

Travaux pratiques de physique-chimie

Présentation de l'épreuve

L'épreuve, d'une durée de 3 heures, consiste à réaliser plusieurs expériences, à analyser et à interpréter les résultats en vue de répondre à une problématique concrète et explicitée en introduction.

Que ce soit en chimie (titrage, étude cinétique et thermodynamique, oxydoréduction, électrolyse...) ou en physique (électricité, électronique, optique, capteurs...), il s'agit d'étudier un phénomène particulier à l'aide des notions figurant au programme des deux années de préparation. D'une manière générale, les candidats sont évalués à partir des compétences de la démarche expérimentale : s'approprier, analyser, réaliser, valider, communiquer.

L'évaluation s'articule le plus souvent autour de trois composantes : les échanges oraux qui permettent de valider le protocole élaboré par le candidat ou de vérifier que le candidat a compris la manipulation qui lui était proposée, les gestes techniques et le compte-rendu. En effet, parallèlement aux échanges avec l'examineur, les candidats rédigent un compte-rendu dans lequel figurent les réponses à certaines questions identifiées ou à l'intégralité des questions (selon les indications du sujet). Ils doivent par ailleurs analyser et valider les résultats et répondre de façon argumentée à la problématique posée. Enfin, ils doivent effectuer une synthèse montrant qu'ils ont compris la démarche et la finalité de l'étude ou encore, pour certains TP de physique, répondre à une question ouverte permettant de replacer le travail dans un contexte plus général.

Le matériel fourni diffère d'un centre d'examen à l'autre. Par défaut, les candidats doivent se munir d'une calculatrice et du matériel d'écriture usuel (stylos, crayons, gomme et règle). De trop nombreux candidats se présentent sans calculatrice ce qui met en péril la possibilité de prêter une calculatrice lorsque celle d'un candidat présente une défaillance. Les copies et les brouillons sont en revanche toujours fournis par le concours. Les appareils connectés (et en particulier les téléphones portables) et les clés USB sont interdits. Les montres sont interdites dans certains centres d'examen (par exemple à l'IUT Orsay) mais dans ce cas un réveil ou une horloge est mis à disposition des candidats. Pour les manipulations de chimie et pour des raisons de sécurité, les candidats doivent porter un pantalon et des chaussures fermées, les cheveux longs doivent être attachés. Ils doivent se munir d'une blouse en coton à manches longues et apporter leurs lunettes de protection. Les lentilles de contact ne sont pas autorisées.

Durant l'épreuve, les candidats peuvent disposer de la notice de certains appareils ou bénéficier d'explications sur le fonctionnement de certains dispositifs. Des modes d'emploi succincts des différents logiciels sont parfois mis à disposition.

Analyse globale des résultats

En TP de chimie, un grand nombre de candidats de la filière MP a des difficultés dans les manipulations par manque de dextérité. Le jury s'étonne qu'un nombre important de candidats ne maîtrisent pas des notions et compétences expérimentales présentes au programme. Dans la filière MP, les prestations s'avèrent être globalement moins bonnes cette année que les années précédentes, notamment en optique. Il est noté que les lois de Descartes, grand mathématicien français, et les tracés de rayons associés, sont en général peu connues des candidats de cette filière. Le jury se félicite toutefois de la présence de candidats qui ont d'excellentes capacités expérimentales et qui analysent finement les problématiques.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

Attitude

L'épreuve de travaux pratiques se déroule souvent dans un lieu différent de celui des autres épreuves. Les candidats doivent donc veiller à se présenter à l'endroit et à l'heure précisés notés sur leur convocation.

Il est rappelé que cette épreuve s'effectue en temps limité : trois heures pour la réalisation des expériences et la rédaction du compte-rendu, une fois les explications et consignes données. En chimie, le rangement de la paillasse et la vaisselle se font en dehors des trois heures.

Les candidats sont responsables de la gestion de leur temps, qui doit leur permettre de traiter l'essentiel de l'épreuve dans la durée impartie. En chimie, certains candidats retardent à l'excès la mise en œuvre des expériences et perdent beaucoup de temps à s'appropriier la problématique en s'engageant dans des calculs très souvent inadéquats. Le jury leur conseille, en cas de difficulté dans la compréhension du sujet, de faire appel à l'examineur pour engager un dialogue qui, certes, peut les priver d'une partie des points attribués dans le barème lié à l'appropriation du problème posé mais leur permet de mettre en œuvre les protocoles et d'exploiter les résultats des mesures, activant ainsi les compétences « réaliser » et « valider ». Il est attendu des candidats une attitude dynamique et la prise d'initiative pour gérer leur séance.

Les candidats sont invités à lire attentivement l'ensemble du sujet, y compris les informations en début de sujet et les annexes. En effet, une meilleure identification des différentes manipulations à réaliser et des éventuels « temps d'attente » (notamment en chimie : chauffage ou agitation de quelques minutes, acquisitions automatiques en cinétique, attente d'un appel) permettrait aux candidats de s'organiser avec plus d'efficacité. Certaines parties du sujet peuvent être traitées indépendamment et dans un ordre quelconque ; des explications introductives permettent souvent de mieux appréhender l'objectif du TP ; des informations complémentaires (fonctionnement du matériel spécifique, régime de fonctionnement des amplificateurs, graduations des réticules en optique, rappels de certains éléments théoriques) sont également données dans les sujets pour éviter toute confusion dans les manipulations.

Par ailleurs, dans la précipitation, certains candidats passent à côté d'informations importantes ou font des contre-sens très préjudiciables à l'élaboration de protocoles pertinents (exemple en électronique : confusion entre des montages en série et parallèle malgré les indications). L'analyse des données fournies est également très importante. En chimie, elle permet d'identifier la réactivité des espèces chimiques étudiées (acides, bases, oxydants, réducteurs...) et les grandeurs physico-chimiques qui les caractérisent (E° , pK_a , pK_s) donc de prévoir ou de comprendre les protocoles.

Dans chaque sujet, figurent deux ou trois appels à l'examineur, pendant lesquels les candidats doivent faire une brève synthèse orale de leurs réflexions et de leurs travaux et répondre aux éventuelles questions posées dans le sujet. Le jury recommande par ailleurs une rédaction écrite raisonnée pour préparer des échanges efficaces. Les candidats doivent prendre l'initiative de solliciter l'examineur lors des différents appels.

Le jury attend que les candidats préparent ces appels :

- l'argumentation doit être organisée de façon claire et logique et s'appuyer sur un vocabulaire adapté (les appareils clairement identifiés, la verrerie correctement nommée...) ;
- si la réponse s'appuie sur une équation, un calcul, un schéma, il faut que le support écrit soit clair et lisible.

Suivant les cas, un protocole est fourni à l'issue de l'appel, que la proposition faite par le candidat soit correcte ou non. Les candidats doivent mettre en œuvre le protocole distribué (même s'il ne correspond pas à celui qu'ils ont proposé) car il prend en compte les contraintes de matériel, de cinétique et de sécurité.

Le jury recommande aux candidats de bien lire afin d'éviter des erreurs de manipulation ou de choix de solutions à utiliser qui peuvent présenter un risque chimique mais également une consommation excessive des solutions.

Par ailleurs, les candidats doivent faire la différence entre un test qualitatif et une mesure précise de manière à ne pas perdre de temps car de nombreux candidats n'ont pas le temps d'effectuer le dernier appel, ou sinon dans de mauvaises conditions.

Dans le compte-rendu demandé en fin d'épreuve, les candidats doivent répondre aux questions posées. Pour les TP de chimie, il est inutile de reporter dans le compte-rendu les échanges oraux car ces derniers ont déjà été évalués.

Interaction avec l'examineur

Les candidats sont dans leur très grande majorité courtois. Il est important que les candidats comprennent que les remarques et les propositions formulées par le jury ont pour objectif de les aider. Les candidats doivent donc y être attentifs et en tenir compte.

Il est dommage qu'un nombre croissant de candidats attribue les résultats expérimentaux erronés à des dysfonctionnements présumés du matériel et ont des difficultés à prendre en compte les indications apportées par l'examineur pour les aider à corriger leur protocole expérimental (par exemple lors de mesures automatiques en AC+DC mal comprises).

Sécurité

Lors d'une manipulation de chimie, le jury attend un emploi raisonnable des gants. 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. Mais garder des gants en permanence est source de danger puisque cela revient à répandre partout les substances dont il faut se protéger. Ainsi, le port des gants est nécessaire pour prélever des réactifs corrosifs ou toxiques mais le jury conseille aux candidats de les retirer après le prélèvement et de les jeter. Si besoin, une autre paire de gants peut être fournie.

Le port des lunettes ou sur-lunettes est obligatoire pendant toute la durée des manipulations.

Aspects pratiques en TP de physique

De manière générale, le jury constate une grande disparité dans les compétences expérimentales des candidats. Certains manipulent avec une relative aisance en utilisant le matériel adéquat. Les maladroites des autres témoignent d'un manque de préparation. Beaucoup de candidats se contentent d'observations passives de phénomènes qu'ils n'ont pas l'idée de caractériser en faisant des mesures : par exemple, le candidat « voit » une sinusoïde, mais n'a pas l'idée d'en mesurer l'amplitude et la fréquence. De manière générale, un nombre non négligeable de candidats de cette filière donne l'impression d'avoir insuffisamment manipulé du matériel expérimental au cours de l'année.

Très peu de candidats prennent le temps à la fin de l'épreuve pour faire la synthèse et une conclusion de l'épreuve. Quelques candidats attendent la fin de l'épreuve (15 min avant la fin) pour rédiger le compte-rendu, alors qu'ils devraient le rédiger tout le long de l'épreuve au lieu de consacrer la fin de l'épreuve pour faire la synthèse et la conclusion.

S'approprier

L'oscilloscope numérique est souvent employé comme instrument capable de tout mesurer (à la place du voltmètre par exemple). Nombre de candidats en attendent des fonctions évoluées (calcul de valeur crête, de valeur moyenne...) mais manquent d'esprit critique quant aux résultats obtenus (par exemple dans le cas d'échelles horizontales ou verticales inadaptées, de valeurs relevées en position AC ou DC). Un mauvais

choix de fonctions par certains candidats (maximum ou tension crête-à-crête au lieu d'amplitude, retard au lieu de phase...) rend les mesures moins précises ou moins faciles à effectuer. Beaucoup de candidats ont des difficultés pour la mesure de déphasages (notamment sur le signe) et ne pensent pas toujours à utiliser les marqueurs temporels lorsque l'oscilloscope ne fournit pas une mesure du déphasage. Enfin certains candidats font confiance à la fonction « mesure » alors même que le signal est à peine visible à l'écran.

Pour le multimètre et l'oscilloscope, on relève toujours des erreurs de choix entre les positions AC, DC et AC+DC, de branchement (problèmes de masse, ampèremètre en parallèle, voltmètre en série...) et de compréhension de la notion de calibre.

La notion de valeur efficace n'est maîtrisée que par la moitié des candidats. La notion de phase est quant à elle de mieux en mieux connue.

Certaines **mesures** sont réalisées avec du matériel non adéquat. Par exemple, des tensions continues (provenant d'une alimentation stabilisée) mesurées à l'aide d'un oscilloscope au lieu d'un voltmètre en mode DC. Certains candidats essaient de mesurer un courant directement à l'oscilloscope. Parmi les candidats qui décident d'utiliser une résistance pour effectuer cette mesure à l'oscilloscope (via une mesure de différence de potentiel), la plupart ne sait pas justifier le choix de la valeur de la résistance.

En optique, le titre du sujet contient souvent des informations capitales : pourquoi s'acharner à parler de prisme quand l'objet du sujet est un réseau ? Pourquoi faire des calculs de minimum de déviation sur un prisme quand cette notion est hors programme et que la situation expérimentale montre clairement que le prisme ne travaille pas au minimum de déviation ? Pourquoi faire des calculs quand le sujet ne demande que des mesures et donne les formules à utiliser ?

Concernant le matériel utilisé en optique, trop de candidats ne savent pas reconnaître une lentille divergente d'une lentille convergente. Les termes utilisés sont souvent approximatifs et il y a souvent confusion entre les différents instruments (lunette, viseur, collimateur...). Certains instruments mentionnés dans le sujet voient leur orthographe traumatisée dans les comptes-rendus, révélant un cruel manque de culture chez certains candidats (l'oculaire devient *l'oriculaire* ou *l'occulaire* selon les cas ...).

Comprendre

Les candidats ne savent que très rarement faire le lien entre les régimes temporels et fréquentiels et ne connaissent pas les équivalents d'un régime à l'autre.

Une confusion entre courant alternatif et continu et des erreurs de branchement de câbles coaxiaux ont parfois été constatées.

En optique, on note une nette régression dans les connaissances sur les tracés de rayons à travers les systèmes optiques à lentilles. Rappelons qu'un tracé de rayons suit un raisonnement et reflète une réalité expérimentale. Beaucoup (plus de 50 % !) de candidats font des observations correctes mais ne font pas les tracés de rayons demandés (avouant à l'examinateur que « le tracé de rayons n'est pas leur point fort »), ou font un tracé de rayons qui ne reflètent pas la réalité observée ou la situation expérimentale (quel peut bien être le signe de la focale de l'oculaire ? que veut dire « voir à l'infini » ?). Cette déconnection totale entre la réalité expérimentale et la compréhension des phénomènes est inquiétante. Elle est très pénalisante pour les candidats.

En interférométrie, il manque souvent la compréhension physique des phénomènes observés, en particulier la relation entre l'observation (niveau lumineux) et la différence de marche, ainsi que la différence entre forme des franges (rectilignes, circulaires ou autres) et leur interprétation physique (égale épaisseur ou égale inclinaison). Plus généralement, certains candidats n'ont pas acquis les bases théoriques indispensables à la compréhension de certains sujets d'optique. Sur le goniomètre, par exemple, peu de candidats comprennent le protocole de réglage ou font correctement le lien entre les angles lus sur le cercle gradué

et les angles incidents et réfractés ou diffractés par un réseau. La conjugaison infini foyer pour un point objet hors d'axe n'est pas toujours maîtrisée. Idem pour la notion de mise au point à l'infini.

Réaliser

Il est à regretter qu'il faille en moyenne 50 minutes aux candidats pour simplement générer un signal sur un GBF et le mesurer pour vérification, là où les candidats les plus à l'aise mettent 10 minutes.

Malgré les notices simplifiées fournies aux candidats pour les oscilloscopes, beaucoup d'entre eux font des erreurs de mesure en raison d'une mauvaise configuration. Le bouton de configuration automatique des oscilloscopes (« autoset ») est à utiliser avec une grande précaution car il modifie de nombreux paramètres.

On note toujours également des erreurs de masse (non-raccordement ou raccordement en deux endroits différents, entrée non branchée à la masse, le candidat pensant que c'est équivalent à appliquer un potentiel de 0 V), la non-vérification du fonctionnement linéaire d'un montage (choix de signaux d'amplitude inadaptée), la confusion entre fréquence et pulsation, entre tension crête et tension crête-à-crête. Le code couleur pour les câblages en électronique est mal maîtrisé, ce qui conduit les candidats à commettre de nombreuses confusions. Les notions de masse et de terre (terre des générateurs basse fréquence et des oscilloscopes par comparaison avec la masse flottante des multimètres et des alimentations continues) sont très mal maîtrisées.

L'étude de la fonction de transfert d'une boîte noire avec deux bornes marquées « entrée » et deux bornes marquées « sortie » pose souvent des problèmes de branchement (par exemple le générateur de fréquence est branché à la fois sur l'entrée et la sortie pour tenter de fermer le circuit). Les résistances internes des composants ne sont quasiment jamais prises en compte dans l'estimation des sources de pertes dans un circuit.

Certains candidats rencontrent des difficultés pour effectuer des tracés (échelle non présente, choix de l'échelle non adaptée). Beaucoup ne savent pas relever puis exploiter un tracé fréquentiel (identifier un gain statique ou une fréquence de coupure, calculer une pente en échelle logarithmique). Plusieurs candidats utilisent l'asymptote en hautes fréquences du tracé fréquentiel d'un filtre passe-bas, pour identifier sa constante de temps alors que c'est moins précis que l'intersection des asymptotes ou l'utilisation de la fréquence de coupure.

Lors de l'étude de systèmes en électronique (filtres par exemple), il est fortement conseillé aux candidats de **visualiser à la fois les signaux d'entrée et de sortie**, afin de s'assurer du bon fonctionnement de la maquette ou de leur montage. Cela permet notamment de vérifier la linéarité du montage (pas de saturation de la sortie, fréquences des signaux d'entrée et de sortie identiques).

Le choix de la base de temps, sur des oscilloscopes numériques, est souvent mal maîtrisé.

La détermination du comportement fréquentiel des systèmes est parfois mal maîtrisée. Pour tracer un diagramme de Bode (comportement fréquentiel), il est important que le signal d'entrée soit un signal sinusoïdal et de vérifier que ce signal reste sinusoïdal et de même fréquence en sortie (on se limite à l'étude de systèmes linéaires). Certains candidats ne semblent pas en connaître la raison.

La notion de bande-passante est mal maîtrisée. Pour un filtre passe-bas, par exemple, la bande-passante va de 0 à la fréquence de coupure identifiée à -3 dB par rapport au gain en basse fréquence, et non depuis la borne moins l'infini.

Le gain en décibels d'un système linéaire correspond au logarithme du module de la fonction de transfert (ou du rapport de l'amplitude du signal de sortie sur l'amplitude du signal d'entrée) multiplié par 20.

La détermination de la fréquence de coupure à -3 dB est souvent mal interprétée par les candidats. Il s'agit de la fréquence telle que le gain en décibels (défini précédemment) vaut le gain en décibels dans la bande-passante diminué de 3 dB. En amplitude, il s'agit de trouver la fréquence telle que le gain (rapport

de l'amplitude du signal de sortie sur l'amplitude du signal d'entrée) a été diminué d'un facteur racine de deux par rapport au gain dans la bande-passante.

La différence entre la bande-passante et la fréquence caractéristique d'un filtre quelconque (en particulier du second ordre) n'est pas claire.

En optique, il ne faut pas toucher les optiques avec les doigts, et ne pas écrire au stylo sur les optiques ! Par ailleurs, les réglages et alignements sont trop souvent grossiers, les candidats se satisfaisant de voir un vague signal lumineux quand bien même il leur est demandé de réaliser un alignement soigneux. Le retour sur investissement en temps passé à réaliser des alignements soigneux est pourtant évident : il autorise des mesures avec des biais et des incertitudes réduits. L'examinateur est d'ailleurs très sensible à la qualité des réglages et mesures effectués.

Analyser

Le passage de l'**analyse temporelle** à l'**analyse fréquentielle** (spectre des signaux classiques) est mal maîtrisé : certains candidats ont du mal à comprendre l'intérêt du filtrage et leurs conséquences sur des signaux « simples » (triangle, carré, sinus). Les filtres ne sont décrits que selon les concepts d'intégrateur ou de dérivateur. Le fait que certaines composantes peuvent être coupées par un filtre et pas d'autres ne semble pas être perçu par certains candidats.

Les **signaux** en sortie d'un système linéaire (type filtre) ont du mal à être interprétés par les candidats, **à partir du diagramme de Bode du système**.

Les **signaux numériques**, caractérisés par des paliers de tension, sont parfois interprétés comme du bruit. La **période d'échantillonnage** n'est pas systématiquement mesurée. De même que le **critère de Nyquist-Shannon** n'est pas systématiquement mentionné comme contrainte forte des systèmes échantillonnés par les candidats lorsqu'ils sont confrontés à des signaux numériques.

En optique, les schémas représentant les observations faites sont appréciés mais trop rares. Un schéma en dit souvent plus long qu'un texte.

Communiquer

À l'oral

Lors de l'appel aux examinateurs, les candidats :

- se contentent souvent de répondre aux questions du sujet sans introduction préalable du **contexte** ;
- ne présentent pas le **protocole détaillé** utilisé, ni sa pertinence lorsqu'ils ont le choix ;
- ne s'appuient pas sur des **signaux ou diagrammes pertinents** pour présenter le problème.

En optique, il est apprécié, lors d'un appel, que le candidat dise à l'examinateur d'emblée pourquoi il l'appelle : est-ce pour lui présenter ses résultats, et si oui à quel endroit du sujet ; et sinon pourquoi ?

À l'écrit

La plupart des comptes-rendus ne comportent **pas d'introduction** rappelant les objectifs du TP et montrant que le candidat s'est approprié le sujet, **ni de conclusion** montrant que les objectifs ont été atteints (même partiellement).

Les courbes présentées (signaux, diagrammes de Bode...) doivent être **systématiquement légendées**, les **axes gradués** et avec le **nom et l'unité des grandeurs** physiques qu'ils représentent.

En optique, introduction et conclusion ne sont pas attendues mais sont appréciées ; elles doivent de toute façon être courtes. Plus important : il faut écrire lisiblement et souligner ou encadrer les résultats et réponses aux questions. Les tableaux de mesures et graphes sont appréciés.

Aspects pratiques en TP de chimie

Environ 17 % des admissibles au concours ont réalisé une épreuve de travaux pratiques portant sur la chimie. Le jury souhaite donner quelques conseils spécifiques aux candidats pour que ceux-ci puissent réaliser au mieux dans le temps imparti les différentes manipulations proposées.

Les sujets de chimie portent sur le programme des deux années. Les futurs candidats doivent ainsi s'attendre à réaliser des manipulations concernant un grand nombre de thématiques, par exemple :

- chimie analytique (réalisation de titrage ou de dosage par étalonnage, études de transformation acido-basique ou d'oxydoréduction, précipitation) ;
- cinétique chimique (détermination d'ordre, d'énergie d'activation) ;
- thermochimie (détermination d'enthalpie ou d'entropie de réaction) ;
- électrochimie (électrolyses, piles, tracé de courbes courant-potentiel).

Les techniques et mesures mises en œuvre sont également variées (calorimétrie, potentiométrie, pH-métrie, spectrophotométrie, modélisation ou traitement de données au moyen de scripts Python, ...).

Choix de la verrerie

Le jury note que certains candidats ne savent pas nommer correctement la verrerie et qu'une utilisation adaptée de la verrerie est nécessaire en chimie. Le jury attend donc que les candidats sachent qu'un prélèvement précis nécessite une pipette jaugée et non une éprouvette, que l'on prépare une solution dans une fiole jaugée et non dans un bécher ou une éprouvette. Le jury rappelle que les graduations d'un bécher ne peuvent servir de mesure lors du prélèvement d'une solution.

Par ailleurs le remplissage d'une burette graduée peut s'effectuer grâce à un bécher ou un flacon mais certainement pas à l'aide d'une pipette jaugée. De nombreux candidats ajustent le zéro de la burette sans ouvrir le robinet ou oublient de vérifier l'absence de bulle dans le bas de la burette graduée avant de faire le zéro. De plus, le jury rappelle qu'il est préférable de vider la burette graduée à partir de la valeur zéro plutôt que d'une autre valeur afin d'éviter des erreurs.

Dans certains sujets, la précision du prélèvement est explicitement annoncée. Dans d'autres sujets, c'est aux candidats de choisir la verrerie avec discernement. Ainsi, pour acidifier par exemple une solution, rincer un solide, ajouter un réactif en excès, une éprouvette graduée suffit alors que pour prélever la solution que l'on veut titrer, l'utilisation d'une verrerie jaugée adaptée s'impose. Aussi, le jury recommande aux candidats de prendre le temps de réfléchir au choix de la verrerie. Cette réflexion est valorisée. Par défaut et dans le doute, les candidats préfèrent souvent recourir à la verrerie de précision. Mais ils perdent en général un temps précieux : d'une part parce que mesurer un volume à l'aide d'une pipette jaugée prend plus de temps qu'avec une éprouvette graduée, d'autre part parce que la verrerie à disposition n'étant pas en nombre infini, il leur faut procéder à des étapes de lavage très chronophages. De plus, le jury sanctionne l'utilisation d'une verrerie trop précise, signe d'une mauvaise compréhension du rôle de l'espèce chimique ainsi introduite. L'utilisation de burette comme instrument de mesure de volumes précis (à 0,1 mL près environ) est rarement envisagée par les candidats. Elle est pourtant recommandée lorsqu'on souhaite préparer plusieurs solutions étalons ou plusieurs mélanges de compositions différentes pour une étude d'ordre en cinétique par exemple.

Réalisation de solutions

Le jury attend des candidats qu'ils soient capables :

- de préparer avec précision une solution par dissolution d'un solide en utilisant une balance de précision, une fiole jaugée et en récupérant de façon quantitative le solide. Le terme transvasement quantitatif

est source d'incompréhension. Le jury rappelle aux candidats qu'un transvasement quantitatif consiste à verser la totalité du prélèvement en rinçant la coupelle ou le contenant avec le solvant. Cette année encore, beaucoup de candidats ont réalisé les dissolutions en utilisant des béchers au lieu de fioles jaugées. Par ailleurs, le jury regrette encore l'absence d'homogénéisation (aussi bien quand la fiole jaugée n'est remplie qu'aux deux-tiers qu'en fin de réalisation) si bien que dans certaines solutions préparées, il reste encore du solide au fond de la fiole jaugée. Retourner cinq fois une fiole bouchée permet souvent une excellente homogénéisation. Le jury note enfin que la masse réellement pesée plus ou moins proche de la masse demandée n'est généralement pas utilisée dans l'exploitation des manipulations par le candidat ;

- de réaliser une dilution précise en utilisant pipette jaugée et fiole jaugée. Là encore, l'homogénéisation est souvent défailante induisant un gradient de concentration qui peut poser problème lors de l'utilisation des solutions. De même, trop souvent, on a pu regretter l'utilisation de béchers ou d'éprouvettes.

Titration

Il convient dans un premier temps de réfléchir à la transformation chimique attendue ou observée, par un bilan des espèces introduites dans le milieu réactionnel. Le jury note que la dissolution d'un solide ionique qui s'accompagne évidemment de l'introduction d'espèces chimiques ioniques spectatrices, trouble encore trop de candidats. Puis, à partir des données fournies, l'élaboration de diagrammes de prédominance ou d'une échelle d'oxydo-réduction doit conduire à l'écriture de l'équation de la réaction modélisant la transformation mise en œuvre pour le titrage. Enfin il convient de s'assurer que la transformation est quantitative (ce terme n'est d'ailleurs pas toujours compris par les candidats). Le jury note de réelles difficultés à déterminer la constante thermodynamique d'équilibre à partir des grandeurs thermodynamiques (pK_a ou potentiels standard) pour des réactions acide-base ou d'oxydoréduction. Les candidats confondent fréquemment quotient de réaction et constante thermodynamique d'équilibre et regrettent de ne pouvoir déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'expression du quotient de réaction. Le jury encourage donc les futurs candidats à mémoriser ou à savoir retrouver rapidement les expressions des constantes thermodynamiques d'équilibre.

Dans un second temps, les candidats doivent chercher une méthode de détermination de l'équivalence. Puis, lors de l'élaboration d'un protocole, il convient d'écrire la relation à l'équivalence, de supposer un volume équivalent cohérent ; les candidats pourront ainsi en déduire la nécessité ou non de diluer la solution titrée et de choisir le volume du prélèvement adapté.

Cette année, le jury a constaté qu'outre l'erreur fréquente qui consiste à « oublier » les nombres stœchiométriques, certains candidats confondent équivalence et état d'équilibre. Il rappelle que l'équivalence est une situation particulière atteinte lors d'un titrage lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. La traduction « à l'équivalence $Q_r = K^\circ$ » n'est pas correcte. Les candidats qui cherchent à déterminer la relation entre les quantités introduites à l'équivalence en s'appuyant sur un tableau d'avancement parviennent rarement à leur fin. Il est bien plus efficace, pour le titrage d'une espèce A par une espèce B s'appuyant sur la réaction support de titrage du type $aA + bB =$ produits d'écrire qu'à l'équivalence :

$$\frac{n_A(\text{introduit})}{a} = \frac{n_B(\text{versé})}{b}.$$

Par ailleurs, les différentes techniques de suivi d'un titrage ne sont pas toutes connues ou maîtrisées. Le suivi par potentiométrie est ainsi rarement proposé. Trop de candidats ne connaissent pas les spécificités liées à chaque méthode. Ainsi, le jury a trop souvent vu des candidats resserrer les points lors d'un titrage suivi par conductimétrie puis arrêter les mesures juste après la rupture de pente. À l'inverse, un grand nombre de candidats ne cherchent pas à resserrer les mesures à l'approche de l'équivalence d'un titrage

suivi par pH-métrie ou potentiométrie. Par ailleurs, le jury constate une confusion entre la nature du suivi du dosage et la méthode de détermination de l'équivalence. Il s'étonne que nombre de candidats réalisent des suivis par méthode physique sans jamais relever les valeurs expérimentales. Cela les oblige à réitérer le dosage si leur gestion du temps le permet.

Lors d'un titrage suivi par potentiométrie, les candidats doivent attendre dans ce dernier cas un saut de potentiel à l'équivalence et doivent être capables de prévoir une augmentation ou une diminution du potentiel au cours du titrage suivant que le réactif titrant joue le rôle d'oxydant ou de réducteur.

Lors d'un titrage suivi par colorimétrie, au moins deux essais sont nécessaires. Un premier titrage rapide permet de déterminer un encadrement du volume équivalent, un second titrage déterminera à la goutte près le volume équivalent. Il ne s'agit pas d'un problème de temps car de nombreux candidats finissent les manipulations bien avant l'horaire. Le jury rappelle par ailleurs que la détermination de l'équivalence ne peut être faite qu'en regardant le changement de couleur de la solution dans l'erlenmeyer et non le volume lu sur la burette. Par ailleurs, les candidats considèrent fréquemment qu'un titrage suivi par colorimétrie nécessite l'utilisation d'un indicateur coloré. Le jury rappelle que lorsque l'espèce titrante ou l'espèce à titrer est la seule espèce colorée, l'apparition ou la disparition de la couleur permet de repérer aisément l'équivalence.

Lors d'un titrage suivi par pH-métrie, conductimétrie ou potentiométrie, l'utilisation d'un tableur (Regressi, Latis-pro, Excel, Libre-office Calc) est recommandée. Cependant, les candidats qui utilisent les tableurs, entrent leurs mesures directement mais ne pensent pas (ou ne savent pas) afficher les courbes au fur et à mesure. Le jury recommande vivement de tracer la courbe de façon simultanée à la prise de valeur ce qui permet aux candidats de resserrer les points si nécessaire et de déterminer l'équivalence avec précision. De plus, certains candidats sont si peu à l'aise avec le logiciel choisi qu'ils ne savent pas l'utiliser pour déterminer le volume versé à l'équivalence à partir de la courbe tracée.

Les spécificités des titrages de mélanges d'acide, de mélanges de bases, de polyacides ou de polybases sont souvent méconnues : il est important de savoir prévoir à partir des données de pK_a si les réactions envisagées sont simultanées ou successives puis d'utiliser des relations à l'équivalence cohérentes.

Un logiciel de simulation (dozzaqueux) est mis à disposition pour aider les candidats qui ne parviendraient pas à prévoir l'évolution du pH lors d'un titrage acido-basique.

Le jury recommande également aux candidats d'observer la courbe obtenue expérimentalement pour valider ou infirmer la prévision exposée pendant l'appel quant à l'aspect successif ou simultané de deux titrages.

Spectrophotométrie

La loi de Beer Lambert est globalement connue des candidats mais la notion de blanc n'est pas acquise, le blanc n'est pas forcément réalisé avec de l'eau. Le jury rappelle aux candidats que l'absorbance d'une solution dépend de l'ensemble des espèces chimiques présentes dans cette solution c'est-à-dire le soluté, le solvant et même la cuve. Avant toute mesure, on doit donc s'affranchir de la part de l'absorbance due au solvant et à la cuve. On procède donc à un étalonnage qui consiste à placer dans le spectrophotomètre une cuve contenant le solvant seul et on règle ensuite le spectrophotomètre pour qu'il indique alors une absorbance nulle. Par ailleurs, le jury recommande l'utilisation d'une unique cuve. Celle-ci doit être rincée avec la solution dont on mesure l'absorbance. Enfin, une mauvaise homogénéisation des solutions induit de mauvais résultats expérimentaux. L'intérêt de travailler au maximum d'absorbance n'est pas réfléchi non plus, le candidat ne pouvant se contenter d'indiquer une meilleure précision des mesures sans justifier cette affirmation.

Calorimétrie

Cette année encore, les mesures de calorimétrie ont posé de gros problèmes aux candidats. La capacité thermique du calorimètre est une grandeur qui n'est pas connue par un grand nombre de candidats. La

méthode des mélanges permettant de mesurer cette grandeur est non maîtrisée et sa mise en pratique s'avère délicate. Le jury rappelle que les masses d'eau introduites dans le calorimètre doivent être connues avec précision. Il est par exemple possible de verser un volume d'eau correspondant approximativement à la masse d'eau souhaitée dans un bécher, de peser le bécher plein, de verser l'eau dans le calorimètre puis de peser le bécher vide pour connaître par différence la masse d'eau introduite.

Les mesures de température peuvent être réalisées, selon les sujets proposés, avec un thermocouple relié à un dispositif d'acquisition permettant de réaliser un suivi temporel de la température ou avec un thermomètre à affichage numérique.

Oxydoréduction

L'utilisation des diagrammes E-pH est globalement bien comprise. Toutefois des erreurs subsistent notamment sur le diagramme potentiel-pH de l'eau où les domaines de prédominance de H_2O , H_2 et O_2 sont mal déterminés.

L'établissement des équations de réaction d'oxydoréduction pose problème. Le jury conseille d'établir les demi-équations électroniques avant d'écrire l'équation de la réaction.

Exploitation des résultats

Des résultats expérimentaux incohérents ne semblent pas perturber certains candidats. Or 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 références, informations tirées de la littérature...) et réfléchissent aux sources d'incertitudes. Malheureusement peu de candidats utilisent les arguments liés à la variabilité de la mesure, ou encore les évaluations de type A et de type B des incertitudes, pour interpréter et valider leurs résultats expérimentaux. Le nouvel esprit lié à cette notion d'incertitude de mesure est une priorité dans la réforme du baccalauréat 2021. Ce cadre d'évaluation des incertitudes tâche d'éviter toute dérive calculatoire au profit d'une prise de recul vis-à-vis des mesures effectuées. Ainsi, les candidats pourraient enrichir leur compétence « Valider » de la démarche scientifique décrite dans les programmes de lycée, CPGE et STS. Dans les nouveaux programmes de CPGE, des outils de validation pertinents ont été introduits comme l'écart normalisé (ou z-score) à la place de l'écart relatif, les simulations Monte-Carlo ou l'utilisation d'une procédure de validation fondée sur la régression linéaire. 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.

Certaines courbes manquent de définition d'échelle ou utilisent des échelles inadaptées. On relève aussi parfois une erreur sur l'unité choisie (pourtant précisée dans l'énoncé) qui implique une déviation importante sur les résultats (passage de degrés Celsius en Kelvin, par exemple).

Certains candidats dressent un graphique rudimentaire et peu précis sur le compte-rendu. Par exemple, il est vraiment inacceptable de lire un volume versé à l'équivalence sur une feuille de copie avec une abscisse non précisée et mal graduée. Un graphique doit présenter un titre et les axes doivent être annotés.

Dans l'ensemble, la plupart des candidats maîtrisent correctement le tracé expérimental de diagrammes de Bode ainsi que l'analyse de ces diagrammes mais trop de candidats annoncent comme « asymptote à -20 dB/décade » une droite de pente différente, qu'ils ont tracée en se contentant de « coller » au mieux aux points de mesure.

Dans d'autres cas, les candidats ne pensent pas toujours à essayer de se ramener au tracé d'une droite pour tester une loi physique. Inversement, de nombreux candidats essaient de faire passer une droite par des points qui n'ont pas de raison particulière d'être alignés. Dire qu'une courbe est une droite après avoir placé seulement trois points n'est pas très rigoureux et il convient de placer tous les points mesurés avant

de conclure. Par ailleurs, toute courbe qui n'est pas linéaire n'est pas une « courbe exponentielle ». Le jury rappelle l'importance d'effectuer une linéarisation des données expérimentales selon un modèle qui doit être validé ensuite. Que les logiciels permettent d'autres ajustements n'est pas une justification de leur utilisation. Seule la régression linéaire permet de donner un poids identique aux différentes mesures effectuées et de valider correctement visuellement la répartition aléatoire des points expérimentaux autour de la droite de régression.

De manière générale, une mesure ou constatation expérimentale devrait se traduire dans le compte-rendu par un tableau ou une courbe.

Compétence « communiquer »

À l'oral

L'épreuve comporte une part de communication orale et la capacité des candidats à exposer clairement leur démarche est largement évaluée. Les candidats sont invités à appuyer leur raisonnement sur un schéma clair ou un calcul effectué proprement au brouillon. On attend un langage précis, une expression claire. Le jury recommande aux candidats de limiter l'expression « du coup » qui est trop souvent utilisée.

Par ailleurs les candidats confondent les verbes « mesurer » et « calculer ». Une grandeur obtenue par la mesure de grandeurs expérimentales est une mesure. Lorsque l'on détermine une grandeur à partir de grandeurs tabulées, la grandeur obtenue est une grandeur calculée.

Les échanges avec l'examineur sont aussi l'occasion d'orienter les candidats qui se sont parfois trompés. Le jury évalue favorablement ceux d'entre eux qui écoutent et mettent en pratique les conseils prodigués. Comme indiqué précédemment, il recommande aux candidats d'interagir avec l'examineur, de l'appeler en cas de difficultés ou de doute.

À l'écrit

Un compte-rendu succinct est attendu. Dans ce compte-rendu, le candidat doit faire figurer les réponses aux questions posées dans le sujet. Toutefois, il n'est pas nécessaire de présenter le détail des protocoles qui ont été précédemment abordés à l'oral car ils ont déjà été évalués. Les observations ou remarques pertinentes du candidat qui n'auraient pas été discutées avec l'examineur sont cependant appréciées. Enfin, le candidat doit s'efforcer de rédiger son compte-rendu en utilisant un vocabulaire rigoureux, une syntaxe correcte et une calligraphie lisible. Les résultats doivent être soulignés ou encadrés. Les explications doivent être concises et répondre aux questions posées. En physique, les tableaux de mesures sont trop rares alors qu'ils sont très appréciés. En fait, trop de candidats se satisfont d'une seule mesure. L'épreuve est certes en temps limité, mais répéter une mesure est utile pour comprendre quels effets peuvent intervenir dans l'évaluation de l'incertitude associée à la mesure. **Même si la notion d'incertitude est relativement bien maîtrisée, les candidats ne savent pas l'utiliser pour comparer deux mesures indépendantes de la même grandeur.** Le jury recommande aux futurs candidats ne pas négliger la rédaction du compte-rendu. Il a été noté que la qualité des comptes-rendus s'est globalement dégradée ces dernières années.

En TP de physique, dans certains sujets, une part non négligeable du travail, qui peut compter jusqu'à un tiers de la note finale, est à faire après le dernier appel et n'est donc évalué qu'à l'écrit.

Conclusion

Cette épreuve requiert de la part des candidats des efforts d'appropriation du sujet et d'analyse. Après avoir réalisé les manipulations, il convient d'en exploiter les résultats expérimentaux et d'avoir une attitude critique vis-à-vis des résultats obtenus.

Ce rapport pointe principalement les erreurs et l'absence de maîtrise de capacités techniques et compétences expérimentales observées chez les candidats mais le jury n'en oublie pas moins les qualités de beaucoup d'entre eux. Les qualités évaluées par cette épreuve sont complémentaires de celles de l'oral et permettent à des candidats d'obtenir de très bonnes notes en ayant travaillé intelligemment et régulièrement lors des séances de travaux pratiques des deux années de préparation.