effectuées permet de jauger les compétences « Mesurer, Valider et Interpréter ». Une dernière discussion candidat-examineur a lieu à ce moment. C'est un moment de retour sur l'activité expérimentale dans sa totalité ; les marges d'incertitude des mesures sont calculées, rapidement, informatiquement ou manuellement dans les cas les plus simples ; elles sont indispensables pour discuter de la pertinence du ou des résultat(s) numérique(s), lorsqu'il(s) existe(nt), et donc de la méthode expérimentale utilisée.
- Rappelons que les compétences « Interagir et Communiquer » sont appréciées tout au long de la séance.

Il y a six candidats par salle évalués sur deux sujets différents. Dans chaque salle, l'examineur est assisté par une aide technique.

Les candidats ont à remplir une feuille de réponses (fiche-candidat) pré-remplie, disposition destinée à leur faire gagner du temps au cours de l'épreuve, et, après celle-ci, à confirmer l'impression générale de l'examineur résultant de l'échange oral ayant lieu au cours de l'expérimentation.

En chimie générale, ils ont à leur disposition un ordinateur muni des logiciels classiques : Regressi, GUM, Dozzaqueux, Excel. Encore une fois, l'objectif de l'épreuve n'est pas de discriminer les candidats selon leurs connaissances approfondies de tel ou tel logiciel ; toutefois, la maîtrise des outils de base est attendue.

Des notices d'appareils (polarimètres, pH-mètres, conductimètres ...) sont fournies.

En chimie organique, aucun ordinateur n'est fourni : les spectres éventuels (IR, RMN, UV-visible) sont placés en annexe à la fin des sujets et des tables sont fournies aux candidats pour l'interprétation de ces spectres.

Remarques générales

Les candidats ont globalement été bien préparés à cette épreuve expérimentale malgré les périodes d'enseignement à distance qui ont ponctué les deux dernières années scolaires. Néanmoins, l'hétérogénéité de niveau entre les candidats a été particulièrement marquée durant cette session d'orale. Le jury a apprécié les prestations de quelques excellents candidats, se situant nettement au-dessus du niveau moyen constaté, faisant preuve à la fois de connaissances théoriques et pratiques solides, d'aisance à l'oral mais aussi de capacités d'adaptation à des sujets parfois complexes. A l'inverse, certains candidats n'ont manifestement eu qu'un rapport lointain avec l'activité expérimentale. Beaucoup ont manqué d'autonomie et d'initiative, se montrant peu à l'aise. Solliciter fréquemment les examinateurs a forcément un coût.

Comme les années précédentes, les candidats ont souvent eu du mal à gérer le temps dévolu à l'épreuve. Malgré les recommandations du jury en début de séance, et parfois même en cours de séance, ils ont perdu trop de temps à tenter de rédiger la réponse à une question, hypothéquant ainsi leur possibilité d'accomplir l'intégralité de la démarche expérimentale.

Si la grande majorité des candidats a adopté une attitude tout à fait respectueuse et conforme aux attendus de l'épreuve, le jury déplore cependant le manque d'honnêteté de quelques candidats, phénomène en nette recrudescence par rapport aux années antérieures (candidat ou candidate affirmant avoir réalisé deux titrages colorimétriques - tout en indiquant deux valeurs de volumes équivalents légèrement différentes pour se donner bonne contenance - alors que les observations de l'examineur prouvent qu'un seul titrage a pu être réalisé, candidat ou candidate affirmant avoir réalisé l'étape de séchage d'une phase organique puis nettoyé soigneusement à l'eau tout le matériel correspondant, matériel ayant miraculeusement séché en moins de cinq minutes, taches entourées sur une CCM mais invisibles sous la lampe UV lors du contrôle de l'examineur...). Le jury a également constaté que quelques candidats ou candidates essayaient, plus ou moins ostensiblement et par tous les moyens, de trouver l'inspiration chez un autre candidat. Tous ces comportements inappropriés ont évidemment été sanctionnés.

Par ailleurs, quelques candidats n'ont pas hésité à montrer leur agacement (incompréhension du sujet, difficulté à utiliser un appareil alors qu'une notice claire est à disposition,...). Une telle attitude ne peut être que mal perçue par les examinateurs.

Remarques spécifiques

La moitié des sujets portent sur la chimie organique, l'autre moitié sur la chimie générale.

Le jury tient à insister ici sur certains points récurrents. Nous listons ci-dessous les remarques formulées par les examinateurs dans chacun des domaines de manière spécifique.

Chimie générale

Les expériences menées en chimie générale sont en général réalisées assez proprement. L'utilisation de la verrerie, y compris jaugée, est maîtrisée. Les mesures au spectrophotomètre UV-visible sont en général bien menées. Les pesées sur les balances de précision sont satisfaisantes dans l'ensemble. Cependant, certaines pratiques peuvent encore être améliorées.

- La précision des dosages n'est pas toujours satisfaisante, non du fait d'erreurs de lecture mais de la réalisation d'un seul dosage (trop rapide) là où deux dosages (l'un rapide, l'autre lent) s'imposent. Les tracés de courbes de suivi de titrages sont peu précis, a fortiori l'estimation des volumes équivalents par tracé des tangentes ou par dérivée. Le jury rappelle qu'il est nécessaire de densifier les mesures aux alentours des points d'inflexion correspondant aux équivalences.
- Les dosages conductimétriques ne sont connus que de façon très superficielle et les calculs de conductivité d'une solution, le plus souvent ignorés.
- Les mesures potentiométriques ne sont pas souvent maîtrisées par les candidats, aussi bien dans leur principe que dans leur mise en œuvre. Ainsi, beaucoup de candidats ne maîtrisent pas le principe d'une électrode de référence et assez mal le choix de l'électrode de mesure ; ils ne savent pas identifier une électrode de référence, une électrode d'argent, une électrode de platine ou une électrode de verre. Un trop grand nombre de candidats ignorent la nécessité de plonger deux électrodes dans la solution étudiée afin de procéder à une mesure, probablement parce qu'ils ont l'habitude d'utiliser une électrode combinée. De même, le principe d'une mesure de pH n'est que rarement formulé de façon claire. Enfin, rappelons que les électrodes doivent être correctement fixées avec un porte-électrodes ou avec des pinces adaptées.
- La préparation d'une solution de titre connu par dissolution d'un solide pose souvent problème. Beaucoup de candidats ne prennent pas en compte la masse molaire du solide avec les molécules d'eau d'hydratation. Autres erreurs expérimentales observées : prélèvement du volume final pour l'ajouter au solide, oubli de rincer la coupelle de pesée, oubli d'agiter la solution après l'ajustement au trait de jauge, ...
En revanche, la réalisation de solutions filles de concentrations données à partir d'une solution mère est généralement bien effectuée, aussi bien dans la détermination des volumes à prélever que dans la réalisation expérimentale (utilisation de la verrerie appropriée).
- La mise en place d'un montage de filtration classique a parfois posé problème. Il est rappelé aux candidats que l'utilisation d'un entonnoir est nécessaire, et que le papier Joseph ou le papier essuie-tout ne constituent pas des filtres...
- La maîtrise des logiciels GUM et Regressi est très variable. Très peu de candidats ont pensé à utiliser le logiciel Dozzaqueux pour prévoir l'allure d'une courbe de titrage.
- Les candidats n'ont que rarement abordé les questions portant sur les calculs d'incertitudes.

Chimie organique

Les candidats rencontrent plus de difficultés en chimie organique, manifestant souvent un manque de pratique pour des méthodes et montages pourtant classiques.

- Le principe des différentes techniques de distillation est bien connu de la plupart des candidats mais l'installation des montages est beaucoup plus difficile, de grandes différences d'habileté manuelle ont été notées (utilisation d'une colonne de Vigreux pour la distillation fractionnée, mise en place d'un montage d'hydrodistillation, utilisation d'un appareil de Dean-Stark).
- De même, le principe de la recristallisation est souvent bien connu en théorie mais sa mise en œuvre pose problème : volume bien trop important de solvant utilisé, mauvais choix de solvant.
- La pince à deux doigts, nécessaire, en bas des montages à reflux par exemple, est souvent omise : le ballon tient seul sur le chauffe-ballon.
- A plusieurs reprises, la mesure de température d'un milieu réactionnel a été tentée par le sommet d'un réfrigérant, l'ensemble du montage étant entièrement fermé, ce qui pose un problème évident de sécurité.

- La filtration sur Büchner est mal maîtrisée par quelques candidats, rares, qui en connaissaient cependant l'existence (« il faudrait filtrer sur Büchner ») : fiole à vide non fixée, oubli de placer un cône en caoutchouc entre la fiole à vide et l'entonnoir Büchner. Les lavages des solides sont rarement réalisés correctement (avec arrêt de l'aspiration pour triturer le solide).
- La réalisation des CCM est généralement correcte (produit correctement déposé, préparation de l'éluant), mais le front de l'éluant est assez peu souvent indiqué après élution.
- Le séchage d'une phase organique sur sulfate de magnésium anhydre (ainsi que la filtration qui le suit) n'est pas une opération bien maîtrisée pour nombre de candidats. Beaucoup ont signalé ne pas savoir comment réaliser cette étape et ont demandé de l'aide.
- L'utilisation d'une ampoule à décanter est satisfaisante (agitation, dégazages, décantation) mais les confusions restent fréquentes entre phase aqueuse et phase organique et le principe de l'extraction d'une phase aqueuse vers une phase organique ou du lavage d'une phase organique n'est pas toujours compris.
- La qualité des mesures d'une température de fusion sur banc Kofler ou d'un indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre est très variable.
- Plus généralement, la lecture précise du sujet fait souvent défaut : la nature de l'état des composés n'est pas toujours prise en compte (solide, liquide) dans la réflexion au sujet des techniques de purification ce qui aboutit alors une fois sur deux à la proposition de purification d'un liquide par recristallisation, ou d'un solide par distillation.

Conclusion

Le jury a pu constater que la majorité des candidats était plutôt bien préparée malgré les périodes d'enseignement à distance qui ont nécessairement impacté leur préparation à cette épreuve expérimentale.

Les erreurs répertoriées ci-dessus montrent un manque de pratique, plutôt que d'incompréhension intellectuelle de l'exercice. Ce manque de pratique a semblé plus manifeste en chimie organique.

Il subsiste une grande hétérogénéité entre les candidats. Quelques-uns, qui se sont particulièrement distingués, ont obtenu la note maximale.