

## 8 Rapport sur la composition de Chimie

Largement présent dans la nature à l'état libre et élément clé dans des développements technologiques majeurs de l'histoire de l'humanité, le silicium est au centre du sujet de la session 2009. Seuls toutefois quelques uns des domaines de recherche actuels sont abordés :

- Les zéolithes, dont les principaux constituants aluminium et silicium sont dosés respectivement par complexométrie en solution aqueuse et par spectroscopie RMN, et qui sont mis en exergue dans la première partie, pour leur activité catalytique (par exemple ici dans la nitration des dérivés aromatiques).
- La production de silicium de qualité intermédiaire entre le grade métallurgique et le grade électronique, dont l'utilisation principale vise la conception de panneaux solaires, est étudiée, dans la seconde partie, à partir de données thermodynamiques impliquant les diagrammes d'Ellingham pour l'oxydo-réduction en phase sèche de la silice et les diagrammes binaires solide-liquide pour l'élimination d'impuretés métalliques telles que le fer.
- La préparation de puces pour les nanotechnologies. Elle met en jeu dans la troisième et dernière partie du sujet, des savoir-faire dans le domaine des matériaux et de l'électrochimie, mais également en synthèse organique pour la fonctionnalisation des dites surfaces par des molécules conjuguées susceptibles d'assurer le transfert électronique entre un substrat potentiel en solution et la puce elle-même.

Si le sujet évoque des applications modernes de la chimie, les connaissances requises par les candidats ne dépassent généralement pas le cadre des programmes de classes préparatoires. Les questions ont été élaborées dans le but d'évaluer les aptitudes des candidats dans des domaines très variés de la chimie organique, minérale et générale par des approches qualitatives et quantitatives, théoriques et expérimentales, formelles et plus intuitives, aptitudes toutes importantes pour l'enseignement des sciences chimiques. Le jury a pu apprécier les qualités assurées d'un nombre, malheureusement insuffisant, de candidats dans ces différents domaines.

### Remarques générales

L'expression écrite scientifique, y compris celle de futurs enseignants, ne peut se satisfaire d'un manque de rigueur vis-à-vis de l'orthographe ou des tournures grammaticales. De plus, les réponses aux questions posées doivent être rédigées avec clarté, précision et concision ; il en va de même des définitions. Les efforts dans ce sens ont pu être appréciés et récompensés sur quelques copies.

Le sujet comporte une erreur quant à la valeur numérique de la masse de l'électron (valeur erronée de  $9,11 \times 10^{-27}$  au lieu de  $9,11 \times 10^{-31}$  kg). Le calcul de l'énergie des orbitales occupées par les électrons de valence à la question C.1.4 et de l'énergie d'ionisation à la question C.1.5 s'en trouvent affectées. Le jury a pris en compte ces erreurs de valeurs numériques lors de la correction : les candidats qui ont fait preuve d'un regard critique sur les ordres de grandeur obtenus, ou qui, mieux encore, ont identifié la source d'erreur ou ont montré leur connaissance de la constante de Rydberg, ont reçu une petite gratification. Dans un autre registre, non sans lien avec le précédent, le jury a dû constater les difficultés d'un grand nombre de candidats à réinvestir des connaissances de base dans un contexte scientifique différent : analyse des pKa d'un polyacide complexe tel l'EDTA pour déterminer la forme prépondérante à un pH donné, concepts du formalisme de Lewis pour l'écriture de structures moléculaires, substitution électrophile aromatique en

Agrégation externe de physique : 8 Rapport sur la composition de chimie 2009

présence d'un catalyseur au silicium, analogie entre la chimie du silicium et du carbone... De manière surprenante, certains candidats déroulent un raisonnement logique en accord avec les données, mais, poussés par des notations traditionnelles de la littérature, énoncent des conclusions en complet désaccord avec les précédents résultats. Regard critique et analyse logique d'observations ou de résultats sont des critères d'évaluation importants des épreuves écrites. En conséquence, des questions conduisant à une réponse binaire (augmentation ou diminution de la pente, stœchiométrie d'un composé défini,...) doivent être argumentées.

Comme les années précédentes, le traitement superficiel du sujet et la recherche des questions les plus immédiates ne se trouvent souvent gratifiés que d'un nombre minimal de points (calcul ponctuel, nom d'un réactif ou d'un produit...). Au contraire, les candidats qui ont montré leur capacité à résoudre l'ensemble d'une ou plusieurs parties du sujet, y compris l'analyse qualitative de données expérimentales, sont généralement récompensés de leurs efforts. Ces dernières remarques s'inscrivent dans le contexte plus général de la gestion de l'épreuve, qui fait partie des savoir-faire à acquérir lors de la préparation.

## Remarques spécifiques

### Partie A

A.1- Si l'EDTA fait partie des ligands les plus utilisés dans les programmes et les plus connus des candidats sous le symbole  $Y^{4-}$ , sa réactivité acido-basique en compétition des réactions de complexation semble beaucoup moins connue. Dans les cas les plus favorables, où la forme prépondérante de  $H_2Y^{2-}$  a été identifiée à  $pH = 4,5$ , la formule développée incluant les fonctions amines sous forme acide protonée et les fonctions carboxyliques sous forme basique déprotonée n'a été proposée que dans un nombre de cas très faible (A.1.2).

Les candidats ont également éprouvé de réelles difficultés à associer le type de réaction chimique considérée (réaction de complexation) et les conditions expérimentales de sa réalisation (milieu acide) dans l'écriture correcte d'une équation de réaction (A.1.4 et A.1.7).

Si la dithizone n'a pas toujours été reconnue comme un complexant, sa réactivité avec les ions  $Zn^{2+}$  a souvent été proposée à juste titre (A.1.8), conduisant les candidats à identifier la réaction de dosage indirect pour le calcul des concentrations en ions  $Al^{3+}$  dans la solution initiale (A.1.9).

A.2- La résonance magnétique nucléaire (RMN), présente dans les programmes de classes préparatoires, fait l'objet de nombreuses confusions quant à la définition exacte du déplacement chimique, son intérêt par rapport à la fréquence de résonance (A.2.2.a), ou encore la proportionnalité entre l'intégrale du signal et la quantité de spins équivalents dans l'échantillon (A.2.3.a et A.2.3.b). La différence entre les notions de non-équivalence chimique et de couplage scalaire est également inconnue d'un nombre important de candidats. Cette partie souvent mal traitée s'est vue toutefois attribuer quelques points sur des connaissances en atomistique concernant les notions d'électronégativité (A.2.2.b).

A.3- Les concepts de charges partielles et, avant tout, le respect de la règle de l'octet pour des éléments de la seconde ligne du tableau périodique (azote, N) sont des connaissances indispensables en chimie. Force est de constater qu'elles restent non acquises par une population trop grande de candidats (A.3.1).

Le tracé de graphe à l'aide d'une calculatrice requiert l'obtention d'un coefficient de régression linéaire très proche de 1, gage de validation d'un modèle physique ou chimique. Tout manquement à cette règle a été sanctionné (A.3.2.b). A contrario, les candidats qui ont traité cette partie ont pour la plupart pu extraire des constantes caractéristiques de la cinétique du premier ordre étudiée (A.3.2.c et A.3.2.d). Des commentaires

montrant un sens physique sur la détermination de  $t_{1/2}$  et sa comparaison à une valeur qualitative ayant pu être déterminée à partir du graphe de l'énoncé ont pu être appréciés dans quelques cas.

Les candidats ayant traité les aspects mécanistiques des questions A.3.4 à A.3.7 ont pu reconnaître une substitution électrophile aromatique, même si parfois les détails innovants de la réaction proposée leur ont échappé. La partie des règles de Holleman conduisant à discuter la régiosélectivité de la réaction est souvent correctement présentée, par contre les aspects cinétiques expliquant la polysubstitution sont souvent ignorés.

## Partie B

B.1- L'écriture d'une équation de réaction d'oxydoréduction dans des conditions de température données et la détermination de l'état physico-chimique d'un mélange après carboréduction sont conditionnées par la lecture du diagramme d'Ellingham. Une lecture trop rapide de l'énoncé serait-elle à l'origine d'un trop grand nombre d'erreurs rencontrées dans les questions B.1.4 et B.1.5 ?

B.2- Si la forme aux dérivées partielles des équations de Kirchoff est très généralement connue, son intégration et son application à une réaction chimique particulière sont l'objet d'erreurs fréquentes pour un très grand nombre de candidats (B.2.1.c-d) : définition incorrecte des Cp, oubli de constantes d'intégration... Les diagrammes binaires solide-liquide ne peuvent être confondus avec des diagrammes d'état de corps purs (B.2.2.b) et les paramètres de la règle des phases de Gibbs doivent être explicités pour le calcul de la variance, dont la valeur numérique seule n'est pas acceptable.

Le lien entre phénomène de partage d'un composé entre deux phases (le fer par exemple) et le coefficient de ségrégation n'a été établi que dans de très rares cas, suggérant que la méthode de la fusion de zone est inconnue de la plupart des candidats (B.2.3.e).

## Partie C

C.1- L'analogie entre le carbanion et l'anion silylé n'a été que très rarement dégagée (C.1.10). Ce constat est-il à mettre sur le compte de simples problèmes de nomenclature ou de difficultés à transposer la chimie d'un élément à l'autre ?

C.2- Des notions d'électronique élémentaire peuvent être réinvesties avec profit dans l'établissement du montage à 3 électrodes utilisé pour des mesures électrochimiques (C.2.5.c). Il est surprenant de constater que ces notions plus proches de la physique ne soient pas mieux comprises par les candidats.

Les phénomènes de corrosion différentielle peuvent paraître contre-intuitifs parce qu'ils conduisent à l'oxydation de la partie la moins en contact avec l'oxydant (C.2.5.h). Cette question a été l'une des moins bien traitée du sujet avec la RMN.

Très peu de candidats ont reconnu dans le fluorure d'ammonium un pseudo-tampon (C.2.5.e).

C.3 et C.4- Des efforts dans l'écriture de mécanismes plausibles en chimie organique ont conduit à des résultats plutôt bons sur cette partie malgré des difficultés à transposer le mécanisme de la polymérisation radicalaire éthylénique dans le cas de la présente étude. Les principes physiques des techniques de caractérisation chromatographiques et spectroscopiques sont par contre à l'origine de nombreuses incorrections et imprécisions : confusion IR et RMN, question C.3.11 ignorée, calculs de rendement faux...

Les questions ayant trait au contrôle orbitalaire sont généralement bien traitées (C.2.4.c-f) quand elles sont abordées.

## Conclusion

Si le jury a mis en exergue les difficultés et faiblesses des candidats, cette démarche n'a pour objet que de faire progresser les futurs agrégatifs. Il tient à féliciter les candidats qui se sont préparés avec sérieux et ténacité pour cette épreuve et tout particulièrement ceux qui ont traité avec rigueur et exactitude les deux-tiers du sujet et se sont vus attribués de bonnes, voire d'excellentes, notes.