
EPREUVE ORALE DE TRAVAUX-PRATIQUES DE CHIMIE

ENS : PARIS – LYON – CACHAN

Coefficients : PARIS Option physique : 8 Option chimie : 12

LYON : 4

CACHAN : 6

MEMBRES DE JURYS : T. BARILERO – C. FRAPPART – I. LERAY – P. MAURIN – R. METIVIER – H. MONIN-SOYER – J-B. ROTA – B. VOILLEQUIN

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 247 candidats convoqués, 219 se sont présentés à l'épreuve. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 10,2 et 3,8 sur 20. Les notes sont comprises entre 1 et 18,5 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 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 (en évitant les temps morts) et de faire des choix corrects de verrerie. Le sujet ne se traite pas toujours de manière linéaire et certaines expériences demandent à être menées en parallèle pour tenir dans les quatre heures (un chauffage à reflux, une cristallisation, un goutte à goutte 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 « trucs », « machin » dans les échanges 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. De plus, 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.

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. Le jury note cependant une amélioration de la qualité des montages proposés par les candidats.

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 considéré comme de la théorie. Le candidat doit être 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.

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. Quelques candidats pensent à préchauffer leur bain d'huile pendant qu'ils préparent leur montage mais ils le placent à une distance qui interdit tout déplacement ultérieur sous le montage. 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. Certains d'entre eux vont même jusqu'à trouver inutile de fixer le ballon par une pince et se contentent de le suspendre au réfrigérant par un simple clip en plastique. Peu d'entre eux savent que la pince du réfrigérant n'est là que pour assurer la stabilité du montage et ne doit pas être serrée.
- Pour chauffer un ballon, il faut utiliser un bain marie ou un bain d'huile et non pas le placer directement sur la plaque chauffante, avec ou sans valet. L'utilisation d'un support élévateur est indispensable. L'immersion totale du ballon dans l'huile est néfaste à la réaction qui se produit.
- Tout élément de verrerie (en particulier l'erenmeyer) contenant un liquide chauffé doit être maintenu par une pince et contenir un régulateur d'ébullition (agitateur, pierre ponce...).
- 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.

- Peu de candidats effectuent correctement le transfert quantitatif d'un solide ou un liquide d'un élément de verrerie dans un autre. Le sabot doit être rincé au solvant, l'entonnoir à solide doit être utilisé.

- 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 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.

- 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. En revanche, le papier pH se retrouve 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. De nombreux candidats restent persuadés qu'à l'équivalence d'un dosage pH-métrique, $\text{pH} = \text{pKa}$.

- 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. La simple électrolyse de l'eau a donné lieu à de nombreuses explications...

Le jury note avec satisfaction, plus de dynamisme chez un certain nombre de candidats. Il 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.