

## 22. Travaux pratiques de chimie

### 22.1. Introduction

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.

Les candidats sont convoqués à 8 h 15 pour la session du matin et à 13 h 15 pour la session de l'après-midi. Une présentation des TP de chimie leur est faite pendant environ 15 minutes, puis ils entrent dans la salle de travaux pratiques vers 8 h 45 pour la session du matin et à 13 h 45 pour la session de l'après-midi. À l'issue du TP, les candidats doivent consacrer 15 minutes à la vaisselle et au rangement de la paillasse. Ils terminent donc l'épreuve vers 12 h 00 pour la session du matin et vers 17 h 00 pour la session de l'après-midi.

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 (détermination d'un protocole, explication d'un protocole, etc.). Un appel est un échange oral entre le candidat et l'examinateur. Cet échange permet à l'examinateur d'apprécier les compétences scientifiques et les qualités d'expression orale.

Le compte rendu permet de juger les qualités de rédaction et de présentation.

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

Les candidats doivent se munir d'une calculatrice, du matériel d'écriture usuel (stylos, crayons, gomme et règle). Les appareils connectés (en particulier les téléphones portables), les montres et les clés USB sont interdits dans la salle de TP et doivent être déposés dans un vestiaire fermé. Pour des raisons de sécurité, les candidats doivent porter un pantalon, des chaussures fermées et les cheveux longs doivent être attachés. Ils doivent se munir d'une blouse en coton à manches longues ne portant aucune mention particulière (par exemple, le nom d'un lycée). Les lentilles de contact ne sont pas autorisées. Les lunettes de sécurité sont prêtées par le centre d'examen et les gants sont également fournis.

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

### 22.2. Analyse globale des résultats

Les candidats n'optimisent pas toujours leur temps de travail : les temps d'attente inhérents à certaines manipulations ne sont pas mis à profit et ce, malgré les conseils donnés avant l'épreuve.

Le jury se félicite que l'immense majorité des candidats manipule correctement, parfois même avec une grande maîtrise des techniques expérimentales. Il regrette cependant que la grande majorité omet de porter un regard critique sur les résultats obtenus. S'il faut continuer à maîtriser

la compétence « Réaliser », le jury conseille de développer la compétence « Valider » qui encore cette année n'est pas assez maîtrisée.

Le jury a eu le plaisir d'évaluer d'excellents candidats qu'il tient à féliciter, même si leur nombre s'est un peu réduit par rapport à l'année dernière.

## 22.3. Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

### 22.3.1. Remarques générales

Lors de la présentation de l'épreuve, le jury conseille de lire l'intégralité du sujet afin d'en comprendre les enjeux et l'objectif final, de repérer les parties indépendantes et de prendre en compte les temps d'attente inhérents à une manipulation.

Le jury regrette 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. Il est recommandé d'anticiper la planification des différentes manipulations dans un ordre pertinent.

Les sujets à dominante chimie organique comportent une partie chimie générale qui peut très souvent être réalisée pendant la durée d'un reflux par exemple. Les sujets à dominante chimie générale comportent bien souvent une partie chimie organique.

### 22.3.2. Compétence communiquer à l'oral - Appel

Les appels sont des échanges entre le candidat et l'examineur. Le dialogue établi permet, en particulier, de lever des situations de blocage. Le jury conseille de ne pas trop tarder à réaliser l'appel des difficultés sont éprouvées.

Une réponse parcellaire à un appel est possible. Si l'appel porte sur l'élaboration d'un protocole, le protocole peut être demandé à l'examineur à tout moment. Le contenu des appels n'a pas à être retranscrit dans le compte rendu, il n'est évalué qu'à l'oral.

Le jury attend :

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

Toutes les données utiles à la préparation de l'appel se trouvent dans le sujet.

L'élaboration du protocole d'un titrage indirect se révèle extrêmement difficile pour les candidats. Le jury conseille de bien maîtriser les notions de dosage par substitution et par excès.

### 22.3.3. Compétence réaliser – Mise en œuvre des protocoles

#### Prélèvement des réactifs

- Le choix de la balance ou de la verrerie est rarement justifié. L'utilisation de la balance de précision est perfectible, les battants de la balance lors de la réalisation d'une pesée sont rarement fermés.
- Le transvasement quantitatif n'est pas toujours réalisé. Le jury conseille de rincer, après transvasement du réactif, la coupelle de pesée avec le solvant.
- 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.
- Le jury attend 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.

#### Dosage par titrage

- 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.
- Le choix de l'indicateur coloré lors d'un dosage suivi par colorimétrie pose toujours problème. Ainsi, pour un titrage avec des réactions acide-base comme support du titrage, trop de candidats proposent un indicateur coloré dont la zone de virage inclut le pKa du couple acide-base mis en jeu dans la réaction support du titrage. Une simple analyse des espèces majoritaires à l'équivalence permet de prévoir au minimum si le pH à l'équivalence est acide, neutre ou basique et de choisir l'indicateur coloré.
- Un titrage rapide et un titrage lent sont bienvenus pour les titrages suivis par colorimétrie.
- Une prise de points rapprochés au voisinage de l'équivalence est attendue pour les suivis par potentiométrie et pH-métrie. Le jury conseille par ailleurs de tracer la courbe en même temps que la réalisation du titrage.
- Il faut également tenir compte de la stœchiométrie de la réaction support du titrage pour ne pas écrire une relation à l'équivalence fautive.

#### Oxydoréduction

- Le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur n'est pas bien maîtrisé.
- La notion des nombres d'oxydation semble cette année poser problème.
- 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 stœchiométrie de complexe ou à la constante globale de formation de complexes.
- L'établissement de réactions d'oxydoréduction à partir de diagrammes E-pH pose de nombreuses difficultés.
- Par ailleurs, le vocabulaire n'est pas toujours maîtrisé. La capacité d'une pile correspond à la quantité de charges que peut débiter une pile et non à la capacité d'un condensateur.

## Spectrophotométrie

Le jury souhaite attirer l'attention sur plusieurs points à bien maîtriser en spectrophotométrie :

- le blanc doit être réalisé avec une cuve contenant les espèces chimiques autres que celle étudiée et pas uniquement de l'eau. L'utilité du blanc doit être clairement expliquée ;
- l'intérêt de travailler au maximum d'absorbance doit être justifié complètement, le candidat ne pouvant se contenter d'indiquer simplement une meilleure précision ;
- lorsqu'il y a plusieurs mesures, le jury recommande l'utilisation d'une unique cuve, qui doit être rincée avec la solution dont on mesure l'absorbance ;
- une bonne homogénéisation des solutions de la gamme d'étalonnage est nécessaire à l'obtention d'une bonne gamme étalon.

## Cinétique

Les suivis de cinétique sont souvent bien exécutés et le lien entre la grandeur mesurée au cours du temps et la concentration en quantité de matière est correctement établi. Néanmoins, les candidats ont de grandes difficultés à mobiliser l'outil numérique (Python, tableur, etc.) pour réaliser des opérations simples sur les données ou des régressions linéaires. Par ailleurs, le jury rappelle que la date  $t$  égale à 0 correspond à l'instant du mélange et non à l'instant de la première mesure.

## Chimie organique

- Le jury rappelle que les montages de verrerie doivent être sécurisés : support élévateur en position haute, fixation ferme avec une pince deux doigts du ballon, fixation lâche du réfrigérant à reflux, fixation de la fiole à vide pour une filtration sur Buchner.
- Le montage d'hydrodistillation n'est pas toujours maîtrisé.
- Les durées de reflux sont à comptabiliser à partir du début de la liquéfaction 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 le mélange réactionnel.
- Une filtration par gravité est préconisée après un séchage de la phase organique.
- 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 Köfler doit être étalonné par le candidat qui doit utiliser les solides de référence avec parcimonie.
- La cuve de CCM est rarement saturée en éluant à l'avance et reste souvent ouverte.
- 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.

## 22.3.4. Exploitation des résultats expérimentaux

### Identification de l'espèce chimique

Les caractérisations en chimie organique sont mal exploitées. Souvent, les candidats 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.

### Détermination du volume versé à l'équivalence

L'utilisation d'un tableur (Regressi, Latis-pro, Excel, LibreOffice Calc) ou d'un langage de programmation Python (via un environnement Pyzo ou Spyder) est recommandée pour le tracé des courbes. L'utilisation du papier millimétré est également acceptée. Il est recommandé :

- de tracer les courbes au fur et à mesure de la prise de valeur pour repérer l'équivalence et ajuster les volumes ajoutés en conséquence ;
- d'utiliser le tableur pour déterminer le volume versé à l'équivalence à partir de la courbe tracée ;
- de veiller au nombre de décimales à donner pour la valeur d'un volume versé à l'équivalence. Ce n'est pas parce qu'un logiciel donne 3 décimales que le celui-ci est connu avec 3 décimales.

Par ailleurs, l'incertitude sur le volume versé à l'équivalence ne correspond pas uniquement à la tolérance de la burette : il convient d'identifier les autres sources d'erreur.

### Évaluation des incertitudes

L'évaluation des incertitudes peut être réalisée soit par propagation des incertitudes, soit avec une simulation Monte Carlo dont un script Python à adapter est fourni. Le jury préconise d'utiliser l'écart normalisé (ou z-score) et non l'écart relatif. Les candidats ont d'ailleurs tendance à mélanger les deux termes. De même, il est conseillé d'analyser les résidus (écarts entre les points expérimentaux et un modèle) pour valider ou invalider un modèle choisi. La présentation du résultat avec son incertitude est rarement effectuée comme il se doit, le nombre de chiffres significatifs proposé n'étant pas en accord avec l'incertitude.

## 22.3.5. Compétence communiquer à l'écrit – 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 compte rendu doit :

- rendre compte des observations faites lors des expériences (changement de couleur, apparition ou disparition d'une phase, échauffement ou refroidissement du milieu par exemple) ;
- donner les réponses aux questions posées très clairement dans le sujet ;
- ne pas décrire un protocole décrit dans l'énoncé du TP ou dans un protocole distribué ;
- comporter une exploitation et une analyse des résultats expérimentaux obtenus ;
- donner un regard critique sur les manipulations ou les résultats obtenus ;

- être rédigé avec un vocabulaire rigoureux, une syntaxe correcte et une calligraphie lisible.

## 22.4. Conclusion

Le jury souhaite que le présent rapport aide au mieux les futurs candidats au concours Centrale-Supélec.

L'épreuve de TP de chimie requiert 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 compétences expérimentales observées, mais le jury n'en oublie pas moins les qualités de beaucoup de candidats. Les qualités évaluées par cette épreuve sont complémentaires de celles de l'oral. Un travail intelligent et régulier lors des séances de travaux pratiques des deux années de préparation doit permettre de bien maîtriser les différentes compétences évaluées au cours de cette épreuve.