

# Epreuve de Travaux Pratiques de Chimie 2010

*par*

**Franck Ferreira – Maître de Conférences à l'UPMC – Univ Paris 6**

**Pierre Haquette – Maître de Conférences à Chimie-Paristech**

**Frédéric Prima – Maître de Conférences à Chimie-Paristech**

## **Chimie Générale**

**Remarques générales :** Il existe une assez grande hétérogénéité entre les étudiants dans leur aptitude et leur précision à manipuler. La grande majorité ne veille jamais aux bulles dans les pointes de burette. Manque de précision dans les traits de jauge. Les électrodes ou la cellule conductimétrique ne sont jamais rincées ou essuyées. Les étudiants utilisent très rarement un bécher de prélèvement pour remplir les burettes

Dans l'ensemble, les réponses aux questions ne sont pas assez justifiées. Les questions de cinétique et sur les équilibres de précipitation sont généralement bien traitées. L'évolution de la conductivité en fonction du volume du réactif titrant est en général bien tracée pour la plupart des dosages. Les étudiants ignorent ce qu'est une électrode de verre. Les étudiants savent rarement calculer le potentiel redox d'une solution.

### **a) pH-métrie**

Certains candidats maîtrisent très bien les notions de pH-métrie mais d'autres sont perdus. Dans ce cas, ils ignorent en général ce qu'est une électrode de verre et pourquoi on l'étalonne, ou comment différencier le dosage d'une diacide par rapport à un mélange d'acides. Beaucoup savent *a priori* différencier l'allure au point d'origine d'un acide faible par rapport à un acide fort. Toutefois, quand la première acidité est forte, environ la moitié des candidats fait un calcul théorique du pH initial pour un acide faible. D'une manière générale, les solutions tampon ne sont pas bien assimilées et on rencontre beaucoup d'erreurs concernant les calculs de volume à utiliser pour les préparer.

### **b) Argentimétrie**

Les questions relatives au dosage potentiométrique d'un halogénure alcalin par précipitation ont généralement pas ou mal traitées. Rares sont les candidats proposant d'utiliser une

électrode d'argent. Beaucoup de candidats ont des difficultés avec la relation entre constante de précipitation et solubilité.

### **c) Cinétique**

Dans l'ensemble, les candidats savent utiliser le matériel mis à leur disposition. On pourra tout de même leur reprocher de s'attacher à des détails. Par exemple, ils font toujours très attention à la manière dont ils utilisent une pipette, alors que cela ne les dérange pas d'utiliser une pipette pas sèche (problème de la dilution de la solution prélevée) ou de coucher la pipette contenant une solution avec la propipette sur la paillasse (pollution de la propipette). Pour une étude cinétique, les paramètres température et temps sont de toute première importance et sont très souvent négligés par les candidats (solution placée longtemps hors du bain thermostaté, déclenchement tardif du chronomètre). Les candidats ne font en général pas le lien entre la mesure physique effectuée et la concentration de l'espèce suivie. Il en résulte des résultats très mauvais concernant la détermination des constantes de vitesse. Plus surprenant, les unités des constantes de vitesse sont souvent fausses.

### **d) Oxydo-réduction**

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 ignore la définition du potentiel standard apparent et ne sait 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. Bien souvent, il n'y a pas de construction graphique pour déterminer le volume équivalent. Le titre de la solution à doser est généralement faux à cause de la dilution.

### **e) Spectrophotométrie**

On constate une nette amélioration de la manière dont les candidats procèdent pour réaliser une pesée. En revanche, l'utilisation des fioles jaugées est encore approximative (ajustement au trait de jauge). L'utilisation des cuves lors du passage de solutions étalons n'est pas bonne. Plutôt que de rincer la cuve à l'eau distillée et donc d'utiliser des cuves pas sèches, il serait préférable de rincer la cuve 2 fois avec la solution à analyser, et ce, en allant de la moins vers la plus concentrée. Méconnaissance de l'expression de Beer-Lambert. En général, les candidats ne retiennent que la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration.

## f) Conductimétrie

Les courbes de dosage conductimétrique et les volumes équivalents sont dans l'ensemble corrects. Mais le calcul des titres des 3 acides du mélange est très rarement correct, principalement à cause de la dilution de la solution mère. En revanche, les étudiants justifient bien les pentes des tangentes à la courbe de dosage.

## Chimie Organique

**Remarques générales :** nette baisse de niveau par rapport aux années précédentes. Peu d'excellents candidats. 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...). Toujours des thermomètres en dehors du milieu réactionnel.

### a) Manipulation

**Distillation :** très peu maîtrisée par les candidats, pratiquement tous proposant un montage à reflux.

**Extraction :** toujours difficile de reconnaître les phases et d'extraire la phase aqueuse avec un solvant organique ; les candidats ne savent pas que l'expression « extraire la phase aqueuse avec un solvant organique » signifie « extraire le produit organique de la phase aqueuse par le solvant » ; principe et buts de cette procédure non maîtrisés.

**Evaporateur rotatif :** l'eau du réfrigérant est souvent oubliée ; la mise sous vide est vue souvent de manière simpliste, plus comme une « aspiration » ou un « entraînement » du solvant que corrélée à une baisse de la température d'ébullition du solvant.

**Filtration :** souvent effectuée avec des fioles sales et non fixées ; les lavages des solides sont presque toujours réalisés sans casser le vide.

**Recristallisation :** trop souvent confondue avec un simple lavage à froid avec le solvant ; les candidats savent rarement quelle quantité de solvant est nécessaire, d'où un volume trop grand utilisé et des rendements faibles ; les notions de dissolution à chaud et cristallisation à froid ne sont pas très claires non plus ; aucune filtration à chaud n'est proposée pour éliminer les éventuelles impuretés insolubles à chaud.

**CCM** : le front de solvant n'est pas noté ; l'interprétation laisse à désirer ; elle est même la plupart du temps purement absente.

**Mesure de la température de fusion** : des difficultés pour étalonner ; souvent trop de produit sur le banc.

## **b) Compte rendu**

D'une façon générale, les candidat ne savent pas organiser leur temps et en particulier tirer profit des différents temps morts (temps de réaction...) lors de la manipulation.

**Rendement** : incapacité d'un grand nombre de candidats à calculer le rendement de leur réaction ; souvent le calcul est faux et correspond à la masse obtenue sur la masse de réactif.

**Mécanismes** : bien que simples, certains mécanismes sont souvent mal écrits ; les étapes équilibrées le sont rarement ; beaucoup de vérités de La Palice (ex : « HCL 6M acidifie la solution ») ; des formulations peu scientifiques et simplistes (ex : « l'éluant escalade la plaque et emmène les différents produits avec lui »).

**Questions** : les candidats ne retranscrivent pas les réponses de toutes les questions sur les comptes rendus alors qu'il est bien précisé, au départ, que le compte rendu est constitué des réponses aux questions.

**Analyses** : en IR, les vibrateurs ne sont pas systématiquement indiqués et en RMN, les couplages sont moins bien explicités que les années précédentes.

## **c) Produit**

Les candidats n'ont pas conscience qu'ils sont aussi notés sur la quantité de produit qu'ils rendent à leur examinateur (et que cela comprend le rendement de la réaction suite à toutes les étapes de la manipulation de la mise en route jusqu'aux analyses).