

L'épreuve de Travaux Pratiques de la session 2024 s'est déroulée dans les laboratoires de TP de formation expérimentale de la faculté des sciences et ingénierie de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Les candidats ont pu disposer à la fois d'espace et de matériels de qualité pour leurs épreuves, accompagnés par une équipe de personnels techniques.

CONSIGNES GÉNÉRALES

L'épreuve de Travaux Pratiques de Chimie, **de 3 heures**, 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**,
- se munir **obligatoire 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 2024

Les Travaux Pratiques de Chimie Générale sont évalués sur la capacité à concevoir un montage et à proposer un protocole expérimental, à manipuler à partir d'un protocole expérimental donné et à analyser les résultats expérimentaux. Les candidats sont également évalués sur leur capacité à produire un rapport écrit et à présenter oralement leur TP.

Dès leur arrivée en salle de TP de chimie générale, les candidats se voient attribuer un numéro de manipulation. Les consignes de sécurité sont rappelées et le déroulement de l'épreuve est présenté aux candidats. L'épreuve de TP de Chimie Générale est constituée de deux parties.

Une première partie principalement écrite (durée : 40 minutes) permet d'évaluer la capacité des candidats à concevoir un dispositif et à proposer un protocole expérimental à l'aide de documents et/ou de matériels mis à leur disposition.

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 manipulera pas de produits chimiques. **En fin de première période, le candidat restitue un rapport écrit.**

La seconde partie de l'épreuve (durée : 2h20) permet d'évaluer la capacité des candidats à manipuler en suivant un protocole expérimental détaillé. Dans cette partie de l'épreuve, il est demandé aux candidats de suivre scrupuleusement l'énoncé. Il sera amené à mettre en place un dispositif expérimental ou bien à utiliser des appareils de laboratoire en s'aidant de notices simplifiées. Le traitement et l'analyse des données expérimentales sont guidés par une série de questions.

Un échange de quelques minutes entre le candidat et l'examineur sur les expériences réalisées est également prévu.

Le matériel mis à la disposition doit-être nettoyé et le dispositif doit-être démonté pour la fin de l'épreuve. Le candidat doit **à la fin de cette seconde partie restituer un rapport écrit** contenant les résultats expérimentaux et l'exploitation des mesures expérimentales ainsi que les réponses au questionnaire.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES SUR L'ÉPREUVE 2024

Il est fortement conseillé de lire attentivement le sujet dans son intégralité avant de commencer les expériences et/ou de répondre aux questions. Certaines questions sont indépendantes les unes des autres, il est donc possible de les traiter séparément. Il est important de tenir compte des consignes données par l'examineur.

La compétence «**capacité à concevoir et réaliser un montage**» est principalement évaluée lors de la **première partie de l'épreuve**. 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 protocoles expérimentaux proposés par les candidats manquent souvent de précision (liste verrerie non exhaustive, oubli de certaines étapes, par exemple l'étalonnage des appareils de mesure etc...). La

notion d'étalonnage pose des problèmes à de nombreux candidats. En effet, ils confondent les notions « étalonnage de solution » et « droite d'étalonnage ».

Les candidats exploitent très rarement les documents mis à leur disposition pour choisir une électrode, un titrant ou bien un indicateur coloré.

En volumétrie, la réalisation du montage ne pose aucun problème. Cependant, le principe du dosage (les réactions mises en jeu, le fonctionnement de l'indicateur coloré) n'est pas toujours compris et les critères de choix de l'indicateur coloré ne sont pas toujours justifiés avec rigueur. Très peu de candidats sont capables de proposer une méthode adaptée pour étalonner une solution titrante. Les réponses sont souvent brèves et manquent de rigueur. L'utilisation des électrodes pose parfois problème. Ils ont des difficultés à choisir les électrodes adaptées à une mesure électrochimique. La spectrophotométrie ne pose pas réellement de problème. Peu de candidats identifient correctement un conductimètre et une cellule de conductimétrie. La pH-métrie est assez bien maîtrisée. Les électrodes utilisées sont relativement bien connues.

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 superficielles. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont assez bien connus et posent peu de problèmes. Cependant, ils sont rarement mis en place sur les paillasse dans le temps imparti.

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

Ces compétences sont évaluées durant la **seconde partie de l'épreuve**

La préparation des échantillons est une étape importante très souvent négligée. Une erreur récurrente sur le choix de la verrerie pour prélever l'échantillon à étudier et/ou les divers constituants est observée par les examinateurs. De plus, 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 toujours respectées. La pesée des solides pose parfois souci. En effet, les pesées effectuées par les candidats sont souvent précises à 0.1 g alors que l'énoncé exige une plus grande précision. On observe également des mesures effectuées alors que les portes des balances restent ouvertes et / ou que la valeur affichée par la balance fluctue encore. Les candidats ont également des difficultés à préparer une solution par dissolution d'un solide. De nombreux candidats ne pensent pas à homogénéiser la solution et laissent du solide non dissout au fond de la fiole.

Les examinateurs notent que les candidats manquent de pratique et ne connaissent pas les règles de bonnes pratiques de laboratoire. Certains se mettent à genoux devant une paillasse pour faire un niveau, d'autres oublient de porter leurs lunettes de sécurité...

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. Quelques candidats positionnent mal la cuve dans le spectrophotomètre. 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.

Conductimétrie : Peu de difficultés pour les branchements, le conductimètre étant déjà branché et relié à la cellule. Certains candidats ont du mal à identifier correctement la partie active (capteur) de la cellule, 1/4 environ n'enlève pas le capuchon de protection et commence les "mesures". Ceci démontre à nouveau

qu'ils ne connaissent pas bien ce matériel. Du point de vue théorique, les candidats ont du mal à mettre en équation les réactions mises en jeu.

Volumétrie : Les volumes équivalents manquent de précision car les dosages sont réalisés trop rapidement. Souvent les candidats se focalisent plus sur la lecture de leur burette plutôt que le changement de couleur de leur solution, ce qui conduit souvent à des résultats approximatifs. Il est fortement conseillé de réaliser deux dosages pour vérifier la cohérence des résultats obtenus. Lors du remplissage de la burette, les candidats ne vérifient que trop rarement la présence de bulle dans la burette. Les dosages pH-métrique et d'oxydo-réduction sont bien maîtrisés. 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. Cependant, 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 ont 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. En revanche, 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 de candidats arrivent à exploiter correctement le volume équivalent car ils n'ont pas écrit la réaction de dosage correctement ou 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 ont 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 du modèle 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 parvient à s'exprimer de manière adéquate lors de l'épreuve orale. Les questions posées durant cet entretien permettent de voir si le candidat s'est parfaitement approprié le sujet ou s'il a suivi le protocole expérimental sans réellement comprendre ce qu'il faisait. On constate une grande hétérogénéité du niveau des candidats.

Restitution écrite :

Le soin apporté à la rédaction est perfectible (orthographe, mise en valeur des principaux résultats). Les réponses sont souvent brèves et manquent de rigueur. Les démonstrations ne sont pas assez rigoureuses (il manque des étapes et des explications). Les résultats expérimentaux sont rarement mis en valeur et certains candidats oublient même de les reporter. Les outils informatiques mis à disposition sont bien maîtrisés. En revanche, les graphes sont réalisés sans un titre pertinent, sans légende. Les axes ne sont pas toujours légendés avec la bonne unité.

Hygiène et sécurité

Les examinateurs ont observé un nombre croissant de candidats se présentant à l'épreuve de TP sans blouse. Les consignes d'hygiène et de sécurité fournies par les examinateurs au début de la séance sont généralement suivies. Cependant, certains candidats éprouvent des difficultés à utiliser les gants de manière appropriée ou à les remplacer quand cela s'avère nécessaire. De plus, il arrive que les candidats négligent les instructions relatives à la gestion des déchets.

CHIMIE ORGANIQUE

1/ DÉROULEMENT DE L'ÉPREUVE 2024

Le candidat est accueilli par un examinateur à qui il présente sa feuille de passage et sa pièce d'identité (le candidat les récupère à la fin de l'épreuve). Un numéro de manipulation lui est alors attribué et il est conduit dans la salle où se déroulera l'épreuve.

L'évaluation 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. La sécurité est également prise en compte dans le barème de notation.

Avant que l'épreuve ne débute, l'examineur présente le matériel mis à disposition, 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 : lecture et analyses 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. L'examineur peut être amené à poser des questions au candidats (qu'il sache ou ne sache pas répondre le candidat ne doit pas rester bloquer et doit poursuivre son épreuve).

2/ REMARQUES SPECIFIQUES SUR L'EPREUVE 2024

Des remarques d'ordre général et identiques encore une fois aux années passées peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des futurs candidats :

- il est impératif de lire attentivement chacune des parties dans son intégralité avant de commencer les expériences ou de répondre aux questions ;
- Il faut tenir compte des consignes données par l'examineur ;
- Il faut soigner la présentation de son rapport écrit qui est à rendre à la fin de l'épreuve.

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. En effet, certains candidats mettent un thermomètre pour un reflux d'autres 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.

Certaines erreurs constatées durant les TP peuvent être listés ci-après en espérant que les futurs candidats sauront les éviter :

- Les candidats oublient souvent de mettre un réfrigérant pour une réaction exothermique sous prétexte qu'il y a un bain de glace.

- La protection du montage contre l'humidité extérieur semble présentée parfois des difficultés. En effet, le rôle de la garde à CaCl_2 et surtout la façon dont cette 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.

- Une autre erreur récurrente est le mauvais dimensionnement du ballon car certains candidats ne lisent pas au préalable le mode opératoire jusqu'au bout et n'ont donc pas visualisé comment et quand tel ou tel matériel doit être utilisé. En effet en fonction des manipulations et l'utilisation du matériel une certaine séquence peut être nécessaire pour ne pas rencontrer de difficultés. Les candidats se privent alors d'un usage optimum des éléments mises à disposition dans la suite du TP car certains éléments ayant été déjà utilisés. Cela ne permet pas de maximiser les possibilités d'obtenir un rendement correct. Parfois les candidats peuvent se retrouver bloquer en l'absence de matériel adéquat car ayant été déjà été utilisé.

- Certains candidats réalisent des montages totalement fermés (volume contraint avec un chauffage !) prouvant qu'il ne s'interroge pas pour savoir si leur montage est sûr ou non.

Mettre en œuvre une réaction

Pour ce qui est de la mise en œuvre de la réaction, plusieurs remarques s'imposent :

- Il y a souvent une erreur sur la séquence d'addition des produits qui est 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. Dans le même esprit on peut observer l'absence d'agitation lors d'addition ou le fait de tout mettre dans un bécher avant de le transférer dans le ballon. Cela conduit à réaliser finalement la réaction en dehors du ballon sans aucun élément de sécurité adapté comme un réfrigérant, un élévateur, etc. Parfois le récipient avec tous les produits additionnés entrain de réagir est tenu à la main par le candidat ! Cela témoigne d'une non-compréhension de la sécurité à apporter pour la réalisation des réactions chimiques alors que le matériel permettant cette mise en sécurité est disponible sur la paillasse et pourrait interpeller le candidat quant à son usage.

- Certains 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 comme référence. Parfois même ils ne savent pas concrètement comment on reconnaît le reflux.

- 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 parallaxe et d'horizontalité du contenant).

- 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. L'usage d'une pipette pasteur avec une poire permettant de prélever des gouttes de produits n'est pas toujours maîtrisé.

- 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

Les remarques à apporter sur ce point sont les suivantes :

- Le niveau est très hétérogène.
- Globalement les candidats ne maîtrisent pas la recristallisation aussi bien expérimentalement que d'un point de vue théorique (les notions de quantité de solvant nécessaire, de température à laquelle il faut porter le mélange, de temps de chauffage ne sont pas bien comprises). 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 contente d'un simple lavage.
- Pour ce qui est des extractions liquide/liquide les candidats inversent souvent la phase organique et la phase aqueuse. Les raisons pour lesquelles le produit doit se retrouver dans l'une ou l'autre des 2 phases ne sont pas toujours acquises. 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). De même l'utilisation de MgSO_4 n'est pas toujours maîtrisée.

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 Köffler 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/sont constaté(s).
- 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 des produits préalable n'est pas toujours réalisée. Certains candidats ne connaissent pas les principes qui régissent la technique 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 sache pas écrire la formule brute à partir d'une molécule représentée en écriture topologique et ainsi calculer correctement la masse molaire correspondante. Cette année encore de façon surprenante beaucoup d'erreurs d'additions simples ont été relevées.

Le rapport est souvent incomplet avec beaucoup de manques ou avec des informations inutiles (Par exemple : « j'ai mis des gants pour injecter le produit X »). En effet des manques importants sont constatés comme sur le rendement (calcul et conclusion), les analyses (CCM & banc Köffler) qui sont trop souvent manquants ou incomplets. On constate qu'il est difficile pour les 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 de 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 pose même pas la question.

Remarques spécifiques

L'hygiène et la sécurité ont été bien respectées par les candidats : cependant dans certains cas le port de lunettes a été non respecté et/ou les gants ne sont pas mis lors de l'addition des produits ou de l'isolement. De plus certains candidats se « grattent » le visage et/ou se touchent 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 hétérogène laissant penser qu'il y a des candidats qui ont l'habitude de faire des TP et d'autres n'ont peut-être jamais fait de TP de chimie organique.

Surtout pour les candidats qui n'arrivent pas à valider les différentes compétences ce sont toujours les mêmes faiblesses qui sont constatées. Elles peuvent se résumer par un manque de compréhension de ce qu'ils font et des phénomènes mis en jeu.

Cette année encore il est remarqué que l'on rencontre des candidats de tous niveaux mais assez peu de très bons, capables de bien réaliser toutes les étapes et de les expliquer.

CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES 2025

L'épreuve de Travaux Pratiques de chimie de **la session 2025 se déroulera dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)**. L'épreuve 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 adéquat 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 intégrer dans l'évaluation des compétences des candidats de la session 2025. **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 intimement liée à un travail régulier et constant pendant les deux années de formation. Nous souhaitons beaucoup de réussite aux candidats de la session 2025 qui, nous l'espérons, sauront tirer profit de ces remarques.