Travaux pratiques de chimie

Présentation de l'épreuve

L'épreuve de travaux pratiques de chimie de la filière PC dure trois heures, consacrées à l'élaboration, l'analyse et la mise en œuvre de protocoles, mais aussi à l'exploitation des résultats expérimentaux ainsi qu'à la rédaction d'un compte rendu.

Cette épreuve pratique vise à évaluer les compétences expérimentales acquises lors des deux années de formation en classes préparatoires aux grandes écoles PCSI et PC. Elle permet aussi d'apprécier la capacité des candidats à organiser leur temps de travail et à s'adapter à une situation nouvelle.

Les sujets proposés prévoient des appels. Un appel est un échange oral entre le candidat et l'examineur. Cet échange permet à l'examineur de lever d'éventuelles situations de blocage, d'apprécier les compétences scientifiques dans une approche expérimentale et les qualités d'expression orale.

La remise d'un compte rendu permet de juger les qualités de rédaction et de présentation des candidats.

Les sujets proposés portent sur la chimie organique et/ou générale et sont contextualisés. Ils ont pour but de répondre à une problématique clairement identifiée en lien avec une synthèse organique ou inorganique, une analyse quantitative, un contrôle qualité, une optimisation etc.

Analyse globale des résultats

Les candidats maîtrisent le format de l'épreuve mais trop nombreux sont ceux qui ne parviennent pas à optimiser leur temps de travail. Les temps d'attente inhérents à certaines manipulations ne sont pas mis à profit pour mettre en œuvre une nouvelle expérience en parallèle et ce, malgré les conseils donnés avant l'épreuve. À la fin de l'épreuve, le sujet n'a été que partiellement abordé par une trop grande majorité des candidats.

Parmi les différentes compétences évaluées, la partie « Réaliser » est la mieux maîtrisée. Le jury ne peut que se féliciter, que l'immense majorité des candidats manipule correctement, parfois même avec beaucoup de soin et une grande maîtrise des techniques expérimentales. Les gestes manipulateurs ainsi que l'exploitation des manipulations classiques (titrage direct par exemple) sont bien maîtrisés. Le jury note cependant la difficulté de nombreux candidats à se confronter à une situation plus complexe (titrage indirect par exemple).

La grande majorité des candidats omet de porter un regard critique sur les résultats obtenus et sur les manipulations mises en œuvre. Pourtant, leur avenir professionnel les amènera plus probablement à fournir une analyse critique de résultats qu'à la mise en œuvre d'un protocole. La comparaison de résultats expérimentaux à un modèle, l'exploitation des conditions opératoires d'une transformation, l'évaluation de la mise en œuvre d'une synthèse, l'analyse de solutions aqueuses ou d'espèces chimiques synthétisées, donnent l'occasion aux candidats de montrer leur capacité d'appropriation et d'analyse d'une manipulation, leur aptitude à proposer un axe de résolution, à réfléchir et à porter un regard critique sur les résultats obtenus. Or, la compétence « Valider » reste encore trop peu évaluée car peu de candidats la mettent en place correctement.

La suite du rapport met en avant les points à améliorer. Il est néanmoins important de noter que le jury est globalement satisfait de l'ensemble des prestations des candidats qui montrent une bonne maîtrise expérimentale tant en chimie organique que générale. Le jury a eu le plaisir d'évaluer d'excellents candidats qu'il tient à féliciter.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

Remarques générales

Lors de la présentation de l'épreuve, des recommandations sont faites aux candidats notamment celle de lire rapidement l'intégralité du sujet. Comprendre les enjeux et l'objectif final du sujet proposé, repérer les parties indépendantes, prendre en considération les temps d'attente inhérents à une manipulation, prendre connaissance des données utiles à la réalisation du sujet, sont autant d'aides à l'organisation du travail au cours de l'épreuve. Malheureusement, de nombreux candidats font le choix d'une lecture approfondie du sujet alors qu'une manipulation dont le protocole est fourni et mettant en jeu un long temps d'attente, pourrait être mise en place très rapidement. Ils s'en trouvent pénalisés à la fin de l'épreuve.

Par ailleurs, le jury a souvent constaté que les candidats traitent presque systématiquement les sujets proposés dans l'ordre des parties proposées et n'abordent la partie II que lorsque la partie I est terminée. Quand l'ordre des parties ne peut être modifié, cela est clairement indiqué dans le sujet. Si tel n'est pas le cas, il est recommandé d'anticiper la planification des différentes manipulations dans un ordre pertinent. Quand une manipulation proposée en fin de sujet nécessite un temps d'attente relativement important, une mise en garde des candidats est faite en début de sujet ; il est regrettable que peu de candidats en tiennent compte.

Les appels sont des échanges entre le candidat et l'examineur. Le dialogue établi permet, en particulier, de lever des situations de blocage. Trop de candidats tardent à appeler l'examineur s'ils éprouvent des difficultés pour répondre aux attendus de l'appel. Il faut garder à l'esprit que le temps consacré à l'appel est du temps pris sur la réalisation des expérimentations et l'analyse des résultats expérimentaux. Il est rappelé ici que les candidats ont la possibilité de ne donner qu'une réponse parcellaire à un appel, qui sera de ce fait évaluée, ou de ne pas répondre au contenu d'un appel. Si ce dernier porte sur l'élaboration d'un protocole, le protocole peut être demandé à l'examineur. Ce choix est très rarement fait par les candidats. Il permet pourtant parfois d'optimiser la gestion de l'épreuve.

Une bonne gestion du temps est indispensable à la réussite de cette épreuve. Il faut mettre à profit les temps d'attente pour réfléchir à la suite du sujet ou mettre en place une nouvelle expérience. Les sujets à dominante chimie organique comportent une partie chimie générale qui peut très souvent être réalisée durant la durée d'un reflux par exemple. Mettre au point un protocole de titrage acido-basique avec suivi pH-métrie, le mettre en œuvre et l'exploiter ne doit pas prendre deux heures.

Comme les années précédentes, le jury a constaté des difficultés récurrentes des candidats à traiter des sujets ou des parties de sujets portant sur l'analyse quantitative en solution aqueuse. La mise en œuvre de la manipulation ne pose pas de problème mais l'élaboration du protocole et l'exploitation des résultats expérimentaux de nombreux titrages s'avèrent difficiles voire insurmontables quand il s'agit de mélanges ou de titrages indirects. L'écriture d'une équation de réaction d'oxydoréduction pose très souvent problème et la stoechiométrie de la réaction support du titrage n'est pas prise en considération si bien que la relation à l'équivalence s'avère fautive. Le jury insiste sur le fait qu'un titrage permet avant tout d'accéder à une quantité de matière. Cette dernière permet d'évaluer une concentration et c'est le but recherché lorsqu'il s'agit de l'étalonnage d'une solution par exemple. Mais, si une masse connue de solide est engagée, elle permet aussi d'accéder à la masse de produit d'intérêt réellement mise en jeu et de déterminer ainsi un taux d'hydratation par exemple ou de déterminer expérimentalement une masse molaire d'un composé.

Le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur n'est pas bien maîtrisé. La majorité des candidats ne parvient pas à déterminer des grandeurs thermodynamiques à partir de la fem d'une pile. Une pile ne fonctionne pas forcément dans des conditions standard. Une pile de concentration pertinente permet d'accéder simplement à la détermination d'un produit de solubilité, d'une stoechiométrie de complexe et de la constante globale de formation de complexes. À ce propos, de nombreux candidats confondent complexes en solution et composés ioniques peu solubles.

Cependant, il est à noter que des candidats très pragmatiques montrent une grande capacité d'adaptation devant des situations nouvelles. Ils acquièrent très rapidement de l'autonomie sur des appareils, des logiciels ou du matériel qu'ils n'ont pas utilisés dans l'année. Aussi, leur aisance pour mener de concert réflexion, manipulation et rédaction leur permet d'obtenir de très bonnes notes.

Les appels

Les appels sont les moments privilégiés pour un échange oral entre le candidat et l'examineur. Le contenu des appels n'a pas à être retranscrit dans le rapport écrit des candidats. Le jury attend un exposé :

- clair donc structuré et faisant appel à un vocabulaire scientifique juste et précis (ne pas confondre burette, éprouvette, fiole, pipette, graduée, jaugée ; extraction, décantation, relavage, lavage, séchage ; isolement, caractérisation, purification) ;
- concis donc répondant strictement aux attendus de l'appel qui sont listés dans le sujet ;
- précis donc détaillé (verrerie utilisée par exemple) et quantifié (valeur de la masse à peser ou de la prise d'essai à prélever par exemple).

À titre d'exemple pour un titrage, les attendus sont : la nature de la transformation chimique mise en jeu et l'équation de la réaction support du titrage, le choix justifié du suivi du titrage, **la valeur du volume ou de la masse à peser pour la prise d'essai**, la verrerie ou la balance à utiliser pour les différents prélèvements. Le jury a constaté des erreurs provenant d'un manque de maîtrise des unités pour les masses volumiques ou les volumes.

Toutes les données utiles à la préparation de l'appel se trouvent dans le sujet. Malgré le conseil qui leur est donné de lire l'intégralité du sujet, certains candidats se privent de ces données essentielles.

Le choix de l'indicateur coloré pour un titrage avec des réactions acide-base comme support du titrage pose toujours problème. Encore trop de candidats proposent un indicateur coloré dont la zone de virage inclut le pK_a du couple acide-base mis en jeu dans la réaction support du titrage. Une simple analyse des espèces majoritaires à l'équivalence permet au minimum de prévoir si le pH à l'équivalence sera acide, neutre ou basique. Le titrage d'un acide aminé n'est pas maîtrisé, les candidats éprouvent de la difficulté à établir un diagramme de prédominance des différentes espèces chimiques en fonction du pH.

Le choix de la balance ou de la verrerie est rarement rigoureusement justifié.

Pour une synthèse, la quantité de réactif en défaut doit être précise mais pas celle du réactif en excès, ni celle du catalyseur, ni celle du solvant.

La mise en œuvre des protocoles

Des gants sont mis à la disposition des candidats. Le jury en attend un emploi raisonnable et raisonné. Les données de sécurité des substances chimiques engagées dans les manipulations sont indiquées dans le sujet, il revient au candidat d'en prendre connaissance et de juger de la pertinence ou non de porter des gants. Il est indispensable de retirer les gants après avoir manipulé, pour utiliser un appareil de mesure, ou reprendre un stylo ou la calculatrice par exemple.

Les expériences qui posent le plus de problèmes sont les expériences qualitatives, en particulier celles menées en tube à essai. Faute de mettre suffisamment de produits, les tests ne sont pas toujours probants et l'interprétation se limite trop souvent à la simple description d'un changement de couleur sans chercher à y associer une transformation chimique. En particulier, cela témoigne du manque de compréhension des titrages mettant en œuvre une réaction de complexation, suivis par colorimétrie.

Le jury a constaté un plus grand soin apporté à la réalisation des pesées. Cependant, l'utilisation de la balance de précision est perfectible, peu de candidats pensent à clore les battants de la balance lors de la réalisation de leur pesée. La pesée directe d'un solide dans une fiole jaugée est déconseillée. Il est conseillé de dissoudre au préalable le solide dans un bécher plutôt que directement dans la fiole jaugée ; cela permet une agitation avec un barreau aimanté ou un chauffage léger pour aider à la dilution. Le transvasement sera quantitatif si le bécher est rincé. À ce propos, le transvasement de la coupelle (ou du sabot de pesée) est rarement quantitatif, très peu de candidats pensent à la rincer ou à la repeser afin de déterminer la quantité de matière effectivement mise en jeu.

De même, les candidats rincent rarement le bécher ayant servi à la dissolution d'un solide.

Le jury attend des candidats une utilisation raisonnée de la verrerie. Prélever le solvant à la pipette jaugée témoigne d'une mauvaise maîtrise du protocole mis en œuvre. En chimie organique en particulier, l'utilisation de la verrerie la plus précise n'est pas forcément la plus adaptée. Les candidats sont encore très réticents à peser des liquides, or il s'agit d'une technique tout à fait pertinente pour le prélèvement précis d'une quantité de matière donnée. Le jury rappelle qu'il faut éviter le plus possible les transvasements et qu'il est aussi possible d'effectuer une pesée directement dans le ballon qui servira à réaliser la transformation chimique.

Il est à noter qu'une burette peut aussi servir à préparer des solutions avec précision. Toujours, très peu de candidats envisagent son utilisation pour la réalisation de solutions multiples. Le remplissage des burettes n'est pas maîtrisé. Il est rappelé qu'un bon usage de la burette est conditionné par l'absence de bulles d'air.

En ce qui concerne les titrages, une prise de points rapprochés au voisinage de l'équivalence est attendue pour les suivis par potentiométrie et pHmétrie. Le jury conseille aux candidats de tracer la courbe en même temps que la réalisation du titrage. En revanche, il est inutile de prendre des mesures tous les 0,2 mL dès le début du titrage.

Un titrage rapide et un titrage lent ou deux titrages concordants sont bienvenus pour les suivis par colorimétrie.

En spectrophotométrie, il convient de faire les mesures dans la même cuve qui a servi à faire le blanc et la cuve doit être rincée avec la solution dont on souhaite mesurer l'absorbance. Le blanc n'est pas forcément réalisé avec de l'eau.

En chimie organique, le jury rappelle que les montages de verrerie doivent être sécurisés : support élévateur positionné de façon à pouvoir retirer la source de chauffage rapidement, fixation ferme avec une pince deux doigts du ballon, fixation de la fiole à vide pour une filtration sur Buchner. Une fixation lâche du réfrigérant ne signifie pas que les doigts de la pince ne doivent pas être en contact avec lui. Certains candidats confondent réfrigérant droit avec réfrigérant à boules ou colonne de Vigreux. Le montage d'hydrodistillation n'est pas toujours maîtrisé. Les durées de reflux sont à comptabiliser à partir du début de la condensation des vapeurs et non à partir du début du chauffage. Si un contrôle de la température du milieu réactionnel doit être fait, le thermomètre doit plonger dans la solution.

Le type de barreau magnétique (droit ou ovoïde) doit être adapté à la verrerie utilisée.

Une filtration par gravité est usuelle après un séchage de la phase organique. Pour ce faire, un entonnoir et un petit bout de coton de verre suffisent. Un entonnoir à liquide n'est pas nécessairement en verre, il peut être en plastique. C'est la section du tube de sortie qui en fait un entonnoir à liquide ou à solide.

Une tare du ballon utilisé pour l'évaporateur rotatif est conseillée afin de faciliter la détermination d'un rendement. L'évaporateur rotatif est manipulé par le technicien mais c'est au candidat d'indiquer la nature du solvant à éliminer.

Lors de la filtration sur Buchner, le filtre est trop rarement humidifié avec le solvant. L'aspiration est rarement coupée lors du lavage du solide. Le transfert du solide est rarement quantitatif.

Le jury rappelle que seule une très faible quantité de solide est nécessaire pour la mesure d'une température de fusion. Le banc est étalonné avec des références de grande pureté et de ce fait fort coûteuses. Pour la mesure d'une température de fusion d'un produit inconnu, si la température de fusion trouvée dans la littérature n'est pas fournie, il convient de ne pas utiliser un étalon au hasard mais de tester la zone de fusion sur un petit échantillon pour choisir ensuite un étalon adapté.

La cuve de CCM est rarement saturée en éluant à l'avance et reste souvent ouverte. Cependant, les dépôts sont généralement bien réalisés.

Enfin, l'estimation du pH à l'aide du papier pH se fait en plongeant une baguette de verre dans la solution et non en immergeant le papier pH dans la solution.

L'exploitation des résultats expérimentaux

Identification de l'espèce chimique

Les caractérisations en chimie organique sont mal exploitées, trop nombreux sont les candidats qui se contentent de reporter la valeur d'une température de fusion, de joindre les plaques CCM ou les spectres IR et RMN sans le moindre commentaire.

La valeur d'une température de fusion doit être confrontée à la valeur tabulée et commentée en conséquence. Les plaques CCM doivent être révélées et analysées. Les spectres IR et RMN doivent être clairement analysés. Un signal en IR est repéré par son nombre d'onde et un signal en RMN par le déplacement chimique. Les valeurs correspondantes doivent être indiquées lors de l'attribution.

L'analyse quantitative de l'espèce chimique présente

Il est attendu que les candidats analysent d'eux-mêmes la pertinence des valeurs numériques obtenues, ces valeurs pouvant aller de 10^{-6} à 10^4 mol pour l'avancement de réaction d'une transformation chimique réalisée durant l'épreuve.

Un rendement se calcule par rapport au réactif limitant. Cela suppose que ce dernier a été clairement identifié par le calcul des quantités de matière mises en jeu.

Des logiciels permettant le tracé de courbes sont mis à la disposition des candidats. Aucune aide n'est apportée à la prise en main de ces logiciels mais des tutoriels sont accessibles sur le bureau de l'ordinateur.

La mise en œuvre d'une expérience est l'occasion pour les membres du jury d'évaluer la capacité des candidats à adopter une démarche critique et réflexive sur le contenu, les conditions opératoires et la nature des opérations d'un protocole donné. Il est ainsi nécessaire que les candidats vérifient la pertinence des résultats obtenus (comparaison à des valeurs de référence, informations tirées de la littérature...) et réfléchissent aux sources d'incertitudes.

L'évaluation des incertitudes de type A et de type B par une formule de propagation ou avec le logiciel GUM ou par la méthode Monte Carlo, dont un script python à adapter est fourni, permet une prise de recul vis-à-vis des mesures effectuées. Les candidats avaient aussi la possibilité de rédiger leur propre script. Le jury ne peut que se féliciter d'observer pour bon nombre de candidats, une détermination quasi systématique des incertitudes sur leurs mesures et ce calcul d'incertitude est assez bien maîtrisé. On peut regretter cependant que pour l'incertitude sur la détermination d'un volume équivalent, le facteur humain soit trop souvent oublié.

Ainsi est enrichie la compétence « Valider » de la démarche scientifique décrite dans les programmes de CPGE. Notons qu'a été introduit dans les nouveaux programmes de terminale et de CPGE, l'écart normalisé (ou z-score) à la place de l'écart relatif et également que l'analyse graphique des écarts entre les points expérimentaux et un modèle mathématique mis en œuvre (résidus) est désormais privilégiée par rapport à la valeur d'un coefficient de corrélation.

Les candidats pourront consulter avec intérêt la ressource « Mesure et incertitudes au lycée » <https://eduscol.education.fr/document/7067/download>, publiées sur Eduscol le 5 juillet 2021, à propos du traitement des incertitudes au lycée.

Le compte-rendu

Le jury rappelle que ni le contenu des appels, ni les protocoles, ni les montages de verrerie mis en œuvre n'ont à être reportés dans le compte-rendu. Le rapport écrit est censé rendre compte des observations faites lors des expériences et fournir une exploitation et une analyse des résultats expérimentaux obtenus. Pour ce faire, la démarche utilisée pour atteindre la valeur cible doit être explicitée de façon concise et précise. La valeur cible d'un titrage n'est pas un volume équivalent mais une quantité de matière. Cet objectif ne peut être atteint qu'après l'écriture de la réaction support du titrage. Cette étape présente de grandes difficultés en oxydoréduction et est difficilement surmontable pour certains candidats sans aide dans le cas de titrages de mélanges. Quand la valeur cible est obtenue, elle est rarement assortie d'une incertitude-type même si certains progrès ont été constatés. Elle n'est quasiment jamais confrontée à la valeur de référence attendue ou tabulée. Très peu de candidats font part de leurs observations expérimentales (changement de couleur, apparition ou disparition d'une phase, échauffement ou refroidissement du milieu par exemple) ou portent un regard critique sur les manipulations ou les résultats obtenus.

Le compte-rendu est évalué, certains candidats n'y apportent pas assez de soin tant dans la présentation que dans la rédaction.

Conclusion

Le jury souhaite que le présent rapport aide au mieux les futurs candidats au concours Centrale-Supélec. Ce rapport tente d'identifier quelques erreurs et absences de maîtrise du geste manipulateur et d'analyse de protocole observées chez les candidats mais le jury n'en oublie pas moins les qualités et la maîtrise des gestes dont beaucoup font preuve.