



**« NE NOUS ENFLAMMONS PAS ! »**

**ÉPREUVE PRATIQUE**

**– RAPPORT DU JURY –**

### **Introduction**

Suite à la session 2024 des Olympiades Nationales de Chimie, le jury de l'épreuve expérimentale souhaite avant tout remercier ici tous les partenaires du concours et plus particulièrement :

- Les candidats pour leur participation, leur bonne humeur et leur engagement lors de l'épreuve et de sa préparation.
- Les équipes régionales pour avoir organisé le processus de sélection puis avoir accompagné les candidats et les avoir formés au mieux en prévision de l'épreuve.
- Les enseignants, les préparateurs de laboratoire et les établissements qui se sont engagés localement dans le recrutement, la préparation et la sélection des candidats.
- L'UdPPC, l'ENS Montrouge et le lycée d'Arsonval pour leur accueil lors des préparations et du concours.

Le présent rapport n'a nullement l'intention de remettre en question la préparation des candidats. Le jury souhaite simplement rendre compte de ses impressions pour permettre à tous les partenaires d'identifier leurs forces et leurs faiblesses. Nous espérons ainsi, en toute transparence, éclairer d'éventuelles zones d'ombre et répondre aux questions que le lecteur pourrait se poser.

### **Déroulé de l'épreuve**

La durée totale de l'épreuve expérimentale est de 3h30. Avant toute manipulation, les candidats disposent de 15 minutes pour prendre connaissance de leur poste de travail et des documents à leur disposition (sujet, annexes, cahier de laboratoire et sa notice). Ce temps n'est pas décompté de la durée de l'épreuve.

La gestion du temps est un paramètre important pour la réussite de l'épreuve car l'absence de résultat peut être relativement pénalisante. Lors de sa conception, le sujet est calibré pour qu'un nombre raisonnable de candidats puissent arriver au bout dans le temps imparti.

## Barème

Comme chaque année, le barème de l'épreuve expérimentale se décompose en 4 notes de poids similaire :

1. La réalisation des gestes techniques,
2. Les réponses aux appels,
3. La justesse des résultats expérimentaux,
4. Le cahier de laboratoire, évalué par compétences.

## Cahier de Laboratoire

Le cahier de laboratoire représente environ un quart de l'évaluation des candidats. De façon générale, son utilisation s'est bien installée au fil des ans et la plupart des candidats se le sont bien approprié. Seuls quelques élèves semblent le découvrir au moment de l'épreuve. Le jury recommande fortement aux futurs candidats de prendre connaissance en amont de la notice disponible sur le site Internet des ONC. La version de 2018 est toujours d'actualité et elle est distribuée en début d'épreuve avec le cahier de laboratoire.

Un exemple de cahier de laboratoire se trouve également à disposition dans l'espace « Ressources et Annales » du site Internet des ONC. Il s'agit d'un document réel, produit par un candidat de la session 2022, qui répond globalement aux attendus du jury et qui a donné lieu à l'une des meilleures notes. Évidemment, ce support n'a pas vocation à être parfait ou à servir de correction. Il donne simplement une bonne vision des attentes des examinateurs.

## Attendus de l'épreuve

L'épreuve expérimentale du concours scientifique des ONC s'adresse principalement aux élèves de Première et Terminale en filière Générale, spécialité Physique – Chimie, ou en filière STL, spécialité SPCL. À ce titre, les attendus théoriques et pratiques se basent sur les programmes de ces deux voies. Il peut arriver que l'épreuve introduise d'autres notions scientifiques, d'un niveau légèrement plus avancé. Dans ce cas, les candidats sont accompagnés par le sujet et les attentes du jury sont adaptées.

Le site Internet des ONC propose des liens et vidéos à propos des différentes techniques expérimentales (rubrique « Ressources et Annales »). Les principales manipulations à connaître sont les suivantes :

### En chimie organique :

- Synthèse à reflux avec ou sans addition d'un réactif en cours de réaction,
- Filtration simple et filtration sous pression réduite,
- Extraction liquide-liquide : décantation, extraction, lavage, relargage,
- Séchage d'une phase organique,
- Recristallisation,
- Chromatographie sur Couche Mince,
- Mesure de température de fusion d'un solide à l'aide d'un banc Köfler,
- Mesure d'un indice de réfraction,
- Évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif (seul le principe est à connaître),
- Distillation d'un mélange homogène liquide,
- Montage avec appareil de Dean-Stark (facultatif).

### En chimie générale :

- Dissolution,
- Dilution (dont utilisation des pipettes graduées et jaugées à 1 ou 2 traits **avec une poire à pipeter**),
- Dosages :
  - pH-métrie,
  - Conductimétrie,
  - À l'aide d'un spectrophotomètre,
  - Avec un indicateur coloré.

Au-delà de l'exécution des gestes techniques, le jury invite les candidats à faire preuve de rigueur et de minutie. La manipulation doit être réalisée au mieux pour produire des résultats justes et reproductibles.

### Remarques spécifiques à l'issue de la session 2024

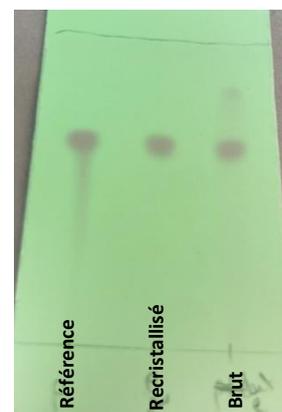
Dans le cas précis de l'épreuve 2024, le jury souhaite mettre l'accent sur différents points :

- Les paillasses peuvent rapidement se trouver encombrées et le manque d'organisation et de rangement peut faire perdre du temps ou entraîner des accidents.
- De nombreux candidats n'ont pas reconnu le réfrigérant à air. Ils n'en connaissaient pas l'existence.
- Lors de la filtration sous vide, la fiole à vide doit absolument être fixée sur un statif.
- Les différentes filtrations ont parfois été un peu longues. Les candidats doivent prendre l'initiative d'avancer dans le sujet pour ne pas perdre de temps.
- Les candidats pensent généralement à saturer la cuve CCM en amont. Par contre, ils sont nombreux à déplacer la cuve pendant l'élution. Ils doivent anticiper son emplacement pour éviter ce problème.
- Lors de la filtration simple, l'entonnoir doit être fixé au-dessus de la fiole jaugée (et non pas posé dans le col), pour éviter tout risque de renversement.
- La réutilisation de la pipette jaugée de 5 mL nécessite un rinçage avec la nouvelle solution à prélever.

### Compléments sur le sujet 2024

Pour conclure ce rapport, le jury présente un complément d'information pour ceux qui souhaiteraient reproduire les manipulations du sujet 2024.

La première partie du sujet ne présente pas de problèmes particuliers. La synthèse se fait rapidement à température ambiante. Elle laisse du temps pour la recristallisation. La publication d'origine utilise de la fluorite comme catalyseur de réaction. Lors de nos essais, nous n'avons pas constaté de différence notable en absence de catalyseur et nous avons donc décidé de le retirer. Le rendement brut est plutôt bon mais le rendement de la recristallisation tourne autour de 50 %. Le produit obtenu présente une bonne pureté en CCM et sa température de fusion est conforme à la valeur donnée dans la littérature.



La seconde partie du sujet est plus subtile. Elle est inspirée d'une publication qui propose cette stratégie de dosage. Malheureusement, de nombreux essais préliminaires n'ont pas permis de retrouver les résultats annoncés. Nous avons essayé en vain plusieurs adaptations, dont l'une basée sur un dosage analogue du paracétamol et publiée dans le BUP. Dans tous les cas, la teneur en diclofénac issue du dosage (48 mg) s'éloigne

de la valeur théorique (75 mg), y compris en remplaçant le comprimé de Voltarène® par son équivalent générique ou par du diclofénac pur commercial... Il en ressort que la méthode n'est pas forcément adaptée au dosage du diclofénac dans les conditions mises en œuvre. Par contre, si les résultats ne sont pas justes, ils sont reproductibles. Nous avons donc décidé d'exploiter cette stratégie de dosage sur deux axes :

- 1) Montrer que deux fioles préparées dans les mêmes conditions donnent la même absorbance (reproductibilité de la méthode).
- 2) Montrer que, malgré sa linéarité, la méthode de dosage ne permet pas de retrouver la teneur en diclofénac présente dans le comprimé commercial (justesse de la méthode).

La méthode des ajouts dosés n'est évidemment pas au programme. Toutefois, elle se justifie ici pour éviter un éventuel effet de matrice apporté par les excipients. La formule de calcul étant donnée, l'exploitation n'a pas semblé poser de problème particulier aux candidats qui sont arrivés au bout du sujet.

Enfin, pour ne pas alourdir inutilement le sujet, la préparation des solutions du dosage n'y est pas décrite en totalité :

- La solution de diclofénac pur est réalisée dans l'éthanol à 95 %.
- La solution d'ions Fer (III) est une solution d'alun ferrique  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  dissous dans une solution d'acide éthanoïque à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- La solution d'orthophénanthroline est préparée dans l'eau à partir du chlorhydrate d'orthophénatroline monohydraté.