

# Epreuve de Travaux Pratiques de Chimie

*par*

**Franck Ferreira – Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie**

**Pierre Haquette – Maître de Conférences à l'ENSCP**

**Mireille Turmine – Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie**

## **Chimie Générale**

Comme les années précédentes, la plupart des manipulations proposées font appel à des dosages volumétriques. Malgré toutes les précédentes remarques, il faut souligner qu'une grande majorité des candidats ne savent pas faire un dosage. Ils se contentent généralement d'un seul dosage dit « précis » et ce, notamment pour les dosages colorimétriques. La notion même de précision est mal connue, le nombre de chiffre significatif pour présenter le résultat du titre d'une solution dépend du résultat de la calculatrice ! Cette année, il semblerait que les candidats connaissent principalement les dosages conductimétriques qu'ils proposent quelque soit les conditions expérimentales (présence d'excès de protons,...) et jugent comme étant la technique la plus précise !

Les candidats n'utilisent pas le matériel de manière adéquate : pas de rinçage du matériel avant son utilisation (électrodes et verrerie) ; pas de rinçage des récipients de pesée ou de prélèvement (induisant des pertes de matière) ; utilisation d'une même pipette pour prélever différentes solutions; mauvaise utilisation des burettes (verticalité rarement vérifiée, existence d'une bulle à la base lors de leur remplissage,...) ; méconnaissance de la précision et de l'utilisation du matériel (préparation de solutions dans un bécher (!), différence entre bécher et erlen-meyer, différences entre éprouvette et pipette,...) ; pipetage direct dans les flacons de stockage.

Préparer une solution mère après une pesée demeure une opération compliquée (sel sur le plateau de la balance, puis sur la paillasse et non dans la fiole).

Beaucoup d'étudiants cette année qui n'ont pas su calculer une masse à peser pour obtenir une certaine concentration en sel.

D'importantes lacunes sur les électrodes de verre et calomel (utilisation et principe) ont été relevées.

Un point positif au niveau de la sécurité : les candidats y sont sensibilisés. Cependant, il est important de signaler que toute personne, présente dans un laboratoire de chimie, doit impérativement chausser des lunettes de protection et ceci est valable également pour les porteurs de lunettes de vue.

### **a) pHmétrie**

Toujours de grosses difficultés, les calculs de pH au cours d'un titrage sont bien souvent inconnus. Les candidats ne font pas de bilan. Le principe de la mesure physique d'un pH est peu connu. La notion de solutions tampon reste mystérieuse pour un grand nombre de candidats.

## **b) Précipitation et complexométrie**

Beaucoup de candidats confondent les deux types de réaction. Ils ont des difficultés pour exprimer les produits de solubilité et pour calculer les solubilités.

## **c) Cinétique**

Le traitement des données expérimentales laisse à désirer. La relation entre la mesure (une absorbance) et la concentration recherchée n'est pas toujours établie de manière claire. Les unités des constantes de vitesse sont très souvent fausses. Très peu de candidats parviennent à trouver la constante de vitesse  $k_{exp}$  et aucun ne s'aperçoit que cette grandeur est une constante. Beaucoup de candidats ne savent pas expliquer un suivi cinétique et ne comprennent donc pas ce qu'ils font.

## **d) Oxydo-réduction**

Bien que la loi de Nernst soit souvent connue, les candidats ne savent pas l'appliquer au cours d'un dosage. L'expression du potentiel pour les différentes zones du virage en fonction du volume de réactif titrant et du volume équivalent est rarement bien écrite. La plupart des étudiants ignorent la définition du potentiel standard apparent et ne savent pas toujours déterminer graphiquement les  $E^\circ$  à partir de la courbe de dosage. La courbe de dosage manque toujours de précision car le nombre de points expérimentaux au voisinage du volume équivalent est insuffisant. Le titre de la solution à doser est généralement faux à cause de la dilution.

## **e) Spectrophotométrie**

Le passage des solutions étalons n'est jamais fait de la solution la moins à la plus concentrée. La relation de Beer-Lambert n'est pas toujours bien comprise, et les unités utilisées ne sont souvent pas pratiques. Très peu de candidat font une régression linéaire avec les valeurs des solutions étalons pour déterminer le titre de la solution inconnue. Le traitement statistique des résultats de mesure semble être une discipline totalement ignorée.

## **f) Conductimétrie**

Cette technique est bien assimilée par les candidats. Ils savent exprimer correctement la conductivité d'une solution et justifier le dosage réalisé.

# **Chimie Organique**

## **a) Manipulation**

Les montages sont globalement assez bien réalisés même si des problèmes récurrents reviennent: trop de pinces et mal placées (notamment fixation du réfrigérant et utilisation de "clips" pour maintenir "suspendus" les ballons). Le montage de distillation pose encore des problèmes de réalisation. Attention au positionnement du thermomètre qui souvent ne plonge pas dans le milieu réactionnel.

Les concepts théoriques nécessaires aux manipulations sont souvent bien connus, mais le lien avec la pratique s'avère bien plus problématique: identification du solvant des réactions, chauffage nécessaire (et suffisant) pour avoir un reflux ...

Le principe de l'extraction est mal maîtrisé : beaucoup confondent les deux phases, la majorité diluent la phase organique au lieu d'extraire la phase aqueuse.

Les fioles de filtration ne sont quasiment jamais fixées et les lavages des solides sont presque toujours réalisés sans casser le vide.

Les CCM sont généralement bien réalisées. En revanche l'interprétation (phénomènes mis en jeu, différence de migration des produits...) qui en est faite laisse toujours à désirer. Elle est même la plupart du temps purement absente.

La mesure de la température de fusion des solides *sans* connaître la valeur de référence du produit synthétisé (mesure rapide avant étalonnage) est très problématique.

Les mêmes problèmes sont toujours rencontrés avec la recristallisation qui est trop souvent confondue avec un simple lavage à froid avec le solvant. La filtration à chaud n'est que très rarement envisagée.

## **b) Compte rendu**

Comme les dernières années, il y a un grand nombre de candidats ne sachant pas calculer un rendement chimique !...Cela se passe encore cette année de commentaire.

Des mécanismes simples (estérification, saponification, ...) sont souvent mal écrits. Les analyses I.R. sont en général correctes. Les analyses RMN sont trop souvent fausses ou incomplètes (la mesure des constantes de couplage n'est presque jamais faite).

## **c) Produit**

Il convient de rappeler aux candidats qu'ils sont *notés sur la quantité finale de produit* (séché et repesé par l'examineur) qu'ils rendent en fin d'épreuve et que cette quantité résulte bien évidemment de toutes les opérations (transvasements, extractions, lavages, lavages de la verrerie, recristallisation, distillation...) mais aussi de la quantité (qui devra donc être minimale) de produit utilisé pour les analyses (CCM, température de fusion). Il est donc impératif de perdre le moins de produit lors de toutes ces étapes...et sur la paillasse.