

## **CHIMIE GÉNÉRALE**

### **1/ CONSIGNES GÉNÉRALES ET DÉROULEMENT DE L'ÉPREUVE**

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/ BILAN ET REMARQUES SPÉCIFIQUES SUR L'ÉPREUVE 2018**

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 : analyser, 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 ces documents et des annexes s'y rattachant nécessite un esprit de synthèse que ne possèdent pas tous les candidats. Cette partie est rarement abordée correctement. Beaucoup se perdent dans les documents et n'arrivent pas à répondre aux questions posées. Quelques candidats ont des difficultés à proposer des méthodes adéquates pour réaliser le TP. Ils sont, par exemple, dans l'incapacité de proposer une méthode pour étalonner une solution qui doit servir ensuite à titrer une espèce. Il y a également une confusion entre l'étalonnage d'un spectrophotomètre (mesure de l'absorbance de solutions dont la concentration est connue) et la réalisation d'un blanc pour s'affranchir des effets de la matrice. Très peu de candidats sont capables de comprendre les réactions mises en jeu lors de dosage en présence d'indicateur coloré, même lorsque toutes les informations utiles au raisonnement sont fournies. La plupart des candidats possèdent les compétences pour concevoir un montage mais ils ont des difficultés à rédiger un protocole détaillé et surtout à justifier le choix de leur matériel. Peu de candidats arrivent à mettre en place le dispositif sur leur paillasse dans le temps qui leur est imparti.

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

En seconde partie, une épreuve pratique de 2h20 est proposée, guidée par un protocole établi et faisant l'objet d'un compte-rendu écrit, d'une interrogation orale et de manipulations dont le soin est évalué.

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. Quelques candidats manquent encore d'assurance dans la pratique expérimentale et posent facilement des questions qui relèvent d'une connaissance de base des règles de bonnes pratiques en laboratoire. Pour la réalisation du montage, quelques erreurs sont constatées (fixation du montage, oubli de barre magnétique...). Après validation du montage réalisé 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. Nous avons observé 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. La solution est alors colorée au fond de la fiole, incolore en haut. Ceci n'empêche pas des candidats de faire un prélèvement dans une solution inhomogène.

L'ensemble des expériences demandées sont effectuées par les candidats. Cependant, la notion de précision est mal maîtrisée et les pénalise fortement. En 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. Ils sont capables de décrire un diagramme de phases et l'évolution de la température sur les courbes d'analyse thermique. En volumétrie, les dosages sont effectués rapidement et peu de candidats pensent à répéter les expériences pour valider leurs résultats. Les courbes de dosages comportent généralement peu de points dans les zones d'intérêt (au voisinage de l'équivalence...). L'utilisation des électrodes pose parfois problème. Certains candidats commencent à faire le dosage sans enlever les capuchons de stockage des électrodes. Le pH-mètre n'est pas toujours étalonné par les candidats malgré la présence des solutions tampons adéquates sur la paillasse. Dans l'ensemble, les candidats ont de réelles lacunes à identifier les électrodes et à expliquer le principe de mesure de la conductivité ionique des solutions. Ils ont également des difficultés à déterminer les relations permettant de calculer les concentrations d'espèces en solution à partir des réactions chimiques lors d'un titrage. Enfin, il est important de rappeler aux candidats qu'ils sont également notés sur le soin apporté aux différentes mesures. Beaucoup de candidats sont pénalisés en utilisant de la verrerie sale qui a servi auparavant.

### **Exploiter les mesures expérimentales pour valider une loi ou déterminer une valeur inconnue (Compétences : analyser et valider les résultats)**

Comme l'année précédente, les réponses aux questions posées sont superficielles. La chimie des solutions reste un point faible dans les connaissances des candidats. 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...). Les candidats peinent à calculer la concentration d'une espèce et les constantes d'équilibre des réactions. On retrouve des erreurs de calcul lors des applications numériques et les résultats aberrants ne font quasiment jamais l'objet d'une critique.

Les candidats ont une bonne maîtrise de l'outil informatique et ils sont de plus en plus à l'aise avec les logiciels proposés (Regressi, Excel, Scilab).

En potentiométrie, l'expression du potentiel pour les différentes zones du virage en fonction du volume de réactif titrant et du volume équivalent est rarement bien écrite.

### **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 essentiel de présenter les résultats clairement et d'en faire une analyse. Les comptes rendus sont souvent décevants et peu soignés. Certains candidats oublient de présenter leurs résultats expérimentaux dans le rapport. C'est une partie de l'épreuve que les candidats devront absolument améliorer.

## Hygiène et sécurité

Les règles de sécurité données par l'examineur en début de séance sont généralement respectées. **Il est indispensable de rappeler aux porteurs de lunettes de vue qu'ils ne sont pas dispensés du port des lunettes de protection.** Les consignes relatives à la gestion des déchets (gants, solutions) sont respectées. Les réponses aux questions relatives à la sécurité et aux précautions à prendre lors des manipulations sont trop souvent superficielles

# 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.** 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.

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 SUR L'ÉPREUVE 2018

#### **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.

#### **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.

#### **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.

### **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 données essentielles comme la masse de produit obtenu, le rendement de la réaction ou la température de fusion du produit obtenu ne sont pas indiquées. **La critique des résultats est également souvent absente ou très succincte. 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. **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.

## CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES 2019

En conclusion, l'épreuve de travaux pratiques de chimie de la session 2019 continuera à évaluer les capacités du candidat à utiliser ses compétences face à un travail expérimental inconnu dans un temps imparti. Les candidats devront, à l'aide de leurs connaissances en chimie, s'approprier 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.

Enfin, rappelons encore une fois que la réussite à l'épreuve pratique de chimie est inexorablement liée à un travail régulier et constant pendant les deux années de formation.

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