

EPREUVE ORALE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

ENS : PARIS – LYON – PARIS-SACLAY

COEFFICIENTS (EN % DU TOTAL D'ADMISSION):

-PARIS (OPTION PHYSIQUE : 0% / OPTION CHIMIE : 10,3%)

-LYON : 7%

-PARIS-SACLAY : OPTION PHYSIQUE : 5,1% / OPTION CHIMIE : 10,2%

**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 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. Chaque candidat dispose d'un ordinateur équipé de logiciels graphes (Libre Office et Regressi) permettant d'imprimer des courbes. 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 325 candidats convoqués, 270 se sont présentés à l'épreuve. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 10,8 et 4,0 sur 20. Les notes sont comprises entre 2/20 et 20/20.

Ce rapport reprend beaucoup de points des rapports précédents.

Remarques générales sur l'interaction avec le jury :

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. Cependant certains candidats passent encore une durée déraisonnable à remplir les cases réponse du fascicule distribué. Les candidats sont évalués en priorité sur leur capacité d'expérimentateur et leur compréhension des protocoles fournis et à construire. Certains candidats passent encore une durée déraisonnable à remplir les cases réponse du fascicule distribué. Une telle attitude conduit malheureusement à une perte de temps dans les phases expérimentales et pénalise par conséquent ces candidats. Mais le "tout à l'oral" n'est pas toujours très productif : une bonne communication scientifique se base sur des équations chimiques et mathématiques écrites et sur des schémas. L'affirmation de valeurs numériques fausses sans raisonnement ne permet pas de se faire aider facilement.

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 de plus en plus souvent défaut (conversions, estimation de pH, calculs de quantité de matière...) et conduit à la mise en œuvre de protocole voués à l'échec.

De manière générale, 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. Il peut arriver qu'au cours de l'épreuve, un examinateur demande au candidat de réaliser une consigne différente de celle écrite dans le sujet. Ce changement de consigne, qui peut relever ou non de la prestation du candidat, ne doit pas être vu comme le signe d'un problème. Il est attendu du candidat qu'il fasse confiance à l'examineur et qu'il prenne en compte cette remarque pour la suite. En cas de souci matériel (bris de verre, matériel défectueux) ou pratique, il peut arriver que le jury intervienne afin de faire en sorte que les candidats pâtissent le moins possible des imprévus. Evidemment, ce genre d'imprévu est pris en compte lors de la notation si cela a pénalisé les candidats.

Les candidats doivent également être conscients du fait que les inscriptions sur leurs blouses, calculatrices... font partie de leur communication envers les examinateurs. Les candidats ne doivent pas oublier que l'image qu'ils donnent au jury est prise en compte.

Remarques générales sur l'organisation des candidats :

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 prend 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. En dessous d'un temps mort de 45 minutes, de trop nombreux candidats passent leur temps à papillonner sans faire grand chose alors que les énoncés sont conçus pour occuper largement les 4 heures avec des parties indépendantes. Ce manque d'organisation ou cet attentisme se sont souvent révélés très pénalisants dans l'évaluation du candidat. Le jury évalue également le recul et la compréhension qu'ont les candidats par rapport au sujet. Malheureusement, trop d'entre eux se contentent 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. La lecture des données et indications pourrait pourtant les aider.

Le jury remarque que les candidats abordent de mieux en mieux la démarche d'investigation mais ils sont toujours lents à mettre en place une idée ou à voir les paramètres pratiques qui s'imposent.

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. Toutes les étapes du protocole (matériel à utiliser, agitation, quantités de réactifs) ne sont pas forcément 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, 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. La maîtrise des logiciels par les candidats est trop lacunaire et cela les pénalise. Les étapes suivantes posent souvent des difficultés : choix des axes, superposition de courbes issues d'expériences différentes, qualité des régressions ou possibilité de ne faire des régressions que sur un sous-ensemble de points, méthode des tangentes, de la dérivée, affichage simultané de la courbe et des valeurs numériques.

Le candidat doit montrer un esprit critique à la fois sur les raisons d'une manipulation, les choix des conditions (température de chauffage, d'une étuve, pH imposé ...) aussi bien que sur ses résultats. Le jury attend du candidat une bonne maîtrise des étapes successives au cours d'une synthèse et il ne doit pas confondre les étapes de traitement et de purification.

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 candidats sont plus sensibilisés aux calculs d'incertitudes ainsi qu'au nombre de chiffres significatifs. La formule de propagation des incertitudes apparaît dans les copies et les meilleurs candidats ont une bonne approche qualitative de celle-ci (ordre de grandeur des différents

termes, etc...). 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 jury recommande aux candidats de ne pas venir en salle de TP avec des bijoux et montres de valeur, la manipulation de produits corrosifs risquant d'engendrer leur détérioration. Le port de bagues est vivement déconseillé pour des questions de sécurité (déchirures des gants notamment).

Si le port des protections individuelles (lunettes, blouses) est respecté, le jury a constaté a de très (trop) nombreuses reprises que des candidats portaient des pantalons ne couvrant pas l'ensemble du bas de la jambe (ou des chaussettes basses laissant apparaître toute la cheville). Il est important de rappeler qu'une tenue appropriée en laboratoire de chimie implique que l'ensemble de ces parties basses du corps soient couvertes : pantalon long, chaussures fermées (couvrant le dessus du pied), chaussettes montantes. De même, le port d'une blouse ayant des manches trop courtes ou remontées est à éviter.

Les candidats ont parfois du mal à utiliser les gants 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. Un nombre significatif de candidats utilise des gants qui leur sont trop grands, ce qui rend les manipulations moins aisées. 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.

Il est également fortement déconseillé de se mettre à genou devant une paillasse pour faire un niveau à cause du risque de se renverser le produit sur le visage !

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 des 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.

Quelques erreurs récurrentes

Synthèses

- 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. L'équilibrage de réactions redox est parfois difficile.

Pesées

- Les balances de précision sont souvent mal utilisées : 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 jury note des erreurs récurrentes de lecture sur les balances.

- La propreté au moment des pesées est évaluée, le manque d'habileté est excusé mais le jury sanctionne une mesure réalisée sur une balance dont le plateau est souillé par du solide ainsi que l'absence de nettoyage, à compter que celui-ci soit nécessaire, après utilisation du matériel commun. Lorsque qu'une quantité significative de solide a été renversée sur le plateau de la balance, le nettoyage ne consiste pas à pousser discrètement le solide en excès sous la balance, mais à nettoyer le plateau dans la poubelle dédiée.

Utilisation de la verrerie

- L'utilisation systématique de verrerie jaugée ne montre pas une bonne compréhension du mode opératoire. Une fiole non agitée convenablement n'a pas une concentration homogène. 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.

- Trop de fioles sont ajustées avant agitation, avec du solide non dissous voire pas agitées du tout.

- Il est rappelé que le prélèvement à l'aide d'une pipette jaugée à partir d'une fiole jaugée est hasardeux et vivement déconseillé.

- De trop nombreux candidats proposent une verrerie inadaptée pour réaliser des dilutions : éprouvettes graduées, volumes exotiques (40 mL prélevés grâce à 4 prélèvements de 10 mL à la pipette jaugée) plutôt que de chercher un compromis acceptable entre la verrerie à leur disposition (en tenant compte de la précision associée) et les protocoles qu'ils cherchent à mettre en place.

- Les entonnoirs sont rarement utilisés pour introduire par les cols des ballons ou des ampoules à décanter

- Il n'est pas souvent observé qu'un candidat garde du solvant pour permettre un transvasement sans pertes d'une coupelle vers un ballon par exemple.

Montages

- La plupart des montages à reflux sont réalisés convenablement. Les candidats savent généralement que la pince du réfrigérant n'est là que pour assurer la stabilité du montage et ne doit pas être serrée mais il reste encore un nombre de montages non négligeable dans lesquels le réfrigérant est l'élément central sur lequel le candidat essaie d'adapter le ballon. 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 sans toucher le fond du ballon.

- Trop souvent, la verrerie contenant un milieu réactionnel n'est pas attachée. Cela est notamment le cas lorsque le terme « montage à reflux » n'est pas explicitement écrit. Il est attendu du candidat qu'il réalise qu'un ballon sur un valet n'est pas un montage stable pour réaliser une agitation. Une fois un ballon fixé sur une pince, la présence d'un valet entre le ballon et un agitateur magnétique n'est d'aucune utilité.

- L'ordre de fixation d'un montage est souvent méconnu : il faut partir du point fixe (barre ou potence), puis fixer la noix, la pince et enfin la pièce de verrerie.

- Il est trop souvent vu des fioles à vide surmontées d'entonnoirs Büchner et connectées au tuyau de vide non attachées, auxquelles des candidats tentent désespérément d'accrocher une pince, puis une noix, puis de fixer l'ensemble à une barre verticale. Ce type de situation entraîne malheureusement parfois la perte du milieu réactionnel sur la paillasse... Une meilleure organisation en début d'épreuve permet d'éviter ce type de déconvenues.

Extractions/lavages

- 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_2 , H_2 ou O_2) pose problème à bon nombre de candidats. L'identification des phases tient parfois de l'affirmation pure et simple.

Filtrations sur Büchner

- 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 à température ambiante sous vide établi. Attention à ne pas trop gratter un papier filtre au risque de le détériorer et gêner la suite des manipulations

- Le jury a constaté plusieurs fois avec perplexité que certains candidats se lancent dans une filtration alors que leur milieu réactionnel est un liquide homogène. Même s'il est indiqué dans le sujet que l'on s'attend à obtenir un solide, il est attendu une réflexion sur la pertinence de réaliser une telle phase de manipulation au vu de l'état réel du milieu réactionnel.

Recristallisations

- 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.

CCM

- 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). Il est rappelé que c'est l'ensemble des interactions phase stationnaire/phase mobile/analyte qui doit être pris en compte lors de la prédiction ou de la rationalisation d'une CCM. La cuve doit être saturée avant élution. Les échantillons qu'ils soient solides ou liquides, doivent être dissous dans un solvant volatil avant dépôt sur la plaque CCM. 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.

Mesures de températures de fusion

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 entre deux mesures, au risque de voir sa température varier localement, ce qui rendrait inutile l'étalonnage

Mesures de l'indice de réfraction

La mesure d'un indice de réfraction permet de caractériser un produit liquide pur et non en solution.

Dosages

- 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. De même, au cours de la procédure d'étalonnage, alors que la température de la pièce est explicitement demandée par l'appareil, de nombreux candidats se fient à leur instinct plutôt qu'à une mesure rigoureuse à l'aide d'un thermomètre.

- Il est bon de savoir que l'électrode combinée en cache 2. Lorsque plusieurs électrodes sont à leur disposition (de verre, de référence, platine, cellule conductimétrique), le choix des candidats est souvent surprenant, tout autant que la description de celles-ci. L'ECS est souvent très mal décrite. L'électrode de verre ou la cellule conductimétrique sont souvent choisies pour les dosages potentiométriques. La simple ouverture des capuchons de protection des électrodes permettrait de mieux les observer. L'électrode de verre ou de platine sont souvent choisies comme référence, une autre électrode « indicatrice » étant nécessaire...

- 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 direct de la courbe dans le cas de la pH-métrie permettrait d'adapter les ajouts avec plus de pertinence et de gagner du temps. Il faut également insister sur l'échantillonnage à l'approche du point de fin de titrage pour les méthodes présentant un saut, en particulier pour les candidats cherchant à calculer une dérivée voire pire la dérivée seconde.

- Il est attendu des candidats qu'ils aient un regard critique sur leur méthode de détermination de volume équivalent, quels que soient le type de titrage et la méthode utilisés. La présentation d'un volume équivalent avec une incertitude associée est fortement appréciée, lorsque cette estimation est réalisée avec lucidité et honnêteté scientifique.

- Les courbes obtenues en conductimétrie ne commencent pas toujours par décroître par principe et la présence des contre ions est très peu évoquée. De même, l'importance ou non de la dilution et les corrections associées sont parfois mal connues pour ce type de dosage.
- 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. Le jury note une amélioration en ce qui concerne l'iodométrie.
- Lorsque c'est nécessaire, il peut être judicieux d'avoir des tubes témoins pour avoir des références visuelles pour détecter l'équivalence. En particulier, se lancer dans un dosage colorimétrique sans avoir une idée du changement de couleur peut rendre l'exercice périlleux. L'utilisation d'un indicateur de fin de réaction doit répondre à un cahier des charges précis, en particulier : l'indicateur doit réagir avec le réactif titrant (ce qui doit entraîner le changement de couleur), il doit changer de couleur juste après consommation de l'espèce titrée, il ne s'agit pas d'une espèce magique à ajouter.
- Lors de l'établissement du zéro d'une burette, les candidats ne vérifient que trop rarement s'il y a une bulle en bas de la burette.
- 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 beaucoup de temps. Les critères de choix des réactifs à introduire en défaut ou en excès sont souvent surprenants.
- 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 peu connue.
- En spectroscopie, il est utile de mesurer l'absorbance d'une solution avant de préparer toute une gamme étalon aléatoire.

Le jury félicite les candidats dynamiques, à l'aise dans ses explications orales, qui gardent une paillasse propre et organisée... 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 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.