

# Epreuve de Travaux Pratiques de Chimie

*par Alain-Pierre Chatrousse - Maître de Conférences à l'E.N.S.C.P*

*et*

**Frank Ferreira - Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie**

Les remarques, commentaires et critiques faits les années précédentes restent, hélas, d'actualité et il est décourageant de devoir refaire systématiquement les mêmes commentaires chaque année sans avoir le réconfort d'avoir été entendu.

Le niveau général des candidats est comparable à celui des années précédentes. D'une façon générale, des progrès ont été faits d'un point de vue pratique, mais des lacunes sont récurrentes en théorie. De plus les candidats ne savent pas gérer leur temps, ils privilégient la rédaction du compte rendu au détriment de la manipulation.

## **Chimie générale**

Une grande partie des manipulations proposées fait appel à des dosages volumétriques. Il est inacceptable, après tous les rapports faits les années précédentes qu'un trop grand nombre de candidats se permettent de ne faire qu'un seul dosage. Nous rappelons donc, la manière d'opérer qui nous semble la plus acceptable : deux dosages concordant sont un minimum, l'idéal étant un premier dosage rapide permettant de situer le volume approximatif de neutralisation et le deuxième plus lent en diminuant le volume versé au voisinage du point d'équivalence.

Enfin les candidats n'ont pas toujours totalement assimilé l'utilisation idéale du matériel : pas de lavage ou séchage de la verrerie entre plusieurs opérations ; pas de rinçage des récipients de pesée (ou de prélèvement), d'où perte de matière ; mauvaise utilisation des burettes graduées, bulles sous le robinet ; manque de rigueur dans l'utilisation de pipettes (traits de jauges) ; électrodes rarement rincées.

### a) pHmétrie :

D'une façon globale, les formules générales de pH semblent bien acquises et utilisées, les calculs de pH aux divers points remarquables correctement effectués ; cependant, la visualisation des courbes sur papier millimétré laisse à désirer (échelles mal choisies), courbes non tracées par exemple, cela est plutôt inquiétant dans la mesure où ils sont notés sur la représentation de ces résultats.

### b) oxydo-réduction :

Le bilan matière est rarement parfait (problèmes avec les coefficients stoechiométriques), l'expression du potentiel pour les zones de virage en fonction du volume de réactif titrant et du volume équivalent est rarement bien décrite. La définition du potentiel standard apparent et sa détermination graphique  $E^\circ$  à partir de la courbe de dosage sont trop souvent ignorées.

### c) spectrophotométrie et cinétique :

Les candidats confondent fréquemment transmittance et absorbance. En cinétique, les candidats sont souvent incapables d'extraire des résultats expérimentaux les valeurs des constantes de vitesse. Un très petit nombre de candidats ont calculé les constantes de vitesse réelles de la réaction ; en revanche, la grande majorité des élèves a réagi de façon positive à l'utilisation du logiciel pour l'enregistrement des données expérimentales et d'exploitation des résultats.

### d) conductimétrie :

Les candidats connaissent rarement la relation entre conductance et conductivité. Ils savent trop souvent écrire l'expression de la conductivité de la solution au cours du dosage ; enfin le calcul des titres est rarement correct essentiellement à cause de la dilution de la solution mère dont il n'est pas tenu compte dans le calcul.

## **Chimie organique :**

### **Manipulation :**

Les montages sont assez souvent bien réalisés, on trouve cependant le problème récurrent de fixation de la verrerie. Souvent trop de pinces mais pas au bon endroit ! Le ballon ou le tricol doit être fixé en premier par une pince (pas de clip). Le réfrigérant ou l'ampoule d'addition ne sont fixés que souplement sinon il y a trop de tension dans le montage. L'élève doit être utilisé systématiquement. Le thermomètre doit plonger dans la solution sinon il n'a aucune utilité. Lors de l'introduction des réactifs et des solvants, l'entonnoir (« à liquide » pour les liquides et « à solide » pour les solides) n'est pas souvent utilisé.

Tous les examinateurs ont noté que le phénomène de l'extraction n'était pas compris. Si les candidats savent généralement différencier la phase aqueuse et la phase organique, par contre ils reprennent presque systématiquement la phase organique et non pas la phase aqueuse pour continuer l'extraction avec le solvant organique. Leur erreur revient à diluer la phase organique.

Pour les filtrations sur Buchner, les fioles à vide ne sont pas fixées avec une pince.

La mesure des points de fusion au banc Kofler est en général bien maîtrisée, aussi bien l'utilisation de l'appareil que le principe de la mesure. Cependant les candidats ont toujours tendance à déposer trop de produit sur le banc.

L'évaporation des solvants à l'évaporateur rotatif est également bien connue.

Les CCM sont généralement bien réalisées, mais certains candidats ont encore le problème du dépôt d'un solide ou même d'un liquide (solubilisation ou dilution). Cependant l'interprétation laisse encore à désirer.

La recristallisation est mieux maîtrisée que précédemment, mais les candidats utilisent trop de solvant au début pour recouvrir le produit et dépassent ainsi souvent la quantité minimale de solvant nécessaire à la dissolution du produit à chaud. Ils n'envisagent quasiment jamais de filtrer à chaud pour éliminer les éventuelles impuretés insolubles à chaud (et les grains de pierre ponce nécessaires au chauffage à reflux).

### **Compte rendu :**

#### **Points positifs**

- Les mécanismes sont généralement mieux écrits pour l'estérification et la saponification (mis à part la double flèche d'équilibre).

- Les analyses IR sont généralement correctes.

- Plus de candidats que l'année précédente calculent correctement le rendement

### **Points négatifs**

Les mécanismes des réductions sont généralement incomplets. Les oxydations (écriture des équations rédox, équation bilan) sont mal écrites.

Les analyses RMN, même les plus simples, sont très rarement correctes. Les candidats ne savent pas où se trouve le signal résiduel du solvant deutéré et l'incluent dans leur attribution. Ils donnent des chiffres (1, 2, 3, ...) pour décrire la multiplicité au lieu de la décrire sous forme de singulet, doublet, triplet, ... Les constantes de couplages ne sont généralement pas calculées ou le sont de manière erronée. Elles doivent être exprimées en Hz.

Les principes de la recristallisation, de l'extraction et de la CCM sont mal expliqués et souvent mal compris. Pour la CCM, la notion d'affinité de la molécule pour la phase stationnaire en fonction de sa polarité n'est jamais évoquée. Un grand nombre d'étudiants ne sait pas calculer le  $R_f$ .

### **Produit :**

Les rendements sont en général très faibles car les candidats ne prennent pas le soin de récupérer le maximum de produit.

Encore une fois, les candidats doivent savoir qu'ils sont aussi notés sur la quantité finale de produit (séché et repesé par l'examineur) qu'ils rendent à la fin de l'épreuve et que cette quantité résulte de toutes les opérations de transvasement, des lavages de verrerie, de la quantité (minimale) de produit utilisé lors des analyses CCM, point de fusion. De plus, il faut qu'ils sachent que dans leur intérêt, l'examineur fait en sorte (et intervient si nécessaire mais en tient compte dans la notation) que les candidats isolent le produit de manière à pouvoir évaluer le candidat une fois un produit isolé : sur la mesure du point de fusion, de la CCM, de la distillation, de la recristallisation.

Enfin, les candidats utilisent des gants pour manipuler, mais ils en font un mauvais usage : rédaction de compte rendus...d'où des risques