

Epreuve de Travaux Pratiques de Chimie 2011

par

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

Pierre Haquette – Maître de Conférences à Chimie Paristech

Frédéric Prima - Maître de Conférences à Chimie Paristech

Chimie Organique

I) Remarques Générales

Les mécanismes demandés sont en général connus des candidats. Attention cependant aux équilibres dans certaines étapes.

Si certains concepts théoriques nécessaires aux manipulations sont souvent assez bien connus, le lien avec la pratique s'avère bien plus problématique. Par exemple, l'identification du solvant d'une réaction, le chauffage nécessaire (et suffisant) pour avoir un reflux ou encore la justification des différents traitements posent souvent problème.

Les questions relatives au principe de certaines techniques de base comme la recristallisation, les lavages et extractions, voire la CCM sont souvent assez mal traitées. Cela rejoint ce qui est observé expérimentalement.

Aussi surprenant que cela puisse paraître, on ne compte plus le nombre d'erreurs dans le calcul des masses molaires des composés...

Enfin, les candidats semblent parfois oublier qu'ils sont aussi notés sur la quantité de produit isolé en fin de manipulation. Il est donc fortement conseillé de limiter les pertes en récupérant le maximum de produit sur les filtres, dans les béchers et ballons (ceux-ci pouvant être rincés avec un peu de solvant)... ou encore en ne déposant pas une trop grande quantité de solide sur le banc Kofler !

II) Manipulation

Avec satisfaction, nous constatons une généralisation de l'utilisation de l'élévateur et des pinces pour le montage. En revanche, leur utilisation correcte laisse encore à désirer. Trop de

montages sont effectués avec des élévateurs en position basse et/ou avec des ballons non fixés. Nous rappelons :

- que l'élévateur est inutile lorsqu'il est utilisé en position basse ;
- qu'une pince sur le rodage du ballon (simple ou bicol ou tricol) est indispensable. Il est alors inutile de mettre une seconde pince sur le réfrigérant...

Beaucoup de candidats ne savent pas par quel bout commencer le montage. Il faut donc continuer à insister sur les étapes suivantes :

❶ : fixer (sur le rodage) le ballon par une pince **à une hauteur convenable** pour pouvoir placer l'élévateur en position haute et le système de chauffage (chauffe-ballon, bain d'huile, bain-marie...). Une position convenable est une position permettant d'enlever le système de chauffage sans toucher au montage.

❷ : installer les autres éléments du montage (colonne à distiller, chandelier, réfrigérant...).

Filtration, lavage et essorage d'un solide sur entonnoir de Buchner

Le problème posé par ces opérations de base est récurrent. Quasiment aucun candidat ne les maîtrise. Rappelons alors quelques consignes simples :

Filtration sur Buchner – La filtration sur entonnoir de Buchner doit **impérativement** être effectuée avec une fiole à vide fixée par une pince. Le filtre doit être mouillé avec un peu de solvant (et pas systématiquement avec de l'eau).

Lavage sur Buchner – Cette opération **de base** n'est connue par pratiquement aucun candidat. Le lavage d'un solide sur entonnoir de Buchner s'effectue **impérativement** en enchainant les étapes suivantes :

❶ : casser le vide.

❷ : mettre délicatement le solide au contact du solvant de lavage en remuant à l'aide d'une spatule.

❸ : filtrer en remettant la fiole sous vide.

Essorage sur Buchner – Comme pour le lavage, cette opération **de base** n'est connue par pratiquement aucun candidat. Nous rappelons que l'essorage consiste à éliminer **mécaniquement** la plus grande partie du solvant. Il est souvent confondu avec un séchage à l'étuve. Beaucoup de candidats « essorent » directement leur solide entre deux feuilles de

papier Joseph, ce qui est inefficace et prend beaucoup de temps. Nous rappelons donc que pour essorer correctement un solide il faut :

- ❶ : appuyer quelques minutes sur le solide à l'aide de la partie large d'une spatule tout en maintenant la fiole sous vide.
- ❷ : parfaire éventuellement l'essorage entre deux feuilles de papier Joseph.

Lavage et extraction dans une ampoule à décanter

La phase d'extraction pose encore beaucoup de problèmes. En particulier, les candidats ne semblent pas savoir qu'il faut agiter énergiquement pour mettre les deux phases (organique et aqueuse) en contact. Il faut absolument que les candidats sachent beaucoup plus clairement que l'expression « **extraire la phase aqueuse avec un solvant organique** » signifie « **extraire le produit organique de la phase aqueuse par le solvant** ». Cette notion est très mal comprise en général.

Recristallisation

Comme pour les années passées, la recristallisation pose encore d'énormes problèmes. 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. C'est l'ensemble de cette technique qu'il faudrait revoir. En particulier, Il faut que les candidats sachent que l'expression « **recristalliser un produit** » implique forcément une « **dissolution à chaud du produit avec le minimum de solvant, une filtration éventuelle à chaud et enfin un refroidissement lent** ». Un montage au reflux est donc nécessaire. La recristallisation est trop souvent confondue avec un simple lavage à froid ou à chaud avec le solvant.

Mesure de la température de fusion

L'étalonnage du banc Köfler pour la mesure de la température de fusion est assez bien maîtrisé. Cependant, dans bon nombre de cas, les candidats déposent trop de produit sur le banc d'où des imprécisions dans la mesure...et des baisses de rendements.

Chromatographie sur Couche Mince

La CCM ne pose que très rarement des problèmes dans sa mise en œuvre. Il convient cependant de rappeler que le produit analysé, qu'il soit solide ou liquide, doit être mis en

solution avant d'être déposé sur la plaque et que le front du solvant doit être tracé (avant l'évaporation du solvant) afin de pouvoir calculer les R_f . En revanche, dans un grand nombre de cas, l'interprétation (phénomènes mis en jeu, différence de migration des produits...) qui en est faite laisse à désirer. Elle est même la plupart du temps purement absente.

Chimie Générale

Remarques générales : Il existe comme l'année dernière une assez grande hétérogénéité entre les étudiants dans leur aptitude et leur précision à manipuler. **Il a néanmoins été noté cette année une baisse sensible du niveau moyen des candidats (constaté par un nombre important d'examineurs).** Au niveau manipulation, on constate un certain nombre d'erreurs récurrentes : la grande majorité des candidats ne veille jamais à la présence de bulles dans les pointes de burettes. On note aussi un manque de précision dans les traits de jauge. Les électrodes ou la cellule conductimétrique sont, d'autre part, rarement rincées ou essuyées. Les étudiants utilisent très rarement un bécher de prélèvement pour remplir les burettes mais remplissent directement avec le flacon.

Dans l'ensemble, les réponses aux questions ne sont pas assez précises. Les questions de cinétique et sur les équilibres de précipitation sont généralement relativement 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 pour certains le fonctionnement d'une électrode.

a) pHmétrie

Beaucoup d'hétérogénéité entre les candidats : certains maîtrisent très bien les notions de pH-métrie mais d'autres sont perdus. Une question simple sur le pH d'une solution de NaCl révèle de nombreuses surprises avec comme réponse dans la plupart des cas : basique ! La partie rédox est, de façon générale, mieux assimilée que la partie pHmétrie. Les candidats 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. Certains ont des problèmes d'utilisation de calculatrice. Ils peuvent être parfois déstabilisés devant le maniement de ces calculatrices mais ils la maîtrisent assez vite. Ils ne connaissent pas le terme de reproductibilité et ont du mal à refaire un dosage même si les valeurs de volume équivalent

ne sont pas cohérentes. Deux dosages peuvent être différents d'un millilitre sans qu'ils songent à refaire un troisième dosage.

La notion de tampon en pH-mètre n'est pas bien connue. Ils ne savent pas de quoi sont constituées ces solutions.

Néanmoins, de manière globale quand ils travaillent, ils sont soigneux et méticuleux. Les dosages sont assez précis et l'utilisation du matériel est adéquate.

b) Argentimétrie

La préparation des solutions n'est pas rigoureuse. Les dosages sont effectués trop rapidement et souvent les points de mesure sont pris tous les 0,5 mL. En potentiométrie, tous les candidats n'arrivent pas à trouver la nature du sel. Les réponses aux questions théoriques sont insuffisantes et trop peu justifiées.

Les questions relatives au dosage potentiométrique d'un halogénure alcalin par précipitation ne sont 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/oxydo réduction

Pour certains étudiants, l'objectif du travail n'est pas compris et il n'y a pas d'exploitation finale des données ; en revanche, les points sont opportunément glanés par des réponses justes dans les questions de préparation à la manipulation.

Le questionnaire et les questions orales font l'objet de qualité de réponses très variable : depuis des réponses très complètes sur les domaines d'application de grandes familles de réactions chimiques, jusqu'à l'impossibilité de mentionner un exemple d'acide fort ou d'acide faible. Cette méconnaissance sur des questions simples sur les acides est ressortie plus souvent cette année. Nous avons également noté particulièrement cette année la confusion chez les candidats entre explications thermodynamiques et cinétiques (réponse sur le déplacement d'un équilibre pour une réponse attendue sur la modification d'une cinétique).

Les candidats manipulent correctement mais on retrouve dans l'appréciation de la manipulation des erreurs dans le choix de la verrerie, dans la précision des prélèvements, ou dues à une mauvaise compréhension de l'objectif du travail pratique (démarrage simultané de cinétiques !) et très peu rincent leur matériel avec la solution à prélever. 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). Néanmoins, Peu de candidats prélèvent directement dans les flacons fournis. Les dosages colorimétriques sont généralement correctement effectués.

Les candidats ont pour la plupart de bonnes notions de cinétique chimique ; on constate en revanche des erreurs concernant les unités des constantes de vitesse. Les notions d'oxydo-réduction sont bien comprises. Peu d'erreurs sont commises dans la détermination des degrés d'oxydation.

d) Spectrophotométrie

La notion d'absorbance est bien connue des candidats. On constate en revanche des erreurs concernant les unités des constantes de vitesse. 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 deux 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.

e) Conductimétrie

Les règles de sécurité ne sont pas respectées par tous les candidats, ils sont encore nombreux à ne pas avoir le réflexe de mettre des lunettes, par exemple. Les coefficients stoechiométriques posent beaucoup de problèmes aux candidats lors de l'établissement des bilans matière. Pour les calculs de concentrations, beaucoup de candidats confondent le volume total de la solution et le volume de la solution à doser. De plus en plus de candidats confondent les log décimaux et les log népériens. Pas mal de candidats sont bloqués par l'utilisation de la calculatrice car beaucoup d'applications numériques sont fausses. La notion de précision pour un dosage semble floue, surtout pour les pesées. La conductimétrie est une partie du programme mal assimilée par beaucoup de candidats. Peu de candidats refont leur dosage alors qu'on leur dit qu'ils sont notés sur la précision.