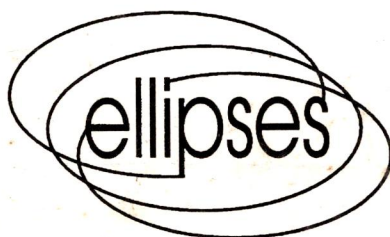


80195
les cours du

PCEM

Cours de
**CHIMIE
GÉNÉRALE**

Patrick CHAQUIN



Cet ouvrage s'adresse en priorité aux étudiants préparant le concours des études médicales (PCEM) et à ceux de 1^{re} année de faculté de Pharmacie.

Tenant compte de la réduction, depuis 1993, du volume horaire dévolu à la Chimie générale, il se limite strictement aux connaissances généralement exigées des candidats dans cette discipline.

Dans une optique pragmatique, sans pour autant sacrifier la rigueur, on a souvent préféré faire appel au sens physique plutôt qu'à des démonstrations laborieuses, à des exemples simples et concrets plutôt qu'à des généralisations abstraites. En outre, on n'a pas hésité à détailler plus longuement certaines notions de base qui apparaissent au chimiste confirmé comme allant de soi, mais dont l'expérience de l'enseignement révèle de fréquentes difficultés d'assimilation par l'étudiant débutant.

Malgré la limitation volontaire de son contenu, cet ouvrage présente un large panorama de la Chimie générale qui peut constituer, d'une part, une initiation pour tout lecteur ayant le niveau du baccalauréat scientifique et, d'autre part, un résumé utile des connaissances essentielles pour les étudiants préparant un DEUG scientifique ou le CAPES de Sciences physiques.



B/287
ISBN 2-7298-4686-7

Table des matières

I. STRUCTURE DE L'ATOME	9
1. Constituants de l'atome	9
2. Modèle corpusculaire ou "planétaire" de l'atome H	9
3. Double aspect ondulatoire-corpusculaire	11
3.1. Double aspect ondulatoire-corpusculaire de la lumière	11
3.2. Double aspect ondulatoire-corpusculaire des particules matérielles	12
4. Description quantique de l'atome d'hydrogène	14
4.1. Les nombres quantiques n, l, m	14
4.2. Énergie des états ψ_{nlm}	15
4.3. Le spin	16
4.4. Représentation graphique des fonctions ψ_{nlm}	17
5. Atomes polyélectroniques	21
5.1. Orbitales	21
5.2. Configuration électronique des atomes à l'état fondamental	22
6. Classification périodique des éléments et propriétés atomiques	24
6.1. Les familles d'éléments	24
6.2. Rayon covalent	25
6.3. Énergie d'ionisation et affinité électronique	26
6.4. Électronégativité	28
II. LIAISON CHIMIQUE, STRUCTURE DES MOLÉCULES	31
1. Molécule H_2 – Notion d'orbitale moléculaire	31
1.1. Fonction d'onde électronique dans la molécule H_2	31
1.2. Caractère liant de l'orbitale σ ; recouvrement	32
2. Polarité de liaison, caractère ionique partiel d'une liaison covalente	34
2.1. La molécule LiH	34
2.2. Moment dipolaire de liaison et caractère ionique partiel	35
3. Schéma de Lewis des liaisons covalentes	35
3.1. Règle de l'octet	36
3.2. Liaisons multiples	36
3.3. Liaison dative	36
3.4. Mésonérie	38
3.5. Violations de la règle de l'octet	40
4. Méthode VSEPR et géométrie des molécules	41
4.1. Recouvrement et angle de valence	41
4.2. Principe de la méthode VSEPR (répulsion des paires électroniques de la couche de valence) ou méthode de Gillespie	42

4.3. Exemples d'application et règles additionnelles	42
4.4. Molécules de type AX_3E , AX_2E , AX_2E_2 , $AX_3E_{1/2}$	44
4.5. Molécules AX_5 et AX_6	47
5. Orbitales des molécules polyatomiques : hybridation des orbitales atomiques	47
5.1. Hybridation des orbitales atomiques	47
5.2. Liaisons multiples. Liaisons σ et liaisons π	50
5.3. Molécules conjuguées, résonance	52
6. Interactions faibles	56
6.1. Liaison hydrogène	56
6.2. Interactions de Van der Waals	58
III. CINÉTIQUE	61
1. Définition et détermination expérimentale des vitesses	61
1.1. Vitesses d'évolution d'un réactif ou d'un produit	61
1.2. Vitesse d'une réaction	62
1.3. Détermination expérimentale des vitesses de réaction	63
2. Mécanisme réactionnel	63
2.1. Réactions simples ou processus élémentaires	64
2.2. Réactions complexes	64
3. Cinétique des processus élémentaires (réactions simples)	65
3.1. Ordre des réactions simples	65
3.2. Étude des cinétiques d'ordre 1	67
3.3. Étude des cinétiques d'ordre 2	68
4. Cinétique des réactions complexes	69
4.1. Expression de la vitesse	69
4.2. Approximation de l'état quasi-stationnaire	70
4.3. Dégénérescence de l'ordre	72
5. Influence de la température sur la vitesse des réactions	72
5.1. Coordonnée réactionnelle et état de transition	72
5.2. Loi d'Arrhénius	73
6. Catalyse	74
6.1. Définition et caractéristiques d'un catalyseur	74
6.2. Mécanisme de la catalyse	75
6.3. Types de catalyse, exemples	76
6.4. Catalyse enzymatique	76
IV. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE, THERMOCHIMIE	78
1. Généralités, définitions et conventions	78
1.1. Notions de système et de milieu extérieur	78
1.2. Différentes formes de l'énergie	78
1.3. Conventions de signe ; chaleur échangée et travail des forces de pression échangé	79
1.4. Variables d'état ; grandeurs extensives et grandeurs intensives	80
1.5. État d'équilibre	80
1.6. Transformations réversibles et irréversibles	80
1.7. Fonction d'état	81
2. Premier principe de la thermodynamique	84
2.1. Énoncés du premier principe et conséquences directes	84
2.2. Chaleur échangée au cours de transformation à volume ou à pression constante ; enthalpie	84

3. Chaleur de réaction.....	86
3.1. Généralités et définitions	86
3.2. État standard, enthalpie standard.....	87
4. Énergie de liaison.....	90
4.1. Molécules diatomiques	90
4.2. Molécules polyatomiques	90
4.3. Détermination des énergies de liaison.....	90
4.4. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison.....	91

V. DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE,

ÉQUILIBRES CHIMIQUES 93

1. Entropie – Deuxième principe de la thermodynamique	93
1.1. Sens des transformations irréversibles ou spontanées.....	93
1.2. Deuxième principe de la thermodynamique : la fonction entropie	94
1.3. Calcul de l'entropie, entropie absolue, entropie standard.....	95
1.4. Interprétation de l'entropie au niveau microscopique	97
2. Fonction enthalpie libre G	100
2.1. Définition de l'enthalpie libre G	100
2.2. Enthalpie libre standard et enthalpie libre de formation standard.....	101
2.3. Variation d'enthalpie libre d'un gaz parfait dans une transformation à T constante	102
3. Équilibres chimiques	103
3.1. Notion de $\Delta_R G$ d'un mélange réactionnel.....	103
3.2. Loi "d'action de masses"	105
3.3. Exemples d'application de la loi d'action de masses.....	106
3.4. Lois de déplacement des équilibres	108

VI. ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES..... 112

1. Définitions des acides et des bases.....	112
2. Couple acido-basique	113
2.1. Notion de couple acido-basique	113
2.2. Le proton en solution.....	113
2.3. K_A et pK_A	114
2.4. Équilibre de deux couples acido-basiques ; forces des acides et des bases dans l'eau.....	115
3. Le pH – Définition et calcul	117
3.1. Définition du pH, produit ionique de l'eau.....	117
3.2. Calcul du pH d'une solution d'acide.....	118
4. Calculs approchés du pH de solution d'acide ou de base	119
4.1. pH d'une solution d'acide fort ou de base forte	119
4.2. Calcul du pH d'une solution d'acide faible ou de base faible.....	122
4.3. pH d'une solution saline.....	125
5. Solutions tampons.....	127
5.1. Définition et pH des solutions tampons	127
5.2. Propriétés des solutions tampons	129
6. Titration d'un acide faible par une base forte.....	130
7. Espèce prédominante à pH donné, diacides, acides aminés	132
7.1. Espèce prédominante à pH donné	132
7.2. Diacides.....	132
7.3. Acides aminés	134

VII. ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ	136
1. Solubilité, produit de solubilité	136
2. Effet de l'addition d'un ion sur la solubilité	137
2.1. <i>Addition d'un ion de l'électrolyte</i>	137
2.2. <i>Effet du pH</i>	138
VIII. OXYDO-RÉDUCTION.....	140
1. Définition – Notion de couple rédox	140
1.1. <i>Oxydation et réduction</i>	140
1.2. <i>État d'oxydation, nombre d'oxydation</i>	140
1.3. <i>Couple rédox, équation de demi-réaction rédox</i>	142
1.4. <i>Application à l'équilibration de réactions d'oxydo-réduction</i>	143
2. Piles, potentiel d'électrodes	144
2.1. <i>Principe d'une pile : pile Daniell</i>	144
2.2. <i>Loi de Nernst</i>	145
2.3. <i>Potentiel d'électrode</i>	146
2.4. <i>Électrode de référence</i>	147
2.5. <i>Utilisation des potentiels standard des couples rédox</i>	149
3. Diagrammes potentiel-pH	151
3.1. <i>Influence du pH sur le potentiel d'électrode</i>	151
3.2. <i>Diagrammes potentiel-pH</i>	151
4. Titration rédox	155