

Jean-Claude MALLET
Roger FOURNIÉ

COURS de CHIMIE

1^{re} année

MPSI-PTSI/PCSI

l'intègre

PRÉPAS SCIENTIFIQUES

DUNOD

Ce **cours de chimie**, conforme aux nouveaux programmes, s'adresse aux élèves des classes préparatoires de mathématiques supérieures **MPSI**, **PTSI** et aussi **PCSI**, ainsi qu'aux étudiants du 1^{er} cycle universitaire qui y trouveront un exposé progressif, construit à partir des connaissances acquises dans l'enseignement secondaire.

Les auteurs se sont efforcés d'utiliser une **méthodologie efficace** : un modèle est construit à partir des faits puis utilisé pour aboutir à des résultats théoriques. Soumis à l'épreuve de la **réalité expérimentale**, ce modèle peut être affiné ou corrigé. La partie purement formelle et calculatoire est réduite au minimum indispensable. Le texte contient de nombreux commentaires sur la signification physique des résultats et leurs domaines de validité.

Les **encadrés**, en marge, **rappellent un point précis** ou donnent la signification d'un terme qui peut avoir été oublié. Ils apportent également un **approfondissement ponctuel** sur une idée développée dans le texte.

À la fin de chaque chapitre, une rubrique "**acquérir-assimiler**" résume les **concepts et définitions fondamentales**, les **résultats à mémoriser**, des **applications simples** permettant de vérifier que l'essentiel est bien compris, et enfin des **exercices** dont les **solutions** sont données en fin d'ouvrage.

Jean-Claude Mallet et Roger Fournié sont professeurs en mathématiques spéciales respectivement au lycée Saint-Louis et au lycée Turgot, à Paris.

J'intègre c'est un objectif qui a donné son nom à une collection d'ouvrages d'entraînement pour les classes préparatoires aux grandes écoles.

Cette collection qui se décline pour les prépas commerciales, les prépas scientifiques et les langues comprend trois types de livres : des *manuels* pour l'acquisition des connaissances fondamentales, des livres *d'exercices et d'annales* régulièrement mis à jour pour la maîtrise des connaissances, et des séries de *QCM* pour l'évaluation et l'entraînement individuels.



Code 042779
ISBN 2 10 002779 4



Table des matières

Avant-propos XI

1^{re} partie. L'architecture de la matière

1. Le modèle quantique de l'atome

CHAPITRE 1 - Notions de mécanique ondulatoire.

Application à l'atome d'hydrogène 3

1. Origine de la quantification 4

1.1. Émission d'énergie lors de la désexcitation 4 1.2. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène 5 1.3. Interprétation des résultats expérimentaux 7

2. Ondes de Louis de Broglie 9

2.1. Dualité onde-corpuscule : le photon 9 2.2. Extension aux autres particules 10 2.3. Confirmations expérimentales 11

3. Description ondulatoire d'une particule liée 12

3.1. La fonction d'onde 12 3.2. L'équation de Schrödinger 13 3.3. Propriétés de la fonction d'onde 14 3.4. Calcul de l'énergie 15

4. Étude détaillée d'une solution radiale 16

4.1. Obtention d'une fonction d'onde radiale 16 4.2. Obtention des constantes fondamentales 18 4.3. La fonction de distribution 20 4.4. Le principe de Heisenberg 22

CHAPITRE 2 - Atomes polyélectroniques 27

1. Ensemble des solutions ondulatoires d'un problème atomique 28

1.1. Nombres quantiques : la double origine 28 1.2. Quantification d'espace 29 1.3. Fonctions solutions de l'équation de Schrödinger 30 1.4. Niveaux d'énergie des états de l'atome d'hydrogène 32

2. Représentation des orbitales atomiques 33

2.1. Présentation 33 2.2. Fonctions de distribution radiale 36 2.3. Représentations des fonctions angulaires 37 2.4. Surfaces et courbes d'isodensité 39

3. L'approximation monoélectronique 41

3.1. Position du problème 41 3.2. Charge nucléaire effective 42 3.3. Orbitales de Slater 43 3.4. Diagramme des niveaux d'énergie des états 45 3.5. Le modèle vectoriel de l'atome 48

4. Configuration électronique des premiers éléments 50

4.1. Le spin de l'électron 50 4.2. Les principes de construction 52 4.3. Deux règles utiles 54 4.4. Tableau des 18 premiers éléments 55

CHAPITRE 3 - Le tableau périodique 61

1. Organisation du tableau périodique 62

1.1. Situation comparée des sous-couches 3 *d* et 4 *s* 62 1.2. Partie radiale des orbitales atomiques *d* 63 1.3. Parties angulaires des orbitales *d* 65 1.4. Conclusions 66 1.5. Positions relatives des blocs dans le tableau 67

2. Grandeurs atomiques 69

2.1. Charge nucléaire effective 69 2.2. Énergies d'ionisation 70 2.3. Affinité électronique 73 2.4. Électronégativités 73 2.5. Les grandes familles du tableau périodique 75

3. Dimensions des atomes et des ions 77

3.1. Rayons atomiques 77 3.2. Rayons ioniques 78 3.3. Pouvoir polarisant, polarisabilité 80 3.4. Hydratation des ions 83 3.5. Caractère acide des oxydes de degré supérieur 85

2. Structure électronique des molécules

CHAPITRE 4 - Notions simples sur la liaison chimique 91

1. Fondements de la liaison chimique 92

1.1. Principe de l'étude théorique 92 1.2. Une méthode approchée 93 1.3. Développements de la méthode C.L.O.A. 93

2. La liaison à deux électrons 96

2.1. Interprétation des résultats 96 2.2. La courbe de Morse 98 2.3. Abaissement d'énergie ou appariement ? 99

3. Orbitales moléculaires 101

- 3.1. Orbitales moléculaires σ 101 3.2. Orbitales moléculaires π 102
3.3. Le diazote 103 3.4. Formalisme de Lewis. Règle de l'octet 105

4. Molécules hétéronucléaires 107

- 4.1. Le fluorure d'hydrogène 107 4.2. Dissymétries dans la répartition des charges 109 4.3. Rayons covalents 110 4.4. Électronégativité selon Allred et Rochow 111 4.5. Conséquences 113 4.6. Ionicté 114

CHAPITRE 5 - Molécules et édifices polyatomiques 119

1. Données expérimentales sur les liaisons 120

- 1.1 Données géométriques et stériques 120 1.2. Grandeurs énergétiques 122
1.3. Grandeurs électriques et magnétiques 124

2. La méthode VSEPR 125

- 2.1. Présentation 125 2.2. Première approche de la méthode VSEPR 126
2.3. Premières applications 129 2.4. Légères distorsions 130 2.5 Extension aux liaisons multiples 131 2.6. Limites de la méthode 132

3. Étude d'une molécule polyatomique 133

- 3.1. L'ozone 133 3.2. Justification de la géométrie 134 3.3. Construction du squelette moléculaire 135 3.4. Traitement du système Π 138 3.5. Conclusions 140

4. Généralisation 141

- 4.1. Une méthode progressive 141 4.2. VSEPR et hybridation 143 4.3. Anions oxygénés 146 4.4. Résonance 150

3. Structure et organisation de la matière condensée

CHAPITRE 6 - Solides cristallisés 155

1. Approches du solide cristallisé 156

- 1.1. État solide, état cristallisé 156 1.2. Préalables 156 1.3. Données sur les solides 158 1.4. Classification des solides cristallisés 159

2. Un cristal covalent : le diamant 160

- 2.1. Présentation 160 2.2. La liaison carbone-carbone dans le diamant 161
2.3. La maille cristalline du diamant 163 2.4. Calculs types 164

3. Cristaux covalents 165

- 3.1. Le silicium cristallisé 165 3.2. Des isolants aux semi-conducteurs 167
3.3. Le carbone dans sa forme graphite 169 3.4. Stéréochimie du carbone graphite 171

4. Cristaux moléculaires 173

4.1. Présentation 173 4.2. Interactions de Van der Waals 174 4.3. Cristaux d'iode 175

5. Cristaux moléculaires à liaisons "H" 177

5.1. Des cohésions remarquables 177 5.2. Origine quantique des liaisons "H" 178
5.3. Un exemple type : la glace I 181

CHAPITRE 7 - Les cristaux métalliques 187

1. Notions simples sur la liaison métallique 188

1.1. Le modèle des bandes 188 1.2. Un cas simple 189 1.3. Métaux vrais 191
1.4. Métaux de transition 193

2. Assemblages compacts de sphères en contact 195

2.1. Présentation 195 2.2. Le tétraèdre de base 196 2.3. Empilements séquencés
AB...AB 197 2.4. Empilements séquencés ABC, ABC... 199

3. Réseaux cristallins de l'état métallique 201

3.1. Le réseau hexagonal compact 201 3.2. Le réseau cubique à faces centrées 202
3.3. Le réseau cubique centré 204 3.4. Sites tétraédriques dans ces assemblages
compacts 205 3.5. Sites octaédriques 208

4. Évolutions dans le tableau périodique 209

4.1. Rayons métalliques 209 4.2. Systèmes cristallographiques 211 4.3. Différents
groupes de métaux dans le tableau 212

CHAPITRE 8 - Les assemblages ioniques 217

1. Cristaux ioniques 218

1.1. Présentation 218 1.2. La liaison ionique 219 1.3. Énergie cristalline 221

2. Un cristal ionique : le chlorure de sodium 222

2.1. Principes de description 222 2.2. Calculs types 223 2.3. Condition de
cristallisation 224

3. Systèmes dérivés 225

3.1. Conditions générales 225 3.2. Composés de type AB₂ : la Fluorine CaF₂ 227
3.3. Composés des métaux de transitions 228

4. D'autres coordinences 229

4.1. Le système hexagonal de la würtzite 229 4.2. Le chlorure de cæsium CsCl 231
4.3. Condition générale de cristallisation 232

2^e partie. Évolution et équilibre des systèmes chimiques

1. Thermodynamique

CHAPITRE 9 - Premier principe et systèmes chimiques réels 239

1. Caractères des systèmes chimiques réels 240
 - 1.1. Transformations des systèmes chimiques réels 240
 - 1.2. Les échanges énergétiques 242
 - 1.3. Variables extensives et intensives 244
 - 1.4. Transformations réversibles et irréversibles 246
2. Le premier principe de la thermodynamique 247
 - 2.1. Énoncé : la fonction énergie interne 247
 - 2.2. La fonction enthalpie 249
3. Grandeurs liées aux systèmes chimiques réels 250
 - 3.1. Variation d'énergie interne $\Delta_\chi U$ 251
 - 3.2. Variation d'enthalpie $\Delta_\chi H$ 252
 - 3.3. Relation entre les grandeurs $\Delta_\chi U$ et $\Delta_\chi H$ 254

CHAPITRE 10 - Systèmes chimiques réels et systèmes de référence 261

1. Systèmes de référence associés aux systèmes réels 262
 - 1.1. La réaction de référence 262
 - 1.2. Conditions de référence : état standard du corps pur 264
 - 1.3. Grandeurs associées aux systèmes de référence 265
2. Énergie interne et enthalpie standard : relations remarquables 266
 - 2.1. Grandeurs molaires standard 267
 - 2.2. Relation entre $\Delta_r U^0_T$ et $\Delta_r H^0_T$ à la température T 270
 - 2.3. Influence de la température sur $\Delta_r U^0_T$ et $\Delta_r H^0_T$ 272
3. Enthalpies de référence de transformations particulières 276
 - 3.1. Réactions de formation 276
 - 3.2. Transformations conduisant à des atomes ou des ion gazeux 279
 - 3.3. Cycles de Born-Haber 285
4. Réaction de référence et composition du système réel 287
 - 4.1. Nombres de moles et coefficients stœchiométriques 287
 - 4.2. Avancement de réaction et degré d'avancement 289
 - 4.3. Enthalpie d'une réaction entre gaz parfaits et enthalpie de référence 291

2. Cinétique chimique

CHAPITRE 11 - Méthodes expérimentales d'études des vitesses de réactions 297

1. Vitesses, constantes de vitesses, ordres de réactions 298
 - 1.1. Définitions des vitesses de réactions 298
 - 1.2. Vitesses de réactions et

- 2. Méthodes expérimentales d'études des réactions avec ordres 306
 - 2.1. Simplification de la loi de vitesse : dégénérescence de l'ordre 306
 - 2.2. Les méthodes différentielles 307 2.3. Les méthodes d'intégration 311
- 3. Techniques expérimentales et applications 318
 - 3.1. Conditions de mesure et exploitation 318 3.2. Illustration d'une méthode chimique 319 3.3. Illustrations de méthodes physiques 322

CHAPITRE 12 - Étude de mécanismes de réactions 331

- 1. Les réactions élémentaires 332
 - 1.1. Définitions 332 1.2. Propriétés 333 1.3. Diagrammes d'énergie potentielle 334
- 2. Mécanismes en deux réactions successives : les concepts 339
 - 2.1. Intermédiaire réactionnels 340 2.2. Étape cinétiquement déterminante 342
 - 2.3. Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) 346
- 3. Les réactions composées 348
 - 3.1. Les réactions par stades 349 3.2. Les réactions en chaînes 353

3. Équilibres en solution aqueuse

CHAPITRE 13 - Réactions acide-base en solution aqueuse 367

- 1. L'eau et les solutions aqueuses 368
 - 1.1. La molécule d'eau 368 1.2. L'eau liquide 369 1.3. La mise en solution 370
 - 1.4. Solutions aqueuses 373
- 2. Solutions aqueuses électrolytiques 373
 - 2.1. Conductivité des électrolytes 373 2.2. Pratique de la conductimétrie 376
 - 2.3. Mise en solution aqueuse d'un acide organique 378 2.4. Les ions de l'eau 380
- 3. Mise en place des définitions et des concepts 382
 - 3.1. Solvolyses de type acide-base 382 3.2. Couple formé par l'acide et sa base conjuguée 384 3.3. Acides et bases forts - acides et bases faibles 385
- 4. Constantes d'équilibre 387
 - 4.1. Réactions chimiques opposées 387 4.2. Constantes d'acidité 389 4.3. Produit ionique du solvant 390 4.4. Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre 391 4.5. Définition du pH 393

5. Distribution des espèces selon le pH 394

- 5.1. Expressions générales 394 5.2. Calculs du pH de quelques solutions aqueuses 396 5.3. Diagrammes logarithmiques 398 5.4. Autour de pK_A (domaine d'Henderson) 400 5.5. Mélanges d'acides et de bases 402 5.6. Polyacides - Polybases 403

6. Dosages par réaction acide-base 407

- 6.1. Qu'est-ce que doser ? 407 6.2. Dosage acide fort ~ base forte 409 6.3. Dosage d'un acide faible par une base forte 413 6.4. Généralisation 418 6.5. Indicateurs colorés 420 6.6. Solutions tampons 421

**CHAPITRE 14 - Échanges de particules en solution aqueuse :
précipitation - complexation 427****1. Mise en solution de sels peu solubles 428**

- 1.1. Étude expérimentale 428 1.2. Constante d'équilibre : le produit de solubilité 430 1.3. Calculs de solubilité 431

2. Conditions de précipitation, de non-précipitation 433

- 2.1. Exposé du problème 433 2.2. Solubilités d'un hydroxyde métallique 434 2.3. Précipitation d'un hydroxyde métallique 436 2.4. Domaine d'existence d'un solide précipité 439

3. Complexes en solution 440

- 3.1. Les définitions 440 3.2. Constantes de stabilité ; constantes d'instabilité 441 3.3. Composition exacte d'une solution 443 3.4. Permutation de ligands dans les complexes 444

4. Solubilité et complexation 445

- 4.1. Présentation 445 4.2. Solubilité du chlorure d'argent dans l'ammoniaque 446 4.3. Généralisation 448 4.4. Cas des hydroxydes amphotères 450

CHAPITRE 15 - Réactions d'oxydoréduction en solution 455**1. Échanges électroniques : les grandes définitions 456**

- 1.1. Oxydation et réduction 456 1.2. Nombres d'oxydation 457 1.3. Stœchiométrie des réactions d'oxydoréduction 459

2. Couples redox, potentiels redox 460

- 2.1. Oxydoréduction et échange électronique 460 2.2. Notion de couple redox 463 2.3. Construction de la cellule d'étude 464 2.4. Potentiel redox 465 2.5. La formule de Nernst 466 2.6. Études expérimentales 468

3. Cellules et électrodes 471

- 3.1. Cellules sans jonction 471 3.2. Cellules de concentration 472
3.3. Accumulateurs 474 3.4. Électrodes de référence 475 3.5. Montages avec une électrode indicatrice 477

4. Prévisions des réactions d'oxydoréduction 480

- 4.1. Diagrammes de prédominance 481 4.2. Calcul simplifié de la constante d'équilibre 483 4.3. Condition thermodynamique d'échange 485 4.4. Déplacement d'une réaction d'oxydoréduction par précipitation 487 4.5. Stabilisation d'un nombre d'oxydation par complexation 488

5. Dosages redox 490

- 5.1. Préparation de quelques solutions 490 5.2. Stœchiométrie des dosages redox 492
5.3. Réalisation des dosages 494 5.4. Titrage potentiométrique redox 495
5.5. Indicateurs colorés redox 501 5.6. Cas d'autres réactions redox 502

6. Construction et utilisation de diagrammes potentiel- pH 504

- 6.1. Position du problème 504 6.2. Le système de l'eau 505 6.3. Stabilité de solutions aqueuses d'oxydants ou de réducteurs 509 6.4. Grandeurs apparentes 511
6.5. Principe de construction d'un diagramme potentiel - pH 512 6.6. Construction du diagramme simplifié du fer 516 6.7. Exploitation chimique du diagramme 522
6.8. Examen des limitations introduites 525

Solutions des exercices 531**Index 545**