

Travaux Pratiques de Chimie, Filière PC

L'épreuve de Travaux Pratiques de Chimie d'une durée de 3h30 consiste à réaliser une expérience de chimie, à en comprendre le mécanisme et à en analyser les résultats. La partie pratique consiste à mettre en œuvre un protocole expérimental proposé par les examinateur.trice.s, ou en partie par les candidat.e.s. L'évaluation des candidat.e.s prend en compte leur aptitude à concevoir les expériences, à manipuler correctement et proprement, leur organisation et la gestion du temps, le respect des règles de sécurité, ainsi que leur capacité à analyser les résultats obtenus en s'appuyant sur les observations expérimentales et leurs connaissances. La partie théorique de l'épreuve comprenant la rédaction d'un compte rendu, porte sur la compréhension de l'expérience proposée et l'analyse des résultats obtenus (calcul de rendement, de concentration, de cinétique, exploitation de spectres...). Cette dernière ne conduit à des valeurs pertinentes qu'à l'issue d'une manipulation correcte (sauf dans les cas où les spectres ont été enregistrés au préalable avec des produits de référence). Cette partie ne peut donc assurer à elle seule une note correcte aux candidat.e.s. Les candidat.e.s peuvent être interrogé.e.s oralement lors de l'épreuve tant sur la partie expérimentale (choix du type de verrerie, cohérence du montage...) que sur la partie théorique (mécanisme, principe des techniques employées...).

Trois commissions ont évalué les candidat.e.s. La répartition des moyennes des candidat.e.s de la filière française (/20) est la suivante :

- 1^{ère} com. : 145 candidats pour une moyenne de 11,36/20 avec un écart-type de 3,42
- 2^{ème} com. : 147 candidats pour une moyenne de 11,67/20 avec un écart-type de 2,83
- 3^{ème} com. : 145 candidats pour une moyenne de 11,56/20 avec un écart-type de 3,25

Remarques générales

La durée des épreuves de travaux pratiques est prévue pour que les candidat.e.s puissent réaliser le travail demandé dans le temps imparti (3h30). Cela inclut le temps nécessaire à la conception et la réalisation des montages et des expériences, à l'analyse des résultats et prend en compte le temps de réflexion et de rédaction du rapport. La majorité des candidats réussit à bien gérer leur temps pour finir l'épreuve dans de bonnes conditions. Les difficultés de certains, malheureusement encore nombreux, viennent principalement d'un manque d'organisation, d'hésitations importantes lors de la mise en œuvre des montages et l'utilisation des appareils,

des temps morts de la partie expérimentale non exploités pour travailler sur la partie théorique ou le compte rendu. Une bonne gestion du temps ne se limite pas à dérouler l'énoncé linéairement. En plus d'écouter attentivement les instructions de l'examineur.trice en début d'épreuve, il est important avant de commencer toute manipulation, de lire la totalité de l'énoncé afin de pouvoir s'organiser au mieux et d'optimiser le temps. Rappelons à nouveau que l'épreuve a pour principal objectif d'évaluer le candidat sur son aptitude à réaliser correctement un travail expérimental dans le respect des consignes. Les questions posées dans l'énoncé relatives à l'interprétation des réactions et des données expérimentales ont un poids relativement modeste dans la notation. La partie expérimentale représentant la partie la plus importante de la notation, la délaissier au profit de la partie théorique, ce qui est souvent observé en fin d'épreuve, est rarement profitable.

Nous notons encore de nombreuses hésitations pour la mise en œuvre d'appareils ou de montages spécifiques. Si les montages de base doivent être bien maîtrisés, en particulier le rôle du support élévateur pour les montages nécessitant un chauffage, les examinateur.trice.s sont prêt.e.s à répondre aux questions concernant des montages spécifiques utilisant des éléments que les candidat.e.s ne connaissent pas (par exemple les verres frittés pour la filtration) ou le maniement de certains appareillages. En aucun cas ces demandes ne sont pénalisées. Cependant, nous insistons sur le fait qu'écouter les consignes fournies par l'examineur.trice en début de séance est primordial. Rappelons aussi que toutes les manipulations proposées ont été testées au préalable à plusieurs reprises. Il est donc conseillé aux candidat.e.s de se remettre en cause et/ou de réfléchir aux erreurs possibles avant de mettre en cause le protocole expérimental.

Concernant l'attitude générale des candidat.e.s, rappelons que la motivation et l'esprit d'initiative ainsi que l'assiduité à la paillasse sont toujours valorisés par l'examineur. Une attitude positive face à un problème et l'initiative à proposer des solutions sont appréciées, comme par exemple de répéter l'expérience si une erreur a été décelée. Nous voyons encore trop de candidat.e.s qui arrêtent toute activité pratique avant la fin de l'épreuve, et qui ne cherchent pas à caractériser leur produit ni même à le purifier et préfèrent s'attarder sur les questions théoriques.

A propos du compte rendu, celui-ci doit être succinct : réponses claires aux questions, résultats expérimentaux, observations et interprétations. Il est inutile de recopier l'énoncé ou de faire les schémas de montage. Au niveau de la rédaction un effort sur le soin, l'organisation, l'écriture, l'orthographe et la syntaxe est apprécié.

Règles de sécurité

Au niveau de la tenue vestimentaire, le port de chaussures fermées et de pantalons est en général appliqué par les candidat.e.s. De même, le port des EPI (équipement de protection individuelle) qui sont les gants, les lunettes de sécurité et la blouse ne pose pas de problème. Néanmoins, l'usage des gants n'est pas toujours bien maîtrisé et certains candidat.e.s, sans doute sous l'effet de la distraction, manipulent sans ou rédigent avec. Les gants doivent aussi être changés régulièrement et jetés dans la poubelle dédiée au cours de l'épreuve, ce qui n'est pas encore bien acquis par tous. Il est en effet rappelé que les gants (latex ou nitrile) offrent une protection limitée et qu'il faut les changer régulièrement. Le port de lentilles de contact est à proscrire.

Attention aux montages utilisant un bain d'huile pour le chauffage. Le réfrigérant doit être opérationnel avant d'ajouter le bain d'huile sous le ballon, ceci d'autant plus lorsque le bain d'huile est à température supérieure à la température ambiante. De même, à l'arrêt de la réaction, il faut retirer le bain d'huile en premier. Cela suppose de réaliser le montage en utilisant un élévateur, ce qui n'est pas systématiquement le cas. Il est clairement indiqué en début d'épreuve que le chauffage des ballons est réalisé avec un bain d'huile, et non un bain d'eau (d'ailleurs assez souvent la température de consigne est supérieure à 100°C). Il est donc bien sûr exclu, et extrêmement dangereux, de tenter de refroidir le ballon en ajoutant de la glace à l'huile chaude.

Concernant la sécurité au sens large, toute attitude dangereuse sera toujours sévèrement sanctionnée. Nous rappelons qu'aucun produit chimique ne doit être jeté à l'évier. Nous insistons à nouveau sur le respect des consignes données par l'examinatrice en début de séance.

Techniques expérimentales

La réalisation des montages expérimentaux nécessite un minimum d'organisation et la compréhension de la fonction de chacun de ses éléments. Rappelons que même pour une réaction menée à température ambiante ou une simple agitation, le ballon ou l'erenmeyer doit être maintenu par une pince. Nous voyons trop souvent un ballon simplement posé sur un valet à même l'agitateur magnétique. Les conséquences peuvent être lourdes, notamment lorsque le ballon est agité dans un bain de glace et qui « repose » sur le bord du cristalliseur. Enfin une garde à chlorure de calcium, qui est fermée par deux bouchons pour des raisons évidentes de préservation de son efficacité, doit être débouchée avant d'être fixée au montage.

Nous tenons à rappeler que les balances mises à disposition des candidat.e.s sont des instruments de précision dont le bon fonctionnement requiert des précautions. En particulier, il est impératif de ne pas y répandre de solide. Dans le cas où cet incident se produit, il convient

de nettoyer le plateau avec les pinceaux à disposition. D'une manière générale, la propreté est un critère intervenant dans l'évaluation expérimentale.

La majorité des candidat.e.s est capable de réaliser correctement un montage à reflux, néanmoins certains effectuent des montages très statiques avec jusqu'à trois pinces, sans s'assurer que le montage soit jointif. Le montage doit être attaché aux barres fixées au fond de la sorbonne, et non à un statif, qui peut être à disposition pour réaliser un dosage volumétrique, par exemple. L'essentiel pour une bonne étanchéité est de bien enfoncer le rodage mâle dans le rodage femelle, sans que le graissage soit obligatoire. Certain.e.s candidat.e.s oublient d'utiliser un support élévateur ('boy'). Rappelons aussi que celui-ci perd de son utilité s'il est au minimum de sa hauteur. La hauteur d'accrochage du ballon doit tenir compte du système de chauffage/agitation ainsi que de l'élévateur. D'une façon générale, il est recommandé d'introduire les réactifs une fois que le montage est totalement terminé et dans certains cas après vérification par l'examineur.trice. D'autre part, si le chauffage du bain d'huile est commandé par une sonde, celle-ci doit être judicieusement placée. De plus, lorsque la température du mélange réactionnel doit être surveillée, il est important qu'un thermomètre y soit plongé. Nous voyons trop souvent un thermomètre placé à la sortie du réfrigérant ou dans le ballon en position trop haute. Enfin, une fois le chauffage démarré, il faut s'assurer que la température d'ébullition à l'intérieur du ballon soit atteinte et que le montage soit effectivement au reflux. Trop de candidat.e.s ne savent pas reconnaître le reflux et considèrent ainsi un temps de chauffage trop court.

Le choix de la verrerie adaptée se révèle souvent assez approximatif. Les candidat.e.s connaissent généralement le nom des différents éléments de verrerie mis à leur disposition et ne se trompent pas lorsqu'il leur est demandé de les utiliser. En revanche, cela devient plus compliqué lorsque le type de verrerie à utiliser n'est pas indiqué. Ainsi, certain.e.s candidat.e.s utilisent systématiquement de la verrerie jaugée, ce qui leur fait perdre un temps considérable alors que dans certains cas l'utilisation d'une éprouvette suffit. Inversement, l'utilisation d'une éprouvette pour mesurer avec précision une solution à doser est bien sûr inappropriée. Rappelons que les candidat.e.s disposent de pipettes 'Pasteur' en verre ou de pipettes en plastique pour le prélèvement de faibles volumes de liquide. Rappelons aussi que la verrerie mise à disposition des candidat.e.s est propre. D'une manière générale, les candidat.e.s doivent réfléchir à la précision attendue lors de la manipulation. La précision sur un volume mesuré pour un réactif et un solvant, n'est pas la même.

Dans le cas des dosages volumétriques, très peu de candidat.e.s réalisent deux fois le dosage sauf consigne explicite dans l'énoncé et ce même lorsqu'il leur est demandé de discuter de la répétabilité du résultat. La justesse du volume équivalent mesuré est bien sûr un élément important de la notation. Rappelons qu'il est essentiel d'agiter mécaniquement et non manuellement la solution à doser lors d'un dosage. De plus, la verrerie (pipette, burette...) doit être propre et sèche ou rincée deux à trois fois avec le liquide à prélever afin d'éviter d'éventuelles dilutions, ce processus s'appelle la mise en solution. Lors de l'utilisation de burette, il est indispensable de faire couler le liquide afin de remplir la partie basse de la burette

(éviter les bulles d'air car cela peut fausser le résultat du titrage). Lors de la préparation des solutions avec une fiole jaugée, il est important de bien dissoudre le solide avant le remplissage au trait de jauge. S'il y a une difficulté à dissoudre le solide, on peut alors utiliser l'agitateur magnétique. Pour cela, après l'ajout de solide dans la fiole, on la remplit jusqu'à 2/3 de son volume et on agite avec un barreau aimanté jusqu'à dissolution complète du solide. Puis on remplit la fiole jusqu'au trait de jauge. Il faut éviter de faire plus de 2 solutions successives d'une même solution car l'incertitude sur la concentration de la solution finale devient trop importante. Par contre, si $F_d = C_{\text{initiale}}/C_{\text{finale}} = V_{\text{fiole}}/V_{\text{prise}} > 1000$, alors on doit réaliser 2 dilutions successives.

Les techniques de lavage et d'extraction sont généralement bien maîtrisées. Une erreur courante est une agitation insuffisante ce qui est bien sûr au détriment du rendement de l'extraction, voire de l'efficacité de la séparation. D'autres erreurs portent sur le lavage des phases avec une mauvaise identification des phases et l'ajout de la solution de lavage avant de réaliser la séparation. En cas de doute sur l'identification des phases, le test dit « de la goutte » est très informatif. Dans le cadre de cette épreuve pratique, rappelons que les densités des phases à traiter peuvent être sensiblement différentes de celles des solvants purs. Ainsi, la densité de la phase aqueuse peut être sensiblement supérieure à 1 en présence d'une concentration saline forte. De même, lorsqu'une solution de lavage organique est ajoutée avant la séparation des phases, la densité de la phase organique de départ peut s'en trouver modifiée. Le bouchon laissé sur l'ampoule lors de la décantation est encore fréquemment observé. L'étape de séchage de la phase organique avec du sulfate de sodium ou de magnésium est souvent oubliée si elle n'est pas mentionnée. Certain.e.s candidat.e.s n'ajoutent pas assez de desséchant ce qui conduit à des produits mal séchés parfois biphasiques. Rappelons qu'il faut ensuite filtrer afin d'éliminer les résidus solides de sulfate de sodium ou de magnésium. Des candidat.e.s sont parfois surpris d'obtenir un liquide à l'issue de l'évaporation du solvant. Pour certains, il existe une confusion entre un produit liquide 'pur' et une solution.

La séparation des solides par filtration est en général correctement effectuée. Certain.e.s candidat.e.s oublient que cette opération doit être menée sous pression réduite en utilisant une trompe à eau équivalente à une pompe. Rappelons que les fioles à vide doivent être maintenues et qu'un joint en caoutchouc est nécessaire pour permettre un vide efficace. Le lavage du solide obtenu avec un solvant est plus efficace si le solide est trituré avec le solvant ce qui suppose de couper le vide avant de le remettre pour achever la filtration.

Le principe de la recristallisation est en général bien connu mais sa mise en pratique reste encore parfois approximative. Le montage avec un réfrigérant est bien effectué mais il est fréquent que le chauffage soit démarré avec trop peu de solvant ce qui risque de dégrader le produit. De nombreux candidat.e.s attendent également trop longtemps entre deux ajouts de solvant (qui doivent se faire rappelons le par le haut du réfrigérant et non en le démontant) menant à une perte de temps significative. Une recristallisation bien menée est réalisée dans un ballon muni d'un réfrigérant avec au départ, un produit recouvert de solvant. Lorsque ce dernier bout et que du solide est toujours présent, du solvant est ajouté et ce jusqu'à dissolution

complète. Le seul impératif est d'attendre la reprise de l'ébullition entre les ajouts. Enfin, la stratégie pour gagner du temps consistant à filtrer le produit avant qu'il ne soit complètement dissous, ne passe jamais inaperçue aux examinateurs et est toujours pénalisée. Notons que le refroidissement doit s'effectuer en conservant le montage et en particulier le réfrigérant.

La maîtrise de la technique de chromatographie sur couche mince est approximative pour une proportion significative des candidats, tant sur le plan de son principe que de sa réalisation. Beaucoup en revanche mettent les produits liquides purs ce qui conduit à une chromatographie inexploitable. De même, beaucoup ne se rendent pas compte qu'ils ont ajouté un solvant dans lequel le solide à analyser n'est pas soluble. Rares sont les candidats qui vérifient ce qu'ils ont déposé sous UV avant d'éluer. Certains oublient aussi de marquer le front de solvant dès la sortie de la cuve d'élution. Quant à en expliquer le principe, cela reste difficile pour la très grande majorité des candidats. L'affinité produit/support ou produit/éluant sont souvent mentionnées mais pas les interactions existantes entre ces trois éléments. Il n'est généralement pas clair qu'un éluant plus polaire donnera des rapports frontaux plus élevés quelle que soit la nature des produits analysés.

La mesure du point de fusion sur banc Köfler est en général bien réalisée. Cependant, certains sont déroutés par l'absence de Handbook et soit n'étalonnent pas, soit étalonnent au hasard. Rappelons, qu'un premier passage rapide de leur échantillon permettrait facilement de guider leur choix. Les appareils de mesure (pH-mètre, spectrophotomètre, conductimètre...) sont dans l'ensemble bien utilisés. Quelques candidats ont des difficultés à suivre le mode d'emploi. Il est rappelé quand même qu'il faut toujours rincer avec de l'eau distillée et essuyer les électrodes (de pH par exemple) avant la 1^{ère} utilisation. Puis à la fin de la manipulation, il faut rincer et remettre le bouchon de protection des électrodes.

Lors de l'étude spectrophotométrique, il faut veiller à ce que l'absorbance soit inférieure à 1. En effet, si l'absorbance est trop grande (3 par exemple), cela signifie que le rapport $I_0/I \sim 10^3$, il est évidemment difficile de mesurer cet écart avec précision. Tenir les cuves UV-VIS exclusivement sur les 2 faces dépolies et vérifier la propreté des deux faces qui seront traversées par le faisceau lumineux (essayer avec un mouchoir si besoin).

Analyses et interprétation des résultats

Certains candidats s'étonnent de la valeur des rendements qu'ils ont calculés et peinent à en trouver les raisons. Une valeur anormalement faible provient souvent d'une perte de solide lors de la filtration (mauvais rinçage, une partie non négligeable du produit est alors laissée dans la verrerie). Au contraire, un rendement anormalement élevé voire supérieur à 100% est très souvent dû à un séchage insuffisant ou absent, bien que du papier absorbant ou une étuve soient toujours disponibles. Même parmi ceux ou celles qui signalent que le produit final est humide, il est très rare qu'un.e candidat.e prenne l'initiative de refaire l'étape de

séchage qui ne prend pourtant que peu de temps. Beaucoup de candidat.e.s oublie de tarer la verrerie au préalable. Dans ce cas, mentionnons qu'il est préférable de transvaser le produit plutôt que d'estimer la masse du ballon vide. Des erreurs de calcul sont également trop souvent rencontrées.

La précision des résultats reste difficile à déterminer pour beaucoup de candidat.e.s. Ainsi, certain.e.s font des prévisions de précision sur des bases fantaisistes ou se lancent dans des calculs d'incertitudes très compliqués. Une précision irréaliste voire avec un nombre de chiffres significatifs totalement aberrant est parfois obtenue sans étonnement. De manière générale, les candidat.e.s manquent d'esprit critique par rapport aux résultats qu'ils ou elles obtiennent. Nous voyons également encore trop d'erreurs portant sur le calcul de la masse nécessaire à la préparation d'une solution d'une concentration molaire donnée. Nous conseillons aux candidat.e.s de vérifier systématiquement leurs calculs.

L'interprétation des spectres IR et RMN à l'aide de tables fournies, n'est généralement menée que par une minorité de candidat.e.s. Pour certaines épreuves, les spectres IR et RMN des produits obtenus par les candidat.e.s sont réalisés par les examinateur.trice.s durant l'épreuve afin d'évaluer la pureté du produit obtenu. La réalisation de ces spectres requiert un minimum de temps, en général un délai d'une dizaine de minutes entre le moment où le candidat fournit un échantillon de son produit et celui où le spectre sous format papier lui est apporté. Ce délai peut éventuellement s'allonger dans le cas où plusieurs candidat.e.s fournissent leur produit simultanément. Il est donc recommandé aux candidat.e.s de donner leur produit à analyser dès qu'ils l'ont obtenu afin de disposer du temps nécessaire à l'interprétation de son analyse.

Conclusion

L'épreuve de Travaux Pratiques de Chimie est avant tout une épreuve expérimentale où l'aptitude du candidat à mener à bien une expérience de chimie est évaluée. L'attitude des candidat.e.s, leur motivation et leur esprit d'initiative sont également jugés. Les candidat.e.s assimilent de mieux en mieux les règles de sécurité et ont conscience de la nécessité de maîtriser les déchets, ce qui est très appréciable. Les examinateur.trice.s apprécient également de voir des candidat.e.s capables de surmonter leurs erreurs, garder leur sang-froid et leur lucidité malgré le stress de l'épreuve et de proposer des stratégies et des solutions pertinentes. Toute erreur peut être rattrapée avec un minimum de sens pratique et de volonté.

Dans l'esprit des nouveaux programmes, l'autonomie des candidat.e.s, leur esprit critique ainsi que leur capacité de réinvestissement des connaissances acquises pour les exploiter dans le contexte d'un problème, seront de plus en plus sollicités dans le cadre de ces épreuves. Cela peut se traduire notamment par des énoncés moins directifs, laissant place à plus d'initiative et d'analyse de la part des candidat.e.s.