

Rapport sur l'épreuve pratique de chimie

Bilan :

Les épreuves se sont déroulées sur une journée, dans un laboratoire d'enseignement du département de chimie de l'ENS Paris-Saclay. Sur 8 candidats admissibles, la note maximale obtenue a été de 16,5, la note minimale de 5. La moyenne des notes a été de 11,25 (médiane à 12) avec un écart type de 3,8.

Déroulement de l'épreuve

Au début de l'épreuve, les différentes consignes de sécurité sont rappelées : blouse couvrante jusqu'au poignet, lunettes, chaussures fermées, pantalon couvrant l'ensemble des jambes, cheveux attachés obligatoires et lentilles interdites. 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 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 temps de pause de cinq minutes qui permet à chaque candidat de réorganiser sa hotte et sa paillasse et de s'assurer que les conditions de sécurité lui permettent de commencer la seconde partie sans problème. La possibilité est offerte de pouvoir se rendre aux toilettes et/ou de s'hydrater. Cette pause se fait en présence d'un examinateur (les candidats ont comme consigne de ne pas communiquer entre eux).

Chaque candidat reste au même poste pour les deux sujets et dispose pour cela d'une paillasse sur laquelle est réparti le matériel nécessaire aux deux sujets. Une fois les deux parties de l'épreuve terminées, il est demandé aux candidats de procéder au rangement de leur paillasse et notamment à l'évacuation des différents déchets.

Principe de l'épreuve

Le jury fonctionne en binôme : chaque membre suit la moitié des candidats pendant deux heures puis les examinateurs échangent leur rôle lors du changement de sujet. Les candidats bénéficient ainsi d'une double évaluation.

Les sujets consistent en une démarche d'investigation. Après une lecture des données expérimentales et du matériel et réactifs mis à leur 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 candidat qui peut ensuite, après discussion avec un membre du jury, mettre en œuvre un protocole permettant de résoudre le problème posé.

Le jury conseille aux candidats de prendre le temps de lire l'intégralité du sujet avant de démarrer leurs manipulations et ainsi d'identifier les données expérimentales utiles, le matériel et les réactifs mis à leur 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 recommandé 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. En outre, chaque sujet est composé de deux parties indépendantes que le candidat est libre d'aborder dans l'ordre qu'il souhaite.

Il n'y a pas forcément d'appel de prévu durant l'épreuve, mais le jury vient régulièrement interagir avec les candidats : le but n'est en aucun cas de les stresser mais d'établir un dialogue constructif et de favoriser leur réflexion. Cela permet de valoriser leurs savoirs et savoir-faire afin de faire en sorte qu'ils puissent donner le meilleur d'eux-mêmes.

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 futurs candidats à préparer cette épreuve pratique. Certains points ont déjà été signalés dans les rapports des années précédentes et le jury invite fortement les futurs candidats à en prendre connaissance.

Le jury a pu observer cette année des prestations de qualité variable. Si certains candidats ont réussi à proposer rapidement des protocoles intéressants et adéquats tout en les réalisant correctement, d'autres ont montré plus de difficultés en raison de bases théoriques insuffisantes qui ont été un frein à la réflexion préalable nécessaire. Le jury 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.

Commentaires spécifiques à cette session :

Partie A

La partie A du sujet était composée de deux parties indépendantes. La première consistait en la détermination du pK_A d'un indicateur coloré par spectrophotométrie, la deuxième en la synthèse d'un colorant. Seul un candidat a fait le choix de commencer par la deuxième partie, choix qui s'est révélé payant en raison de sa maîtrise de la synthèse organique. Les sept autres candidats ont fait le choix d'aborder le sujet dans l'ordre présenté, ce qui s'est révélé peu judicieux pour certains et certaines dont la maîtrise des notions était insuffisante. Par conséquent, le jury ne peut que conseiller les futurs candidats à lire l'intégralité du sujet afin de commencer l'épreuve par la partie sur laquelle ils sont les plus à l'aise.

La plupart des candidats ont très rapidement compris que la détermination du pK_A nécessitait la préparation de solutions d'indicateur coloré à différents pH et la mesure de leur absorbance, mais l'exploitation a posé plus de problème, notamment en raison de lacunes sur la loi de Beer-Lambert et son interprétation (sens physique des coefficients d'absorption molaire). En particulier, un indicateur coloré étant constitué de deux formes différentes, acide et basique, il possède des coefficients d'absorption molaire différents selon la forme considérée et la longueur d'onde d'étude.

Des solutions de soude, d'acide chlorhydrique et une solution tampon étaient disponibles. Il était possible de préparer trois solutions (acide, basique, neutre) ou de prendre une gamme plus large de solutions à différents pH. Beaucoup de candidats ont été surpris de voir le pH varier brutalement lors

de l'ajout d'une solution basique à une solution d'acide et *vice versa* : cela n'a rien d'étonnant car c'est le principe même des titrages pH-métriques ! Peu de candidats ont pensé à partir d'une solution tampon pour éviter ces variations trop brutales de pH.

Un récipient contenant toutes les électrodes disponibles était présenté aux candidats afin de choisir les plus adaptées aux mesures souhaitées. Les électrodes permettant une mesure du pH (électrode de verre + électrode de référence) sont la plupart du temps bien identifiées. En revanche, certains candidats confondent l'électrode d'argent (première espèce, électrode de mesure) et l'électrode $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$ (seconde espèce, électrode de référence).

Le tracé de spectres ou la mesure d'absorbance au spectrophotomètre n'a posé de problème à personne. Seule l'utilisation du logiciel a décontenancé quelques candidats : le jury rappelle que leur maîtrise n'est pas exigible et qu'il ne faut pas hésiter à demander de l'aide en cas de besoin, comme rappelé durant l'épreuve. Cela n'a évidemment aucune incidence sur la note finale.

Cette première partie du sujet A était considérée comme aboutie lorsqu'un pK_A cohérent avec la littérature était proposé. Dès lors, il était inutile de reprendre toute l'analyse théorique sur le compte-rendu, étant donné qu'elle avait été réalisée en amont et que le résultat était donné à l'oral.

La deuxième partie consistait en la synthèse d'un colorant, pour laquelle il fallait d'abord estimer les quantités de matière de réactifs à introduire pour obtenir une quantité donnée de produit. Si environ 80 % des candidats ont plutôt bien identifié le réactif limitant de la transformation, la moitié n'a pas tenu compte du nombre stœchiométrique associé, ce qui a mené à un calcul erroné de la masse de réactif à prélever. Le jury s'est étonné de constater que quelques candidats (environ 25 %) proposent des relations inhomogènes lors du calcul des quantités de matière ! Il est conseillé de procéder à une analyse dimensionnelle autant que faire se peut pour éviter de telles erreurs regrettables.

Le jury invite en outre les candidats à prendre du recul sur les manipulations réalisées et notamment sur la verrerie à utiliser. Si pour un titrage ou le prélèvement d'un réactif limitant, des pipettes jaugées ou graduées sont nécessaires, une éprouvette graduée suffit pour mesurer des volumes de solvant ou de réactifs en excès. Par ailleurs, le jury souhaite attirer l'attention sur la différence entre une solution aqueuse, dont la connaissance de la concentration en quantité de matière est importante pour la détermination de la quantité de matière prélevée, et un liquide pur, dont la donnée essentielle est la masse volumique. En effet, le jury s'est étonné que deux candidats se questionnent sur la concentration de la propanone ou sur son état physique.

Environ la moitié des candidats a réalisé la synthèse du colorant, pour laquelle les règles usuelles étaient bien respectées. En particulier, les candidats se sont appliqués à réaliser des transferts quantitatifs pour optimiser le rendement. Cela pouvait s'avérer problématique pour effectuer le suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) étant donné qu'il n'y avait plus de réactif à déposer. Si le jury a mis à disposition des candidats concernés du réactif pour qu'ils puissent mener leur expérience, il aurait été bon de lire tout l'énoncé pour prévoir cette étape.

La CCM a été réalisée par seulement un tiers des candidats, la plupart du temps correctement. Le jury s'est étonné que certains candidats proposent de déposer de l'acétone sur la plaque : outre le fait que c'est un réactif en excès, c'est également un solvant volatil !

Enfin, il était demandé aux candidats de proposer une autre méthode de caractérisation du produit obtenu : la température de fusion du solide étant très élevée, une mesure au banc Kofler était exclue.

Néanmoins, quelques candidats ont proposé de réaliser un spectre infrarouge ou de RMN, qui se sont révélés pertinents. Une connaissance de quelques bandes caractéristiques en infrarouge était appréciée pour discuter de l'obtention ou non du produit souhaité sans devoir se référer aux tables.

Partie B

La partie B du sujet se découpe également en deux parties indépendantes : une sous-partie chimie des solutions et une sous-partie chimie organique. Ces deux sous-parties pouvaient être traitées par les candidats dans l'ordre qu'ils le souhaitent. Toutefois, tous les candidats ont effectué la partie B dans l'ordre chronologique.

Dans la première sous-partie, les candidats devaient déterminer la concentration d'un mélange de deux acides : l'acide chlorhydrique et l'acide éthanoïque. Le mélange n'était pas à réaliser par les candidats qui disposaient directement de la solution contenant les deux acides.

Dans un premier temps, les candidats devaient déterminer le volume de prise d'essai afin d'avoir une chute de burette optimale. Pour cela, les candidats pouvaient estimer grossièrement les concentrations en acides dans le mélange à partir des solutions mères utilisées et de leurs pourcentages massiques respectifs. Le jury a été très surpris de constater que l'estimation des concentrations en quantité de matière dans le mélange d'acides a été laborieux, voire totalement faux pour beaucoup de candidats. Les erreurs suivantes sont à noter : erreurs d'unité sur la masse volumique, oubli de diviser la concentration par deux lors du mélange 50/50 des deux acides et encore plus étonnant, des erreurs pour plusieurs candidats dans l'utilisation d'un pourcentage massique.

Une fois les concentrations en quantité de matière des deux acides estimées, les candidats pouvaient déterminer le volume de la prise d'essai pour avoir une chute de burette optimale. Une discussion pouvait être menée avec le jury sur les compromis à faire entre précision (un volume équivalent grand diminue l'incertitude relative $\Delta V_{\text{éq}}/V_{\text{éq}}$), durée de l'expérience et volume total de la burette. Des prises d'essai de 20,00 mL ou bien 25,00 mL permettaient d'avoir des volumes équivalents acceptables (vers 8 mL et 22 mL ou bien vers 10 mL et 28 mL). Si tous les candidats sont parvenus à des estimations convenables, pour certains candidats cette étape a été très longue et a nécessité l'intervention du jury à plusieurs reprises. Les candidats ont alors pris un retard considérable sur les manipulations.

Les candidats devaient par la suite proposer une méthode de suivi du titrage. La plupart des candidats ont trop vite proposé un suivi pH-métrique. Cependant, ce n'était pas le meilleur choix ici puisqu'après la première équivalence, il y a de l'acide acétique en solution, le premier saut de pH n'est donc pas très prononcé et la concentration déterminée pas très précise. Le jury note la grande hétérogénéité des candidats sur ces questions. L'estimation, même grossière, d'un pH après la première équivalence a été ardue pour à peu près la moitié des candidats alors que pour l'autre moitié, le titrage conductimétrique a très vite été envisagé avec la bonne justification sur le premier saut de pH.

Les connaissances théoriques sur la conductimétrie étaient très inégales entre les candidats. Il n'est pas normal à ce niveau d'étude de confondre cellule conductimétrique et électrodes, de ne pas savoir ce qu'est une constante de cellule, de ne pas savoir ce que mesure une cellule conductimétrique ou comment fonctionne un conductimètre. Certains candidats n'ont pas su donner ou même nommer la loi de Kohlrausch.

La plupart des candidats ont cependant très bien su effectuer le titrage avec suivi conductimétrique ainsi que justifier l'allure des segments de droite aux différents instants du titrage. Cependant, trop peu de candidats ont pensé à tracer directement la conductivité corrigée du facteur de dilution et

lorsque le jury intervenait pour leur faire remarquer, les formules de conductivités corrigées données par certains candidats étaient fausses. Le jury insiste donc sur le fait que les connaissances théoriques sur la conductimétrie étaient très largement insuffisantes pour à peu près la moitié des candidats

Enfin, l'utilisation de l'outil informatique a montré de nombreuses disparités entre les candidats. Certains candidats semblent avoir opté pour l'utilisation de logiciels qu'ils ne maîtrisaient pas suffisamment, comme *Synchronie* par exemple. La modélisation des courbes par des segments de droite fut alors très laborieuse, peu précise et relevait parfois plus d'un tracé à la main et d'une lecture graphique. Le jury ne saurait que recommander d'utiliser des logiciels avec lesquels les candidats sont à l'aise. Une simple modélisation des portions de droites par régression linéaire sur un tableau graphique était tout à fait possible. Quelques candidats se sont vraiment distingués par une aisance dans l'utilisation des outils informatiques, sur la détermination des volumes équivalents à l'aide des équations des droites et sur leur rapidité dans leur traitement des données.

Enfin, le jury demandait aux candidats d'estimer les incertitudes sur les concentrations déterminées et sur les volumes équivalents mesurés. Les candidats ayant présenté de nombreuses difficultés sur les connaissances et le traitement des données du titrage conductimétrique ne sont pas arrivés jusqu'à cette partie du sujet. Les calculs sur les incertitudes ont été bien réalisés et souvent bien argumentés par les candidats. Le jury note une bonne connaissance des sources d'incertitudes par les candidats, notamment celles possibles sur la burette graduée (incertitude de lecture deux fois, de volume délivré par la verrerie et impossibilité de mettre moins d'une goutte).

Au niveau de la sécurité, la plupart des candidats ont désiré manipuler sous hotte, bien que ce ne fût pas obligatoire puisque cette partie du sujet ne comportait pas de substances volatiles. Cependant, cela permettait aux candidats de bien séparer la partie rédaction, de la partie manipulation et ainsi de limiter les accidents. Les paillasses étaient propres et bien rangées pour la plupart des candidats. Presque tous les candidats ont désiré mettre des gants alors que les concentrations en quantité de matière utilisées pour les acides étaient inférieures à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le jury rappelle que les gants ne doivent pas être utilisés en permanence et leur usage doit être limité aux produits corrosifs ou toxiques. Certains candidats ont utilisé les gants pendant toute la durée de la partie B et ne les ont pas enlevés lors de l'utilisation des outils informatiques (clavier, souris, calculatrice...).

Deux candidats ont été suffisamment rapides pour commencer la deuxième sous-partie du sujet B, traitant de chimie organique. Cette deuxième partie s'intéressait à un mélange, en solution étherée, de benzaldéhyde et d'acide benzoïque. Le sujet demandait aux candidats d'isoler chacun des composés et de justifier la pureté des produits isolés. Les deux candidats ayant traité cette partie du sujet se sont distingués sur la rapidité de leur réflexion et la justesse des protocoles proposés.

Un lavage basique à l'aide d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % permettait de déprotoner l'acide benzoïque et de faciliter son passage en phase aqueuse. Les candidats ont par ailleurs pensé à tester le pH de la phase aqueuse avec un papier pH afin d'estimer le nombre de lavages nécessaires.

Attention cependant, l'utilisation du papier pH par les candidats s'est effectuée à même la paillasse. Ce n'est pas recommandé afin de ne pas polluer toute sa paillasse et pour des raisons de sécurité lors de la manipulation de solutions concentrées. Il faut utiliser une baguette en verre et un verre de montre (ou un petit bécher) dans lequel poser le papier pH.

Après séparation de la phase organique et aqueuse, les candidats n'ont pas eu le temps d'analyser et d'isoler les produits contenus dans chaque phase. Il fallait traiter la phase aqueuse avec un acide afin de former à nouveau l'acide benzoïque et de le faire précipiter, puis réaliser un essorage du solide sur Büchner. Les caractérisations pouvaient se faire par CCM et température de fusion.

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

- Quel volume de prise d'essai pour avoir une chute de burette optimale ?
- Discussion méthode de suivi du titrage : conductimétrique ? pH métrique ? Les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes et quelle est la plus précise ?
- Est-ce nécessaire d'étalonner le conductimètre ? Qu'est-ce que la constante de cellule ?
- Comment fonctionne un conductimètre ? Que mesure-t-il ?
- Justifier la variation des segments de droites.
- Estimer les incertitudes sur $V_{\text{éq}}$; sur les concentrations des acides.
- Quel ordre de grandeur de volume d'eau ajouté permet de négliger l'influence de la dilution ?
- Quel protocole pour séparer l'acide benzoïque et le benzaldéhyde ?
- Proposer pour chacun des produits une méthode pour vérifier la pureté.
- Proposer une méthode de purification pour chacun des produits.

Quelques candidats ont réussi à montrer une excellente maîtrise des techniques classiques de chimie, allée 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 candidats qui ont su par leur dynamisme, leur implication, leur réflexion et leur technique mener à bout la résolution correcte des problématiques posées : **les candidats qui ont su s'investir dans les manipulations, qui les ont exploitées tout en manipulant correctement se sont vu attribuer de bonnes évaluations.**