

# Epreuve de Travaux Pratiques de Chimie 2009

*par*

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

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

**Frédéric Prima – Maître de Conférences à l'ENSCP**

Rappelons que l'épreuve **de travaux pratiques de chimie dure trois heures**. Le sujet de ces épreuves concerne aussi bien la chimie générale que la chimie organique. Les épreuves se déroulent sur les sites de Jussieu et de l'ENSCP.

## **Chimie Générale**

### **La partie exercice**

Le niveau moyen des candidats est jugé correct par la plupart des examinateurs. Néanmoins, il arrive souvent que des notions simples, telles que l'expression du produit de solubilité en fonction des concentrations, ne soient pas connues. Quelques lacunes en ce qui concerne les notions d'acide faible, acide fort et solution tamponnée (très fréquent) ou encore concernant l'expression de constantes d'équilibre. Un certain nombre de candidats a encore trop souvent du mal à se représenter ce qu'est un oxydant ou un réducteur, c'est toujours une notion un peu abstraite. Les candidats confondent souvent les notions de précipité et de complexe. Le calcul du pH d'une solution est, par contre, en général bien effectué par une grande majorité des candidats.

A noter que les candidats ont des difficultés pour utiliser les calculatrices mises à leur disposition, notamment pour calculer les puissances.

### **La partie Manipulation**

#### **a) Remarques générales**

Les consignes de sécurité (port des lunettes de sécurité, gants, blouse, etc.) ont été, dans l'ensemble, respectées par les étudiants. Par contre, certains candidats manipulent souvent dangereusement les pipettes lors de l'utilisation des propipettes, risquant de les casser et de se blesser.

Une grande majorité des candidats ne sait pas faire un dosage. Ils se contentent généralement d'un seul dosage dit « précis ».

Les candidats n'utilisent pas le matériel de manière adéquate : confusion entre Bécher et Erlenmeyer ; 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,...) ; beaucoup d'étudiants ajustent le trait de jauge de la fiole avant dissolution complète du composé solide ; méconnaissance de la précision du matériel ; les électrodes ou la cellule conductimétrique ne sont jamais rincées ou essuyées.

Les pipettes à deux traits sont toujours un mystère pour certains candidats, certains n'ont jamais vu de propipettes et veulent pipeter à la bouche !!

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 n'ont pas su calculer une masse à peser pour obtenir une certaine concentration en sel. Grosses lacunes sur les électrodes de verre et calomel (utilisation et principe). Un certain nombre d'élèves ignore toujours le principe de fonctionnement général d'une électrode et les raisons pour lesquelles on l'étalonne.

De manière générale, ils ont trop confiance en eux et ne se remettent pas en question pour la **reproductibilité de leur dosage**. Deux dosages peuvent être différents d'un millilitre sans qu'ils songent à refaire un troisième dosage.

L'allure des courbes de dosage est mal connue et la détermination des espèces prédominantes est généralement fautive. Concernant les dosages, les choses sont à revoir car beaucoup de candidats ne tracent pas les courbes en direct (ils font d'abord un tableau de valeurs puis tracent la courbe) et beaucoup plus grave, font des points de mesure tous les 0,5 mL, voire tous les 1,0 mL ! La précision des dosages s'en ressent. De même, pour les dosages potentiométriques, ils ne ralentissent pas toujours autour du point d'équivalence, et n'attendent pas que E (potentiel) se stabilise pour relever la valeur.

## **b) pHmétrie**

Toujours de grosses difficultés. Certains candidats sont perdus avec les notions de pH-métrie : ils ignorent en général ce qu'est une électrode de verre et pourquoi il faut l'étalonner, quelle est la différence entre une base forte et une faible, comment différencier le dosage

d'une dibase par rapport à un mélange de bases. D'une manière générale, les solutions tampons ne sont pas bien assimilées et on rencontre beaucoup d'erreurs concernant les calculs de volume à utiliser pour les préparer.

Les candidats ne savent pas faire le choix entre les indicateurs colorés pour un dosage acide-base, très peu d'étudiants savent définir le pouvoir tampon.

### **c) Argentimétrie**

Les questions, relatives au dosage potentiométrique d'un halogénure alcalin par précipitation, sont généralement pas ou mal traitées. Rares sont les candidats proposant d'utiliser une électrode d'argent. Par contre, le compte-rendu de la manipulation est dans certains cas de bonne qualité ce qui suggère que le principe est compris.

### **d) Cinétique**

Il y a souvent confusion entre ordre et molécularité. Les candidats tracent très souvent l'absorbance en fonction du temps alors que c'est une transformée logarithmique qui est linéaire.

### **e) Oxydo-réduction**

La courbe de dosage est en général peu précise car le nombre de points expérimentaux est insuffisant, surtout au voisinage du volume équivalent. L'exploitation des résultats expérimentaux qui fait appel à leurs connaissances en oxydo-réduction, est en général très mauvaise. 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 déterminer graphiquement les  $E^\circ$  à partir de la courbe de dosage. L'exploitation des résultats expérimentaux d'oxydo-réduction est très mauvaise, voire quasi inexistante, ce qui est une chose nouvelle pour cette année.

### **f) Spectrophotométrie**

La précision de la pesée est rarement indiquée. Le coefficient d'absorption molaire est rarement donné avec ses unités usuelles, comme demandé dans le texte. La relation de Beer-Lambert, elle-même, n'est pas toujours bien connue.

### **g) Conductimétrie**

L'évolution de la conductivité en fonction du volume du réactif titrant est en général bien tracée pour la plupart des dosages mais l'expression de la conductivité au cours du dosage est généralement incorrecte.

Les courbes de dosage conductimétrique sont dans l'ensemble correctement tracées mais les volumes équivalents sont souvent incorrects. Le calcul du titre des 3 bases du mélange est systématiquement faux à rares exceptions près, principalement à cause de la dilution de la solution mère. En revanche, les étudiants justifient assez bien les pentes des tangentes à la courbe de dosage. Comme pour l'oxydo-réduction, l'exploitation des résultats expérimentaux est quasi inexistante.

### **h) Compte rendu**

Les résultats, consignés dans le compte rendu, sont de plus en plus imprécis, beaucoup terminent le calcul en arrondissant à un seul chiffre significatif en utilisant le symbole « environ » !! Un grand nombre de candidats a des difficultés pour proposer d'autres méthodes permettant de suivre les dosages et pour expliquer le principe de fonctionnement de ces méthodes.

## **Chimie Organique**

### **a) Manipulation**

La qualité des montages s'est améliorée. L'utilisation de l'élévateur et la fixation par une pince du ballon simple ou tricol sont presque généralisées. Il faut malgré tout continuer à insister sur la nécessité de commencer par fixer (sur le rodage) le ballon par une pince à une hauteur convenable pour pouvoir placer le chauffe-ballon et l'élévateur, puis installer les autres éléments du montage.

Le traitement de la réaction et en particulier la phase d'extraction pose encore beaucoup de problèmes. 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... Il faut absolument que les candidats sachent beaucoup plus clairement que l'expression « extraire la phase aqueuse avec

un solvant organique » (de l'éther par exemple) signifie « extraire le produit organique de la phase aqueuse par le solvant ». Cette notion est très mal comprise en général.

Les étapes de filtration doivent être effectuées avec des fioles propres et fixées. Les lavages des solides sont presque toujours réalisés sans casser le vide.

Pour les étapes de purification, deux points faibles apparaissent encore :

- Pour la distillation, la constitution du montage est souvent très difficile (il y a confusion entre une colonne à distiller et un réfrigérant, entre ballons récepteur et bouilleur).
- Pour la recristallisation, 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 ». La recristallisation est trop souvent confondue avec un simple lavage à froid avec le solvant : un montage au reflux est nécessaire.

Le principe de fonctionnement de l'évaporateur rotatif et l'utilisation du banc Köfler sont maintenant bien maîtrisés (attention cependant à ne pas déposer trop de produit sur le banc).

Enfin, la CCM pose encore quelques problèmes :

- Il faut impérativement mettre le produit à analyser en solution dans un solvant avant de le déposer sur la plaque, même si c'est un liquide.
- Il faut tracer au crayon à papier le front d'éluant dès la sortie de la plaque de la cuve.
- Il faut utiliser un capillaire et non une pipette Pasteur pour déposer le produit sur la plaque.

De plus, 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.

## **b) Compte rendu**

Enfin, un point faible, toujours aussi surprenant, est l'incapacité d'un grand nombre de candidats à calculer le rendement de leur réaction. Soit celui-ci n'est pas calculé du tout, soit le calcul est faux, le rendement étant le rapport en moles et non en masse. Cette année encore, cela se passe de commentaire...

### **c) Produit**

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

Pour les analyses de spectres :

– L'infrarouge est bien traité

– Pour la RMN, la multiplicité des signaux est souvent indiquée par un chiffre, ce qui ne veut rien dire. Ce dernier point est toutefois en nette amélioration par rapport aux années précédentes.

Les questions relatives au principe de certaines techniques comme la recristallisation, l'extraction, la CCM sont souvent assez mal traitées (cela rejoint ce qui est observé expérimentalement).