



Chimie organique

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES :

Mise en place

Pour l'épreuve de chimie organique, le candidat a besoin d'une blouse, un stylo, un crayon à papier, une gomme, une règle et éventuellement une montre. Les lunettes de protection, la copie pour rédiger le compte-rendu, le papier brouillon ainsi qu'une calculatrice de type collègue lui sont fournis. Le candidat est accueilli par son examinateur à qui il présente sa convocation ainsi qu'une pièce d'identité avec une photographie récente. Un numéro de manipulation lui est attribué et il est conduit par son examinateur dans le laboratoire où se déroule l'épreuve. Chaque examinateur est en charge de 4 candidats.

En fonction de la manipulation qui lui a été attribuée, le candidat dispose d'une paillasse et/ou d'une hotte aspirante. Sur cette paillasse se trouvent tout le matériel nécessaire ainsi que les produits de départ, solvants et autres solutions dont il aura besoin.

Avant que l'épreuve ne débute, l'examineur donne des explications sur le déroulement de l'épreuve (la durée, le matériel, les produits de départ, le compte-rendu et le produit final à rendre) et insiste sur les consignes de sécurité (port des lunettes et de la blouse, des gants de protection...). Une fois ces explications et consignes données, l'épreuve commence pour une durée de 3 heures. L'examineur remet alors à chaque candidat une chemise dans laquelle se trouvent toutes les informations relatives à la manipulation :

- *le titre de la manipulation,*
- *le schéma de la réaction,*
- *le mode opératoire,*
- *le questionnaire auquel le candidat répondra par écrit sur sa copie durant l'épreuve.*

Déroulement de l'épreuve

Pendant l'épreuve, le candidat travaille de façon autonome. Il doit choisir parmi le matériel qui lui est fourni celui qui est le plus approprié pour effectuer la manipulation, réaliser le montage et utiliser les produits et solvants nécessaires. S'il rencontre un problème ponctuel lié à l'utilisation d'une verrerie qui ne lui est pas familière, le candidat peut demander de l'aide à l'examineur. Il doit également gérer son temps et savoir anticiper les opérations pour mener à terme la manipulation dans les 3 heures qui lui sont imparties.

Pendant l'épreuve, l'examineur observe le candidat. Il juge sa façon de choisir et d'utiliser le matériel mis à sa disposition, d'effectuer le montage, d'exécuter les différentes opérations ainsi que le soin qu'il y apporte. L'examineur n'intervient normalement pas. Il intervient cependant immédiatement et systématiquement si un problème de sécurité se pose. Il peut également être amené à intervenir pour aider un candidat qui est « bloqué » ou qui s'engage dans une mauvaise voie. L'intervention est graduelle et a pour but dans un premier temps d'essayer de remettre le candidat sur les bons rails en échangeant avec lui. Si le candidat persiste dans son erreur, l'examineur pourra être amené à faire l'opération lui-même. L'évaluation tient bien entendu compte de l'importance de l'intervention.

L'examineur n'a cependant pas uniquement un rôle de simple d'observateur. Pour une évaluation pertinente, il échange oralement à plusieurs reprises avec le candidat. Il lui pose ainsi des questions tout au long de l'épreuve pour s'assurer des connaissances tant pratiques que théoriques sur les opérations qu'il est en train d'effectuer. L'examineur prend en considération les réponses aux questions et le comportement du candidat lors de ces échanges dans son évaluation finale.

A la fin de l'épreuve, le candidat rend le produit qu'il a synthétisé, son compte-rendu écrit et ses feuilles de brouillons. Le compte-rendu doit strictement se limiter aux réponses au questionnaire fourni.

2/ REMARQUES SPECIFIQUES :

Qualités expérimentales

- *Montage.* Les montages sont généralement bien réalisés même si on n'insistera jamais assez sur la nécessité de les fixer correctement (on observe encore des ballons suspendus dans le vide au réfrigérant).
- *Chauffage au reflux.* L'expression « chauffer au reflux » n'est pas toujours bien comprise. Si presque tous les candidats savent que cela implique l'emploi d'un réfrigérant sur le ballon, nombreux sont ceux qui ne chauffent pas à ébullition du solvant. De plus, ceux qui le font sont souvent perturbés car ils ne savent pas très bien quelle consigne de chauffe appliquer au moyen de chauffage.
- *Extraction/lavage.* Le principe de ces opérations est souvent mal compris. Beaucoup de candidats confondent les phases organique et aqueuse en pensant à tort que la phase organique est toujours la phase supérieure. Cependant, avec un peu d'aide et grâce au test de la goutte d'eau (qu'ils connaissent pratiquement tous), ils arrivent généralement à s'en sortir.
- *Lavage sur Büchner.* Cette opération de base n'est connue par pratiquement aucun candidat : aucun ne pense à casser le vide durant cette opération.
- *Essorage sur Büchner.* Comme pour le lavage, cette opération de base n'est connue par pratiquement aucun candidat. L'essorage, qui consiste à éliminer mécaniquement la plus grande partie du solvant, est souvent confondu avec un séchage à l'étuve. Beaucoup de candidats « essorent » directement leur solide entre deux feuilles de papier joseph, ce qui est peu efficace et prend beaucoup de temps.
- *Recristallisation.* La théorie de la recristallisation est en général assez bien assimilée. En revanche, sa mise en œuvre pose encore des problèmes à bon nombre de candidats qui souvent n'arrivent pas à mettre en pratique ce qu'ils savent d'un point de vue théorique.

- *Banc Köfler*. La plupart des candidats connaît le principe de la mesure et de l'étalonnage de l'appareil mais beaucoup encore y déposent trop de produit.
- *CCM (Chromatographie sur Couche Mince)*. La mise en œuvre de la CCM ne pose pas de problème, ce qui est loin d'être le cas de son interprétation (voir commentaire dans la partie produit et analyses ci-dessous).
- *Soin*. Même si il n'est pas demandé aux candidats de nettoyer ni de ranger leur paillasse à l'issue de l'épreuve, le soin apporté aux différentes opérations est pris en compte dans la notation. En particulier, on trouve beaucoup de candidats qui utilisent une fiole à vide ou un réfrigérant dont ils se sont déjà servis, donc sales.

Compte-rendu

- Dans leur compte-rendu, les candidats doivent remplir un tableau d'engagement relatif à la manipulation qu'ils effectuent. Ce tableau comprend le calcul de masses molaires, de nombres de moles, de volumes, etc. De façon assez surprenante, une majorité de candidats perd de précieux points en faisant des erreurs dans le calcul des masses molaires : ils oublient souvent de comptabiliser des atomes d'hydrogène. L'identification du réactif limitant de la réaction pose aussi des problèmes récurrents.
- La connaissance du principe des techniques de purification est souvent très superficielle. Les candidats sont capables, en général (mais pas toujours), de faire une description technique des différentes opérations mais ne savent pas ce qui se passe physiquement ou chimiquement.

Produit, analyses

- Les candidats sont avertis en début de séance qu'ils sont aussi notés sur la quantité de produit rendu (l'examineur repèse et reprend la température de fusion du produit obtenu). Malgré cela, la majorité d'entre eux ne semblent pas se soucier de cet avertissement et perdent, par négligence, beaucoup de produit dans les différentes opérations (extractions, séchage sur MgSO_4 , filtrations sur Büchner, transvasements, mesure de la température de fusion...).
- La mise en œuvre de la CCM est généralement bien effectuée. En revanche, la plaque de CCM obtenue est souvent mal interprétée (lorsqu'elle l'est). Les candidats font souvent référence aux interactions du produit avec le solvant (éluant) mais quasiment jamais de celles du produit avec la silice constituant la phase stationnaire.
- Le calcul du rendement est généralement correct. Cependant, on rencontre souvent un problème avec la notion de masse théorique à obtenir (correspondant à la masse obtenue pour un rendement de 100 %).

Chimie générale

1/ CONSIGNES GENERALES :

Selon l'avis des examinateurs, les épreuves de chimie générale se sont, cette année, bien déroulées. Le niveau des candidats en 2013 est assez bon, il est comparable à celui en 2012. Cependant, il s'avère qu'ils ont du mal à rassembler toutes leurs connaissances pour répondre aux questions orales portant sur la manipulation sans leur fournir quelques pistes.

QUELQUES REMARQUES D'ORDRE GENERAL NEANMOINS :

Il est noté qu'une partie des candidats manque d'assurance dans la pratique expérimentale et pose facilement des questions qui relèvent d'une connaissance de base des règles de bonnes pratiques en laboratoire. Ils sont en particulier mal à l'aise avec la verrerie, choisissent rarement la pipette adaptée au volume à prélever. Il est rapporté également qu'au cours des expériences de dosage, la majorité des candidats (presque tous) ne réalisent qu'un seul titrage « précis » et de ce fait, la précision du dosage n'est pas optimale. L'explication chimique du dosage et du rôle chimique de l'indicateur coloré est également très variable. Il est constaté aussi que de très nombreux étudiants présentent une méconnaissance des électrodes et surtout de leurs principes.

Ils ont aussi des difficultés à exprimer les avantages qu'offrent les solutions tampon. Beaucoup d'entre eux ne savent pas expliquer la préparation d'une solution tampon. Sur l'aspect organisation, beaucoup de candidats ne lisent pas le texte suffisamment avant d'entreprendre les manipulations, ce qui les pénalise dans leur organisation et ils doivent parfois recommencer. Au niveau du soin, la grande majorité des candidats ne veillent jamais à la présence de bulles dans les pointes de burettes. On note aussi un manque de précision dans les traits de jauge.

2/ REMARQUES SPECIFIQUES :

PHmétrie

Au niveau des exercices, de manière générale, le niveau des réponses des candidats a légèrement progressé, mais reste encore assez modeste.

Les candidats ont énormément de difficultés pour calculer le pH d'une solution d'acide phosphorique. Encore plus lorsqu'il s'agit d'un mélange d'acide phosphorique et de soude ! (3 bonnes réponses sur 24). Les méthodes de calcul de pH sont entièrement à revoir (RP ou méthode classique).

Au niveau des manipulations, on note que la préparation des solutions n'est pas rigoureuse. De même, les candidats ne savent en général pas effectuer un dosage dans des conditions correctes. Les points de mesure tous les 0,5 mL, voire tous les 1,0 mL, au voisinage du point d'équivalence ne permettent pas une détermination précise de la concentration des solutions. Les courbes n'étant pas tracées en direct, les candidats ne peuvent logiquement pas se rendre compte quand il faut resserrer les points de mesure. De plus, il est assez courant de voir les points expérimentaux non reliés pour tracer une courbe. Les candidats ne respectent pas toujours les consignes données lors du montage. Cela entraîne bien sûr des erreurs importantes pour les résultats. Par contre, les consignes de sécurité sont respectées. Par rapport à l'année dernière, beaucoup de candidats éprouvent des difficultés en ce qui concerne l'utilisation des électrodes.

Argentimétrie

Les problèmes rencontrés par les étudiants au cours des années précédentes persistent et la mise en pratique des connaissances (c'est-à-dire les compétences) n'est pas optimale. Les réponses aux questions théoriques sont insuffisantes et trop peu justifiées. Tous les candidats n'arrivent pas à trouver la nature du sel. Les questions relatives au dosage potentiométrique par précipitation ne sont généralement pas ou mal traitées. Rares sont les candidats proposant d'utiliser une électrode d'argent. Beaucoup de candidats ont des difficultés avec la relation entre constante de précipitation et solubilité.

Cinétique/oxydo-réduction

Le questionnaire fait l'objet de qualité de réponses très variable. Certaines erreurs récurrentes montrent une confusion entre loi de vitesse et constante de vitesse, ainsi qu'une mauvaise connaissance des définitions des vitesses de disparition et formation des réactifs et des produits, respectivement, ce qui amène les candidats à donner des valeurs numériques de vitesse négatives. On constate des erreurs récurrentes concernant l'utilisation des coefficients stœchiométriques dans l'expression des lois de vitesse ou des bilans de matière. On note également, à l'écrit comme à l'oral, une certaine confusion chez les candidats entre explications d'ordre thermodynamique et cinétique (réponse sur le déplacement d'un équilibre pour une réponse attendue sur la modification d'une cinétique et inversement).

Les notions d'oxydo-réduction sont bien comprises. Peu d'erreurs sont commises dans la détermination des degrés d'oxydation.

Spectrophotométrie

Comme en 2012, les mêmes erreurs ont été relevées : la notion d'absorbance est bien connue des candidats. L'utilisation des cuves lors du passage de solutions étalons n'est pas bonne. Plutôt que de rincer la cuve à l'eau distillée et donc d'utiliser des cuves non sèches, il serait préférable de rincer la cuve 2 fois avec la solution à analyser et ce, en allant de la moins vers la plus concentrée.

Méconnaissance de l'expression de Beer-Lambert. En général, les candidats ne retiennent que la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. Il y a une méconnaissance assez générale de sa relation avec la transmittance. Pour la plupart, ils savent que l'absorbance est additive mais oublient les facteurs de pondération (effet de dilution) ou se perdent dans l'expression analytique de la loi de Beer-Lambert et n'arrivent pas à substituer les absorbances de chaque composé par leur valeur (connue).

Conductimétrie

Comme en 2012, la conductimétrie est une partie du programme mal assimilée par beaucoup de candidats. Peu de candidats refont leur dosage alors qu'on leur dit qu'ils sont notés sur la précision. Les coefficients stœchiométriques posent beaucoup de problèmes aux candidats lors de l'établissement des bilans matière. Pour les calculs de concentrations, beaucoup de candidats confondent le volume total de la solution et le volume de la solution à doser. De plus en plus de candidats confondent les log décimaux et les log népériens. La notion de précision pour un dosage est floue, surtout pour les pesées.

Complexation

Les candidats confondent la réaction de précipitation et celle de complexation. En particulier, la plupart des candidats ne comprennent pas le principe de la compétition entre les réactions de complexation lors du dosage des ions Pb^{2+} par l'EDTA. Ils sont persuadés que l'orangé de xylénol (indicateur coloré) réagit avec l'excès d'EDTA une fois l'équivalence atteinte. Les étudiants ont également beaucoup de difficultés pour proposer des méthodes adaptées au dosage des espèces étudiées lors de ces TP. Ils ont également du mal à expliquer le principe de fonctionnement de ces méthodes.