

EPREUVE DE TRAVAUX EXPERIMENTAUX DE CHIMIE

ENS PARIS-SACLAY

MEMBRES DE JURYS : L-L Chapellet, J-B. Bodin

Bilan :

Les épreuves se sont déroulées sur une journée, dans un laboratoire d'enseignement du département de Chimie de l'ENS Paris-Saclay. Sur 7 candidats admissibles, la note maximale obtenue a été de 18 et la note minimale de 8. La moyenne des notes a été de 12,9 avec un écart type de 3,0.

Déroulement de l'épreuve

L'épreuve est d'une durée de quatre heures et se décompose en deux sujets distincts chacun durant deux heures, d'égal poids dans l'évaluation.

L'ordre dans lequel chaque candidat(e) passe ces deux parties est déterminé par le tirage au sort lors de la convocation et de l'émargement. Les deux sujets sont séparés par un petit temps (5 minutes) de pause qui permet à chaque candidat(e) de réorganiser sa hotte et sa paillasse et de s'assurer que les conditions de sécurité lui permette de commencer la seconde partie sans problèmes.

Principe de l'épreuve

Les sujets consistent en une démarche d'investigation. Après une lecture des données expérimentales et des matériels et produits mis à sa disposition, les candidats doivent proposer oralement un protocole afin de répondre à la problématique posée. Plusieurs protocoles sont souvent envisageables et le jury laisse en général une large part aux initiatives et idées du (de la) candidat(e). Ce (cette) dernier(e) peut ensuite, après discussion avec un membre du jury, mettre en œuvre un protocole permettant de résoudre le problème posé.

Le jury conseille aux candidat(e)s de prendre le temps de lire le sujet avant de démarrer leurs manipulations et ainsi **d'identifier les données expérimentales utiles, le matériel et les produits mis à sa disposition**, les problématiques et les aspects liés à la sécurité.

Une bonne gestion du temps est indispensable à la réussite de cette épreuve. Il est indispensable de mettre à profit les temps d'attente (quand le jury n'est pas disponible ou lors des expériences longues) pour réfléchir à la suite du sujet ou mettre en place une nouvelle expérimentation.

Il n'y a pas d'appel de prévu durant l'épreuve, mais le jury vient régulièrement interagir avec les candidat(e)s : le but n'est en aucun cas de stresser ces dernier(e)s mais d'établir un dialogue constructif et de favoriser leur réflexion.

Le jury tient également à insister sur le fait que c'est une épreuve expérimentale. Beaucoup de candidats ont perdu du temps à rédiger sur leur feuille des réponses très détaillées, qui avaient déjà été évoquées à l'oral avec le jury. Si le sujet comporte des encadrés pour écrire les réponses, c'est avant tout pour garder une trace écrite des valeurs et des résultats expérimentaux, mais une rédaction détaillée et approfondie du protocole, discuté oralement avec le jury, n'est pas nécessaire.

Au moyen de ce rapport, le jury souhaite aider les futur(e)s candidat(e)s à préparer cette épreuve pratique. Certains points ont déjà été signalés dans les rapports des années précédentes et le jury invite fortement les futur(e)s candidat(e)s à en prendre connaissance.

Le jury a pu observer cette année des prestations de bonne qualité dans l'ensemble. Les candidats ont généralement réussi à proposer rapidement des protocoles intéressants et adéquats tout en les réalisant correctement. Il tient à féliciter notamment les quelques candidats qui ont su par leur réflexion, leur technique et leur exploitation des résultats ainsi que leur implication proposer de très bonnes prestations.

Le jury tient à insister sur quelques points particuliers cette année :

Commentaires spécifiques à cette session :

Partie B du sujet

Pour la partie B du sujet, la plupart des candidats ont très vite pensé à la CCM comme méthode d'analyse qualitative du mélange de poudre. Certains candidats ont également proposé d'effectuer des spectres d'absorption UV-visible. Cette proposition a été jugée acceptable par le jury, mais il était attendu que le candidat fasse ressortir que cette méthode est beaucoup plus longue qu'une simple CCM. L'analyse qualitative du mélange par spectroscopie RMN et infra-rouge n'était pas pertinente ici, car les nombreuses parties aromatiques, les nombreux alkyles, et les nombreux groupes fonctionnels (carbonyles, amide, ester, et hydroxyles) des différents analgésiques rendaient toute identification compliquée.

Les CCM ont été globalement bien réalisées par les candidats. La qualité des dépôts est bien souvent vérifiée par les candidats, sous la lampe UV, avant l'éluion. Cependant, les CCM ne sont pas réalisées assez rapidement par tous les candidats, trop de temps a été consacré à la recherche du bon solvant pour dissoudre les poudres ou bien à la recherche du bon éluant. Le jury ne s'attendait pas à ce que les candidats trouvent un très bon éluant dès la première CCM, mais plutôt à lancer plusieurs CCM (au moins deux) avec différents éluants puis de discuter avec le jury des conséquences du changement de polarité de l'éluant sur la migration des composés. La saturation des cuves en éluant prend du temps, il est donc nécessaire d'anticiper et de préparer très tôt cette deuxième cuve de CCM. Le jury a valorisé les candidats qui ont pris l'initiative de préparer rapidement une deuxième CCM. Le jury a été particulièrement attentif aux arguments avancés par les candidats afin de modifier la polarité de l'éluant lors de la deuxième CCM. Le changement de polarité de l'éluant a été très bien argumenté par presque tous les candidats.

La solubilisation des poudres dans un solvant pour effectuer le dépôt sur la CCM, a posé problème à de nombreux candidats. Peu de candidats ont su argumenter correctement que le solvant n'est pas nécessairement l'éluant, mais qu'il faut s'assurer qu'il soit suffisamment volatil. Le jury insiste sur le fait qu'il faut procéder par essai/erreur, et vérifier la qualité des dépôts sous la lampe UV, plutôt que de passer trop de temps à chercher le meilleur solvant (même si la solubilité de la poudre n'est pas très grande dans un solvant, on peut augmenter la quantité déposée en effectuant plusieurs dépôts). Encore une fois, les candidats ont manqué de rapidité et de prises d'initiative sur cette partie.

Si la plupart des candidats préparent bien les CCM sous la hotte en toute sécurité, certains ne font pas suffisamment attention à l'évaporation des solvants dans la pièce : manipulation des solvants en dehors des hottes et dans des béchers ouverts.

Les réponses des candidats sur la méthode de révélation UV, sur le fonctionnement d'une CCM et sur la saturation de la cuve, manquaient souvent de rigueur sur le vocabulaire employé : confusion entre solubilité et miscibilité, entre fluorescence et phosphorescence, entre excitation

et émission, et entre saturation et évaporation. Certains candidats ne connaissent pas la composition de la silice ou bien ne savent pas qu'il y a des groupements silanols en surface (SiOH). Si la description des solvants et des éluants en termes de polarité est bien faite par tous les candidats, le terme de proticité du solvant (ou de la silice) a trop peu souvent été utilisé.

Les candidats savent très bien expliquer pourquoi la vitamine C ne migre pas sur la CCM, mais il est plus compliqué pour eux de remarquer que les deux composés qui migrent le plus sont les deux qui possèdent un noyau benzénique : le paracétamol et l'aspirine. De même, l'explication de la traînée de l'aspirine, causée par les liaisons hydrogènes entre l'acide carboxylique et les groupements silanols de la silice n'est pas immédiate par les candidats.

Le jury conseille aux candidats de bien mieux maîtriser les explications sur la CCM et vocabulaire associé. Le vocabulaire employé doit être précis et compris.

Les candidats devaient ensuite remonter au pourcentage massique de paracétamol et de caféine du mélange de poudre. La plupart des candidats ont très vite pensé à la RMN. Cependant, certains candidats ont pensé qu'il était nécessaire de connaître précisément la masse introduite dans le tube RMN pour remonter au pourcentage massique (utilisation de la balance analytique), alors qu'il suffisait de connaître les intégrations relatives des protons associés à chaque molécule.

L'utilisation de la RMN et d'un logiciel de traitement n'ont pas été évaluées par le jury. Les candidats ont été guidés pour obtenir le spectre et utiliser le logiciel de traitement (intégration, déplacement chimique).

Les attributions RMN sont globalement bien faites par les candidats. Cependant, certains candidats ne connaissent pas les ordres de grandeurs des déplacements chimiques des protons alkyles, des protons aromatiques, et des protons éthyléniques.

L'attribution du proton, dans le cycle de type imidazole de la caféine, est correctement faite en RMN. Cependant, peu de candidats savent expliquer pourquoi il sort vers 8 ppm (hétérocycle aromatique de type imidazole). La connaissance des critères d'aromaticité de Hückel est très approximative, voire fautive pour beaucoup de candidats (4 électrons au lieu de 6 électrons π) et le comptage des électrons π est laborieux voire totalement faux (prise en compte du doublet non-liant de l'azote de l'imine). Cependant, certains candidats se sont distingués sur ces questions en répondant de manière très argumentée et précise.

Les candidats connaissent l'existence de protons labiles sur les hétéroatomes et les fonctions acides, mais le terme labilité n'est pas souvent utilisé.

Le choix des protons à intégrer pour réaliser l'analyse quantitative des proportions massiques n'est pas suffisamment argumenté : il fallait un grand nombre de protons pour être le plus précis possible, pas de protons labiles (déplacement chimique et intégration peu précis), et pas de recouvrement avec d'autres signaux.

Les formules des proportions massiques et molaires ne sont pas suffisamment connues voire totalement fausses. Pour beaucoup de candidats, le calcul des proportions molaires correspond à diviser $n_{\text{paracétamol}}$ par $n_{\text{caféine}}$. Les candidats ne savent pas non plus comment passer des proportions molaires à massiques. Certains candidats se sont distingués sur ces questions en arrivant à remonter aux proportions molaires puis aux proportions massiques avec une belle rapidité et une bonne aisance sur ces calculs et les formules.

Presque tous les candidats savent expliquer ce qu'est le TMS (un cas de triméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Cependant, peu ont été capables d'expliquer pourquoi cette molécule a été choisie comme référence en RMN. Il comporte un seul signal singulet intégrant pour 12H (à 0 ppm), on peut donc l'utiliser en faible quantité. De plus, les protons attachés au silicium sont très blindés, car le silicium est très électropositif. Cela permet d'avoir les déplacements chimiques des protons liés aux atomes de carbone supérieurs à 0 ppm (car plus électronégatif que le silicium et donc des protons plus déblindés). Enfin, ce dernier est inerte et volatile (il est donc facile de s'en débarrasser).

La partie du sujet B portant sur l'analyse d'un comprimé effervescent de vitamine C n'a pas été traitée par les candidats.

Liste, non exhaustive, des questions posées à l'oral sur la partie B du sujet :

1. Quelle méthode d'analyse qualitative de la poudre avez-vous choisi ?
2. Pour la CMM, quel éluant ?
3. Pour la CMM, quel mode de révélation ? Comment fonctionne cette méthode de révélation ?
4. Pourquoi l'aspirine effectue-t-elle une trainée sur la plaque ?
5. Pourquoi l'aspirine et le paracétamol ont les plus grands rapports frontaux ?
6. Expliquer le principe de la CCM.
7. Pourquoi faut-il saturer la cuve en vapeur d'éluant lors de la CCM ?
8. Pourquoi la vitamine C ne migre pas ?
9. Quelle méthode d'analyse quantitative choisir ? Quelles auraient été la ou les méthodes choisies dans un laboratoire d'analyses ?
10. Quel solvant deutéré choisir ?
11. Sur la boîte des ampoules de DMSO, on peut lire + 0,03% TMS : qu'est-ce donc ?
12. Attribuer les signaux RMN, aux différents protons du paracétamol et de la caféine.
13. Pourquoi le signal du singulet 1H de la caféine sort à 8 ppm ?
14. Sur la RMN du paracétamol, que se passerait-il si l'on ajoutait quelques gouttes d'eau deutérée dans le solvant DMSO-D6 ?
15. Quels protons choisissez-vous pour déterminer les proportions massiques du paracétamol et de la caféine ? Justifier.
16. Le pourcentage que l'on obtient est-il massique ou molaire ?
17. Comment remonter au pourcentage massique ?
18. Avez-vous une idée de l'ordre de grandeur des écarts relatifs que l'on peut obtenir en RMN ?

Quelques candidat(e)s ont réussi à montrer une excellente maîtrise des techniques classiques de chimie alliée à une maturité scientifique d'un très bon niveau et le jury tient à les féliciter. Plus généralement, le jury tient à féliciter également les candidat(e)s qui ont su par leur dynamisme, leur implication, leur réflexion et leur technique mener à bout la résolution correcte des problématiques posées : **les candidat(e)s qui ont su s'investir dans les manipulations, qui les ont exploitées tout en manipulant correctement se sont vu attribuer de bonnes évaluations.**