

## *Rapport de l'épreuve d'activités expérimentales de chimie*

### *Concours A-BCPST, session 2018*

---

#### *Description de l'épreuve et remarques générales*

Le format global de l'épreuve « activités expérimentales de chimie » était inchangé cette année, et le jury a pu remarquer que les candidats, dans leur ensemble, y ont été bien préparés. Nous rappelons ici le déroulement général de l'épreuve.

Après lecture, par les examinateurs, des consignes générales de sécurité, des recommandations générales, et d'un certain nombre d'indications pratiques, l'épreuve peut commencer.

- Une partie de l'interrogation (pas nécessairement la première) est consacrée à la conception au sens général du terme : le candidat doit, après lecture d'un ensemble de données et une présentation du problème qu'il aura à traiter, proposer une démarche intellectuelle raisonnable permettant de le résoudre ; c'est une étape où l'autonomie de réflexion et l'initiative sont sollicitées, la compétence « Concevoir » étant évaluée.

*Exemples :*

→ Si le sujet propose l'étude et la mise en œuvre d'une synthèse partielle, le candidat doit préciser le ou les réactifs, parfois choisi(s) parmi un panel de composés disponibles, indiquer le solvant éventuel de réaction, la manière d'isoler le produit final, et de le purifier. Une suite logique de transformations doit être présentée, et justifiée.

→ Si le sujet propose le dosage d'un composé en solution, le candidat doit préciser les conditions expérimentales (type de titrage, nature du réactif titrant, parfois choisi parmi plusieurs réactifs disponibles, volume de la prise d'essai...) et les justifier.

Cette partie de réflexion est évaluée oralement lors d'« appels » à l'examineur. Le nombre de candidats par examinateur étant élevé, il peut y avoir une attente un peu plus longue de certains candidats lors de ces appels. Ceux-ci doivent donc organiser leur travail en conséquence : par exemple en s'avançant dans l'écriture de calculs, schémas, équations, le repérage et la manipulation des logiciels ou des appareils à utiliser en cours d'épreuve, ou encore l'organisation de la paillasse, les montages éventuels.... Les qualités de gestion du temps et de l'espace par le candidat peuvent être appréciées ici.

Le jury a noté cette année une légère baisse de qualité des protocoles proposés, ceux-ci étant souvent trop peu précis.

A l'issue de ces échanges oraux, l'examineur distribue des modes opératoires calibrés ou bien approfondit, si nécessaire, la réflexion avec le candidat avant la distribution de ces modes opératoires.

- La majeure partie de l'épreuve est consacrée à la réalisation pratique de la manipulation, suite d'opérations qui nécessitent une certaine habileté technique, une bonne organisation du travail de paillasse, et une bonne gestion du temps, notions abordées durant les années de préparation. La compétence « Réaliser » est ici évaluée.

Le jury a remarqué cette année qu'un plus grand nombre de candidats ne suivent pas les consignes écrites ou orales. Par exemple :

- montage devant être validé par l'examineur avant manipulation, mais manipulation commencée avant (chauffage à reflux, distillation, etc...)
- mesure d'un point de fusion demandée en présence de l'examineur, mais faite en son absence
- installation de montage avec produits alors que demandé « à vide » (sans réactifs)

- En dernier lieu, l'analyse physico-chimique (et intellectuelle) des réalisations effectuées permet de jauger les compétences « Mesurer, Valider et Interpréter ». Une dernière discussion candidat-

examineur a lieu à ce moment. C'est un moment de retour sur l'activité expérimentale dans sa totalité ; les marges d'incertitude des mesures sont calculées, rapidement, informatiquement ou manuellement dans les cas les plus simples ; elles sont indispensables pour discuter de la pertinence du ou des résultat(s) numérique(s), lorsqu'il(s) existe(nt), et donc de la méthode expérimentale utilisée.

- Rappelons que les compétences « Interagir et Communiquer » sont appréciées tout au long de la séance.

Les candidats ont à remplir une feuille de réponses (fiche-candidat) pré-remplie, disposition destinée à leur faire gagner du temps au cours de l'épreuve, et, après celle-ci, à confirmer l'impression générale de l'examineur résultant de l'échange oral ayant lieu au cours de l'expérimentation.

Ils ont à leur disposition des logiciels maintenant classiques : Regressi, GUM, Dozzaqueux, Excel. Encore une fois, l'objectif de l'épreuve n'est pas de discriminer les étudiants selon leurs connaissances approfondies de tel ou tel logiciel mais la maîtrise des outils de base est attendue. Des notices d'appareils (polarimètres...) sont fournies.

En chimie organique, une banque de spectres numérisée (IR, RMN, UV-visible) est mise à la disposition des candidats.

Il est conseillé aux candidats de traiter les questions plus théoriques lors des temps morts du montage quand l'occasion se présente : réaction avec reflux, évaporation, etc... ou alors après la phase expérimentale.

Le jury a constaté, cette année encore, une grande disparité de niveau entre les différents candidats. Il lui semble important de rappeler que les candidats doivent se présenter à l'épreuve avec des chaussures fermées et des vêtements suffisamment couvrants, cette consigne ayant manifestement été oubliée par quelques candidats.

### ***Remarques spécifiques***

Cette année encore, la moitié des sujets portait sur la chimie organique, l'autre moitié sur la chimie minérale et générale.

Le jury tient à insister ici sur certains points récurrents, peut-être moins bien acquis par un plus grand nombre de candidats que l'année dernière. Nous listons ci-dessous les remarques formulées par les examinateurs dans chacun des domaines de manière spécifique.

#### *Chimie minérale et générale*

- La manipulation générale de la verrerie (pipettes, burettes ...) est à améliorer ; il faut éviter le pipetage directement dans le flacon proposé ou dans une fiole jaugée, mais en prélever déjà une partie dans un bécher propre et sec, puis pipeter de manière adéquate. De nombreux candidats oublient de chasser la bulle d'air sous le robinet de leur burette graduée, ce qui ne peut que conduire à une mesure faussée du volume équivalent. Certains négligent de refaire le zéro de leur burette lors d'un deuxième dosage. Précisons enfin que les burettes sont initialement remplies d'eau, et qu'il ne faut pas effectuer un dosage sans les vider, les rincer puis les remplir avec le réactif titrant, faute de quoi l'équivalence met un certain temps à apparaître...

- L'écriture des équations-bilans de réactions pose trop souvent problème, particulièrement en oxydo-réduction. Rappelons également qu'il ne s'agit pas d'écrire, en Français, et sans stœchiométrie, le nom des molécules, et d'y adjoindre quelques signes mathématiques simples pour que « l'équation de réaction » soit véritablement signifiante.

- La mise en œuvre de l'outil informatique peut encore progresser : nous avons constaté une connaissance encore relativement faible des fonctions de base de Regressi (dérivation, méthode des tangentes,...).

- L'utilisation des polarimètres a été plutôt bien réalisée, et les conclusions qu'on peut tirer de ces mesures, lorsqu'elles ont été réalisées, se sont avérées plutôt correctes.

- L'utilisation des calorimètres, qui demande un soin particulier, a été plus hasardeuse et les mesures parfois difficilement exploitables.
- Les mesures de spectrophotométrie sont dans l'ensemble plutôt bien appréhendées.
- Les pesées sur les balances de précision sont relativement satisfaisantes mais trop de candidats oublient de reporter la valeur exacte de la masse pesée, avec le bon nombre de chiffres significatifs, sur leur compte-rendu.
- La présence de capuchons de protection sur les électrodes utilisées en potentiométrie ou pH-métrie ou sur les cellules de conductimétrie semble surprendre certains candidats qui oublient de les retirer...
- La mauvaise compréhension des diagrammes potentiel-pH est plus ennuyeuse, notamment lorsque le pH du milieu évolue au cours de la manipulation, afin de permettre telle ou telle réaction redox, et d'empêcher (ou de favoriser) l'apparition d'un hydroxyde métallique, ou bien de dissoudre un sel contenant des ions hydroxyde.

### *Chimie organique*

- De façon générale, la fixation des montages n'est pas encore bien réalisée. Précisons ici que les noix et pinces sont sur les paillasse au début de l'épreuve, le candidat devant lui-même choisir le matériel adapté et le mettre en place. Rappelons également que, pour des raisons évidentes de sécurité, le candidat doit faire valider son montage par l'examinateur avant de démarrer sa manipulation, et ce d'autant plus lorsque celle-ci nécessite un chauffage.
- Les filtrations sur Büchner sont trop souvent commencées sans fixation préalable de la fiole à vide et parfois avec un tuyau de feuille anglaise à la place d'un tuyau à vide et/ou sans joint conique...
- L'extraction liquide-liquide est une opération classique qui est traitée bien trop lentement par les candidats, qui y consacrent une part non-négligeable de leur temps de manipulation, les empêchant de porter l'expérimentation à son terme. Si l'identification des phases et de leur contenu pose souvent problème, il est inutile de rester devant l'ampoule à décanter pendant toute la décantation. Il est également préférable de retirer le bouchon pendant cette étape, et de placer un récipient sous l'ampoule lorsqu'elle est remplie.
- De nombreuses recristallisations ont été mal réalisées, avec un gros excès de solvant, ou sans chauffage à reflux, ce qui signifie que le candidat n'a visiblement pas saisi le problème. D'autres ont par contre été très correctement menées.
- La présence d'un thermomètre en haut du réfrigérant d'un montage à reflux est anecdotique mais surprenante. Les candidats, ayant l'habitude de minimiser leurs phrases, oublient que l'expression exacte est « reflux du solvant »...
- La pratique des dépôts de matière sur les plaques de silice lors des CCM est encore à améliorer ; l'utilisation qualitative de cette technique pour le suivi des réactions est bien acquise ; son utilisation quantitative, par contre, mettant en jeu les rapports frontaux, n'est pas bien maîtrisée.
- L'analyse des spectres de RMN <sup>1</sup> H, lorsqu'elle a pu être effectuée, a posé un peu moins de difficultés cette année.

### **Conclusion**

Cette année encore, l'ensemble des prestations observées a convaincu le jury que la grande majorité des candidats maîtrisent bien les différentes notions théoriques et pratiques, ce qui témoigne de la qualité de leur formation. Le jury incite donc les professeurs préparateurs à continuer dans cette voie.

Les erreurs répertoriées ci-dessus concernent surtout un nombre restreint d'étudiants. Mais elles restent emblématiques, car elles montrent un manque de pratique certaine, plutôt que d'incompréhension intellectuelle de l'exercice. C'est cette pratique, répartie au long des deux années de préparation, qui est la clé du succès.

Nous avons attribué la note maximale à quelques étudiants, qui se sont particulièrement distingués.

Comme les années précédentes, la session s'est déroulée dans un climat serein, apprécié de tous, examinateurs, techniciens, candidats et visiteurs.