

3.2 - CHIMIE - EPREUVE MIXTE - filière PC

I) INTRODUCTION

L'épreuve mixte de chimie du Concours Commun s'est déroulée comme les années précédentes dans une salle de travaux pratiques à l'UFR Biomédicale des Saints-Pères, dépendant de l'Université Paris Descartes (Paris V). Nous disposons d'un laboratoire parfaitement équipé, d'un personnel technique compétent et disponible et de conditions de travail idéales (aucun incident particulier n'a été à signaler).

II) LA SECURITE ET L'ELIMINATION DES DECHETS

Lors de cette session de TP nous avons recensé les problèmes de sécurité rencontrés par les candidats :

- manipuler des produits sans ou avec un seul gant et avec les lunettes sur la tête plutôt que sur les yeux,
- sucer ses stylos,
- porter des chaussures non couvrantes et avoir les manches de blouse relevées,
- manipuler des produits organiques en dehors de la hotte,
- transvaser des produits purs afin de les pipeter,
- souiller les balances avec les liquides ou les solides à peser,
- utiliser de la verrerie non adaptée (tentatives de fixation de réfrigérants sur des erlens non rodés),
- ne pas agiter le mélange réactionnel (dangereux pour des réactions exothermiques).

On rappelle que les gants ne doivent être utilisés que pendant les phases de manipulation. Il faut les changer dès qu'ils sont souillés et les ôter pour écrire ou pour pianoter sur un clavier d'ordinateur....

Il est important d'insister pendant l'année scolaire sur la sensibilisation des étudiants à la dangerosité des produits chimiques (le permanganate solide est par exemple un dangereux comburant qui ne doit pas être mélangé à sec avec un composé oxydable).

La nécessité de l'élimination des déchets et le coût de leur traitement ne sont toujours pas des préoccupations importantes pour nombre de candidats.

III) LA NOTE FINALE

Elle est attribuée collégialement et elle intègre : la réponse aux questions posées dans l'interrogation orale, l'avancement et la qualité du travail expérimental et surtout les conclusions, déduites par le candidat à partir de ses résultats expérimentaux, clairement détaillées dans le compte-rendu.

IV) RAPPEL SUR LE DEROULEMENT DE L'EPREUVE

IV-1) Gestion du temps

Les quatre heures que dure l'épreuve incluent le tirage au sort, le placement des candidats, les conseils de sécurité et à la fin de l'épreuve, le rangement de la paillasse (~15 min). Durant l'épreuve, une interrogation orale est proposée au candidat et les sujets abordés peuvent déborder du cadre du TP. Cet exposé oral qui induit discussion et approfondissement avec l'examineur, implique une préparation de 10 min, suivie d'une interrogation d'environ 15 min. Le temps réel disponible pour le TP proprement dit (manipulation + rédaction) est donc d'environ trois heures et quinze minutes.

IV-2) La lecture du sujet

Cette année plus que les précédentes, les examinateurs ont été atterrés de constater qu'un nombre croissant de candidats ne savent plus lire leur sujet. Alors que le protocole demande de doser une solution, certains candidats décident de n'en doser qu'une partie ! Un certain nombre de candidats se trompent de produits bien que ceux-ci soient dûment étiquetés. Le chromate devient du bichromate ou encore on dose

du fer(II) par du fer(II) etc. et on s'étonne de ne pas observer de changement de couleur lors de ce dosage.

IV-3) Les textes des manipulations

Une cinquantaine de sujets différents ont été proposés cette année, par tirage au sort, aux candidats. Ces sujets peuvent se regrouper en trois classes : Chimie des Solutions, Chimie Organique, Mixte Chimie Organique / Chimie des Solutions.

L'expérience des années précédentes nous a conduit à réduire le nombre de manipulations demandées dans chaque sujet. Malgré cela, peu de candidats ont réussi à terminer leur TP.

Les candidats doivent comprendre que les sujets sont des guides et qu'ils donnent des indications très utiles à ceux qui font l'effort de les lire et de les comprendre.

Ces sujets sont conformes à l'esprit du programme des classes PC et sont donc abordables par tout étudiant qui s'est préparé sérieusement à cette épreuve pratique (participation active aux TP durant les deux années de préparation).

Les sujets "chimie des solutions" comportent des premières parties "classiques". Quelques exemples pour illustrer la faisabilité de ces premières parties :

- Dosage d'une solution de fer(II) par une solution de permanganate de potassium, d'une solution de fer(II) par une solution de cérium(IV), d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium, d'une solution peroxyde d'hydrogène par une solution de permanganate de potassium ou encore dosage d'une solution contenant une base faible et une base forte...etc

Les deuxièmes et / ou troisièmes parties sont un peu plus compliquées ; cependant le candidat est guidé par le texte de son sujet.

IV-4) Contenu du compte-rendu

L'écriture des équations chimiques impliquées dans les réactions de dosage ou de chimie organique est *indispensable*. Ces équations doivent tenir compte des espèces majoritaires et doivent être équilibrées.

Les candidats sont invités à rendre un compte-rendu lisible comprenant :

- les résultats expérimentaux trouvés sous forme claire (les graphiques sont préférables aux tableaux de mesure).

- l'exploitation, l'analyse des résultats obtenus.

- les réponses aux questions posées.

IV-5) L'expérimentation

Nous attendons du candidat une manipulation correcte du matériel de base de la chimie.

La propreté est prise en compte dans la note, les produits doivent être pesés dans les récipients adéquats et non pas semés sur la balance (il faut préciser que les balances de précision possèdent des portes latérales, ce détail est régulièrement ignoré).

Certaines erreurs ou méconnaissances sont récurrentes :

- le montage à reflux pose des problèmes à certains (température à choisir, utilisation de la verrerie rodée).

- le Dean-Stark est souvent inconnu.

- le Büchner est monté directement sur le tube à vide (voir sur le tuyau d'air comprimé) et le choix du filtre est souvent aléatoire.

- Certains candidats semblent ignorer la grande réactivité de certains produits ainsi des organomagnésiens ont été laissés à l'air ou même transvasés du ballon dans un bécher !

- pour une meilleure précision des coordonnées du point d'équivalence, il est indispensable de resserrer le pas de dosage près de l'équivalence.

- des candidats souhaitent étalonner leur mV-mètre !?

- la connaissance des électrodes à utiliser est souvent floue.

V) Impression générale

La lenteur des candidats est souvent hallucinante : une heure pour préparer deux solutions est un temps maintenant ordinaire. Cette lenteur ainsi que les erreurs de titre sont dues à :

- un mauvais décodage du texte,

- à des problèmes de lecture du catalogue de produits chimiques (ou du Handbook),

- des erreurs sur la masse à peser,
- des solutions non homogénéisées,
- de mauvais choix de verrerie,
- des difficultés de manipulation des propipettes.

Déjà signalée dans les rapports précédents, mais non résolue, une question très importante subsiste : **quand doit-on arrêter un dosage** ? La réponse à cette question est pourtant simple et réside dans l'examen des propriétés des espèces majoritaires en fin de réaction (en particulier du titrant) en tenant compte de la dilution. Les enseignants doivent insister sur ce point essentiel à la compréhension des dosages.

Autre point important souvent mal assimilé : la notion de quantité de matière. Rares sont les candidats qui corrèlent des volumes à l'équivalence d'un dosage et des nombres de moles des composés impliqués dans les réactions (réactions d'ailleurs souvent absentes des comptes-rendus). La mauvaise maîtrise du concept de quantité de matière rend souvent impossible les calculs de rendement (souvent, seules des masses de produit sont données dans les comptes-rendus).

Les candidats ont montré des difficultés pour se déplacer dans les diagrammes pot-pH

La détermination des pK_a reste souvent problématique : confusion du pH à la demi-équivalence avec le pH à la mi-hauteur du saut à l'équivalence ; croyance que le pK_a est toujours à la demi-équivalence lors d'un dosage (même si l'on précipite l'acide formé ou si l'acide est trop fort ou que l'on dose un tampon)....

Un manque de sens critique est souvent observé (des masses molaires de quelque mg pour un complexe métallique ou encore des concentrations, de type Benvéniste, de $10^{-45} \text{ mol L}^{-1}$).

Plusieurs demandes concernant la concentration de liquides purs montrent que des confusions graves persistent entre la notion de solution et celle du liquide pur. La réticence montrée par des candidats pour la pesée des liquides confirme cette confusion.

VI) La question de cours

Quelques candidats ont répondu à l'énoncé de leur question de cours "qu'ils ne savaient rien ou encore qu'ils n'avaient pas fait de chimie au cours de l'année et qu'il était par conséquent, inutile de les interroger". Il est à noter que l'interrogation est obligatoire et qu'elle a toujours eu lieu.

Il semblerait que l'enseignement de l'électrochimie ait été plus assimilé et notamment celui portant sur les courbes intensité/potentiel.

IV) CONCLUSION

L'épreuve mixte de Chimie est une épreuve difficile qui nécessite de maîtriser, dans un temps limité, un ensemble de notions tant théoriques que pratiques.

Il résulte que l'écart-type obtenu dans cette épreuve est relativement important (~4), impliquant la présence d'excellents candidats (notés 20) et celle de candidats très médiocres qui visiblement ont été dépassés par l'épreuve par manque de préparation et/ou de connaissances.

Terminons, en rappelant que les difficultés rencontrées par les candidats sont parfois théoriques, mais surtout pratiques. Trop d'étudiants manquent d'automatismes, montrant qu'ils n'ont pas correctement assimilé les pratiques fondamentales du laboratoire. Ceci prouve qu'il est indispensable de se préparer pendant l'année scolaire aux pratiques expérimentales car celles-ci ne s'inventent pas sur le tas. Enfin, il est fondamental d'entraîner les étudiants à corréler les faits expérimentaux aux connaissances théoriques apprises dans les cours magistraux.... N'est-ce pas là le but de toute science expérimentale ?

L'utilité de ce rapport réside dans la lecture qu'en font les étudiants, ainsi que leurs professeurs, en vue de comprendre le déroulement, ainsi que les exigences de l'épreuve mixte de Chimie. Nous avons encore été très étonné de constater que, malgré la diffusion informatique sur le NET des rapports précédents et de la notice du concours, de nombreux candidats ignoraient encore le principe de l'épreuve mixte, sa durée et son déroulement, ainsi que les règles de sécurité de base à respecter.