

BANQUE PC INTER ENS – SESSION 2024

RAPPORT DE JURY SUR L'ÉPREUVE ORALE DE TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

ÉCOLES PARTAGEANT CETTE ÉPREUVE : ENS PARIS – ENS LYON - ENS PARIS-SACLAY

COEFFICIENTS (EN POURCENTAGE DU TOTAL D'ADMISSION) :

PARIS (OPTION CHIMIE : 10,3%)

LYON : 7%

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

MEMBRES DE JURY : L. CUAU – J. FENOGLI – T. FOGERON – C. FRAPPART –
A. GUERLIN – M. LECONTE – C. REYNAUD – V. WIECZNY

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 Paris Saclay. L'épreuve se déroule sur 4 heures (3h40 d'interrogation et 20 min de rangement) pendant lesquelles chaque candidat·e est évalué·e par deux examinateur·rice·s. Au cours de l'épreuve, le ou la candidat·e réalise des manipulations de chimie générale, minérale et/ou organique. Chaque candidat·e dispose d'une paillasse munie d'un ordinateur équipé de logiciels graphes ou de simulation, des environnements de développement pour Python (Libre Office, Regressi, Spyder....) permettant de traiter des données et d'imprimer des courbes ainsi que d'une paillasse sous sorbonne. Le jury souhaite d'abord pouvoir juger de l'habileté avec laquelle le ou la candidat·e manipule les outils courants du chimiste. Il interroge ensuite régulièrement le ou la candidat·e oralement afin qu'il ou elle justifie la manière dont il ou elle réalise une opération et la nécessité de réaliser cette opération dans le protocole proposé.

Sur 330 candidat·e·s convoqué·e·s, 314 se sont présentés à l'épreuve. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 11,3 et 3,8 sur 20. Les notes sont comprises entre 1/20 et 20/20.

Ce rapport reprend beaucoup de points des rapports précédents.

Remarques générales sur l'interaction avec le jury :

Il est rappelé aux candidat·es 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·rice. Les candidat·e·s sont évalué·e·s en priorité sur leurs capacités d'expérimentateur·rice et leur compréhension des protocoles fournis et à construire. La plupart des candidat·e·s ont bien intégré

que l'interaction avec les examinateurs est essentielle. Ceux qui passent encore une durée déraisonnable à remplir les cases réponse du fascicule distribué n'ont pas compris l'esprit de l'épreuve. Cependant, le « tout à l'oral » ou la « décontraction » ne sont pas toujours très productifs : 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, avec pour seule justification l'écran d'une machine à calculer tendue à l'examinateur-riche ne montre pas une bonne attitude face à la démarche scientifique... et ne permet pas de se faire aider facilement. Il ne s'agit pas d'un simple TP mais d'une épreuve.

Le jury cherche à évaluer non seulement des compétences pratiques et théoriques mais aussi des aptitudes à la communication entre scientifiques et relève une bonne interaction globale des candidat·e·s. Rappelons encore qu'un vocabulaire approprié, des liens logiques entre les arguments, des valeurs chiffrées sont indispensables. Trop de candidat·e·s pensent convaincre le jury avec des affirmations gratuites, des équations non écrites donc non équilibrées, 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 protocoles voués à l'échec.

De manière générale, les candidat·e·s 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 ou la candidat·e a bien compris les concepts ou réalisé les bons gestes techniques en lien avec la manipulation ; soit guider le ou la candidat·e via un questionnement ou des remarques vers la solution. Il peut arriver qu'au cours de l'épreuve, un ou une examinateur-riche demande au ou à la candidat·e de réaliser une consigne différente de celle écrite dans le sujet. Ce changement de consigne, qui peut relever ou non de la prestation du ou de la candidat·e, ne doit pas être vu comme le signe d'un problème. Il est attendu du ou de la candidat·e qu'il ou elle fasse confiance à l'examinateur-riche et qu'il ou elle 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 candidat·e·s pâtissent le moins possible des imprévus. Evidemment, ce genre d'imprévu est pris en compte lors de la notation si cela a pénalisé les candidat·e·s.

Les candidat·e·s doivent également être conscient·e·s du fait que les inscriptions sur leurs blouses, calculatrices... font partie de leur communication envers les examinateur-riche·s. Les candidat·e·s ne doivent pas oublier que l'image qu'ils ou elles donnent au jury est prise en compte.

Remarques générales sur l'organisation des candidat·e·s :

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 ou de la candidat·e. Si la plupart des candidat·e·s 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 candidat·e·s 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 candidat·e·s passent leur temps à papillonner sans faire grand-chose alors que les énoncés sont conçus pour occuper largement la durée de l'épreuve avec des parties indépendantes à traiter simultanément. Ce manque d'organisation ou cet attentisme se sont souvent révélés très pénalisants dans l'évaluation du ou de la candidat·e. Un ou une candidat·e n'ayant bien réalisé qu'une seule partie du sujet ne peut pas prétendre à obtenir la moyenne.

Le jury évalue également le recul et la compréhension qu'ont les candidat·e·s par rapport au sujet. Malheureusement, trop d'entre eux ou elles se contentent de suivre linéairement le mode opératoire. Lorsqu'ils sont interrogé·e·s 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.

Une lecture complète du sujet permet également d'éviter de perdre du temps là où une simple interprétation des données (situées dans l'annexe à la toute fin du document) leur permettrait de répondre très facilement.

Le jury remarque que les candidat·e·s 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. Trop de candidat·e·s expliquent ce qu'il faudrait faire... mais font tout autrement à la grande surprise du jury.

Remarques sur la sécurité

En ce qui concerne la sécurité, le jury recommande aux candidat·e·s 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 à quelques reprises que des candidat·e·s 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 ou une ceinture est à éviter.

Les candidat·e·s ont parfois du mal à utiliser les gants à bon escient (donc pas dès l'entrée dans le laboratoire) ou à en changer lorsque c'est nécessaire : l'utilisation des gants n'est pas limitée aux produits corrosifs. Leur porosité augmente rapidement avec la transpiration. Il ne faut pas les porter au visage ou tenir un stylo après leur utilisation. 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 pas 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 ! Il est également déconseillé de porter son stylo à la bouche.

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 candidat·e·s n'ont pas d'idée des dangers présentés par les produits qu'ils sont en train de manipuler. Peu de candidat·e·s connaissent la signification des pictogrammes de sécurité. Cette méconnaissance conduit à une mauvaise utilisation des équipements de protection, en particulier le choix de la paillasse (avec ou sans sorbonne) ou la position de la vitre de protection de la sorbonne. La manipulation de solvants organiques, souvent volatils, doit par exemple se faire systématiquement sous une sorbonne allumée.

Tout liquide chauffé doit contenir un régulateur d'ébullition, qu'il s'agisse de pierre ponce (très peu utilisée dans nos laboratoires), d'une olive 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.

L'introduction des réactifs, souvent purs ou concentrés dans le cas des synthèses, ne doit pas se faire par couches successives dans un ballon non sécurisé et sans agitation. La réaction chimique commence dès le mélange ! Il faut absolument utiliser des pinces de fixation pour maintenir un montage de synthèse ou de filtration (Büchner).

Remarques sur la manipulation

Les différents types de verrerie, de réactions, de caractérisations sont en général connus des candidat·e·s. Les principes généraux expérimentaux sont relativement bien assimilés ; assez peu de grosses erreurs de manipulation ont été relevées.

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. Le jury note une amélioration générale dans l'autonomie des candidat·e·s. 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 candidat·e·s 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 secondaire à l'échelle d'une épreuve de travaux

pratiques. Toute valeur numérique déterminée doit être donnée avec une unité, et en particulier avec l'unité demandé par l'énoncé si c'est le cas.

La méthode de détermination des volumes équivalents doit figurer sur les graphes. Les étapes suivantes posent 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 jury note une bonne maîtrise de la programmation en Python. Certains sujets proposent un code à compléter mais les candidats proposent parfois spontanément de créer un code pour analyser leurs données.

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 ou de la candidat·e une bonne maîtrise des étapes successives au cours d'une synthèse et il ou elle ne doit pas confondre par exemple les étapes de traitement et de purification. Ainsi on peut inviter les candidat·e·s à prendre préalablement le temps de comprendre le protocole pour ensuite agir plus efficacement (ne pas peser précisément si le réactif est en excès, estimer les volumes attendus, se questionner sur une température de chauffe ou la pertinence d'une agitation...). Les meilleur·e·s étudiant·e·s savent analyser le sujet à un premier niveau en laissant de côté les points de détail sur lesquels ils peuvent revenir dans un second temps.

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, les rinçages pour s'assurer d'un bon transfert ne sont pas systématiques. Il n'est pas souvent observé qu'un candidat garde du solvant pour permettre un transvasement sans perte d'une coupelle vers un ballon par exemple.

Les candidat·e·s sont plus sensibilisé·e·s aux calculs d'incertitudes ainsi qu'au nombre de chiffres significatifs même si ces calculs restent souvent sacrifiés. La formule de propagation des incertitudes apparaît dans les copies et les meilleur·e·s candidat·e·s ont une bonne approche qualitative de celle-ci (ordre de grandeur des différents termes, etc.). La différence entre précision / tolérance et incertitude type n'est pas toujours connue. 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.

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.

- Beaucoup de candidats ne font pas la différence entre distillation et hydrodistillation et ne comprennent pas l'utilité ou non d'une colonne de Vigreux.

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.

- les solides ne sont parfois pas séchés avant d'être caractérisés ou pesés.

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 plus prudent d'ajuster une fiole avec une pipette Pasteur plutôt qu'à la pissette. On ne retourne la fiole qu'une fois la jauge faite.

- 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 candidat·e·s proposent une verrerie inadaptée pour réaliser leurs dimensionnements : 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.

- Si l'ajustement du volume est souvent bien réalisé dans les fioles jaugées, l'ajustement au trait de jauge ou à la graduation n'est pas toujours rigoureux pour l'utilisation des pipettes en particulier car l'instrument n'est pas placé au niveau des yeux. De même pour les burettes pour l'ajustement du zéro en l'absence de bulle d'air dans le système.

- L'ajustement des jauges lors des prélèvements par pipettes graduées ou jaugées est souvent approximatif. Il faut en effet le faire avec la pipette hors du liquide prélevé tout en maintenant un contact verre-verre avec la verrerie utilisée. De même, pour un transvasement quantitatif il faut maintenir un contact verre-verre avec la verrerie de réception.

Montages

- La plupart des montages à reflux sont réalisés convenablement. Il faut cependant s'entraîner à manipuler avec aisance potence, noix et pinces. La différence entre les candidat·e·s peut se faire sur un montage à reflux en début d'épreuve : les meilleur·e·s démarrent la synthèse en 15 minutes contre plus d'une heure pour certain·e·s. Les candidat·e·s savent généralement que la pince du réfrigérant n'est là que pour assurer la stabilité du montage et ne doit pas être serrée. Trop de candidat·e·s sont persuadé·e·s 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.
- L'appareil de Dean-Stark doit être rempli avec le solvant de réaction au préalable afin de garder un volume à peu près constant pour le milieu réactionnel.
- 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 candidat·e·s 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 pailleasse... Une meilleure organisation en début d'épreuve permet d'éviter ce type de déconvenues.
- Une agitation suffisante (au moins 500 tr/min) est attendue pour une mise en contact correcte des réactifs et pour bonne homogénéisation de la température dans un milieu réactionnel.
- Les canes magnétiques (et non les doigts) servent à retirer les barreaux aimantés d'un milieu réactionnel mais il faut veiller à ce qu'elles soient propres avant utilisation.

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 CO₂, H₂ ou Cl₂) pose problème à bon nombre de candidat·e·s. L'identification des phases tient parfois de l'affirmation pure et simple. Le « test de la goutte d'eau » effectué par bon nombre de candidat·e·s n'est pas compris.
- La technique est parfois mal réalisée en particulier l'agitation est souvent trop molle voire inexistante.

Filtrations sur Büchner

- Pour isoler un solide dans un milieu réactionnel, la température doit être abaissée dans le ballon et contrôlée afin que le geste technique ne soit pas juste symbolique.

- Le lavage d'un solide sur un Büchner doit s'effectuer en triturant le solide dans le solvant de lavage refroidi, aspiration coupée. Si l'eau refroidie est le solvant de lavage, il faut refroidir de l'eau et non utiliser la glace directement. Certain·e·s candidat·e·s se contentent 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 candidat·e·s 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 candidat·e·s ne réalisent pas que le ratio produit/impuretés est très grand.

CCM

La CCM n'est pas un automatisme pour beaucoup de candidat·e·s comme méthode d'évaluation de la conversion d'une réaction et/ou de la pureté d'un produit. Le principe de l'analyse par CCM est mieux 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 ou de la candidat·e qu'il ou elle propose les références à déposer sur la plaque. Un nombre important de candidat·e·s dépose des produits comme l'éthanol, le cyclohexane, l'acide acétique voire de l'hydrogénocarbonate de sodium. La qualité des dépôts est souvent catastrophique (utilisation de stylo sur la plaque CCM, quantité déposée, temps d'élution non contrôlé). 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. Le jury s'étonne que certains candidats ne sachent pas faire la différence entre un réfractomètre et un polarimètre de Laurent.

Dosages

- Le manque de pratique se remarque également lors de la mise en œuvre des dosages. Le jury est toujours surpris qu'un dosage colorimétrique ne puisse être réalisé en moins d'une heure.
- Les candidat·e·s maîtrisent bien l'étalonnage du pH-mètre. L'emploi de pH-mètres automatiques ne doit pas empêcher la connaissance du principe de l'étalonnage. La majorité des candidat·e·s peut expliquer pourquoi il faut deux étalons minimum pour un pH-mètre et un seul pour un conductimètre.
- 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 candidat·e·s est souvent surprenant, tout autant que la description de celles-ci. Des électrodes de référence au chlorure d'argent et / ou des ECS ont été mises à disposition des candidat·e·s. 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... L'électrode de référence doit tremper dans la solution pour jouer son rôle et les manchons de protection doivent être retirés.
- Il est surprenant de voir des candidats réaliser des suivis pH-métriques sans agitation, menant à des courbes d'évolution du pH inexploitable. On rappelle qu'il est possible de rajouter de l'eau distillée dans un bécher contenant la solution à titrer pour permettre une immersion complète des électrodes, sans que le barreau aimanté ne vienne les percuter.
- 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 candidat·e·s cherchant à calculer une dérivée voire pire la dérivée seconde. Quand cela est possible, il est toujours conseillé de calculer le volume équivalent théoriquement attendu avant de se lancer dans le titrage pour optimiser l'échantillonnage. Pour les parties en démarche d'investigation, le choix du volume équivalent cible est trop souvent arbitraire, sans considérations métrologiques.
- Il est attendu qu'un·e candidat·e connaisse l'ordre de grandeur du pH d'une solution aqueuse obtenue par dissolution d'un acide ou d'une base.
- Il est attendu des candidat·e·s qu'ils ou elles 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 candidat·e·s proposent des protocoles dont le principe est souvent juste mais refusent, malgré les incitations du jury, d'écrire les réactions mises en jeu ou les mécanismes complets. Les protocoles chiffrés proposés sont donc presque systématiquement faux, faute de prendre en compte les coefficients stœchiométriques, le fait que l'ion souhaité est introduit via un solide dont la formule doit être prise en compte, la libération ou consommation de protons...
- 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. La conductivité corrigée devrait être systématiquement calculée numériquement.

- 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 candidat-e-s. Le jury note une amélioration en ce qui concerne l'iodométrie même si l'utilisation de l'empois d'amidon à l'approche de l'équivalence n'est pas bien maîtrisée.

- 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 candidat-e-s ne vérifient que trop rarement s'il y a une bulle en bas de la burette. Le rinçage de la burette ne nécessite pas de la remplir en entier. Le choix d'une burette droite ou coudée permet d'optimiser le poste de travail, en particulier lors de l'utilisation d'électrodes.

- 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.

- Lors d'un titrage, les mesures doivent être enregistrées sur des solutions homogénéisées, une agitation (à la main ou à l'aide d'un agitateur) doit être mise en place.

- En spectroscopie UV-visible, il est utile de mesurer l'absorbance d'une solution avant de préparer toute une gamme étalon aléatoire. La mise en œuvre du blanc doit être systématique et l'utilisation d'une cuve unique est souvent omise.

Electrolyse

Le choix des électrodes pour une électrolyse simple est souvent hasardeux. La confusion avec le montage à trois électrodes amène de nombreux candidat-e-s à vouloir utiliser une électrode de référence dans le montage. La mise en place correcte d'un montage avec générateur, ampèremètre, voltmètre, électrodes et agitation est mieux réalisée cette année.

Conclusion

Le jury félicite les candidat-e-s dynamiques, à l'aise dans leurs explications orales, qui gardent une paillasse propre et organisée... Le jury note que dans un nombre non négligeable de cas, un ou une candidat-e 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 candidat-e-s auteur-ric-e-s d'une erreur grossière en début de TP trouvent des ressources pour compenser et arrivent finalement à faire un bon TP. La combativité jusqu'à la fin de l'épreuve est toujours valorisée par le jury. 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.