

Banque PC Inter ENS - Session 2012

Épreuve 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 Jury :

A-S. Bernard - J-L. Dormieux - C. Frappart - F. Huguet - F. Lux - P. Maurin -

H. Monin-Soyer - P-L. Saaidi

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 302 candidats convoqués, 262 se sont présentés à l'épreuve, ce qui correspond à un très fort taux de présence en comparaison des années précédentes. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 11,4 et 3,7 sur 20. Les notes sont comprises entre 3/20 et 20/20.

Il est rappelé aux candidats avant le début de chaque épreuve qu'il s'agit d'une épreuve orale et pratique et que la rédaction des réponses ne compte que pour une faible partie de la note. Les remarques du jury sont en partie identiques à celles des rapports précédents.

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. Très peu de candidats, lorsqu'ils sont confrontés à un temps d'attente dans une manipulation (reflux par exemple) font la démarche de démarrer une autre partie indépendante du TP pour gagner du temps. Un chauffage à reflux, une cristallisation, une cinétique semblent souvent nécessiter l'attention entière du candidat... Le jury évalue également le recul et la compréhension qu'ont les candidats par rapport au sujet. Malheureusement, un nombre important d'entre

eux se contente de suivre linéairement le mode opératoire. Lorsqu'ils sont interrogés sur le but de l'expérience en cours, et la justification du mode opératoire, ils restent sans réponse. Il s'agit d'une épreuve orale dans laquelle le jury recherche à évaluer non seulement des compétences pratiques et théoriques mais aussi des aptitudes à la communication entre scientifiques.

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. 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.

Les notions 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 sujets comportent une partie correspondant à une démarche d'investigation qui permet de vérifier ces acquis.

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 demande régulièrement 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 la plupart du temps 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 respecté. 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 parfois du mal à les utiliser à bon escient. Certains candidats en revanche ont le mauvais réflexe de porter des gants souillés au visage lorsqu'ils réfléchissent à une question. 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. La signification des pictogrammes de sécurité est trop souvent inconnue. 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 jury intervient dès qu'une opération dangereuse est sur le point d'être commencée.

Quelques erreurs récurrentes.

- La plupart des montages à reflux est convenable mais il reste des montages originaux. Plus de candidats qu'auparavant savent que la pince du réfrigérant n'est là que pour assurer la stabilité du montage et ne doit pas être serrée (même si certains l'expliquent bien mais serrent quand même la pince !). Les candidats chauffent souvent trop peu pour espérer atteindre le reflux et perdent donc du temps. Trop de candidats sont persuadés que la température indiquée sur la plaque chauffante est celle du milieu réactionnel : les pertes thermiques doivent être prises en compte. On peut régler une température importante au démarrage puis l'ajuster en cours de manipulation.
- Il est assez courant d'observer des fioles à vide non fixées. 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 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 trop importante...).
- La théorie de la recristallisation à chaud est généralement mal comprise, la mise en pratique s'avère souvent très délicate, ce qui conduit souvent à des choix de la quantité de solvant à employer et de température de travail fantaisistes. La recristallisation dans des béchers ou erlenmeyers non sécurisés et sans réfrigérant reste une proposition courante des candidats.
- Le principe des extractions et lavages est globalement assez bien connu. L'identification de la nature du gaz qui s'échappe est une question qui pose problème à un certain nombre de candidats.
- Le principe de l'analyse par CCM est très souvent mal maîtrisé. 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 balances de précision sont souvent mal utilisées : il ne faut pas retirer de produit car cela peut modifier la tare. Il est déconseillé de peser dans une fiole jaugée. La balance doit être nettoyée après utilisation. C'est très souvent le nombre de chiffres significatifs de l'énoncé qui détermine le choix de la balance et non le bon sens vis à vis de la manipulation effectuée. Le choix du récipient de pesée est souvent aléatoire.
- 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 de solvant mesurés dans une fiole jaugée puis transférés dans une éprouvette avant d'être versés dans le ballon.
- 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 de celles-ci. Le fil rouge de l'électrode au calomel saturé n'est ni en mercure ni en calomel. L'électrode de verre est souvent choisie pour les dosages potentiométriques.

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, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

- 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 d'un produit à dissoudre (soude molaire par exemple) ou de réactions redox totales peut prendre plus d'une heure. Les critères de choix des réactifs à introduire en défaut ou en excès est souvent surprenant.

- Savoir choisir la concentration étalon lors de la mise au point d'un dosage de telle sorte que le volume équivalent soit pertinent. Ne pas oublier qu'un dosage est une mesure et doit donc être envisagé de manière à minimiser les incertitudes. La méthode de l'étalon pesé est toujours très peu connue.

- Le réactif limitant n'est pas toujours celui ayant été introduit en plus petite quantité. Les bases que sont la réaction totale et les coefficients stœchiométriques semblent ne pas être profondément acquises. La recherche des réactifs limitant ou en excès est rarement faite en début de manipulation.

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 à tendance à baisser très sensiblement de rythme dans la seconde partie, comme s'il voulait limiter la prise de risques et assurer une note moyenne, ce 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. 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. Le jury tient bien entendu compte des circonstances propres à l'utilisation d'appareillage qui ne seraient pas du fait du candidat.