

**NOUVEAUX
PROGRAMMES**

Bruno Fosset | Jean-Bernard Baudin | Frédéric Lahitète

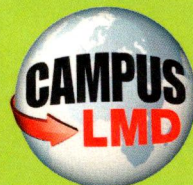
CHIMIE

PC/PC*

TOUT-EN-UN

- > Tout le programme
- > Le cours de référence
- > 160 tests et 213 exercices et problèmes
- > Tous les corrigés complets
- > Utilisation du langage Python

4^e édition



DUNOD

f'intégrer

CHIMIE

PC/PC*

NOUVEAUX
PROGRAMMES

TOUT-EN-UN

LE COURS

- > **Toutes les notions du programme** sont abordées dans le strict respect des textes officiels.
- > **De nombreux exemples**, des illustrations et des remarques pédagogiques vous aident à comprendre le cours en profondeur.
- > **Près de 30 scripts Python** commentés pour vous aider à maîtriser la programmation.

LES EXERCICES ET PROBLÈMES

- > Dans chaque chapitre un **grand nombre d'exercices** pour vous entraîner.
- > Les énoncés sont classés par **difficulté progressive**.
- > Les 160 tests et 213 exercices et problèmes sont **intégralement résolus**.

Bruno Fosset
est professeur en MP
au lycée Henri IV à Paris.

Jean-Bernard Baudin
est professeur
de chimie à l'École
normale supérieure
de la rue d'Ulm à Paris.

Frédéric Lahitète
est professeur en PC
au lycée Louis Barthou
à Pau.

Les séries complémentaires de la collection *f'intégrer*

LES TOUT-EN-UN

Le cours de référence avec de nombreux exercices et problèmes tous résolus

LES MÉTHODES & EXERCICES

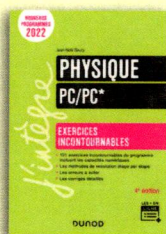
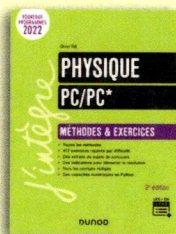
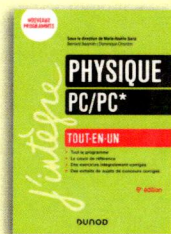
Les méthodes de raisonnement illustrées par des exercices

LES EXERCICES INCONTOURNABLES

Ceux qu'il faut absolument maîtriser en vue des concours

LES TRAVAUX PRATIQUES

Sous forme de fiches détaillées



6101397
ISBN : 978-2-10-084375-6



SNV-CH

14398

DUNOD
une page d'avance



Table des matières

1 Outils pour la thermodynamique chimique	1
1 Premier et second principes appliqués à la chimie	1
1.1 Description d'un système thermodynamique	1
1.2 Rappels sur les fonctions à plusieurs variables	4
1.3 Premier principe de la thermodynamique	5
1.4 Second principe de la thermodynamique	7
1.5 Les fonctions d'état utilisées	10
2 Le potentiel chimique du corps pur	14
2.1 Description thermodynamique d'un corps pur	14
2.2 Cas d'un système ouvert	17
2.3 Entropie molaire absolue	24
2.4 Capacités thermiques molaires	26
2.5 Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances	34
2.6 Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur	37
3 Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur	41
3.1 Condition d'équilibre de phase	41
3.2 Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON	46
3.3 Représentation graphique des équilibres	51
4 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange	53
4.1 Définition du potentiel chimique	53
4.2 Relations entre grandeurs molaires partielles	55
4.3 Équilibre de phase	58
4.4 Expressions du potentiel chimique	59
5 Le phénomène d'osmose	62
5.1 Présentation	62
5.2 Aspects thermodynamiques	63
5.3 Application à la chimie des polymères	65
5.4 Osmose et biologie	68
5.5 Osmose inverse	69
Synthèse	71
Activité Python	72
Exercices	77

2	Équilibres chimiques	95
1	Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	95
1.1	Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	95
1.2	Évolution d'une grandeur extensive quelconque au cours d'une réaction chimique	97
1.3	Lien avec la création d'entropie	99
1.4	Hypothèse de l'équilibre incomplet	100
1.5	Évolution d'un système et signe de l'enthalpie libre de réaction	100
1.6	Cas de plusieurs réactions chimiques	103
2	Constante d'équilibre	104
2.1	Expression des potentiels chimiques	104
2.2	Expression de l'enthalpie libre de réaction	106
2.3	Constante d'équilibre standard	106
2.4	Influence de la température sur la constante d'équilibre	107
2.5	Relations entre grandeurs standard de réaction	109
2.6	Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique	115
3	Utilisation de données thermodynamiques	121
3.1	Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298\text{ K}$	121
3.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction	123
3.3	Enthalpie standard de liaison	125
3.4	Enthalpie réticulaire (compléments)	129
4	Optimisation d'un procédé chimique	131
4.1	Objectifs	131
4.2	Mesure du déplacement de l'équilibre	132
4.3	Paramètres influençant la position d'un équilibre	132
4.4	Équilibre chimique et rupture d'équilibre	135
4.5	Optimisation des paramètres intensifs (T et p)	137
4.6	Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel	142
4.7	Au-delà de la thermodynamique	145
	Synthèse	147
	Activité Python	148
	Exercices	155
3	Diagrammes binaires liquide/vapeur	207
1	Principes de construction d'un diagramme binaire	207
1.1	Variance et phases présentes	207
1.2	Grandeurs représentées	209
1.3	Théorème des moments chimiques	211
2	Étude expérimentale des systèmes liquide/vapeur et liquide/liquide/vapeur	215
2.1	Les différents diagrammes liquide/vapeur	215
2.2	Utilisation des diagrammes liquide/vapeur	218
2.3	Cas particulier du point azéotropique (homoazéotrope)	219
2.4	À propos de la variance	219

2.5	Diagrammes binaires liquide/liquide	220
2.6	Changement d'état liquide/vapeur	223
2.7	Lecture d'un diagramme binaire avec miscibilité partielle	224
3	Applications aux procédés de séparation et purification	226
3.1	Distillation fractionnée : dispositifs expérimentaux	226
3.2	Distillation d'un mélange idéal	228
3.3	Distillation d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à maximum	229
3.4	Distillation d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à minimum	230
3.5	Distillation simple	230
3.6	Distillation sous pression réduite	231
3.7	Cas des liquides non miscibles	231
4	Déterminations expérimentales des diagrammes binaires	233
4.1	Par détermination des compositions des phases coexistantes	233
4.2	Par analyse thermique	233
5	Études théoriques des diagrammes binaires isobares (compléments)	236
5.1	Étude des diagrammes binaires liquide/vapeur pour des mélanges liquides idéaux	236
5.2	Étude des mélanges réels	240
5.3	Équation des courbes de rosée avec non-miscibilité des liquides	242
	Synthèse	245
	Exercices	246
4	Éléments de génie des procédés	263
1	Opérations unitaires d'un procédé	263
1.1	Classification des opérations unitaires	263
1.2	Exemples de schémas de production	264
1.3	Différents débits utilisés	266
2	Bilans de matière dans les systèmes en réaction chimique	268
2.1	Équation locale de conservation dans les systèmes en écoulements convectifs	268
2.2	Prise en compte d'une ou plusieurs réactions chimiques	270
2.3	Réacteur fermé	274
2.4	Réacteur ouvert parfaitement agité	275
2.5	Réacteur en écoulement piston	277
3	Transferts thermiques et réacteurs chimiques	278
3.1	Premier principe appliqué à un système ouvert	278
3.2	Simplifications	279
3.3	Écriture des termes d'enthalpie d'échange en entrée et sortie	280
4	Réacteur parfaitement agité en régime continu (RPAC)	283
4.1	Études cinétiques en RPAC	283
4.2	Domaine de validité de l'approximation	284
4.3	Notion de temps de passage	284

TABLE DES MATIÈRES

4.4	Notion de temps de séjour	285
4.5	Associations de RPA en série	287
4.6	Dimensionnement d'un réacteur	288
4.7	Réacteur RPAC adiabatique	290
4.8	Régulation thermique d'un RPA	294
4.9	Étude numérique d'un système réel	295
5	Réacteur en écoulement piston isotherme	298
5.1	Le modèle de l'écoulement	298
5.2	Évolution des concentrations dans le réacteur	300
5.3	Temps de séjour pour un réacteur piston	301
5.4	Comparaison du rendement d'un réacteur RPAC et d'un réacteur piston	302
	Synthèse	304
	Exercices	306
5	Thermodynamique et cinétique de l'oxydoréduction	339
1	Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction	339
1.1	Description d'un système thermodynamique avec transfert de charge .	339
1.2	Réactions d'oxydoréduction	342
1.3	Utilisation de l'enthalpie libre standard électrochimique pour la détermination des grandeurs standard de réaction	346
1.4	Application de l'enthalpie libre standard électrochimique à l'étude des réactions en solution	349
2	Cinétique des réactions d'oxydoréduction	353
2.1	Générateurs et récepteurs	353
2.2	L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction .	354
2.3	Montage à trois électrodes	356
2.4	Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques . .	358
2.5	Utilisation des courbes intensité-potentiel	366
2.6	Oxydation et réduction de l'eau solvant	371
2.7	Choix des électrodes pour une électrolyse préparative	372
2.8	Aspects quantitatifs des réactions électrochimiques	376
	Synthèse	378
	Activité Python	379
	Exercices	389
6	Modèle quantique de l'atome et classification périodique	445
1	Structure de l'atome	445
1.1	Protons, neutrons et électrons	445
1.2	Existence d'isotopes, masse atomique	448
1.3	Taille d'un atome ou d'un ion	451
1.4	L'avènement de la chimie quantique	451
2	Observations expérimentales : notion de quantification de l'énergie	452
2.1	Structure ondulatoire/corpusculaire de la lumière	452
2.2	Énergie électronique, transition entre états	453

2.3	États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes . . .	457
3	Description quantique de l'électron	461
3.1	Dualité onde-corpuscule en chimie : onde de L. de BROGLIE	461
3.2	Fonction d'onde Ψ	461
3.3	Principe d'indétermination de HEISENBERG	468
4	L'atome d'hydrogène : étude quantique	469
4.1	Expression de la fonction d'onde électronique	469
4.2	Nombres quantiques	470
4.3	Expressions des fonctions $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$	474
5	Étude des fonctions d'onde hydrogénoïdes	475
5.1	Obtention de fonctions réelles	475
5.2	Normalisation des fonctions	476
5.3	Représentations de $R(r)$	477
5.4	Densité radiale de probabilité de présence, rayon orbitalaire	478
5.5	Étude des orbitales s, p, d . Représentations	481
5.6	Représentation conventionnelle des orbitales atomiques	488
6	Atomes polyélectroniques : orbitales atomiques	489
6.1	Nécessité d'approximation	489
6.2	Orbitales de SLATER	491
6.3	Le spin de l'électron	493
6.4	Configuration électronique des atomes et des ions	495
6.5	Application en langage Python	504
7	Organisation de la classification périodique des éléments	504
7.1	Genèse du tableau périodique	504
7.2	Aspect général de la classification périodique	505
7.3	Métaux et non-métaux, métalloïdes	508
7.4	Configuration électronique et classification périodique	508
8	Évolution de quelques propriétés atomiques	514
8.1	Numéro atomique effectif	514
8.2	Énergie d'ionisation et affinité électronique	515
8.3	Notion d'électronégativité, lien avec les orbitales de valence	517
8.4	Rayon atomique, rayon ionique	520
9	Étude de quelques familles de la classification	521
9.1	Les éléments du bloc s	521
9.2	Les éléments du bloc p	522
9.3	Les éléments du bloc d	524
	Synthèse	525
	Exercices	528
7	Orbitales moléculaires	551
1	But recherché, approximations fondamentales	551
1.1	Approximation de BORN-OPPENHEIMER	552
1.2	Approximation monoélectronique (cas de la molécule)	552

1.3	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques	553
2	Interaction de deux orbitales atomiques	554
2.1	Déterminant séculaire, énergie des orbitales moléculaires	555
2.2	Forme analytique des orbitales moléculaires	557
2.3	Utilisation de l'interprétation probabiliste et de la symétrie	558
3	L'ion moléculaire H_2^+ et la molécule H_2	559
3.1	Représentation des fonctions φ_+ et φ_- , symétrie	559
3.2	État liant, état antiliant	561
3.3	Énergie des orbitales, diagramme d'interaction	565
3.4	Interaction de deux orbitales atomiques d'énergie différente	571
4	Molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période	572
4.1	Généralisation des résultats précédents	572
4.2	Construction des orbitales moléculaires	577
4.3	Diagramme corrélé	583
5	Application : molécule diatomique hétéronucléaire	586
5.1	Interactions entre orbitales atomiques d'énergie différente, orbitales non liantes	586
5.2	Tracé du diagramme d'interaction, interprétation	587
5.3	Diagramme d'interaction du monoxyde de carbone	587
6	Analyse expérimentale des orbitales moléculaires	589
6.1	Spectroscopie de photoélectrons (principe)	589
6.2	Spectroscopie de photoélectrons à rayons X	590
7	Orbitales associées à des molécules complexes	591
7.1	Présentation de la méthode des fragments	591
7.2	Premières mises en œuvre de la méthode	592
7.3	Approche numérique, obtention de la forme des orbitales moléculaires	598
7.4	Orbitales frontalières	599
	Synthèse	601
	Exercices	603
8	Constitution et réactivité des complexes	633
1	Généralités	633
1.1	Complexes : structure et nomenclature	633
1.2	Histoire et perspectives de la chimie organométallique	636
1.3	Géométries des complexes	637
1.4	Décompte électronique : modèle ionique	638
2	Orbitales moléculaires associées à la liaison métal-ligand	640
2.1	Ligands σ -donneurs intervenant par une seule orbitale	640
2.2	Interaction entre un ligand σ -donneur et un centre métallique	641
2.3	Propriétés physiques : couleur des complexes et magnétisme	647
2.4	Interactions π	649
2.5	Ligands π -accepteurs, cas du monoxyde de carbone	652
2.6	Donation-rétrodonation dans les métaux-carbonyles	654

2.7	Complexes π , modèle de DEWAR-CHATT-DUNCANSON	655
3	Stabilité des complexes en solution aqueuse	660
3.1	Couple donneur/accepteur de ligand, constantes d'équilibre	660
3.2	Mesure de la stabilité des complexes	662
3.3	Les facteurs influençant la stabilité des complexes	665
3.4	Diagrammes de prédominance, courbes de répartition	669
3.5	Échelle de pK_d et sens d'échange de ligand	673
3.6	État d'équilibre d'un système subissant un processus de complexation	675
3.7	Propriétés acides du cation	676
3.8	Ligands basiques, destruction du complexe en milieu acide	677
3.9	Influence de la complexation sur la force d'un acide	679
3.10	Influence de la complexation sur la solubilité d'un solide (rappel de première année)	680
3.11	Rôle rédox des processus de complexation	684
3.12	Titrages complexométriques	686
4	Activité catalytique des complexes métalliques	693
4.1	Addition oxydante et élimination réductrice	693
4.2	Insertion et désinsertion (ou élimination)	695
4.3	Catalyseur et précurseur de catalyseur	697
4.4	Applications : étude de cycles catalytiques	698
5	Formation de polymères	703
5.1	Macromolécules et polymères	703
5.2	Chimie structurale des polymères	704
5.3	Organisation structurale : connectivité des polymères vinyliques	706
5.4	Polymérisation catalysée des alcènes	710
	Synthèse	712
	Exercices	714
9	Réactivité	755
1	Thermodynamique appliquée à la chimie organique	755
1.1	Données thermodynamiques à disposition du chimiste	755
1.2	Exploitation des données thermodynamiques	758
1.3	Thermodynamique des réactions de la chimie organique	763
2	Description microscopique de l'acte élémentaire	766
2.1	Surfaces d'énergie potentielle d'une réaction chimique	766
2.2	Chemin d'énergie minimale et coordonnée réactionnelle	768
2.3	État de transition et complexe activé	769
2.4	Principe de réversibilité microscopique	770
3	Théorie de l'état de transition	771
3.1	Hypothèse de non-retour	772
3.2	Hypothèse du quasi-équilibre	775
3.3	Hypothèse de séparation des mouvements	776
3.4	Calcul de la constante de vitesse	777
3.5	Validité de la théorie de l'état de transition	780

3.6	Cas des réactions en solution, traitement thermodynamique	781
3.7	Signification des paramètres d'activation $\Delta H^{\circ\ddagger}$ et $\Delta S^{\circ\ddagger}$	784
4	Postulat de HAMMOND	787
4.1	Application aux réactions simples	788
4.2	Application aux réactions complexes	790
4.3	Postulat de HAMMOND et interprétation de la réactivité	791
5	Sélectivité des réactions chimiques	793
5.1	Les différents types de sélectivité	793
5.2	Interprétation cinétique de la sélectivité	794
6	Méthode des orbitales frontalières	795
6.1	Position du problème	795
6.2	Principe de la méthode des orbitales frontalières	796
6.3	Applications de la méthode des orbitales frontalières	800
6.4	Limites du modèle	807
6.5	Mise en œuvre de la méthode des orbitales frontalières	808
7	Présentation des mécanismes réactionnels	808
7.1	Modes de présentation de la chimie organique	808
7.2	Analyser et écrire un mécanisme réactionnel	811
	Synthèse	815
	Exercices	817
10	Additions sur les hydrocarbures insaturés	829
1	Paramètres physico-chimiques de la liaison C=C	829
1.1	Géométrie	829
1.2	Énergie	830
2	Réactions d'addition électrophile	830
2.1	Présentation	830
2.2	Addition électrophile d'eau : hydratation	831
2.3	Hydroboration-oxydation d'un alcène	842
3	Hydrogénation catalytique des alcènes	851
3.1	Équation de réaction	851
3.2	Séréosélectivité de la réaction	851
3.3	Catalyse hétérogène	853
3.4	Hydrogénation des alcynes	855
3.5	Hydrogénation en catalyse homogène	856
4	Réaction de cycloaddition de DIELS-ALDER	856
4.1	Équation de réaction et exemples	857
4.2	Influence des substituants	858
4.3	Analyse expérimentale de la stéréosélectivité	860
4.4	Modélisation par les orbitales frontalières	864
4.5	Bilan	870
5	Oxydation des dérivés éthyléniques	871
5.1	Époxydation par un peroxyacide	872
5.2	Réactivité des époxydes	874

Synthèse	879
Exercices	881

11 Réactions d'addition-élimination 919

1	Les acides carboxyliques et leurs dérivés	919
1.1	Structure des acides carboxyliques et dérivés	920
1.2	Réactivité des acides carboxyliques et de leurs dérivés	921
2	Estérification et hydrolyses d'esters	922
2.1	Aspect thermodynamique	922
2.2	Aspect mécanistique	923
2.3	Synthèse des esters à partir des dérivés d'acides	932
3	Synthèse et hydrolyse des amides	937
3.1	Synthèse des amides à partir des dérivés d'acides	937
3.2	Hydrolyse des amides	938
4	Hydrolyse des thioesters	941
4.1	Intérêt des thioesters	941
4.2	Réactivité des thioesters	943
5	Addition-élimination sur un ester	945
5.1	Équation de réaction et conditions opératoires	945
5.2	Mécanisme	945
5.3	Réaction à basse température	947
5.4	Réduction des dérivés carboxyliques	947
6	Interprétation de la réactivité des dérivés d'acides	949
6.1	Réactivité relative vis-à-vis de l'addition nucléophile	949
6.2	Spécificité des chlorures d'acyle	950
6.3	Effet de la catalyse acide	951
6.4	Séquence addition-élimination	951
7	Réactions de polymérisations	952
7.1	Types de réactions de polymérisation	953
7.2	Polymérisation par étapes	955
8	Polymères d'acides α -aminés	960
8.1	Acides α -aminés	960
8.2	Peptides	963
8.3	Protéines	964
8.4	Synthèse chimique des peptides	967
	Synthèse	970
	Exercices	972

12 Additions nucléophiles sur les carbonyles 1013

1	Réactivité du groupe carbonyle	1013
1.1	Orbitales frontalières du groupe carbonyle	1014
1.2	Additions nucléophiles	1019
1.3	Réaction avec les amines	1021
1.4	Autres nucléophiles	1024

TABLE DES MATIÈRES

1.5	Propriétés acido-basiques du groupe carbonyle	1025
1.6	Tautométrie céto-énolique	1026
2	Réactions des ions énolates	1028
2.1	Orbitales frontalières des ions énolates	1028
2.2	C-alkylation	1030
2.3	Aldolisation	1034
3	Réactifs apparentés aux énolates	1042
3.1	Formation de carbanions stabilisés	1042
3.2	Réactions avec les carbanions de type énolate	1046
3.3	Addition de MICHAEL	1050
4	Présentation de la synthèse organique	1052
4.1	Aperçu méthodologique	1053
4.2	Rétrosynthèse	1054
4.3	Synthèse linéaire et synthèse convergente	1055
4.4	Hémisynthèse	1056
5	Méthodes de formation des liaisons carbone-carbone	1057
5.1	Formation de liaisons C-C	1057
5.2	Formation de liaisons C=C	1059
5.3	Formation de cycles	1061
6	Aménagements fonctionnels	1063
6.1	Substitutions nucléophiles	1063
6.2	Additions électrophiles	1063
6.3	Additions nucléophiles et additions-éliminations	1064
6.4	Oxydations et réductions	1064
	Synthèse	1066
	Exercices	1068

Tables spectroscopies IR-RMN	1109
-------------------------------------	-------------

Index des scripts Python	1111
---------------------------------	-------------

Index	1113
--------------	-------------