

Complément

LA CHIMIE À L'AGRÉGATION INTERNE DE PHYSIQUE-CHIMIE

Ce document est proposé aux personnes préparant le concours de l'agrégation interne de physique-chimie. Pour toute question, me contacter à l'adresse :

dtocquevillePC@laposte.net

Pour le concours de l'agrégation interne, je propose en chimie les révisions suivantes. Ces révisions couvrent l'ensemble des thèmes du programme des CPGE PCSI et PC. L'ordre de présentation de ces notions est (quasiment) aléatoire, il ne faut pas spécialement suivre cet ordre.

Architecture de la matière

I Molécules et solvants

- Schéma de LEWIS d'une entité chimique, liaison localisée ou délocalisée, géométrie d'une entité par la méthode VSEPR.
- Théorie de la mésomérie
- Moment dipolaire, polarité d'une entité
- Classification des solvants

II Chimie du solide

- Solides amorphes, cristallins, semi-cristallins, polycristallins, variétés allotropiques
- Description du modèle du cristal parfait, et limites du modèle
- Description des modèles d'empilement compact : exemple de la maille cubique à face centrées (CFC).
- Métaux et alliages : cohésion et propriétés physiques d'un métal, alliages
- Solides covalents, solides ioniques

Thermodynamique

I Description d'un système, évolution vers un état final

- États physiques, notion de phase et diagrammes d'état (p, T)
- Notion d'activité, activité d'un gaz, d'un soluté, d'un solvant, d'un solide
- Quotient de réaction, constante thermodynamique d'équilibre : détermination des activités des espèces physicochimiques à l'état d'équilibre

II Application du premier principe

- État standard, état standard de référence
- Expression du premier principe pour une transformation monobare
- Cycles de HESS, loi de HESS
- Évaluation de la température atteinte par un système (température de flamme)

III Application du deuxième principe

- Identités thermodynamiques, enthalpie libre
- Potentiel thermodynamique : expressions pour un gaz parfait, pour des constituants en phase condensée pure ou en mélange
- Notion d'enthalpie libre de réaction, *notion de potentiel thermodynamique*
- Optimisation d'un procédé chimique : par modification de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre, par modification de la valeur du quotient de réaction

IV Diagrammes binaires

- Diagrammes binaires liquide-vapeur : principe, lecture, utilisation, application à la distillation, la distillation fractionnée et l'entraînement à la vapeur
- Diagrammes binaires solide-liquide : principe, lecture, utilisation, notion de composé défini à fusion congruente

- Pour les deux types de diagramme : lien avec les courbes d'analyse thermique
- Variance et nombre de degré de liberté d'un système physico-chimique

V Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

- Relation entre l'enthalpie libre standard de réaction et les potentiels de NERSNT des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction
- Exemple de la pile électrochimique : approche thermodynamique, travail maximal récupérable de la pile

Cinétique

I Cinétique macroscopique

- Vitesse d'apparition d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif, vitesse d'une réaction chimique
- Réactions d'ordre 0, d'ordre 1, d'ordre 2 : notion d'ordre, lois de vitesse, temps de demi-réaction
- Détermination d'ordre : méthode intégrale, méthode différentielle, méthode des temps de demi-réaction
- Lien avec la température : loi d'ARRÉNHIUS, énergie d'activation

II Cinétique microscopique et mécanismes réactionnels

- Acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, état de transition et complexe activé
- Loi de vitesse d'un acte élémentaire, approximation des états quasi-stationnaires (AEQS)
- Catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique (*modèle de MICKAËLISS-MENTEN*)

III Cinétique des réactions d'oxydoréduction

- Courbes intensité-potentiel : relation entre vitesse d'une réaction électrochimique et intensité du courant, caractère lent ou rapide d'une réaction électrochimique

- Justification de l'allure d'une courbe intensité-potentiel, présence ou non de plateau de diffusion
- Utilisation des courbes intensité-potentiel : caractère spontané ou non d'une réaction électrochimique, transformations forcées, lien avec la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction
- Corrosion humide

Transformation en solution aqueuse

I Réactions acidobasiques

- Constantes d'acidité d'un couple A/B, diagramme de prédominance
- Courbes de distribution (à savoir programmer en Python)
- Solutions tampon
- Dosages par titrage mettant en jeu des réactions acidobasiques : suivi pH-métrique, conductimétrique ou colorimétrique

II Réactions de complexation

- Constantes de formation ou de dissociation d'un complexe
- Diagramme de prédominance
- Courbes de distribution (à savoir programmer en Python)

III Réactions de précipitation

- Condition de précipitation d'un solide, notion de solubilité, facteur influençant la solubilité
- Diagramme d'existence
- Dosage par titrage mettant en jeu des réactions de précipitation

IV Réactions d'oxydoréduction

- Nombre d'oxydation, deux méthodes de détermination
- Relation de NERNST
- Diagramme de prédominance ou d'existence
- Dosage par titrage mettant en jeu des réactions rédox : suivi potentiométrique

V Diagrammes potentiel-pH

- Lecture (*construction*) d'un diagramme E -pH, attribution des différents domaines
- Prévisions thermodynamiques du caractère favorisé ou non d'une réaction
- Lien avec les domaines de l'eau pour prévoir des réactions avec l'eau
- *Extension aux diagrammes E - pL*

Chimie orbitale

I Modèle quantique de l'atome

- Configurations électroniques, nombres quantiques, règles de KLECHKOWSKI, HUND et PAULI, électrons de cœur et de valence
- Classification périodique des éléments : lien avec les configurations électroniques
- Électronégativité, rayon atomique, rayon ionique, polarisabilité
- Fonction d'onde, énergie et rayon d'une orbitale, charge effective

II Orbitales moléculaires et réactivité

- Méthode CLOA, règles de construction, construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques : O_2 , N_2 , LiH , ...
- Méthode des fragments : règles de fragmentation, construction de diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules polyatomiques : éthylène, H_2O , NH_3
- Approximation des orbitales frontalières : prévision de la réactivité d'une molécule, justification d'une sélectivité particulière

III Orbitales moléculaires dans les complexes

- *Construction des fragments pour MH_6 et ML_6 , levée de dégénérescence des orbitales d (sorti des programmes de PC)*
- Ligands σ -donneurs, ligands π -donneurs, ligands π -accepteurs
- *Série spectrochimique*
- Activité catalytique des complexes : lecture de cycles catalytiques, variation du nombre d'oxydation d'un métal au sein d'un complexe, étapes élémentaires

Chimie organique

I Description spatiale des molécule

- Représentations topologique, de CRAM, de NEWMANN de HAWORTH
- Énantiomérie, diastéréoisomérie
- Étude conformationnelle du cyclohexane
- Descripteurs stéréochimiques : R , S , Z , E
- *Notions sur la séparation d'énantiomère (dédoublment d'un racémique)*
- Activité optique, loi de BIOT

II Réactions de substitution et d'élimination

- Mécanismes limites S_N1 et S_N2 , aspects stéréochimiques et cinétiques
- Mécanismes limites β_E1 et β_E2 , aspects stéréochimiques et cinétiques

III Réactions d'addition nucléophiles

- Synthèse magnésienne : conditions et précautions
- Addition d'un organomagnésien sur les aldéhydes, les cétones, le dioxyde de carbone et sur les fonctions trivalents. *Addition sur les acides de WEINREB*
- *Autres organométalliques : organozinciques, organolithiens, ...*

IV Réactions d'activation et protection

- Activation nucléophile des alcools : formations d'alcoolates par oxydoréduction ou par réaction A/B, synthèse de WILLIAMSON
- Activation électrophile des alcools : activation in-situ par protonation, activation ex-situ par formation d'esters sulfoniques, déshydratation des alcools
- Activation électrophile du groupement carbonyle : acétalisation des aldéhydes et cétones
- *Exemple typique de l'hémyacétalisation du glucose*
- Protection des groupements carbonyle par les diols
- Protection des alcools par la formation d'ester benzylique, de groupements silylés

V Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

- Passage de l'alcool primaire à l'aldéhyde ou l'acide carboxylique, de l'alcool secondaire à la cétone
- Passage de l'ester à l'aldéhyde et à l'alcool primaire
- Coupure oxydante des alcènes : réaction de LEMIEUX-JOHNSON
- Epoxydation d'un alcène par un peroxyacide, ouverture des époxydes en milieu acide ou basique

VI Additions sur les hydrocarbures insaturés

- Passage de l'alcène à l'alcool par hydratation acide, ou par hydroboration
- Passage de l'alcène à l'alcane et de l'alcyne à l'alcène : hydrogénation en catalyse hétérogène, hydrogénation en catalyse homogène

VII Réactions d'addition suivie d'élimination

- Passage de l'acide carboxylique à l'amide et à l'ester par activation in-situ (protonation, formation d'anhydride mixte ou in-vivo) ou ex-situ (formation d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide)

- Formation des acides carboxyliques par hydrolyse de fonctions trivalentes

VIII Création de liaisons C—C et C=C

- Réactions de DIELS-ALDER
- Réactivité des énolates, alkylations, aldolisations, crotonisations, réaction de MICKAËL
- Création de liaisons C=C par réaction de WITTIG et par métathèse des alcènes