

## 6 Épreuve mixte de Chimie – Filière PC

En préambule, les membres du jury conseillent aux candidats désireux de se préparer pleinement à l'épreuve mixte de chimie de lire attentivement ce rapport, mais également ceux des années précédentes. Ils sont une source précieuse d'informations pour qui veut réaliser une prestation convaincante et bien menée. Pour la session 2025, le jury apprécie que quelques étudiants aient pris en compte les remarques des précédents rapports (banc Köfler, sécurité etc. . .).

### 6.1 Présentation de l'épreuve

Comme depuis plusieurs années maintenant, l'épreuve de TP de chimie se déroule à l'Université de Paris, campus de Saint-Germain-des-Prés (rue des Saints Pères, Paris). Les candidats entrent dans la salle de travaux pratiques à 8h pour la session du matin, et à 14h pour la session de l'après-midi. Il est à noter que la faculté ouvre ses portes à 7h45.

Les candidats sont convoqués pour une durée totale de 4 heures incluant :

- 15 minutes de tirage au sort, formalités réglementaires (protocole sanitaire, vérification des identités, signature du cahier d'oral), présentation de la salle et du matériel commun,
- 15 minutes de vaisselle et rangement de la paillasse,
- le temps restant (3h30) est consacré aux manipulations et à la rédaction du compte rendu. Les candidats doivent bien gérer leur temps afin d'exploiter leurs manipulations, qui sinon, ne seront pas valorisées.

Chaque candidat dispose de son propre poste de travail individuel, tous les produits sont individuellement mis en flacons et réapprovisionnés à l'issue de chaque session. De même, il dispose de sa propre verrerie, même s'il est à noter que certains appareils sont mis en commun (ordinateurs portables pour le traitement des données, évaporateur rotatif, banc Köfler, spectrophotomètre UV-Visible, polarimètre, etc.).

### 6.2 Rôle des examinateurs

**Avant l'épreuve.** Les membres du jury de l'épreuve mixte sont les concepteurs et les rédacteurs des sujets. Avant le début de la session, ils assurent donc la mise au point, la reproductibilité expérimentale, l'adéquation au programme et la graduation des questions des sujets.

**Pendant l'épreuve.** Les membres du jury évaluent les candidats essentiellement sur leurs aptitudes techniques et l'exploitation des expériences réalisées. Au cours de l'épreuve, les examinateurs circulent dans la salle et observent en continu l'avancement et la qualité du travail expérimental ainsi que les difficultés éventuelles rencontrées par chaque candidat et candidate. À plusieurs moments clés, dont le nombre et l'espacement dépendent du sujet, des temps d'échange sont instaurés entre le jury et la personne évaluée. L'objectif est de jauger les connaissances des candidats sur des points expérimentaux (fonctionnement d'appareils, choix de la verrerie, de certains traitements ou de certaines analyses. . .)

pour lesquels une retranscription sur le compte-rendu serait longue et fastidieuse. Le jury tient à rappeler qu'il n'applique aucune pénalité lorsqu'un candidat pose une question relative au sujet, mais il se réserve le droit de ne pas répondre. Le jury ne donne pas le protocole qu'un candidat aurait des difficultés à établir, ni les réponses aux questions. De la même manière, la casse « raisonnable » n'est pas sanctionnée, sauf quand elle est la conséquence d'un défaut de mise en sécurité du montage.

**À la fin de l'épreuve.** Essentiellement fondée sur le compte-rendu, l'évaluation porte sur les points suivants et conduit à une note discutée et prise collégalement à la fin de chaque épreuve :

- la qualité des manipulations : rapidité, dextérité du candidat, connaissance et mise en pratique des techniques ;
- les résultats expérimentaux et leur analyse : par exemple la caractérisation d'un produit en chimie organique (calcul d'un rendement ; analyse critique d'une CCM ; d'une température de fusion ou d'ébullition ; détermination d'une pureté. . .) ; en chimie générale (exploitation d'une courbe de titrage ; d'une droite d'étalonnage ; d'un bilan d'énergie en calorimétrie...)
- les échanges oraux réalisés avec l'examineur pendant l'épreuve. Une grande importance est accordée à la compréhension et à l'analyse du sujet proposé. Les candidats ayant refusé de discuter avec les examinateurs lors de ces échanges n'ont pu être évalués sur cette partie. Le jury recommande aux candidats d'être ouverts au dialogue et à la réflexion sur ce qu'ils sont en train de faire.

### 6.3 Remarques

#### La sécurité

De la conception des sujets à leur réalisation par les candidats, le respect strict des règles de sécurité est la première préoccupation. En cas de manquement grave à ces consignes, notamment après avertissements, le jury se réserve le droit de sanctionner le candidat.

Les principales consignes rappelées en début de séance par un examinateur sont les suivantes :

- port d'une tenue adéquate obligatoire (chaussures fermées ; pantalons longs),
- gants jetables utilisés à bon escient, lunettes ou sur-lunettes de protection en toutes circonstances,
- manipulation sous hotte lors de l'utilisation de produits volatils (par exemple en chimie organique),
- rejet des produits organiques ou métaux lourds dans les bidons de récupération adaptés.

Le jury demande aux candidats de venir avec leur propre blouse. Cependant, il est nécessaire de faire attention à ce que celle-ci n'apporte pas d'information au jury (pas de nom de parents, ou de logo d'olympiades par exemple). Les gants et lunettes sont fournis pendant l'épreuve. Les candidats n'ont pas besoin d'apporter leurs gants.

Dans leur grande majorité les candidats utilisent naturellement les gants et les lunettes mis à leur disposition. Sur chaque poste, les consignes écrites sur les énoncés et rappelées oralement par les examinateurs sont en général bien suivies. Il est naturellement interdit de manger ou de boire dans la

salle de travaux pratiques, mais de l'eau est à disposition des candidats dans une salle annexe. Dans la même optique, effectuer des prélèvements en montant sur un tabouret, en mettant un genou à terre, ou en portant les yeux à hauteur de la paillasse n'est pas envisageable pour des raisons de sécurité.

### **Le sujet**

Le sujet est tiré au sort par le candidat à son entrée dans la salle. Le texte est généralement composé de plusieurs parties indépendantes, permettant d'évaluer le candidat sur un large panel de points inscrits au programme des deux années PCSI-PC.

D'un point de vue général, les sujets présentent :

- des questions générales permettant d'introduire le sujet surtout si celui-ci n'est pas classique ;
- deux ou trois parties graduées en difficulté ;
- des modes opératoires détaillés et/ou d'autres à proposer par le candidat (type démarche d'investigation) ;
- des questions plus précises pour guider l'analyse des résultats expérimentaux ;
- des données physico-chimiques, des spectres IR et RMN...

Dans le cas d'une partie type démarche d'investigation, il est demandé au candidat de mettre en place un protocole répondant à la problématique. Le candidat peut être amené à le présenter aux membres du jury, qui ne l'invalident qu'en cas de problème de sécurité, d'atteinte à l'intégrité du matériel ou bien s'il est trop coûteux (nécessité d'une quantité de produit trop importante par exemple). Le protocole n'est pas fourni si le candidat ou la candidate ne trouve pas de piste féconde. Il est indispensable qu'une trace écrite de ce raisonnement apparaisse dans le compte-rendu. Le jury rappelle à ce titre que toute proposition de protocole, toute prise d'initiative, sont systématiquement valorisées dans l'évaluation de ces démarches d'investigation.

Pour la session 2025, le jury a noté un nombre important de candidats qui ne lisent pas entièrement ou correctement l'énoncé, ce qui conduit à des questions inutiles, du temps de perdu ou bien des erreurs de manipulations.

### **Le traitement informatique des données et les logiciels**

Les candidats disposent d'ordinateurs dans la salle pour traiter leurs résultats. Le logiciel gratuit Regressi est le tableur retenu pour le traitement des données, toutefois le logiciel Excel est aussi disponible pour les candidats qui le souhaitent. Le jury peut, si nécessaire, montrer le fonctionnement de Regressi aux candidats. Comme chaque paillasse ne possède pas de son poste informatique, il est nécessaire pour le candidat d'écrire ses tableaux de valeurs sur une feuille afin de les entrer ensuite sur tableur et de traiter ces données. Il est également possible de réaliser les courbes sur papier millimétré. Trois autres logiciels sont également à disposition des candidats :

- Un logiciel permettant d'exécuter des scripts informatiques en langage Python afin de réaliser des programmes de simulation Monte Carlo ou des régressions linéaires. Il est à noter que le jury propose aux candidats 3 programmes à compléter (régression linéaire, incertitude par la méthode de Monte Carlo dans le cas général et dans le cas d'un titrage). Les scripts doivent être montrés au jury avant toute éventuelle impression.

- Le logiciel *Gum MC* permettant d'estimer les incertitudes liées aux résultats expérimentaux obtenus.
- Le logiciel *Dozzaqueux* permettant de simuler des courbes de titrage. Le jury rappelle cependant que si les informations fournies dans le sujet sont insuffisantes (pKa, concentration...) la simulation sur *Dozzaqueux* n'est pas toujours possible et conduit parfois à une perte de temps. Il est attendu une certaine autonomie dans l'utilisation de ce logiciel (notamment au niveau des espèces apparaissant au cours du titrage).

Le jury rappelle que ces logiciels sont librement accessibles en ligne, et encourage les candidats à s'y familiariser en amont de l'épreuve.

### La manipulation

Il n'est pas nécessaire de rincer la verrerie en début de TP avec les solutions à prélever, afin d'éviter le gaspillage de solutions parfois coûteuses.

Pour que les candidats puissent bien gérer leur temps, le jury précise qu'il n'est pas nécessaire de refaire deux fois tous les titrages.

À l'instar des années précédentes, le jury a remarqué des erreurs récurrentes de manipulation :

- Les candidats ont tendance à se lancer dans un titrage sans estimer le volume équivalent. Il est essentiel d'avoir un regard critique sur l'allure de la courbe (certains candidats arrêtent le titrage au cours d'un saut de pH ou de potentiel, ou entre deux sauts) et sur les valeurs de grandeurs physiques mesurées (pH, différence de potentiel, pKa...). Il est recommandé de vérifier si le pH en fin de titrage est cohérent pour ne pas interrompre le titrage avant un saut.
- Des difficultés ont été rencontrées concernant les dilutions éventuellement nécessaires pour réaliser des titrages, notamment au niveau de la conservation de la matière et des volumes à prélever pour réaliser un titrage raisonnable.
- Des solutions préparées dans des fioles jaugées qui ne sont pas agitées, où il reste du solide au fond, et où manifestement il existe un gradient de concentration lors du pipetage sont encore observées.
- Les étapes de pesée sont réalisées avec peu de précaution et une grande quantité de produits chimiques se retrouve gâchée. La qualité de pesée et la propreté des balances sont prises en compte dans la notation.
- Les pesées posent parfois des difficultés : confusion dans la valeur lue, difficultés lors de la pesée d'un liquide à partir de son volume, la masse volumique de l'eau, ou sa densité.
- Les techniques de chauffage d'un mélange réactionnel sont parfois mal maîtrisées (absence de réfrigérant, plaque et erlenmeyer sans contact thermique, absence de pinces ou de support élévateur, réfrigérant bouché...). Ces manquements peuvent rendre les montages dangereux. Le jury engage alors une discussion avec le candidat qui doit se corriger. Dans le cas contraire, le jury se doit de reprendre tout ou partie du montage, ce qui est pénalisé dans la notation.

- La verrerie est souvent mal fixée lors de l'agitation, de l'aspiration sous vide, ou d'un chauffage à reflux.
- Dans le cas de molécules absorbant dans l'UV, il est appréciable de contrôler les dépôts CCM sous la lampe UV avant l'élution.
- De manière générale, il est indispensable de mettre sous agitation un système siège d'une réaction chimique, en particulier lors de la mesure d'une grandeur physico-chimique.
- Lors d'un essorage sous pression réduite, les joints d'étanchéité sont souvent oubliés.
- Des difficultés profondes à choisir le matériel de suivi pour les mesures physico-chimiques ont pu être remarquées : les électrodes de verres (combinées ou non), les électrodes métalliques classiques, les électrodes de références ou les cellules conductimétriques sont très souvent confondues ou utilisées à mauvais escient. Le choix de la nature d'une électrode métallique pour les titrages potentiométriques ou les piles et électrolyses est souvent confus et difficilement justifié. La notion d'électrode de référence est souvent mal comprise et est à mieux justifier.
- La question de la nécessité d'étalonner un pH-mètre, un voltmètre ou une cellule conductimétrique est souvent délicate.
- Il est attendu d'un candidat de prendre l'initiative de réaliser un blanc pour les spectroscopies en transmission (par exemple la spectroscopie UV-visible).
- Un pH-mètre assurant une précision à 0,1 unité de pH près, il n'est pas toujours nécessaire d'attendre la longue stabilisation de l'appareil pour prendre une mesure de pH (mention "STAB" du pH-mètre).
- Lors d'une extraction liquide-liquide, un bécher placé sous l'ampoule permet de pallier à des problèmes de fuites, et utiliser un entonnoir permet de la remplir sans difficultés. Le jury a remarqué un manque de maîtrise du geste d'agitation de l'ampoule à décanter : bouchon tenu avec un seul doigt, ampoule à peine agitée... De plus, l'intérêt de l'agitation et les causes possibles du dégazement sont rarement exposées.
- L'utilisation du banc Köfler est bien souvent non maîtrisée. Le jury rappelle que les gants sont à proscrire lors de l'utilisation de tout dispositif chauffant, que le nettoyage à l'éthanol entre étalonnage et mesure est à éviter (le retour à l'équilibre thermique pouvant prendre plusieurs minutes), que la quantité de produit déposé doit être réduite à une pointe de spatule, que le nettoyage ne doit pas pousser le produit vers la partie chaude du banc (afin d'éviter la production de fumées), et que le visage doit rester à distance du banc Köfler.
- Les béchers ne sont pas à usage unique et même si un temps de vaisselle est conservé à la fin de l'épreuve, il est tout à fait possible de rincer un bécher pour le réutiliser.

Le jury est conscient que d'un établissement à l'autre, le matériel peut différer de celui présent sur le site du concours. Ainsi, comme chaque année, le jury apporte une aide ponctuelle pour l'utilisation d'appareils (étalonnage du pH-mètre ou du conductimètre ; utilisation du spectrophotomètre ; du

polarimètre). Le jury se charge de l'utilisation de l'évaporateur rotatif, mais le candidat doit être en mesure de préciser le solvant à évaporer.

Pour la session 2025, le jury tient à faire remarquer que les candidats ont fait peu d'erreurs dans les relations à l'équivalence, les dilutions et que les protocoles de démarches d'investigation sont souvent pertinents.

### Le compte-rendu

Les réponses des candidats se font dans des cases prévues à cet effet afin de faciliter la correction et d'encourager des réponses concises et percutantes. Le but d'un compte-rendu est de fournir au collègue des examinateurs la matière nécessaire à une évaluation juste de ce qui a été fait. En effet, il est difficile pour les examinateurs d'évaluer correctement les candidats s'ils n'explicitent pas leur démarche et l'interprétation qu'ils font de leurs résultats. Le jury encourage vivement les candidats à être concis et directs dans leurs justifications, afin de convaincre les examinateurs de la justesse de leurs résultats et de leurs raisonnements. Le jury demande aux candidats de mettre en valeur leur trace écrite, en encadrant ou soulignant les résultats importants. De même il est important de légender, annoter les courbes ou graphiques tracés. Le jury conseille de tracer la dérivée des courbes  $pH = f(V)$  ou  $\Delta E = f(V)$  pour déterminer l'équivalence avec plus de précision. Le jury demande que les calculs soient détaillés et qu'aucun résultat ne soit donné sans le calcul associé. Enfin, le jury déconseille de réaliser un grand nombre de manipulations sans les exploiter, mais plutôt de prendre le temps de valoriser chaque production expérimentale.

Certains résultats expérimentaux sont incontournables (masse obtenue, point de fusion, titre...) et le jury encourage vivement les candidats à privilégier la rédaction de ces questions.

Des problèmes récurrents ressortent de la correction des comptes-rendus et sont listés ci-après :

- en cinétique, les candidats ont tendance à ne proposer que la méthode intégrale de traitement des résultats, oubliant la méthode différentielle qui pourtant permet d'accéder rapidement à une estimation de l'ordre ;
- Les notions de "dosage par étalonnage" et de "gamme étalons" ont posé problème à de nombreux candidats qui ne distinguent pas la notion de dosage par étalonnage de celle du titrage.
- Des confusions entre couples lents/rapides et réactions de titrages rédox thermodynamiquement défavorables/favorables ont été souvent faites.
- Les piles et électrolyseurs posent souvent problème aux candidats. Le jury rappelle que les électrodes à utiliser ne sont pas, à priori, les mêmes que pour un titrage rédox, et que la pile ne débite pas dans le voltmètre.
- La méthode des mélanges pour déterminer la capacité du calorimètre a peu souvent été mise en œuvre comme il faut.
- En calorimétrie, il convient, avant tout, de définir le système d'étude (le plus commode étant de définir un système isolé). Les hypothèses de la relation  $\Delta H = Q$  doivent être précisées (évolution isobare ou monobare du système, sans travail utile échangé). Il est à noter que les bilans d'énergie en système fermé mènent trop rarement à une détermination d'enthalpie de réaction standard.

- Certains candidats annoncent des concentrations à l'issu d'un titrage sans préciser l'équation support de la réaction de titrage.
- Il est parfois difficile d'établir la relation à l'équivalence à partir d'une équation support d'une réaction de titrage (oubli fréquent des coefficients stœchiométriques, utilisation systématique de la relation «  $C_a V_a = C_b V_b$  »).
- Le volume équivalent est souvent pris au hasard « au milieu du saut ».
- Les calculs de masse molaire doivent tenir compte des contre ions pour les composés ioniques, des équivalents de molécule d'eau pour les solides hydratés.
- L'établissement de réactions d'oxydoréduction à partir de diagrammes E-pH pose de nombreuses difficultés.
- L'identification des réactifs d'une réaction d'oxydoréduction : il n'est pas rare de voir deux réducteurs comme les ions iodures et thiosulfates réagir ensemble dans les comptes rendus.
- La fin prématurée de dosage induisant de graves incompréhensions du système se rencontre encore souvent. Il est bon de rappeler qu'un dosage est terminé lorsque la solution titrée a les propriétés de la solution titrante à la dilution près et qu'une burette peut être remplie de nouveau si nécessaire. Par exemple, il n'est pas rare de voir des candidats arrêter un dosage parce que la burette a été entièrement vidée et de voir ainsi le titrage d'un mélange de base par de l'acide chlorhydrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à pH 5. Ne pas oublier qu'un saut peut être suivi d'un autre. La nature des interactions de Van Der Waals est souvent mal connue (type de dipôle mis en jeu).
- Le choix d'un éluant de CCM (Chromatographie sur Couche Mince) est difficilement justifié, ainsi que l'ordre de migration attendu ou observé des composés sur la CCM. L'influence de la polarité d'un éluant sur l'élution d'un composé apolaire est mal connue et non maîtrisée.
- L'origine et la nature du dégagement gazeux observé lors de la manipulation d'une ampoule à décanter est inconnu pour la plupart des candidats et candidates.
- Certains termes techniques sont parfois mal connus (coefficient d'absorption molaire, lavage d'une phase, séchage d'une phase, relargage, essorage d'un solide...). Le jury a également noté une confusion entre les termes « calculer » et « mesurer » ainsi que « concentration en masse » et « concentration en quantité de matière ».
- Les candidats ont tendance à mélanger les termes « écart relatif » et « écart normalisé » ainsi que les formules associées à ces deux grandeurs.
- 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.
- Lors de la réalisation d'une régression linéaire, il est nécessaire d'apporter une procédure de validation de celle-ci (résidus, barres d'erreurs). L'utilisation du coefficient de corrélation n'est pas un bon indicateur de compatibilité entre les points expérimentaux et un modèle affine.

Si ce n'est pas une majorité, certains étudiants utilisent à bon escient l'outil de programmation informatique pour déterminer des incertitudes ou réaliser des régressions linéaires avec aisance et facilité. De plus en plus de candidats savent valider une régression linéaire. Cependant le jury déplore un manque d'autonomie, car sans les questions orales du jury, un grand nombre de candidats ne penseraient pas à valider leurs régressions.

Rappelons que les détails expérimentaux (masses réellement pesées, volumes pipetés) doivent être présents sur le compte-rendu ainsi que le détail des calculs pour que l'examineur puisse comprendre la démarche calculatoire du candidat et repérer une éventuelle erreur.

### 6.4 Conclusion

Le jury est tout à fait conscient du stress auquel sont soumis les candidats. La découverte d'un nouveau lieu, la grande autonomie demandée sous le regard bienveillant mais évaluateur de plusieurs examinateurs, la gestion du temps entre les expériences, leur exploitation et la rédaction concise du compte-rendu demandent une concentration et une pugnacité importantes. Le jury remercie les candidats ayant su montrer une grande maîtrise des contenus disciplinaires, des pratiques expérimentales, mais également des qualités humaines très appréciées dans les différents échanges ayant eu lieu.

