

---

## EPREUVE ORALE DE TRAVAUX-PRATIQUES DE CHIMIE

ENS : PARIS – LYON – CACHAN

*Coefficients :*

PARIS    Option physique : 8  
          Option chimie : 12

LYON : 4

CACHAN :    Option physique : 3  
              Option chimie : 6

**MEMBRES DE JURYS : J-L. DORMIEUX – M. FOUR – C. FRAPPART – P. MAURIN – R. METIVIER – H. MONIN-SOYER – D. PARENT – J -B. ROTA**

---

### Déroulement de l'épreuve

L'épreuve de Travaux Pratiques de Chimie est commune aux trois ENS. Elle s'est déroulée cette année sur le campus de l'ENS de Cachan. L'interrogation dure 4 heures pendant lesquelles chaque candidat est évalué par deux examinateurs. Au cours de l'épreuve, le candidat réalise des manipulations de chimie générale, minérale et/ou organique. Le jury souhaite d'abord pouvoir juger de l'habileté avec laquelle le candidat manipule les outils courants du chimiste. Il interroge ensuite régulièrement le candidat oralement afin qu'il justifie la manière dont il réalise une opération et la nécessité de réaliser cette opération dans le protocole proposé.

Sur 234 candidats convoqués, 207 se sont présentés à l'épreuve. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 10,2 et 4,0 sur 20. Les notes sont comprises entre 2 et 20 sur 20.

Il est rappelé aux candidats avant le début de chaque épreuve qu'il s'agit d'une **épreuve orale et pratique** et que la rédaction des réponses ne compte que pour une faible partie de la note. Il est de plus stipulé dans l'énoncé de lire entièrement le sujet et de prendre connaissance de la fiche de sécurité avant de commencer.

Les remarques du jury sont en grande partie identiques à celles des rapports précédents.

### Remarques générales sur l'organisation des candidats :

Bien qu'il soit précisé aux candidats que la rédaction des réponses doit se limiter au strict nécessaire (une réponse orale dispensant d'une réponse écrite), certains y passent un temps considérable en début ou en fin d'épreuve. Ils perdent donc beaucoup de temps (la quatrième heure de l'épreuve pour certains) pour bien peu de points.

Une lecture attentive du sujet permet d'avoir une idée générale du déroulement des manipulations et des temps morts. Elle permet de prendre conscience du nombre d'expériences, de leur durée et de leur but. Ceci permet alors une gestion du temps du TP (manipulations à mener en parallèle) et de faire des choix corrects de verrerie dont la précision est laissée à l'appréciation du candidat. Un chauffage à reflux, une cristallisation, un goutte à goutte, une cinétique semblent souvent nécessiter l'attention entière du candidat.... Même en précisant en début d'énoncé que certaines parties sont indépendantes et qu'il est conseillé de mener plusieurs expériences simultanément, la majorité des candidats n'en tient pas compte. Une autre conséquence du fait que les candidats ne lisent pas le sujet est que lorsqu'ils sont interrogés sur le but de l'expérience en cours et la justification du mode opératoire, ils restent sans réponse.

### Remarques sur la manipulation :

Les différents types de verrerie, de réactions, de caractérisations sont en général connus des candidats. Cependant, le jury note l'apparition assez fréquente des termes trop vagues pour un vrai échange scientifique avec les candidats.

L'**autonomie** et l'**adaptation** sont des qualités indispensables : le matériel proposé n'est en général pas celui avec lequel le candidat est habitué à manipuler. Le jury en est conscient et attend du

candidat qu'il s'organise au mieux avec le matériel fourni qu'il doit commencer par observer. L'utilisation d'un simple chronomètre peut se révéler très sélective! Certaines étapes du protocole (matériel à utiliser, agitation, quantités de réactifs) ne sont pas décrites dans le sujet. Les candidats ne doivent pas se contenter de suivre une « recette » fournie par le jury mais faire intervenir leur esprit critique. Ainsi, on ne choisit pas la précision de la balance à utiliser ou de la verrerie en fonction du nombre de chiffres significatifs de l'énoncé qui est volontairement vague ou de la proximité de l'appareil le plus proche. De même, il faut employer l'appareil de chauffage ayant une géométrie adaptée à la verrerie employée, qu'il s'agisse d'une plaque chauffante, d'un bain liquide ou d'un bain sec.

La mise en place de techniques simples telles que le montage à reflux, l'extraction, la filtration sous vide, la préparation d'un poste de dosage demandent souvent des durées considérables pour atteindre un montage efficace et sûr.

Réaliser un dosage ne se réduit pas à une simple prise de points à reporter dans un tableau, il faut aussi savoir exploiter les mesures. L'exploitation des manipulations est une part importante de la pratique et ne doit pas être considérée comme de la théorie. La méthode de détermination des volumes équivalents doit figurer sur les graphes qui sont réalisés sur papier millimétré. Le candidat doit montrer un esprit critique sur ses résultats.

L'exploitation des pesées est globalement insuffisante : pour mesurer un rendement, il faut se baser sur les masses effectivement pesées et non sur celles inscrites dans l'énoncé. De même, lors de la réalisation d'une solution étalon, la masse effectivement pesée n'est jamais celle prévue. La concentration à utiliser dans les manipulations suivantes doit donc être celle obtenue par calcul avec la masse réelle. Les calculs d'incertitude sur la valeur et le nombre de chiffres significatifs à conserver sont la plupart du temps évités.

Les transferts quantitatifs sont très généralement déplorables: l'emploi systématique d'entonnoirs est rare, les rinçages pour s'assurer d'un bon transfert presque inexistant.

En ce qui concerne **la sécurité**, le port des protections individuelles (lunettes, blouses, chaussures fermées) est convenable, certains candidats ayant cependant tendance à ne pas garder les lunettes de protection. La blouse doit être considérée comme un réel élément de protection : elle doit donc pouvoir fermer et avoir des manches suffisamment longues. En ce qui concerne les gants, les candidats ont du mal à les utiliser à bon escient. Certains candidats en revanche n'hésitent pas à porter des gants souillés à la bouche ou à rédiger leur copie avec. La manipulation d'objets très chauds (verrerie, banc Köfler) ne peut se faire en portant les gants. Malgré une annexe indiquant la toxicité des produits employés à la fin de chaque sujet, bien souvent lorsqu'ils sont interrogés en cours d'épreuve, les candidats n'ont pas d'idée des dangers représentés par les produits qu'ils sont en train de manipuler. Tout liquide chauffé doit contenir un régulateur d'ébullition, qu'il s'agisse de pierre ponce ou d'un barreau aimanté. Le contenant doit obligatoirement être sécurisé à l'aide d'une pince. Le transfert de solvant ou de réactif, le démontage du réfrigérant au dessus du bain d'huile chaud sont des opérations dangereuses pour lesquelles le jury intervient.

### **Quelques erreurs récurrentes**

- En chimie organique, pour mettre en place un montage à reflux, bon nombre de candidats commence toujours par la fixation du réfrigérant malgré les recommandations des rapports précédents. La plupart des montages est convenable mais il reste des montages originaux. Peu de candidats savent que la pince du réfrigérant n'est là que pour assurer la stabilité du montage et ne doit pas être serrée. Les candidats chauffent souvent trop peu pour espérer atteindre le reflux. La garde à chlorure de calcium n'est pas là pour empêcher le dioxygène de pénétrer dans le montage.

- Les fioles à vide ne sont pas toujours fixées bien que le jury note une amélioration. Le lavage d'un solide sur un Buchner doit s'effectuer en triturant le solide dans le solvant de lavage refroidi, aspiration coupée. La plupart des candidats se contente de faire passer du solvant de lavage sous vide établi.

- Le principe d'utilisation du banc Köfler est globalement connu mais donne lieu à des gestes expérimentaux variés (saupoudrage du banc, déplacement du produit avec l'aiguille de lecture,

quantité de produit importante...). Le choix de l'étalon à employer pose des problèmes aux candidats lorsqu'ils ne connaissent pas le point de fusion approximatif du produit à tester...alors qu'ils disposent du produit et peuvent donc mesurer très facilement cette température.

-Si la théorie de la recristallisation semble assez bien comprise en général, la mise en pratique s'avère toujours beaucoup plus délicate en ce qui concerne le montage, le choix de la quantité de solvant à employer et la température de travail. La recristallisation dans des béchers ou erlenmeyers non sécurisés et sans réfrigérant reste courante.

-Le principe des extractions et lavages est souvent mal maîtrisé. Les ampoules à décanter gardent trop souvent leur bouchon. L'agitation est peu vigoureuse. L'utilité du séchage des phases organiques n'est pas toujours connue.

- Le principe de l'analyse par CCM n'est pas toujours maîtrisé. Les critères influant sur la migration des composés sont souvent flous (en particulier le rôle de la silice).

- Beaucoup de candidats ne connaissent pas le sabot de pesée ou ne font pas la différence entre un entonnoir à solides et un entonnoir à liquides. Le choix entre barreau aimanté et olive est très souvent le fruit du hasard.

- En chimie générale et minérale, les candidats maîtrisent bien l'étalonnage du pH-mètre. L'emploi de pH-mètres automatiques ne doit pas empêcher la connaissance et surtout le principe de l'étalonnage. Peu de candidats peuvent expliquer pourquoi il faut deux étalons pour un pH-mètre et un seul pour un conductimètre.

Il est bon de savoir que l'électrode combinée en cache 2. Seules les électrodes simples sont utilisées lors des épreuves. Le papier pH se retrouve trop souvent à tremper dans le milieu à tester. Lorsque plusieurs électrodes sont à leur disposition (pH, de référence, platine, cellule conductimétrique), le choix des candidats est souvent surprenant.

La détermination de l'équivalence est souvent fort approximative et l'espacement des points sur les courbes ne montre pas la compréhension de la méthode. Le tracé direct de la courbe permettrait d'adapter les ajouts avec plus de pertinence. De nombreux candidats restent persuadés qu'à l'équivalence d'un dosage pH-métrique,  $\text{pH} = \text{pKa}$ . Le couple mis en jeu dans l'électrode au calomel saturé reste peu connu.

- Les techniques classiques de dosage (iodométrie, manganimétrie, dosages avec indicateur de fin de réaction...) sont mal connues et la détermination des ordres de grandeur des concentrations à employer est catastrophique.

Les calculs à faire pour réaliser une solution étalon d'une molécule à partir de réactions redox totales peuvent prendre plus d'une heure. Les critères de choix des réactifs à introduire en défaut ou en excès est souvent surprenant.

Quelques connaissances sur l'état et les propriétés de gaz courants seraient nécessaires à l'interprétation d'expériences simples.

*Le jury regrette à nouveau la passivité des candidats qui subissent l'épreuve au sens propre. Trop peu d'entre eux réalisent que l'image qu'ils donnent au jury est prise en compte. Un candidat dynamique, à l'aise dans ses explications orales, qui garde une paillasse propre et organisée se voit naturellement favorisé. On rappelle que la maîtrise des techniques de base, communes à de nombreux travaux pratiques réalisés pendant l'année permet normalement d'atteindre la moyenne. Bon sens, anticipation et énergie doivent permettre d'atteindre une note correcte.*