

Travaux Pratiques de Chimie, Filière PC

L'épreuve de Travaux Pratiques de Chimie dure 3h30 et consiste à réaliser une série d'expériences de chimie, à en comprendre le principe et à en analyser les résultats. La partie pratique consiste à mettre en œuvre des protocoles expérimentaux. L'évaluation des candidat.e.s prend en compte leur aptitude à concevoir les expériences, à garder un esprit critique, à manipuler correctement et proprement, à organiser et gérer le temps, à respecter des règles de sécurité, ainsi que leur capacité à analyser les résultats obtenus en se basant sur les observations expérimentales et en s'appuyant sur leurs connaissances. La partie théorique de l'épreuve comprenant la rédaction d'un compte rendu, porte sur la compréhension de l'expérience proposée, la description d'éventuelles observations et l'analyse des résultats obtenus (calcul de rendement, de concentration, de cinétique, exploitation de spectres, réalisation de courbes de titrage...) et/ou sur des questions théoriques comme la description d'un mécanisme réactionnel par exemple. Cette partie ne conduit à des valeurs pertinentes qu'à l'issue d'une manipulation correcte (sauf dans les cas où des résultats d'analyse sont données ou que les spectres ont été enregistrés au préalable avec des produits de référence). Elle 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, prise en considération de la sécurité...) que sur la partie théorique (mécanisme, intérêt du protocole proposé principe des techniques employées...).

Remarques générales

Les épreuves de travaux pratiques de Chimie sont conçues 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 à 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 gérer correctement leur temps pour finir l'épreuve dans de bonnes conditions. Les difficultés de certain.e.s viennent principalement d'un manque d'organisation, comme par exemple de ne pas utiliser les 'temps morts' de la partie expérimentale pour travailler sur la partie théorique ou le compte rendu ou une mise en route très lente (parfois presque 1 h avant de lancer une réaction ou un titrage). Une bonne gestion du temps ne se limite pas toujours à dérouler l'énoncé linéairement. En plus d'écouter attentivement les instructions de l'examinateur.trice en début d'épreuve, il est recommandé 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 que l'épreuve a pour principal objectif d'évaluer le candidat sur son aptitude à réaliser correctement un travail expérimental. La partie expérimentale représentant la partie la plus importante de la notation, la délaisser au profit de la partie théorique, ce qui est parfois observé, 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, avec en particulier l'utilisation du support élévateur, les examinateur.trice.s sont prêts à répondre à toute question concernant les montages ou le maniement de certains appareillages (plaque chauffante, conductimètre, pH-mètre, spectromètres UV-Vis...). En aucun cas, ces demandes ne seront pénalisées. Ceci est précisé lors de l'introduction effectuée par l'examinateur avant le début de l'épreuve. Rappelons aussi que toutes les manipulations proposées ont été testées au préalable à plusieurs reprises. Il est donc conseillé aux candidat.e.s de réfléchir aux erreurs possibles avant de remettre en cause le protocole expérimental ou la qualité des produits chimiques. A noter aussi que certaines réactions peuvent ne pas se dérouler comme anticipé par le candidat.e. De telles situations sont généralement guidées par l'examinateur.trice et le candidat.e doit raisonner pour essayer de trouver une explication en lien avec les notions du programme.

Concernant l'attitude générale des candidat.e.s, rappelons que l'esprit d'initiative, ainsi que l'assiduité à la paillasse sont toujours valorisés par l'examinateur. Une attitude positive face à un problème et l'initiative à proposer

des solutions sont appréciées, comme la répétition de l'expérience si une erreur a été décelée. Il est déconseillé d'arrêter toute activité pratique sans chercher à caractériser ni à purifier le produit au profit du compte rendu en fin d'épreuve.

Le compte rendu doit être succinct avec des réponses claires aux questions posées. Il est en particulier inutile de recopier l'énoncé. D'éventuelles observations effectuées durant les expériences peuvent être indiquées et sont appréciées. Concernant la rédaction, un effort sur l'organisation, l'écriture, l'orthographe et la syntaxe est apprécié. De même, le tracé des courbes sur papier millimétré doit être réalisé avec le plus grand soin incluant les légendes nécessaires.

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. Les cheveux longs sont attachés. De même, le port des EPI (équipement de protection individuelle) que sont les gants, les lunettes de sécurité et la blouse en coton ne pose pas de problème. Néanmoins, l'usage des gants n'est pas toujours bien maîtrisé et certain.e.s candidat.e.s manipulent sans sous la hotte ou rédigent avec, malgré les instructions insistantes à ce sujet, de la part des examinateur.trice.s. Les gants doivent aussi être jetés dans la poubelle dédiée avant de retourner à la rédaction du compte-rendu, ce qui n'est pas acquis par tou.te.s. Il est encore régulièrement observé des gants posés sur les tables plutôt que jetés à la poubelle comme il est indiqué en début de séance. Nous rappelons que les gants jetables offrent une protection limitée dans le temps et qu'il faut les changer régulièrement.

Dans le cas des réactions à réaliser à basse température (0 °C), la sonde de température reliée à l'agitateur magnétique ne doit pas non plus être plongée dans le milieu réactionnel comme souvent observé. 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 ou sorti de la hotte, à l'exception de la pesée. Nous insistons à nouveau sur le respect des consignes données par l'examinateur.trice en début de séance.

Techniques expérimentales

La réalisation des montages expérimentaux nécessite un minimum d'organisation et de 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'rlenmeye 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 sans fixation. 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. Il est impératif de ne pas déplacer la balance ni de répandre du produit sur la balance. Dans le cas où cet incident se produit, il convient de nettoyer le plateau avec les pinceaux à disposition et de jeter le produit dans les poubelles de déchets chimiques. La propreté est un critère intervenant dans l'évaluation. Il est toujours rappelé que le candidat ne doit pas laisser de traces de produits sur les paillasses communes.

La majorité des candidat.e.s est capable de réaliser correctement un montage à reflux, néanmoins, certain.e.s 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 ne soit obligatoire. Rappelons aussi que le support élévateur perd 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'examinatrice. Lorsque la température doit être surveillée, il est important qu'un thermomètre soit positionné au bon endroit du montage. Nous voyons par exemple trop souvent un thermomètre placé en position trop haute au niveau de la tête de distillation. 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 parfois 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 indiqué de les utiliser. En revanche, cela devient plus compliqué lorsque le type de verrerie à utiliser n'est pas renseigné. 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 inappropriée. Rappelons que les candidat.e.s disposent de pipettes 'Pasteur' en verre ou de pipettes en plastique pour les prélèvements non précis de faibles volumes de liquide (ceci est indiqué en début de séance). 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. Par exemple, la précision requise pour un volume de réactif liquide n'est pas la même que pour un solvant.

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 dans 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, sèche ou rincée avec le liquide à prélever afin d'éviter d'éventuelles dilutions, ce processus s'appelle la mise en solution. Lors de l'utilisation d'une burette, il est indispensable de faire couler le liquide afin de remplir la partie basse (éviter les bulles d'air faussant le résultat de titrage). Lors de la préparation des solutions avec une fiole jaugée, il est important de bien dissoudre le solide avant le remplissage de solvant au trait de jauge. Ainsi, après l'ajout du solide dans la fiole, celle-ci est remplie jusqu'aux 2/3 de son volume puis est agitée jusqu'à dissolution complète du solide. La fiole est finalement remplie jusqu'au trait de jauge. Pour cela, il est conseillé d'utiliser les pipettes Pasteur ou en plastique, au lieu des pissettes d'eau, pour une meilleure précision. Pour avoir une dissolution totale et une solution homogène, un barreau pour agitateur magnétique peut ensuite être ajouté. Il faut éviter de faire plus de 2 dilutions 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 il est possible de réaliser 2 dilutions successives.

Les appareils de mesure (pH-mètre, spectrophotomètre, conductimètre...) sont dans l'ensemble bien utilisés même si quelques candidat.e.s ont des difficultés à suivre le mode d'emploi. Il est rappelé qu'avant d'utiliser les électrodes (de pH par exemple), il faut toujours retirer le bouchon de protection, les rincer à l'eau distillée et les essuyer avec les papiers Joseph ou mouchoirs mis à disposition, avant de les immerger dans les solutions à mesurer. Il faut aussi rincer et remettre le bouchon de protection des électrodes à la fin de la manipulation. De plus, pour les mesures de pH, il est très important de régler la température de l'appareil, car l'étalonnage en dépend énormément.

Les techniques de lavage et d'extraction sont généralement bien maîtrisées. Une agitation insuffisante de l'ampoule à décanter, ce qui diminue le rendement de l'extraction, voire de l'efficacité de la séparation, est une erreur souvent rencontrée. D'autres erreurs portent sur le lavage des phases avec une mauvaise identification des différentes 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 régulièrement observé. Trop peu de candidat.e.s connaissent l'utilité de laver une phase organique humide avec une solution saturée de chlorure de sodium. Certain.e.s candidat.e.s n'ajoutent pas assez de desséchant ce qui conduit à des produits mal séchés parfois biphasiques. Des candidat.e.s sont parfois surpris.e.s d'obtenir un liquide à l'issue de l'évaporation du solvant. Pour certain.e.s, il existe une confusion entre un produit liquide 'pur' et une solution. Dans la même idée, un solide peut se présenter sous forme de pastilles (plutôt que de poudre), sans changement de sa composition.

La 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 à vide. Rappelons que la fiole à vide doit être fixée solidement et qu'un joint en caoutchouc est nécessaire pour permettre au vide de se faire. Le lavage du solide obtenu avec un solvant est plus efficace si le solide est tritiqué avec le solvant ce qui suppose de couper le vide avant de le remettre pourachever la filtration. Attention au retour d'eau lors de l'utilisation d'une trompe à eau. Rappelons que le filtrat est le liquide recueilli après filtration dans la fiole à vide.

Le principe général d'une recristallisation est connu, mais les explications des candidat.e.s quant aux détails (notamment pourquoi les impuretés restent en solution et ne précipitent pas avec le produit) sont souvent approximatives. Une recristallisation bien menée est réalisée dans un ballon muni d'un réfrigérant avec au départ, un produit recouvert de solvant. 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. Lorsque ce dernier bout et que du solide est toujours présent, du solvant est ajouté et ce jusqu'à dissolution complète ou lorsque l'ajout de solvant ne permet plus de dissoudre le résidu. 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 examinateur.trice.s et est toujours pénalisée, et d'autant plus quand cette manipulation n'est pas retranscrite dans le compte-rendu. 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 (CCM) est correcte. Les dépôts doivent être réalisés avec un capillaire en verre. Certain.e.s déposent les produits liquides purs ce qui conduit à de trop grosses tâches et à une chromatographie inexploitable. Rares sont les candidat.e.s qui vérifient les dépôts sous UV avant d'éluer. La technique de co-dépot devrait être réalisée plus systématiquement. Le principe exact de la CCM reste parfois difficile à expliquer. Les affinités 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, certain.e.s candidat.e.s ne pensent pas à étalonner. Rappelons, qu'un premier passage rapide de leur échantillon sur le banc permettrait facilement de guider leur choix.

Lors d'une étude spectrophotométrique UV-Vis., il faut veiller que l'absorbance soit inférieure à 1. En effet, si l'absorbance est trop grande (3 par exemple), cela signifie que $I_0/I \sim 10^3$ ce qui est difficilement mesurable avec précision. Il faut tenir les cuves exclusivement par les 2 faces dépolies et vérifier la propreté des deux autres faces qui seront traversées par le faisceau lumineux (essuyage si besoin).

Analyses et interprétation des résultats

Certain.e.s candidat.e.s s'étonnent de la valeur des rendements qu'ils ont calculée 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 laissé dans la verrerie). Au contraire, un rendement supérieur à 100 % est très souvent dû à un séchage insuffisant ou absent, bien que du papier absorbant ou une étuve soient toujours disponibles. Beaucoup de candidat.e.s oublient de tarer la verrerie au préalable.

La précision des résultats reste difficile à déterminer pour beaucoup de candidat.e.s. et certain.e.s se lancent dans des calculs d'incertitudes très compliqués. Une précision irréaliste avec un nombre de chiffres significatifs totalement aberrant est parfois obtenue, sans commentaire. De manière générale, il faut toujours avoir un esprit critique par rapport aux résultats obtenus. 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 vivement aux candidat.e.s de vérifier systématiquement leurs calculs.

L'interprétation des spectres Infrarouge (IR) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'aide des tables fournies, n'est généralement menée que par une minorité de candidat.e.s. Pour certaines épreuves, les spectres IR des produits obtenus par les candidat.e.s sont réalisés par les examinateur.trice.s durant l'épreuve afin d'évaluer la nature 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 pour laquelle l'aptitude du candidat à mener à bien une expérience de chimie est évaluée. L'attitude des candidat.e.s, leur motivation, leur réflexion et leur esprit d'initiative et d'observation sont également jugés. 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.

L'autonomie des candidat.e.s, leur esprit critique ainsi que leur capacité à réinvestir des connaissances acquises pour les exploiter dans le contexte d'un problème, sont sollicités dans le cadre de ces épreuves. Cela peut se traduire notamment par des énoncés laissant place à plus d'initiative et d'analyse de la part des candidats.e.s.