

## **CHIMIE ORGANIQUE**

### **1/ CONSIGNES GÉNÉRALES**

Pour l'épreuve de chimie organique, le candidat a besoin d'une blouse, d'un stylo, d'un crayon à papier, d'une gomme et d'une règle. Les lunettes de protection, les documents nécessaires pour le compte-rendu ainsi qu'une calculatrice non programmable lui sont fournis. Le candidat est accueilli par son 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 la manipulation qui lui a été attribuée, 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 et de la blouse, des gants de protection, ...). Une fois ces explications et consignes données, 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 sa manipulation : le titre de la manipulation, le schéma de la réaction, le mode opératoire et le questionnaire auquel le candidat doit répondre par écrit durant l'épreuve.

### **2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES**

**Montage.** Cette année, trop de montages ont encore été effectués avec des élévateurs en position basse et/ou avec des ballons non fixés. On n'insistera jamais assez sur le fait qu'il est indispensable de fixer correctement les ballons à l'aide de pinces. De nombreux candidats perdent également beaucoup de temps pour effectuer leur montage car ils hésitent sur la façon de procéder. Il apparaît donc utile de rappeler les étapes suivantes :

1<sup>re</sup> étape. Il faut commencer par fixer le ballon (simple, bicol ou tricol) sur une barre verticale (et non pas horizontale) à l'aide d'une pince adéquate (et non pas une pince à trois ou quatre doigts). Le ballon doit être fixé à une hauteur convenable pour pouvoir placer l'élévateur en position haute. Une hauteur convenable est une position permettant de placer et/ou d'enlever, à tout moment, un système de chauffage (chauffe-ballon, bain-marie...) ou un bain de glace en toute sécurité, c'est-à-dire sans avoir à toucher au montage.

2<sup>e</sup> étape. Ce n'est qu'une fois le ballon fixé convenablement à la bonne hauteur, que les autres éléments du montage (colonne à distiller, chandelier, réfrigérant...) sont raccordés au ballon. Il est à noter que bien souvent les candidats se sont compliqué la vie en plaçant beaucoup trop de pinces inutiles sur le montage. Souvent une ou deux pinces peuvent être suffisantes.

**Extraction et lavage.** Comme les années précédentes, le principe des extractions et lavages est souvent mal compris. De nombreux candidats confondent les phases organique et aqueuse en pensant à tort que la phase organique est toujours la phase supérieure. Quelques candidats ne connaissent pas le « test de la goutte d'eau » très utile dans une telle situation.

**Lavage et essorage sur Büchner.** Il s'agit de deux opérations de base qui ne sont connues par pratiquement aucun candidat. En effet, rares ont été les candidats qui ont pensé à casser le vide durant le lavage sur Büchner. Quant à l'essorage, qui consiste à éliminer mécaniquement la plus grande partie du solvant, il a souvent été confondu avec un séchage à l'étuve. Dans le meilleur des cas, les candidats ont essoré directement le solide entre deux feuilles de papier joseph, ce qui est peu efficace et prend beaucoup de temps.

**Recristallisation.** L'aspect théorique de la recristallisation est en général assez bien assimilé. En revanche, la mise en pratique de cette technique a encore posé des problèmes aux candidats. Ainsi n'ont-ils généralement pas su quelle quantité de solvant utiliser ni à quelle température chauffer.

**Banc Köfler.** On ne peut que se réjouir de constater que l'utilisation du banc Köfler est généralement bien maîtrisée par les candidats. Ils ont ainsi su comment étalonner le banc Köfler pour mesurer la température de fusion d'un produit inconnu.

**Chromatographie sur Couche Mince (CCM).** La mise en œuvre de la CCM ne pose également plus de problème. C'est en revanche loin d'être le cas pour son interprétation qui n'a souvent pas été fournie dans le compte-rendu. Lorsqu'elle l'a été, il a souvent été fait référence aux interactions du produit avec le solvant (éluant) mais quasiment jamais de celles du produit avec la silice constituant la phase stationnaire.

**Soin.** Il est indispensable de rappeler aux candidats qu'ils sont aussi notés sur le soin apporté aux différentes opérations. Pour effectuer une opération, beaucoup de candidats ont ainsi utilisé une fiole à vide ou un réfrigérant sale dont ils s'étaient servis auparavant, au lieu d'en prendre des propres.

**Compte-rendu.** Il est toujours surprenant de constater à ce niveau qu'un grand nombre de candidats a perdu de précieux points en faisant des erreurs dans le calcul des masses molaires des réactifs et produits. L'identification du réactif limitant d'une réaction chimique a aussi posé des problèmes. Beaucoup de candidats ont également perdu du produit dans les différentes opérations (extractions, transvasements, séchage sur  $MgSO_4$ , filtrations sur Büchner...) et n'ont pas semblé s'en soucier. Bien sûr cela a inévitablement eu une répercussion sur le rendement final et donc la note.

Le calcul du rendement a généralement été correct. Cependant, on a rencontré souvent un problème avec la notion de masse théorique à obtenir (correspondant à la masse obtenue pour un rendement de 100 %).

## CHIMIE GENERALE

### 1/ PRESENTATION DU SUJET ET CONSIGNES GENERALES

Les sujets de chimie générale proposés en TP couvrent l'ensemble du programme de première et de deuxième année de la filière des candidats et abordent aussi bien les dosages que le suivi cinétique d'une réaction.

Les candidats disposent d'un protocole détaillé pour réaliser leur manipulation. Puis un questionnaire leur permet d'exploiter leurs résultats. L'examineur donne un certain nombre de consignes. Malheureusement, il apparaît souvent que ces consignes, données oralement ou écrites au tableau par les examinateurs, sont peu prises en compte par les candidats.

Lors de cette épreuve, les examinateurs sont amenés à évaluer, d'une part, les gestes techniques et d'autre part, les connaissances dans le domaine de la physicochimie (autant l'aspect pratique que théorique).

Les résultats de certains sujets sont exploités ou simulés avec un logiciel dédié, auquel est souvent associé un mode d'emploi, mais les candidats sont souvent désemparés devant l'outil informatique.

### 2/ REMARQUES

Dans la plupart des cas, il a été noté un manque d'assurance des candidats au niveau de la pratique. Ils semblent être mal à l'aise. Cependant, la plupart des examinateurs ont relevé une amélioration importante par rapport à l'an passé. Certes, toutes les règles de bonnes pratiques en laboratoire ne sont pas connues de la majorité des candidats mais il y a eu des efforts. Par exemple, lorsque les candidats ont dû utiliser une pipette, ils vérifiaient la nature de celle-ci (simple trait, double traits, ...).

De même pour la burette, les candidats ont pris soin de vérifier que cette dernière était bien remplie (jusqu'à la pointe). Par contre, les candidats maîtrisent mal le vocabulaire lié au laboratoire et notamment pour la verrerie. Les notions de précisions lors d'un dosage sont très floues et les définitions données très approximatives. De même, la façon de conduire un dosage est très mal assimilée. Quels sont les écarts entre les volumes ajoutés que l'on doit adopter ? Quand doit-on arrêter un dosage ? Où se situe le point équivalent ? Comment choisir un indicateur coloré ? Aurait-on pu mettre en œuvre une autre technique expérimentale ? Tout cela révèle un manque de recul de la majorité des candidats au niveau de l'approche expérimentale.

Pour ce qui concerne les exploitations des résultats, on se retrouve toujours confronté aux mêmes problèmes récurrents : les candidats ne comprennent pas, pour la plupart, ce qu'est un dosage. Ainsi, ils sont incapables de décrire ce qu'il y a dans le bécher en un point particulier du dosage, lors de la détermination du titre de la solution à doser. Ils sont perturbés par l'ajout de l'eau pour étendre la solution. Pour le suivi cinétique, ils oublient l'aspect cinétique et le fait que la réaction a lieu dès le contact entre les réactifs.

Au niveau des connaissances pratiques, à notre grand étonnement, les candidats semblent ne plus savoir ce qu'est la pH-métrie ! De plus, il y a une confusion entre un dosage potentiométrique (à courant nul) et une étude voltammétrique. Ainsi, lors d'un dosage potentiométrique (à courant nul), ils veulent souvent introduire une contre-électrode mais ne savent pas expliquer à quoi elle va servir. Les électrodes de verre seraient, selon un grand nombre de candidats, une électrode de référence quelle que soit la nature du milieu réactionnel.

## PERSPECTIVES 2015

Afin de répondre aux exigences des nouveaux programmes réaffirmant l'importance de la composante expérimentale dans la formation des étudiants en CPGE scientifique, l'épreuve de Travaux Pratiques de chimie évoluera dès la session 2015 de manière à privilégier le réinvestissement des compétences acquises par le candidat. Cela passera essentiellement par des manipulations faisant plus largement appel à l'esprit d'initiative et à l'autonomie du candidat afin d'évaluer les capacités expérimentales acquises dans les domaines suivants :

- la prévention du risque au laboratoire de chimie ;
- les mesures de grandeurs physiques ;
- les synthèses organiques et inorganiques ;
- les analyses qualitatives et quantitatives.

L'outil informatique sera utilisé, dans la mesure du possible, non seulement pour l'acquisition, la saisie ou le traitement de données mais aussi dans le domaine de la simulation. Les protocoles opératoires des manipulations seront beaucoup moins directifs. Par exemple, au cours de l'épreuve de chimie organique, le candidat sera ainsi amené à choisir son montage et la verrerie adéquate pour mener à bien sa manipulation. A l'aide de la documentation qui lui sera fournie, le candidat devra également proposer et justifier le choix de la méthode d'extraction et de la technique de purification qu'il aura choisies. Tout cela se fera dans les 3 heures qui lui seront imparties, ce qui signifie que le candidat aura à gérer son temps et à anticiper les opérations pour mener à terme sa manipulation.

L'examineur observera également le candidat pendant l'épreuve. Il jugera ainsi sa façon de choisir et d'utiliser le matériel, d'effectuer le montage, d'exécuter les différentes opérations ainsi que le soin qu'il y apportera. Cependant, une très large place sera laissée aux échanges avec le candidat. L'examineur pourra ainsi juger le comportement, l'esprit d'initiative et de critique du candidat face à une situation qui lui sera inédite.

Tous ces changements auront pour but d'évaluer la façon avec laquelle le candidat sera capable de mobiliser les compétences « s'approprier, analyser, réaliser, valider et communiquer » dans un temps imparti et dans le contexte d'une manipulation qu'il ne connaît pas.