

Un protocole sanitaire a été maintenu-par les CCINP sur le centre d'examen :

- avant l'appel, accueil et installation au fil de l'eau, des candidats dans différentes salles ;
- mise à disposition-de masques dès l'accueil à l'entrée du centre d'examen, aussi bien pour les candidats que pour les examinateurs-;
- mise à disposition de gel hydroalcoolique pour les candidats dès leur entrée dans le centre d'examen ;
- mise à disposition pour chaque candidat d'une boîte plastique pour le rangement de leurs effets personnels ;

CONSIGNES GÉNÉRALES

L'épreuve de Travaux Pratiques de Chimie porte sur les contenus disciplinaires des deux années de CPGE en chimie.

Pour cette épreuve pratique de chimie, les candidats doivent impérativement :

- se munir d'une pièce d'identité et de leur convocation,
- se présenter avec une tenue vestimentaire adaptée : **jambes couvertes (pantalon long), chaussures fermées et cheveux attachés est obligatoire**, muni d'une **blouse longue en coton** et d'une paire de **lunettes de sécurité**,
- prévoir un stylo, un crayon de papier, une gomme et une règle.

Le non-respect de ces consignes peut conduire à une interdiction d'accès aux salles de Travaux Pratiques.

Les copies nécessaires pour la rédaction du rapport ainsi que les feuilles de brouillon sont fournies aux candidats. Une calculatrice et/ou un ordinateur sont mis à leur disposition.

Les téléphones portables et tout matériel connecté sont formellement interdits.

Chaque examinateur a la charge de 4 candidats.

Des remarques identiques aux années passées peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des futurs candidats :

- il est fortement conseillé de lire attentivement tout le sujet dans son intégralité avant de commencer les expériences et/ou de répondre aux questions ;
- Il faut tenir compte des consignes données par l'examineur ;
- Il faut soigner la présentation des copies des rapports écrits.

CHIMIE GÉNÉRALE

1/ DÉROULEMENT DE L'ÉPREUVE 2023

A leur arrivée dans le service de TP de chimie générale, un numéro de manipulation est attribué à chaque candidat et ils sont conduits dans la salle où se déroule l'épreuve.

Avant le début de l'épreuve, l'examineur rappelle les consignes de sécurité et donne des indications sur son déroulement.

Les étapes attendues du TP sont les suivantes :

- la conception d'un dispositif expérimental et la mise en place d'un protocole,
- la manipulation à partir d'un protocole expérimental donné,
- l'exploitation des mesures expérimentales,
- la communication et la rédaction d'un compte-rendu.

L'épreuve de Travaux Pratiques est composée de deux parties.

La capacité des candidats à concevoir un dispositif et à mettre en place un protocole expérimental est évaluée dans la **première partie de l'épreuve** (durée: **40 minutes**). Une série de questions en lien avec le TP est proposée au candidat pour l'aider à choisir le matériel (verrerie, électrodes...) et/ou les produits chimiques (indicateurs colorés, titrant...) nécessaires pour manipuler. Le candidat devra également proposer un protocole expérimental. Pour l'aider dans ses choix, des documents lui sont fournis.

Le candidat est autorisé à se rendre sur sa paillasse pour mettre en place le dispositif et regarder le matériel mis à sa disposition. Durant cette première partie, le candidat ne sera pas amené à manipuler de produits chimiques. **En fin de première période, le candidat doit rendre un rapport écrit** contenant les réponses aux diverses questions posées.

La seconde partie de l'épreuve (durée: **2h20**) permet d'évaluer la capacité des candidats à manipuler. Un sujet contenant un protocole expérimental détaillé est distribué au candidat. Dans cette partie de l'épreuve, il est demandé aux candidats de suivre scrupuleusement l'énoncé. Les candidats doivent mettre en place le dispositif expérimental à l'aide du matériel mis à leur disposition ou bien se familiariser avec les appareils de laboratoire en s'aidant de notices. Une série de questions permet aux candidats d'exploiter leurs résultats expérimentaux. Une discussion de quelques minutes entre le candidat et l'examineur sur les expériences effectuées est également prévue.

A la fin de l'épreuve, Le candidat doit rédiger un rapport contenant les résultats expérimentaux et l'exploitation des mesures expérimentales ainsi que les réponses au questionnaire. Il est demandé au candidat de nettoyer le matériel et démonter le dispositif.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES SUR L'ÉPREUVE 2023

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

Cette compétence est principalement évaluée lors de la première partie de l'épreuve. Un questionnaire de 40 minutes est proposé aux candidats dans le but de les amener à développer une méthode expérimentale (dispositif expérimental et protocole) permettant de répondre à la problématique posée.

Les candidats appréhendent cette partie qui présente de nombreuses difficultés. Il est essentiel de bien lire la partie introductive du sujet pour bien comprendre la problématique. Les candidats exploitent très rarement les documents mis à leur disposition pour choisir un titrant ou bien un indicateur coloré. La notion d'étalonnage pose problème à de nombreux candidats. Les candidats confondent les notions

« étalonnage de solution » et « droite d'étalonnage ». Les candidats ont des difficultés à rédiger un protocole détaillé et clair et à justifier le matériel utilisé. Les réponses aux questions posées sont souvent trop concises. Les réponses aux questions relatives à la sécurité et aux précautions à prendre lors des manipulations sont très souvent superficielles. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont assez bien connus et posent peu de problèmes. Cependant, les dispositifs sont rarement mis en place sur les paillasses dans le temps qui leur est imparti.

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

Les examinateurs notent que les candidats manquent de pratique. Il est **fortement déconseillé de se mettre à genou devant une paillasse** pour faire un niveau à cause du risque de se renverser le produit sur le visage ! Les consignes habituelles de préparation lors d'un dosage (rinçage burette avec le réactif titrant, pas de bulle d'air dans la burette, rinçage de la pipette, etc....) ne sont pas bien respectées ce qui nuit à la précision de l'ensemble.

La partie **chromatographie sur couche mince** est peu ou mal traitée (distinction des tâches lors de la révélation de leur plaque et la ligne de front souvent oubliée).

Spectrophotométrie UV-Vis : peu de difficultés sont rencontrées avec cette technique expérimentale. En effet, les candidats manipulent facilement les dispositifs grâce aux notices simplifiées mises à leur disposition. Les erreurs rencontrées sont principalement liées à la préparation des solutions étalons. En ce qui concerne l'étalonnage d'un spectrophotomètre, il y a une confusion qui revient très souvent entre la réalisation d'un blanc pour s'affranchir des effets de la matrice et la réalisation d'une droite d'étalonnage. Lors d'études cinétiques, les candidats doivent être attentifs à ne préparer leurs mélanges réactionnels qu'au moment où ils démarrent les mesures d'absorbance en fonction du temps.

Conductimétrie : les candidats n'éprouvent aucune difficulté à manipuler les dispositifs. La seule erreur pratique observée est l'oubli d'enlever le capuchon de protection sur la cellule. Du point de vue théorique, les candidats ont du mal à mettre en équation les réactions mises en jeu.

Volumétrie : la détermination de l'équivalence par changement de la couleur de la solution semble poser problème et souvent le volume équivalent est sous-estimé car il correspond à un changement de couleur qui n'est pas franc. Lors de l'établissement du zéro d'une burette, les candidats ne vérifient que trop rarement s'il y a une bulle en bas de la burette. Peu de candidats pensent à réaliser deux dosages pour vérifier la cohérence des résultats obtenus. Les dosages pH-métrique et d'oxydo-réduction sont bien maîtrisés. Les candidats ne rencontrent aucune difficulté à mettre en place les dispositifs expérimentaux. L'utilisation des électrodes pose parfois problème. En effet, ils ont des difficultés à choisir les électrodes adaptées à une mesure électrochimique. Certains ont des difficultés à justifier le nombre de sauts de pH attendus lors d'un dosage à partir des données expérimentales. Les candidats ne sont pas très soigneux dans leur dosage. De nombreux candidats confondent complexation et précipitation.

Analyser et valider les résultats

L'analyse des résultats est très souvent superficielle et pourrait être largement améliorée. Les candidats maîtrisent bien les logiciels proposés pour présenter, interpréter ou anticiper des résultats expérimentaux. Par contre, les figures imprimées sont très souvent incomplètes (pas de titre, pas d'unités...) et le choix de l'échelle n'est pas judicieux.

En volumétrie, les candidats rencontrent des difficultés à exploiter les résultats d'un dosage indirect. On rencontre de nombreuses erreurs sur les calculs de concentration. Les candidats ont compris le principe du dosage acido-basique et les résultats sont presque toujours cohérents (mais pas précis). Les analyses de diagrammes E-pH sont en général correctes. Par contre, très peu de candidats sont parvenus à écrire une relation correcte entre les nombres de moles alors que les équations bilan nécessaires étaient fournies.

En conductimétrie, peu candidats arrivent à exploiter correctement le volume équivalent car ils n'ont pas écrit la réaction de dosage correctement ou bien ils n'écrivent pas la bonne relation à l'équivalence. Les résultats obtenus sur des dosages en retour sont très souvent incohérents.

En cinétique, les candidats rencontrent des difficultés pour exploiter les résultats, notamment pour l'identification des zones où la cinétique évolue. Les candidats considèrent souvent qu'une cinétique plus lente est due à l'épuisement du réactif limitant. L'analyse des phénomènes observés est souvent négligée ou alors la réponse donnée est inadaptée. La partie théorique ne pose pas de problème particulier. Le bilan en réacteur fermé et l'expression de la loi de vitesse sont bien maîtrisés. Trop d'erreurs persistent dans le choix de la représentation graphique et donc du modèle testé nécessaire pour estimer les constantes de vitesse et les ordres réactionnels.

Capacité pour les candidats à faire une restitution écrite ou orale de leur travail de TP

Restitution orale :

La majorité des candidats est capable d'expliquer l'objectif du TP et le principe des techniques qu'ils utilisent. On constate une grande hétérogénéité du niveau des candidats. Certains se sont parfaitement approprié le sujet alors que d'autres ont des difficultés à expliquer la démarche utilisée.

Restitution écrite :

Les comptes rendus sont peu détaillés et souvent très peu soignés. Les résultats expérimentaux sont rarement mis en valeur et ne sont encadrés que trop rarement. Certains candidats oublient même de présenter les résultats expérimentaux. Beaucoup de copies présentent des tableaux de valeurs tracés à main levée alors que des outils informatiques sont mis à disposition. On peut déplorer un manque de rigueur (oubli des unités, précision exagérée vu les conditions de mesures...). Les démonstrations sont trop succinctes et les étapes intermédiaires sont souvent absentes.

Hygiène et sécurité

Les règles d'hygiène et de sécurité données en début de séance par les examinateurs sont généralement respectées. Les candidats ont parfois du mal à utiliser les gants à bon escient ou à en changer lorsque c'est nécessaire. Les candidats oublient parfois les consignes concernant la gestion des déchets (conteneurs spéciaux pour les gants, le papier souillé, aucun produit chimique ne doit être jeté dans l'évier, etc....).

CHIMIE ORGANIQUE

1/ DÉROULEMENT DE L'ÉPREUVE 2023

L'évaluation de l'épreuve de TP de chimie organique porte sur la conception d'un dispositif expérimental et la mise en place d'un protocole, la manipulation à partir d'un protocole expérimental donné, l'exploitation des analyses expérimentales, la communication et la rédaction d'un compte-rendu.

Avant que l'épreuve ne débute, l'examinateur donne des explications sur le déroulement de l'épreuve et rappelle les consignes de sécurité.

Le déroulé de l'épreuve de Travaux Pratiques est le suivant : après le rappel des consignes de sécurité, lecture et analyse des documents fournis, conception d'un montage à partir du matériel mis à disposition sur la paillasse, mise en œuvre de la réaction, isolement du produit, identification du produit. Puis le candidat rend un rapport écrit qui présentera sa réaction en concluant et en répondant à quelques questions posées.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES SUR L'ÉPREUVE 2023

Capacité à concevoir et réaliser un montage

D'une façon générale les montages réalisés par les candidats sont globalement bien mis en œuvre et fixés pour une bonne stabilité. Cependant il est constaté qu'il subsiste toujours une difficulté à savoir quand mettre un thermomètre pour surveiller la température : certains candidats mettent un thermomètre pour un reflux d'autre l'oublie pour chauffer une réaction. De plus les contrôles de température ne sont pas toujours rigoureux (addition des réactifs souvent trop rapide) et/ou le thermomètre n'est pas placé dans le milieu réactionnel (parfois au-dessus du réfrigérant !) sans se préoccuper d'éventuel problème d'étanchéité.

D'autres erreurs peuvent être également constatées ou des remarques faites. Les candidats oublient souvent de mettre un réfrigérant pour une réaction exothermique sous prétexte qu'il y a un bain de glace.

Ou encore la protection du montage de l'humidité extérieure semble présenter parfois des difficultés (le rôle de la garde et surtout la façon dont une garde fonctionne ne sont pas toujours compris, le nom même pose problème, les candidats ont souvent du mal à expliquer qu'il s'agit d'une garde à chlorure de calcium). Les candidats oublient parfois malgré la présence de cette garde de s'assurer que le montage ne permet pas l'accès à l'air dans le milieu réactionnel par une autre entrée.

Autre erreur récurrente est le mauvais dimensionnement du ballon car les candidats n'ont pas lu le mode opératoire jusqu'au bout. Ils se privent d'un usage optimum des éléments mis à disposition dans la suite du TP (certains éléments ayant été déjà utilisés) tout en ne maximisant pas les possibilités d'obtenir un rendement correct.

Pire encore certains candidats réalisent des montages totalement fermés (volume contraint avec un chauffage !) prouvant qu'ils ne s'interrogent pas pour savoir si leur montage est sûr ou non.

Capacité à mettre en œuvre une réaction

Pour ce qui est de la mise en œuvre de la réaction il y a souvent une erreur sur la séquence d'addition des produits (qui est donc réalisée de façon aléatoire et qui n'est donc pas bien pensée). En effet, certains candidats additionnent 2 réactifs solides l'un sur l'autre sans en diluer un avant, ce qui peut engendrer de vrais risques d'élévation de température. Pour les mêmes raisons, l'absence d'agitation lors d'addition ou le fait de tout mettre dans un bécher avant de le transférer dans le ballon (réalisant finalement la réaction en dehors du ballon sans aucun élément de sécurité adapté comme un réfrigérant, un élévateur, etc.), et

même parfois le récipient avec tous les produits additionnés entrain de réagir tenu à la main ! témoignent d'une non-compréhension de la sécurité à apporter pour la réalisation des réactions chimiques.

De plus, souvent les candidats ne savent pas sélectionner une température adéquate pour leur chauffage au reflux. Ils prennent souvent la température de fusion du substrat ou du produit au lieu de la température d'ébullition du solvant.

Il est également constaté pour certains candidats une perte de temps à cette étape souvent due à une précision trop grande dans le prélèvement des solvants (souvent à la pipette graduée). Certains mesurent des volumes dans une éprouvette tenue à la main en l'air (erreur de paralaxe et d'horizontalité du contenant). Enfin, certains candidats oublient l'usage de l'entonnoir adapté (solide ou liquide selon le cas) pour introduire les produits ; parfois même les examinateurs doivent insister pour que les candidats portent des gants à cet instant précis.

Enfin, on pourrait s'attendre à ce que dans certains cas le candidat propose de suivre la cinétique de la réaction par CCM, ce qui est rarement le cas.

Capacité à isoler un produit

Le niveau est très hétérogène.

Globalement les candidats ne maîtrisent pas la recristallisation aussi bien expérimentalement que d'un point de vue théorique. La notion de quantité de solvant nécessaire, de température à laquelle il faut porter le mélange n'est pas bien comprise. Il y a souvent une confusion entre la dissolution du solide et sa température de fusion. Les rendements de recristallisation sont souvent faibles. Parfois les candidats n'ont aucune notion sur le sujet et se contentent d'un simple lavage.

Pour ce qui est des extractions liquide/liquide, les candidats inversent souvent la phase organique et la phase aqueuse. Certains candidats ne savent pas effectuer certaines opérations classiques comme sécher une phase organique par exemple. On remarque également un usage approximatif du Büchner. Là encore il est observé que le montage de filtration n'est pas fixé entraînant parfois des déconvenues.

Capacité à identifier un produit

Principalement les deux techniques qui posent le plus de problème sont la détermination du point de fusion et l'analyse par chromatographie sur couche mince (CCM). L'utilisation du banc Köfler est maîtrisée dans l'ensemble. Attention cependant, souvent trop de produit mis sur le banc et/ou l'utilisation d'un produit pas suffisamment sec est constaté.

Les erreurs les plus constatées pour la CCM sont l'oubli du tracé du front de solvant et le non-repérage des taches après révélation aux UV (entourées au crayon à papier), de même la dilution préalable des produits n'est pas toujours réalisée. Certains candidats ne connaissent pas les principes qui régissent la technique (et même parfois le principe physicochimique) de la CCM.

Capacité pour les candidats à faire une restitution écrite ou orale de leur travail de TP

Restitution écrite :

Les candidats font beaucoup d'erreurs sur les calculs nécessaires pour remplir le tableau d'engagement (erreur de puissance et d'unité). Il est aussi étonnant de voir qu'un nombre trop élevé de candidats ne sait pas écrire la formule brute d'une molécule représentée en écriture topologique et ainsi calculer correctement la masse molaire correspondante. Cette année de façon surprenante beaucoup d'erreurs d'additions simples ont été relevées.

Le rapport est souvent incomplet avec beaucoup de manques et des informations inutiles (ex : j'ai mis des gants pour injecter le produit X.). Des manques importants sont constatés comme sur le rendement (calcul et conclusion), les analyses (CCM & banc Köfler) : ils sont trop souvent manquants ou incomplets. Il est encore difficile aux candidats de faire la différence entre une description de la manipulation réalisée et une analyse des résultats.

Nous remarquons aussi des rapports construits sans conclusion ! Et de manière générale, quand il y a des conclusions qui sont formulées elles sont souvent incomplètes. En effet, les rapports qui présentent à la fois un rendement et une conclusion adaptée ne sont pas majoritaires. Quasiment jamais les conclusions générales des candidats ne présentent une notion de pureté.

Restitution orale :

La plupart des candidats arrive à s'exprimer correctement lors de l'interrogation orale pendant l'épreuve. Les réponses données sont assez correctes lorsqu'elles sont connues. Les examinateurs s'aperçoivent en posant les questions que beaucoup de candidats suivent le protocole sans très bien comprendre ce qu'ils font. Beaucoup ne se posent même pas la question.

3/ AUTRES REMARQUES

L'hygiène et la sécurité ont été bien respectées par les candidats : cependant, dans certains cas, le port de lunettes n'est pas respecté et/ou les gants ne sont pas mis lors de l'addition des produits ou de l'isolement. De plus, certains candidats se touchent le visage ou les cheveux avec les gants... malgré les remarques des examinateurs.

Parfois les élévateurs ne sont pas à la bonne hauteur ou il y a une mauvaise utilisation des pinces et même pour certains candidats l'addition est réalisée dans le ballon tenu à la main (à bout de bras) ou posé directement sur la plaque chauffante sans être fixé par une pince.

Le niveau des candidats, assez hétéroclite, laisse à penser qu'il y a des candidats qui ont l'habitude de faire des TP et d'autres qui n'ont peut-être jamais fait de TP de chimie organique.

Surtout pour les candidats qui n'arrivent pas à valider les différents critères de notation, ce sont toujours les mêmes faiblesses qui sont constatées. Elles peuvent se résumer ainsi : un manque de compréhension de ce qu'ils font et des phénomènes mis en jeu (bien sûr ce n'est pas le cas de tous les candidats).

CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES 2024

L'épreuve de Travaux Pratiques de chimie de la session 2024 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'appropriier la manipulation proposée. Ils devront aussi 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 capacité des candidats à faire une estimation correcte des incertitudes de leurs mesures sera dans la mesure du possible prise en compte dans l'évaluation des compétences des candidats à la session 2024. **La réussite à cette épreuve est intimement liée à une bonne maîtrise des techniques expérimentales et à la compréhension de leur principe.** L'informatique reste un outil intégré, dans la mesure du possible, aux épreuves proposées. Il ne doit pas être négligé car nécessaire dans certains cas pour le traitement de données ou pour la validation des résultats expérimentaux.

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.