

Extraits des rapports du jury de l'Agrégation de Sciences physiques, option chimie sur l'épreuve écrite de Chimie organique 2003 à 2011

Ce document est proposé par Martin Vérot. Si vous voyez une erreur, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible.

Ce document est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

Table des matières

1	Comment aborder le sujet de chimie générale ?	1
2	Rédaction	3
3	Définitions	3
4	Nomenclature/Structure	3
5	Électrochimie/oxydoréduction	3
6	Complexes	4
7	Cinétique	5
8	Thermodynamique	7
9	Chimie du solide	8
10	Spectroscopie	8
11	Mécanique quantique	9
12	Divers	10

1 Comment aborder le sujet de chimie générale ?

La relative longueur de l'énoncé permettait d'aborder de nombreux domaines de la chimie inorganique sans être bloqué par une lacune dans un secteur particulier, ce que de nombreux candidats ont intelligemment exploité.

2003

Pour répondre de la manière la plus équitable aux différentes stratégies adoptées par les candidats, le jury s'efforce d'évaluer toutes leurs qualités quelle que soit leur nature. Ont été bien considérés par exemple les candidats qui ont su rétablir certains résultats théoriques de base sur lesquels s'appuyait la suite de l'énoncé. À l'inverse, ne sont que faiblement appréciées les réponses très brèves, sans justification, à des questions qui peuvent pourtant recevoir une explication qualitative simple et cohérente.

2004

Le jury attendait des réponses précises et rigoureuses à ces questions et ne se contentait pas d'argumentations approximatives. Par exemple, la définition de l'affinité électronique demandait la réaction associée, la fonction d'état et la température.

2005

Systématiquement, l'épreuve comprend des parties indépendantes qui peuvent, elles-mêmes, être constituées de sous parties indépendantes. On peut donc conseiller aux candidats de réaliser une première lecture rapide du sujet afin de repérer les questions qui leur permettront d'optimiser leurs compétences à condition d'y consacrer une durée suffisante.

Le jury apprécie les réponses claires et concises, certaines réponses étant inexploitable par manque de précision.

2006

Il faut également souligner que chaque partie comportait de nombreuses questions d'une grande simplicité permettant d'évaluer des connaissances acquises dès le premier cycle universitaire. Le jury a été surpris de constater que ces questions ont généralement été mal traitées par la grande majorité des candidats.

2007

D'une manière générale les candidats doivent veiller à être rigoureux aussi bien dans leur progression logique (niveau de la leçon, calculs, raisonnements) que dans le choix des termes utilisés. Les définitions doivent être clairement explicitées.

2008

Le jury souhaite étendre cette dernière remarque à l'ensemble des grandeurs usuellement rencontrées dans le domaine de la chimie-physique : il invite les candidats à toujours garder en tête les ordres de grandeur des quantités thermodynamiques, cinétiques, ou relevant de la physique atomique ou moléculaire qu'ils manipulent. Cette dernière recommandation s'applique également aux épreuves de montage.

2009

Un effort notable dans la maîtrise de la culture chimique élémentaire doit être fait. Les ordres de grandeur les plus familiers sont parfois méconnus (les rayons atomiques ne sont pas de l'ordre de 100 nm !). On attend d'un candidat qu'il connaisse les ordres de grandeurs caractéristiques des "briques" de base du chimiste.

2011

2 Rédaction

3 Définitions

Le langage spécifique à la chimie se doit d'être connu et correctement utilisé. Le vocabulaire ne peut être imprécis : électrons « appareillés » pour appariés, rapport « gyroscopique » pour gyromagnétique, « calcification », « calcination », « carbonatation », « carbonisation » ... pour calcliothermie.

Les concepts sous-jacents ne sont pas toujours assimilés : on peut citer les définitions approximatives des termes dismutation, eutectique, déplacement chimique, supraconductivité (dont on fête le 100^e anniversaire cette année) et la température critique associée.

2011

4 Nomenclature/Structure

Globalement mieux réussie, cette question a néanmoins révélé des lacunes surprenantes en nomenclature (rares sont les candidats connaissant la formule de l'anion chlorate) et dans l'équilibrage de réactions rédox simples.

2003

L'application de la méthode VSEPR nécessite un décompte rigoureux et justifié des électrons de valence de l'atome central. En particulier, un métal dans un environnement à 4 ligands n'est pas forcément décrit par un modèle AX_4 .

2005

Il va sans dire que tout professeur de chimie doit savoir ajuster les nombres stœchiométriques d'une équation de réaction.

La systématique de Lewis n'est pas toujours rigoureusement suivie : tous les doublets y compris les doublets non-liants doivent être indiqués.

2011

5 Électrochimie/oxydoréduction

La deuxième partie était consacrée à l'étude d'un mécanisme réactionnel par voltampérométrie cyclique. Si les quelques questions portant sur les bases théoriques de cette technique ont été correctement traitées par un nombre appréciable de candidats, le jury a été surpris de constater que l'utilisation de voltammogrammes pour analyser un mécanisme réactionnel n'a rencontré que très peu de succès.

2003

Le jury constate un manque d'exploitation de notions élémentaires comme le lien entre une configuration électronique et les nombres d'oxydation accessibles pour l'élément. Le nombre d'oxydation 0 et l'absence de nombres d'oxydation négatifs ont été rarement indiqués.

La lecture du diagramme potentiel – pH pose problème et son utilisation n'est pas maîtrisée ce qui conduit certains candidats à invoquer dans leur copie des « risques d'oxydation de V_2O_5 ».

2011

6 Complexes

Là encore, le jury a été extrêmement surpris de constater que l'immense majorité des candidats ne parvenait pas à décompter les orbitales π présentes dans un fragment porphyrine.

Plus encore, nous devons noter qu'un seul et unique candidat a été capable de proposer un ordre plausible pour les orbitales à fort caractère métallique dans le complexe de symétrie D_{4h} envisagé bien que l'étude des recouvrements des orbitales du métal et du ligand ait fait l'objet d'une question préalable et que l'épreuve d'écrit de l'année précédente ait porté en grande partie sur l'étude de la structure électronique de complexes semblables.

Signalons à cette occasion que la description de la structure électronique des complexes des métaux de transition ne peut pas toujours être correctement effectuée par la seule théorie du champ cristallin, qui plus est, mal maîtrisée.

2003

Le jury a été surpris que très peu de candidats, y compris parmi les meilleurs, sachent proposer des exemples de complexes métalliques octaédriques de configuration d^n . Une telle absence de réponse est incompréhensible. De même, dans la partie traitant des généralités concernant les transitions de spin, de nombreux candidats n'ont pas su justifier l'influence de la température et de la pression sur ce phénomène ni discuter des changements de propriétés optique et magnétique qu'il entraîne.

2004

La configuration électronique du titane dans les complexes $(dmpe)TiCl_3(CH_2CH_3)$ et $(CH_3CH_2)TiCl_3$ était souvent erronée.

2005

En particulier, il est surprenant de constater que très peu de candidats sont capables de distinguer clairement une approche de type « champ cristallin » d'un traitement de type « champ de ligands ».

2007

7 Cinétique

Une faiblesse fréquemment constatée dans les deux problèmes concerne les bases de la cinétique chimique. De bons candidats évitent les questions de cinétique. Ceux qui les traitent semblent souvent manquer d'un formalisme fiable pour analyser et réduire un mécanisme à une seule équation bilan. Les concepts d'étape cinétiquement déterminante et d'approximation des états quasi stationnaires sont confus et mal exploités.

2003

L'étude cinétique de l'oxydation enzymatique de l'éthanol débutait par une approche classique suivant le modèle de Michaëlis. Là encore, le jury a été surpris de constater que cette partie, a priori très simple, constituait un obstacle sur lequel ont buté une majorité de candidats. L'effet isotopique envisagé dans les questions suivantes semble mieux compris.

2007

La première partie sur la désulfuration des gazoles abordait l'étude de différents types de réacteurs chimiques. Elle a été dans l'ensemble assez mal traitée, voire maltraitée, par les candidats qui n'ont pas vraiment réussi à se détacher des études cinétiques habituellement menées dans des réacteurs fermés parfaitement agités (RPAF).

La méthode intégrale pour la détermination d'une loi de vitesse est connue mais le jury tient à rappeler que l'unité de la constante de vitesse doit être indiquée et en accord avec l'unité de temps utilisée pour sa détermination. Une régression linéaire n'a de sens que si le coefficient de corrélation est précisé et a une valeur absolue très proche de 1. Si une méthode graphique est utilisée, le plus grand soin doit être apporté au choix des échelles, qui doivent être clairement indiquées, et au report des points.

De même, très rares ont été les candidats à évoquer la période d'induction pour l'application de l'approximation de l'état quasi stationnaire alors que dans un RPAC, un temps de passage trop court ne permet pas l'établissement du régime permanent. Le jury tient à préciser que l'approximation de l'état quasi stationnaire ne peut s'appliquer qu'à des intermédiaires réactionnels très réactifs c'est-à-dire des intermédiaires dont la formation est difficile et la disparition facile. Appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire consiste à écrire que la vitesse de formation de cet intermédiaire réactionnel est égale à sa vitesse de disparition.

Le principe de la conductimétrie est connu mais le jury a noté la difficulté rencontrée par les candidats pour exposer le principe en des termes clairs et précis mettant en exergue les points importants. Peu de candidats ont fait allusion à la diffusion interne et externe dans le mécanisme de la catalyse hétérogène qui est en général connu. La notion de promoteur est quant à elle assez mal maîtrisée.

2008

Le mécanisme présenté était un mécanisme en chaîne, dire qu'il est radicalaire ne permet pas de donner le type auquel il appartient. Les constituants moléculaires indépendants présents dans le système siège de la transformation sont des espèces chimiques stables et non des intermédiaires réactionnels.

L'étude des réactions d'amorçage a révélé, pour un trop grand nombre de candidats, la grande confusion entre grandeurs thermodynamiques et grandeurs cinétiques.

Cette partie du sujet a également révélé un fort manque de rigueur. Le quotient réactionnel fait intervenir les activités des constituants donc ici le rapport de la pression partielle du constituant sur la pression de référence, les gaz étant assimilés à des gaz parfaits. Les lois de vitesses s'expriment elles, en fonction des concentrations des constituants dans le milieu.

L'étude de la loi de vitesse n'a quasiment jamais été menée à son terme. Les candidats ayant observé à juste titre que les chaînes étaient longues ont omis d'utiliser cette information pour négliger certains termes devant d'autres dans l'expression de la vitesse du processus et dans l'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux radicaux libres. Sans ces simplifications, l'obtention de l'expression de la loi de vitesse est illusoire. A propos de l'AEQS, le jury tient à préciser, encore une fois, que cette approximation ne s'applique pas à une espèce chimique quelconque du milieu mais à un intermédiaire réactionnel, et que celui-ci doit être très réactif. Mais... attention : dire qu'il est très réactif ne veut pas dire qu'il est formé lentement et qu'il disparaît vite. « Lentement » et « vite » font référence à des vitesses, or appliquer l'AEQS c'est dire que la vitesse de disparition de l'intermédiaire réactionnel est égale à sa vitesse de formation. Il faut également rappeler que la vitesse de disparition d'un réactif ou la vitesse de formation d'un produit n'est égale à la vitesse de l'étape que si le nombre stœchiométrique dudit réactif ou dudit produit est de 1.

Sa surprise a été encore plus grande de constater qu'un nombre non négligeable de candidats pensent que l'énergie d'activation d'une transformation chimique est égale à la somme des énergies d'activation des différentes étapes ou que la longueur de chaîne correspond au nombre d'atomes de carbone dans le produit formé!

2009

On peut néanmoins noter que la notion de pré-équilibre rapide est rarement assimilée.

2011

8 Thermodynamique

La partie consacrée à la détermination des énergies de liaison ne demandait que la construction de cycles thermodynamiques élémentaires et l'utilisation des lois de Kirchoff et a été très peu traitée rigoureusement. Le jury s'inquiète des lacunes en thermodynamique chimique que semble révéler ce manque d'intérêt.

2005

Ainsi, quelques questions préalables portant sur l'établissement de relations fondamentales (relation de Gibbs-Helmoltz, expression des enthalpies et entropies molaires partielles d'un mélange réel, détermination des potentiels chimiques par la méthode des tangentes) ont semblé désarçonner la grande majorité des candidats. La construction d'un diagramme isobare de cristallisation d'un mélange binaire ne présentant aucune miscibilité à l'état solide et la mise en œuvre de la méthode du triangle de Tamman pour déterminer la composition d'un mélange eutectique ont également rencontré peu de succès.

Toutefois, là encore, une question préalable portant sur le dosage calorimétrique de l'acide phosphorique par la soude a mis en évidence les difficultés que rencontrent nombre de candidats dans l'application du premier principe de la thermodynamique.

2007

Force est de constater la connaissance trop approximative de la définition des grandeurs standard de réaction pour la majorité des candidats. Les calculs demandés nécessitent rigueur et parfaite connaissance des définitions. Le jury rappelle qu'une réaction de combustion à 298 K conduit entre autres à la formation d'eau sous sa phase liquide et que, par conséquent, la donnée de l'enthalpie standard de combustion du dihydrogène à 298 K revient à la donnée de l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide à cette température. Il précise aussi que les enthalpies standard de liaison ou de dissociation correspondent à des équations de réaction dans lesquelles réactifs et produits sont gazeux. Ces calculs pourtant très classiques en licence n'ont été menés à bien par aucun candidat. Le jury rappelle que l'utilisation de cycles thermodynamiques bien construits peut faciliter la résolution de nombreuses questions de thermochimie.

2009

La thermodynamique continue de poser des difficultés : la notion de taux d'avancement d'une réaction n'est pas toujours assimilée. Beaucoup de candidats méconnaissent les formules de base ou confondent les différentes grandeurs. Considérer l'homogénéité des formules devrait pourtant permettre de corriger beaucoup d'erreurs. Cette année encore, on rencontre des confusions inacceptables et lourdes de conséquences entre K° , constante d'équilibre, et Q , quotient de réaction ou entre X , ΔX , $\Delta_r X$ et $\Delta_r X^\circ$ où X est une fonction d'état extensive du système. Ainsi, les candidats confondent les grandeurs associées à un système (G par exemple) et celles associées à une équation de réaction ($\Delta_r G^\circ$ par exemple). Les dimensions des grandeurs de réaction sont parfois erronées (par exemple J au lieu de $J \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $\Delta_r G^\circ$). 2011

9 Chimie du solide

La notion de densité d'états pose problème à certains candidats. Lorsque l'on demande de définir ce que sont des solides métallique, isolant ou semi-conducteur dans un paragraphe intitulé « Diagramme de bandes », on s'attend naturellement à ce que le candidat se serve de ce modèle dans sa réponse. 2006

10 Spectroscopie

Les règles de sélection sont par ailleurs très souvent sinon inconnues, du moins très incomplètes. 2008

Les notions de précision, sensibilité, résolution ont l'air connues de nombreux candidats, mais la plupart ont du mal à formaliser la définition de concepts pourtant essentiels à toute détermination expérimentale. Si le domaine visible usuellement admis pour l'œil humain (400-800 nm) semble assez bien connu, il en va moins bien des énergies impliquées dans les transitions vibrationnelles ou relevant de la rotation pure.

La partie purement spectroscopique a été abordée, et résolue correctement, dans de trop rares copies. Malheureusement, un manque de rigueur dans le suivi des notations, essentielles, a perdu beaucoup de candidats dans des questions au demeurant assez simples.

Les applications numériques finales relatives aux constantes de force ou aux longueurs de liaison ont parfois conduit à des résultats numériques « surprenants » : le jury ne peut que regretter qu'au vu de telles improbables valeurs peu de candidats se soient posé la question de la pertinence des résultats annoncés. Une erreur de calcul est pardonnable... un résultat différant de 3, 4, 5 (ou plus !) ordres de grandeur ne peut l'être. 2009

11 Mécanique quantique

Un nombre insuffisant de candidats décrit correctement le contenu essentiel de l'expérience de Stern et Gerlach pour justifier le concept de spin électronique.

Beaucoup moins nombreux encore sont ceux qui expriment les fonctions propres de l'hamiltonien des deux électrons de l'hélium en séparant les variables orbitales des variables de spin. Les divers aspects de la distinction importante entre dia et para magnétisme sont rarement tous mentionnés sur la même copie.

La faiblesse la plus souvent rencontrée relève d'une compréhension imparfaite du rôle des propriétés de symétrie des orbitales magnétiques pour générer une intégrale de recouvrement rigoureusement nulle quand la densité de recouvrement ne l'est pas.

2004

La discussion sur l'augmentation de la longueur de la liaison X-X lors du passage de X_2 à X_2^- ($X = F, O$) à partir des diagrammes d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires a été mal traitée.

2005

La partie A débutait par des questions élémentaires (systèmes et σ , π conformations du butadiène). Le jury a été surpris par le nombre de réponses nulles ou fantaisistes. La notion d'orbitales frontières reste floue pour de nombreux candidats. Le rôle des interactions 1-4 dans la stabilité des conformères du butadiène et du propène a été mal perçu.

L'énumération de toutes les hypothèses effectuées lors de l'usage de la méthode de Hückel simple a été rarement obtenue.

2006

Le jury a également noté un manque de rigueur, voire des erreurs, dans l'énoncé des valeurs possibles des nombres quantiques ou du principe d'exclusion de Pauli.

Par exemple, lire dans la même copie que les fonctions d'onde sont antisymétriques par rapport à toute permutation à deux électrons et que $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ est surprenant.

2008

On peut néanmoins noter la difficulté de certains à énoncer de façon claire, précise et concise une définition de termes tels que « orbitale atomique », « orbitale moléculaire ». Une orbitale atomique n'est pas une « boîte », ni un niveau d'énergie, ni une région de l'espace. De même pour une orbitale moléculaire.

Les problèmes de stabilité des dimères H-H et He-He ont été souvent abordés, mais là encore, un manque de rigueur est à déplorer dans les calculs.

2009

12 Divers

Le jury a été surpris de constater que peu de candidats étaient capables de définir correctement l'énergie de liaison, le rotateur rigide, de rappeler les règles de sélection des transitions vibrationnelles (IR, Raman), d'écrire la structure de Lewis du vinylidène.

2005

Le jury s'étonne toutefois de la difficulté éprouvée par certains lors de l'établissement d'un bilan de matière ou lors d'un calcul de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction, les potentiels standard étant donnés.

2006

Certains candidats ont fait de surprenants décomptes d'électrons π ou indiquent d'étonnantes valeurs pour les limites du domaine visible.

2008

En dehors de certaines « perles » relevées par le jury (par exemple l'acide L-ascorbique assimilé l'aspirine ou à du vinaigre), nombre de candidats ont su tirer profit de certaines questions simples et indépendantes. Le nombre de points rapportés par ces questions fut néanmoins plutôt limité.

2011