



## OPÉRATION COUMARINE / SOUS-MARINE

### ÉPREUVE PRATIQUE

#### – RAPPORT DU JURY –

#### Introduction

Suite à la session 2025 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

Les candidats sont accueillis au lycée d'Arsonval en début d'après-midi le premier jour du concours. Ils sont ensuite répartis dans les différentes salles. Les postes sont attribués de façon aléatoire avec la contrainte suivante : 2 personnes issues de la même académie (candidats, examinateurs, observateurs) ne peuvent pas se trouver dans la même salle. Pour optimiser l'organisation, cette répartition est préparée en amont et le jury en garantit la sincérité. De façon générale, l'équipe de conception veille à respecter l'équité entre les candidats. Tous les postes sont équipés de façon similaire et l'ensemble du matériel est contrôlé avant 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.

Au cours de l'épreuve, les candidats sont évalués par un examinateur référent pour trois élèves. Ils peuvent le solliciter librement en cas de doute ou de problème. Ces interactions ne pénalisent pas forcément l'évaluation et peuvent parfois montrer la pertinence du candidat. En cas d'indisponibilité de l'examinateur, un ou deux « responsables de salle » sont également à disposition des candidats.

L'organisation et la gestion du temps sont des paramètres importants 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.

### Évaluation

Comme chaque année, les examinateurs évaluent chacun 3 candidats au fil de l'épreuve. 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,
  - Spectrophotométrie,
  - Colorimétrie.

Au-delà de l'exécution des gestes techniques, le jury invite les candidats à faire preuve de rigueur et de minutie. Dans le cadre des bonnes pratiques de laboratoire, les manipulations doivent être réalisées au mieux pour produire des résultats justes et reproductibles.

### Remarques spécifiques à l'issue de la session 2025

Dans le cas précis de l'épreuve 2025, le jury souhaite mettre l'accent sur différents points :

- Étonnamment, il semble nécessaire de rappeler que l'accès aux laboratoires de chimie nécessite une tenue adaptée, malgré le port de la blouse. En particulier, les shorts ne sont pas autorisés...
- Des gants sont à disposition des candidats pendant l'épreuve. Ils ne doivent pas être portés en continu. Leur utilisation doit être raisonnée et adaptée à la dangerosité des manipulations.
- Les paillasses peuvent rapidement se trouver encombrées. Le manque d'organisation et de rangement peut faire perdre du temps ou entraîner des accidents.
- Dans la mesure du possible, le concours national privilégie l'utilisation de pipettes jaugées à deux traits. Il est important que les candidats soient formés à leur utilisation.
- Par principe, les pipettes jaugées doivent être rincées avec la solution à prélever (au moins une fois). Par contre, il n'est pas nécessaire de remplir intégralement la pipette pour la rincer, notamment lorsqu'on prélève un réactif organique fourni en quantité restreinte (ici, par exemple, les candidats disposaient de 10 mL d'acétoacétate d'éthyle pour en prélever 5,0 mL).
- Par mesure de sécurité, un montage à reflux nécessite systématiquement l'utilisation d'une pince serrée au niveau du col du ballon. L'utilisation de « clip » à ce niveau-là n'est pas nécessaire. Par contre,

l'utilisation d'un adaptateur de rodage entre le ballon et le réfrigérant implique la présence d'un « clip » au pied du réfrigérant.

- Au lycée d'Arsonval, les rodages ne sont pas recouverts de Teflon. Il est donc nécessaire de les graisser lors du montage. Il est bon que les candidats le sachent même si ce n'est pas exigible. Ils seront accompagnés par le jury si nécessaire.
- Malgré les vérifications, il peut malheureusement arriver qu'un appareil dysfonctionne pendant l'épreuve (un conductimètre, par exemple). À ce moment-là, l'examineur ou le responsable de salle accompagne le candidat vers une solution de compensation et adapte sa notation en fonction pour ne pas pénaliser l'évaluation.
- Jusqu'à présent, pour les filtrations sous vide, le lycée d'Arsonval est équipé de trompes à eau qui manquent d'efficacité. Cet aspect particulier est clairement identifié par l'équipe d'organisation qui a vérifié que tous les postes étaient analogues sur ce point. En parallèle, le sujet 2025 a été calibré spécialement en tenant compte d'une durée allongée pour la filtration. Les examinateurs ont été alertés en amont de l'épreuve pour rassurer les candidats.

### Compléments sur le sujet 2025

Pour conclure ce rapport, le jury présente un complément d'information pour ceux qui souhaiteraient reproduire les manipulations du sujet 2025.

La synthèse de la 4-méthylumbelliférone (4-MU) ne pose pas de problème particulier. Dans un contexte de chimie verte, elle est réalisée ici sans solvant, avec un léger excès d'acétoacétate d'éthyle et en présence d'un catalyseur solide facilement réutilisable. La résine « Amberlyst® 15 » est un catalyseur acide qui se présente sous forme de billes micrométriques. Vendue sous forme « sèche », elle est particulièrement adaptée à une utilisation en milieu organique.

*Pour information, la résine « Amberlite® IR-120 » utilisée lors du concours de 2022 est davantage adaptée aux milieux aqueux et ne fonctionne pas pour la synthèse de la 4-MU dans les présentes conditions.*

Au cours de la synthèse, la formation d'un solide n'est pas systématique. L'ajout d'éthanol et la filtration à chaud permettent d'extraire la résine du milieu. Les concepteurs ont choisi de filtrer à travers une grille métallique pour minimiser le temps de passage (Grillage en acier inoxydable – maillage 50 mesh). Une filtration sur papier plissé est malgré tout possible.

La purification de la 4-MU se fait par recristallisation directe dans le filtrat. Après l'avoir porté à ébullition, l'ajout de petites portions d'eau distillée permet d'initier la précipitation. On s'assure ainsi d'avoir un rapport idéal entre les quantités d'éthanol et d'eau pour recristalliser le produit. Dès l'apparition d'un trouble, le milieu est refroidi et la 4-MU cristallise.

*Selon les règles de l'art, il faudrait faire disparaître le trouble à chaud par un ajout minimal d'éthanol avant de procéder au refroidissement. Cette étape supplémentaire n'a pas conduit à une amélioration significative de la pureté et du rendement lors de la mise au point du sujet. Elle n'a donc pas été proposée aux candidats.*

Le produit recristallisé est ensuite placé à l'étuve pour pouvoir calculer le rendement. Toutefois, la durée de l'épreuve ne permet pas la pesée du produit sec. Un titrage acido-basique de la 4-MU humide permet donc de déterminer sa pureté et d'estimer le rendement global de la synthèse. Le titrage est suivi par conductimétrie avec une rupture de pente assez nette.

Cette année, les concepteurs du sujet ont choisi d'exploiter les résultats du titrage à l'aide de l'outil informatique. Malheureusement, il est impossible de mettre à disposition des candidats l'intégralité des logiciels utilisés par les différents centres de préparation (Regressi, Latis Pro, Logger Pro, Atelier Jeulin, Excel...). Il n'est également pas envisageable d'imposer un choix unique. La seule option commune à tous les candidats est l'utilisation de Python. Le sujet proposait donc de compléter un programme préexistant par la formule de calcul du pourcentage de 4-MU sèche (en ligne 73) puis de l'utiliser pour retrouver cette pureté.

Le code fourni est disponible sur le sujet d'annale. Il n'est certainement pas parfait mais la présence de commentaires a permis aux candidats les plus à l'aise de repérer les parties utiles et de mener l'exploitation. Pour information, le volume équivalent théorique est de 11,3 mL si la 4-MU est sèche. Pour détecter la rupture de pente, le programme utilise une valeur approximative de 9,0 mL ( $\approx 20\%$  d'humidité) :

Ligne 34 : `valeur_separation = round(9.0*masse/0.1)`

Le cas échéant, cette valeur de « 9.0 » doit être modifiée si le volume équivalent réel est très différent de 9,0 mL. La visualisation de la courbe peut permettre cette correction avant de relancer le programme.

Enfin, la pureté de la 4-MU est évaluée par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP ou HPLC, en Anglais). Le chromatogramme du produit recristallisé est fourni dans le sujet et il doit être comparé à celui du produit brut réalisé en cours d'épreuve. L'analyse de résultats est conduite par analogie avec la CCM et n'a pas posé particulièrement de problèmes aux candidats. Pour les centres qui voudraient reproduire l'activité mais qui ne disposent pas de CLHP, le sujet d'annale fournit également un exemple de chromatogramme pour la 4-MU brute.

Pour ne pas alourdir inutilement le sujet, les conditions de CLHP n'y sont pas décrites. Les voici :

- Colonne C18 de 100 mm,
- Température : Ambiante,
- Éluant : Acétonitrile / Eau = 55 / 45,
- Volume d'injection : 20  $\mu$ L,
- Débit : 1 mL/min
- Détection : UV – 254 nm

#### Calibration CLHP

4-MU	
C (mg/L)	Aire
0	0
24	8621159
47	16793840
70	25100281
94	33142720
118	41162902

Résorcinol	
C (mg/L)	Aire
0	0
21	6146449
42	11773397
63	18308341
84	22894144
105	30087705

