

## Epreuve Orale De Travaux Pratiques de Chimie

ENS : Paris – Lyon – Paris Saclay

Coefficients : Paris (Option physique : 0 / Option chimie : 12) Lyon : 4

Cachan : Option physique : 3 / Option chimie : 6

Membres de Jury : A-S. Bernard – N. De Rycke - C. Frappart – L. Guy - B. Haddou - F. Huguet - M. Meyniel – M. Vérot

### *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 Paris Saclay. 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 330 candidats convoqués, 280 se sont présentés à l'épreuve. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 10,9 et 4,0 sur 20. Les notes sont comprises entre 2/20 et 20/20. Il est rappelé aux candidats avant le début de chaque épreuve qu'il s'agit d'une épreuve orale et pratique, que la rédaction des réponses ne compte que pour une faible partie de la note et qu'il n'est pas nécessaire de rédiger des réponses qui ont été données à l'oral à l'examineur. Chaque candidat dispose d'un ordinateur équipé de logiciels graphes (Calc et Regressi) permettant d'imprimer des courbes.

Les candidats ne doivent pas voir dans les membres du jury des personnes hostiles cherchant à « les coincer ». Neutralité et bienveillance caractérisent davantage le jury. Les questions du jury ont généralement deux buts : soit vérifier que le candidat a bien compris les concepts ou réalisé les bons gestes techniques en lien avec la manipulation ; soit guider le candidat via un questionnement ou des remarques vers la solution. Trop de candidats se sentent acculés et cherchent des réponses théoriques complexes alors qu'on leur demande juste de commenter un phénomène simple (changement de couleur, dégagement gazeux, variation de température, etc...).

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

De manière générale les candidats ont bien compris que la rédaction des réponses aux questions doit rester la plus succincte possible et qu'il est préférable de donner la réponse, quand elle peut l'être, directement à l'examineur. Ils peuvent ainsi consacrer plus de temps à l'épreuve pratique.

Une lecture attentive du sujet permet d'avoir une idée générale du déroulement des manipulations, du nombre d'expériences, de leur durée et de leur but. Ceci permet alors une bonne organisation du temps du TP et de faire des choix corrects de verrerie dont la précision est laissée à l'appréciation du candidat. Si la plupart des candidats prennent effectivement le temps de lire l'intégralité du sujet, peu d'entre eux mettent à profit cette lecture pour organiser leur temps. Les parties indépendantes les unes des autres doivent être traitées en parallèle. Lorsqu'ils sont confrontés à un temps d'attente dans une manipulation (reflux, goutte à goutte, par exemple), très peu de candidats font la démarche de démarrer une autre partie du TP pour gagner du temps. La grande majorité des candidats se contente de suivre linéairement le mode opératoire. Réussir l'épreuve de travaux pratiques nécessite de construire une stratégie à la lecture du sujet proposé. Pour le candidat, cela suppose de connaître ses points forts et ses points

faibles. Une première manipulation, comprise et réussie, permet en effet d'aborder la suite du sujet de manière plus sereine. Au contraire, s'entêter sur une manipulation pour laquelle on se sait moins armé conduit à aborder une partie peut-être plus accessible trop tard. Néanmoins, le candidat qui se limiterait à une catégorie de manipulations (chimie de synthèse ou chimie analytique) ne réussirait pas son épreuve.

*Remarques sur les échanges avec les candidats :*

Le jury cherche à évaluer non seulement des compétences pratiques et théoriques mais aussi des aptitudes à la communication entre scientifiques. Un vocabulaire approprié, des liens logiques entre les arguments, des valeurs chiffrées sont indispensables. Trop de candidats pensent convaincre le jury avec des affirmations gratuites, des arguments trop vagues et sans entrer dans le détail. La maîtrise calculatoire élémentaire fait souvent défaut (conversions, estimation de pH, calculs de quantité de matière...). Les notions théoriques et expérimentales de base du secondaire sont souvent celles que le candidat a du mal à mettre en œuvre lorsqu'il se trouve face à une situation inconnue. Les notions d'élément chimique, de réaction chimique équilibrée ou totale, de réactif limitant, de phase apparaissent désormais régulièrement comme non maîtrisée au fil de la conversation avec les candidats. Les candidats peuvent à quelques minutes d'intervalle exprimer des idées subtiles sur un point de détail puis affirmer des énormités sur un dosage simple.

La mise au point de protocole est de plus en plus réalisée sans l'appui des réactions chimiques équilibrées, tous les coefficients stœchiométriques étant par défaut supposés valoir un. Les conditions pour qu'un réactif soit en excès sont affirmées avec des volumes ou des masses arbitraires supposés « grands », sans calcul de quantité minimale. Le réactif limitant n'est pas toujours celui ayant été introduit en plus petite quantité (ou masse !). Le jury note cette année que les applications numériques sur les formules établies posent régulièrement des problèmes. La lecture des données en fin de sujet est souvent délaissée, les candidats préférant imaginer ce qui se produit.

*Remarques sur la manipulation :*

Les différents types de verrerie, de réactions, de caractérisations sont en général connus des 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. Il est demandé aux candidats d'avoir une réflexion critique sur la verrerie à leur disposition et sur sa pertinence pour réaliser les expériences. *Un titrage colorimétrique peut être réalisé dans un bécher ou un erlenmeyer ; une recristallisation peut être réalisée dans un erlenmeyer ou un ballon, ...* Les candidats ne seront pas pénalisés s'ils s'étonnent de l'absence d'une verrerie à laquelle ils s'attendaient, une discussion avec l'examineur les conduit dans la plupart des cas à une solution rapidement trouvée.

Toutes les étapes du protocole (matériel à utiliser, agitation, quantités de réactifs) ne sont pas toujours détaillées dans le sujet qui comporte une partie en démarche d'investigation en chimie organique ou en chimie générale. Les candidats ne doivent donc 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'appareillage. Pour mettre au point un dosage, il faut partir du volume équivalent souhaité et non fixer une prise d'essai arbitrairement. Isoler un solide obtenu dans un ballon doit pouvoir être réalisé en autonomie.

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 prend souvent beaucoup de temps pour atteindre un montage efficace, sûr et étanche.

Réaliser un dosage ne se réduit pas à une simple prise de points à reporter dans un tableau. 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. 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. L'emploi systématique d'entonnoirs pour les transferts est rare, les rinçages pour s'assurer d'un bon transfert le sont encore plus.

Les aspects métrologiques sont dans l'ensemble bien traités par les candidats qui les abordent, souvent de manière spontanée. De nombreux candidats parviennent à identifier et quantifier les différentes sources d'incertitudes dans un titrage par exemple ce qui permet de discuter du nombre de chiffres significatifs dans les résultats notamment. Cependant, les termes pris en compte dans les calculs ne sont pas toujours pertinents. Il faut exprimer le résultat cherché en fonction des grandeurs effectivement mesurées et ne pas affirmer qu'il suffit d'additionner les carrés des incertitudes-types relatives de toutes sortes.

En ce qui concerne la sécurité, le port des protections individuelles (lunettes, blouses, chaussures fermées) est respecté. La blouse est un élément de protection, elle doit être fermée et avoir des manches suffisamment longues. En ce qui concerne les gants, les candidats ont parfois du mal à les utiliser à bon escient ou à en changer lorsque c'est nécessaire : l'utilisation des gants n'est pas limitée qu'aux produits corrosifs, leur porosité augmente rapidement avec la transpiration, il ne faut pas les porter au visage et les choisir de la bonne taille. Le jury est conscient du fait que l'utilisation des gants peut être plus limitée lors de la préparation au concours, mais dans les conditions de l'épreuve, le bon usage des gants, à usage unique et qu'il faut savoir enlever, est demandé. La manipulation d'objets très chauds (agitateurs chauffants chauds, 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. Peu de candidats connaissent la signification de tous les pictogrammes de sécurité. De même pour l'existence et la signification des phrases H et P. Cette méconnaissance conduit à une mauvaise utilisation des équipements de protection (sorbonne, gants...)

Tout liquide chauffé doit contenir un régulateur d'ébullition, qu'il s'agisse de pierre ponce (très peu utilisée dans nos laboratoires) ou d'un barreau aimanté. Le contenant doit obligatoirement être sécurisé à l'aide d'une pince. Le jury intervient dès qu'une opération dangereuse est sur le point d'être commencée.

Le jury tient bien entendu compte des circonstances propres à l'utilisation d'appareillage qui ne seraient pas du fait du candidat. Les candidats ne doivent pas s'inquiéter de l'intervention des membres du jury pour les aider en cas de souci matériel ou simplement si la situation le nécessite.

### *Quelques erreurs récurrentes*

#### **Dilutions, verrerie, pesées**

Pour ajuster au trait de jauge une fiole, en particulier en situation de stress, il est judicieux d'utiliser une pipette simple. Tenter de corriger discrètement l'établissement du trait de jauge en pensant que cela passera inaperçu est illusoire... Trop souvent, des candidats n'homogénéisent pas ou pas assez le contenu des fioles jaugées (secouer la fiole pleine est inefficace). Cela conduit régulièrement à des résultats non concordants lors de titrages ou d'expériences de cinétique.

L'intérêt de verser le contenu de la fiole dans un récipient intermédiaire pour le pipeter n'en est que plus pertinent.

Les pinceaux doivent être utilisés pour nettoyer les plateaux des balances. L'utilisation non-réfléchie et systématique des balances de précision n'est pas productive et peut beaucoup ralentir le lancement de certaines expériences.

L'utilisation systématique de verrerie jaugée ne montre pas une bonne compréhension du mode opératoire. Une fiole versée ne délivre pas le volume indiqué sur la fiole. Il n'est pas rare de voir des volumes mesurés dans une fiole jaugée puis transférés dans une éprouvette avant d'être versés dans le ballon.

### **Montage à reflux**

La plupart des montages sont réalisés convenablement. La plupart des candidats savent que la pince du réfrigérant n'est là que pour assurer la stabilité du montage et ne doit pas être serrée. Le support élévateur n'est pas systématiquement utilisé. On attend un montage globalement vertical. Trop de candidats sont persuadés que la température indiquée sur la plaque chauffante est celle du milieu réactionnel sans prendre en compte les pertes thermiques. Pour qu'un thermomètre mesure la température du milieu, il doit tremper dedans.

### **Recristallisation**

La théorie de la recristallisation est mieux maîtrisée, mais la mise en pratique reste souvent délicate, ce qui conduit encore à des choix de la quantité de solvant à employer et de température de travail fantaisistes. La plupart des candidats ne réalisent pas que le ratio produit/impuretés est très grand. Il ne faut pas confondre solubilisation et liquéfaction. La durée nécessaire à une bonne recristallisation impose que celle-ci ne soit pas réalisée dans les 15 dernières minutes de l'épreuve. Il est donc particulièrement important de prévoir cette phase expérimentale en parallèle d'une autre. Il n'est pas nécessaire d'attendre plus que l'établissement d'un reflux entre les ajouts successifs de solvant. La température de la glace n'est pas 0°C et le refroidissement est plus efficace avec un bain eau-glace.

### **Filtration - Extraction**

Le jury remarque une tendance à ne pas fixer les fioles à vide, ce qui pose un problème de sécurité. Le lavage d'un solide sur un Büchner doit s'effectuer en triturant le solide dans le solvant de lavage refroidi, aspiration coupée. La plupart des candidats se contentent de faire passer du solvant de lavage à température ambiante sous vide établi. Le but d'une filtration est souvent d'isoler le solide, mais il peut être aussi de purifier le filtrat. L'influence de la température du solvant de lavage n'est pas toujours expliquée.

Le principe des extractions et lavages est globalement assez bien connu. L'identification de la nature du gaz qui s'échappe (qui n'est en général pas CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) pose toujours problème à bon nombre de candidats. La position des phases aqueuses et organiques reste souvent attribuée sur des arguments douteux. Une solution aqueuse concentrée n'a pas nécessairement une densité proche de 1. La possibilité de jouer sur le pH est généralement bien connue, mais celle de jouer sur le pouvoir oxydant ou réducteur l'est beaucoup moins malgré les données fournies. Lors des différentes étapes de lavage et extraction, il est nécessaire d'observer tout changement et d'expliquer l'intérêt des différents lavages ainsi que la variation de composition des différentes phases. La notion de coefficient de partage n'est pas toujours connue.

### **Caractérisations**

Le principe d'utilisation du banc Köfler est globalement connu mais donne lieu à des gestes expérimentaux variés (saupoudrage du banc, quantité de produit trop importante...). Le banc ne se « lave » pas à la pissette d'éthanol.

Le principe de l'analyse par CCM est mal maîtrisé en général. Les critères influant sur la migration des composés sont souvent flous (en particulier le rôle de la silice). La cuve doit être saturée avant élution. Les échantillons déposés sur CCM doivent être dilués. Une vérification sous lampe UV

avant élution peut être très utile. On attend du candidat qu'il propose les références à déposer sur la plaque. Le principe de la révélation UV des plaques est peu connu.

### **Titrages**

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 insurmontable pour bon nombre de candidats. Réaliser une solution étalon d'une molécule à partir de réactions redox totales peut prendre beaucoup de temps. Les critères de choix des réactifs à introduire en défaut ou en excès sont souvent surprenants.

Un titrage est une mesure et doit donc être envisagé de manière à minimiser les incertitudes. La méthode de l'étalon pesé est toujours peu connue. Avant d'aborder un titrage, il faut avoir compris ce que l'on souhaite mesurer. La réalisation de témoins pour repérer l'équivalence est peu utilisée.

Les candidats maîtrisent bien l'étalonnage du pH-mètre. L'emploi de pH-mètres automatiques ne doit pas empêcher la connaissance du 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. Lorsque plusieurs électrodes sont à leur disposition (pH, de référence, platine, cellule conductimétrique), le choix des candidats est souvent surprenant, tout autant que la description des électrodes. Le principe général d'une électrode de référence doit être connu.

La détermination de l'équivalence sur les courbes est souvent approximative et l'espacement des points ne montre pas la compréhension de la méthode. Le tracé en direct de la courbe, même sur informatique, dans le cas de la pH-métrie permettrait d'adapter les ajouts avec plus de pertinence et de gagner du temps. Déterminer l'équivalence avec la dérivée première ou la dérivée seconde avec un faible échantillonnage et sans modélisation préalable est un exercice périlleux.

Le principe de la mesure est mal connu en conductimétrie. L'influence de la dilution sur les courbes également.

### **Electrochimie**

La réalisation de montages simples d'électrolyse nécessitant l'utilisation de multimètres a été variablement réussie. Les notions d'anode, cathode, pile ou électrolyse sont plutôt comprises, mais la mise en relation avec les courbes voltampérométriques est plus difficile. L'agitation n'est pas toujours mise en place lors des électrolyses. La loi de Faraday n'est pas utilisée spontanément.

### **Spectrométrie**

Il est utile de mesurer l'absorbance d'une solution avant de préparer toute une gamme étalon aléatoire. Pour une solution homogène, la cinétique peut être suivie dans la cuve sans transvasements permanents entre le bécher et la cuve.

Les candidats ne doivent pas oublier 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. Le jury note que dans un nombre non négligeable de cas, un candidat qui a bien réussi la première partie d'un TP a tendance à baisser sensiblement de rythme dans la seconde partie, comme s'il voulait limiter la prise de risques et assurer une note moyenne, ce qui n'est pas un bon calcul. Au contraire, certains candidats auteurs d'une erreur grossière en début de TP trouvent des ressources pour compenser et arrivent finalement à faire un bon TP. Il ne faut donc jamais baisser les bras. 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.