
EPREUVE ORALE DE TRAVAUX-PRATIQUES DE CHIMIE

ENS : PARIS – LYON - CACHAN

Coefficients : PARIS Option physique : 8

LYON : 4

CACHAN : 6

Option chimie : 12

MEMBRES DE JURYS : J-L. DORMIEUX – A. ELOI - M. FOUR – C. FRAPPART – M. MARCHESIELLO – P. MAURIN – H. MONIN-SOYER – 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 Lyon. 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 243 candidats convoqués, 208 se sont présentés à l'épreuve. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 10,5 et 3,6 sur 20. Les notes sont comprises entre 3 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 :

Trop de candidats traitent le sujet de manière linéaire, il faut organiser les différentes manipulations proposées de façon à gagner le plus de temps possible.

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 et perdent donc beaucoup de temps pour 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 bonne gestion du temps du TP (identification des manipulations à mener en parallèle ou à lancer dès le début de l'épreuve en raison de leur durée) et de faire des choix corrects de verrerie dont la précision est laissée à l'appréciation du candidat.

Enfin, un chauffage à reflux, une cristallisation, un goutte à goutte, une cinétique semblent souvent nécessiter l'attention entière du candidat. 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. 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.

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. Il est apprécié lorsque le candidat réfléchit avant la manipulation à la réaction et à l'ordre de grandeur du volume équivalent. De même, l'équivalence est souvent mieux appréciée lorsque la courbe est tracée lors des mesures. La méthode de détermination des volumes équivalents et un titre correct doivent 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.

Le jury constate que les transferts quantitatifs sont généralement mieux réalisés que lors des épreuves des années précédentes.

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, certains 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, les montages à reflux sont en général assez bien réalisés mais un certain nombre de candidats commence toujours par la fixation du réfrigérant malgré les recommandations des rapports précédents.
 - Le jury regrette toujours que très peu de candidats s'organisent pour gérer les temps de réaction. La plupart suivent linéairement le sujet et rares sont ceux qui identifient les parties indépendantes pour pouvoir lancer leurs réactions en conséquence. 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.
 - 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 (ceci n'est quasiment jamais fait). 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, quantité de produit déposé beaucoup trop 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.
 - Le principe de la recristallisation est encore beaucoup trop vague pour de nombreux candidats et par conséquent la mise en pratique s'avère souvent très délicate en ce qui concerne le montage, la température de travail et le choix de la quantité de solvant à ajouter. La recristallisation de solvants volatils dans des béchers ou erlenmeyers non sécurisés et sans réfrigérant est assez courante.
 - Lors des extractions la reconnaissance des phases et la technique est généralement bien maîtrisée même si les ampoules à décanter gardent trop souvent leur bouchon et l'agitation pourrait être souvent plus vigoureuse. Les termes « extraction » et « lavages » sont parfois confondus et l'utilité du séchage des phases organiques n'est pas toujours connue. Il arrive que le sulfate de magnésium utilisé pour le séchage soit transféré dans le ballon destiné à l'évaporateur rotatif.
 - 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).
 - Le choix entre barreau aimanté et olive est trop souvent le fruit du hasard.
 - En chimie générale et minérale, les candidats maîtrisent bien l'étalonnage du pH-mètre. Toutefois, 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.
 - La phénolphthaléine est presque systématiquement choisie pour les dosages base forte/acide fort.
 - La lecture des diagrammes potentiel/pH est satisfaisante dans l'ensemble mais connaître les réactifs et les produits n'est pas suffisant, il faut pouvoir aller jusqu'à l'écriture équilibrée des équations redox.
 - 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.
 - La mise au point d'un dosage à partir d'un cahier des charges pose souvent des problèmes considérables.
 - La verrerie jaugée ne doit pas être chauffée.
- 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.
- en calorimétrie les étudiants savent faire des bilans thermiques mais ne savent pas forcément déterminer expérimentalement la capacité thermique du calorimètre (certains ne connaissent pas la méthode)

Le jury 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.