

J. Bottin

J.C. Mallet

mathématiques supérieures

Cours de chimie

1^{re} année

*Classes préparatoires
1^{er} cycle universitaire*

Dunod Université

J. Bottin J.C. Mallet

mathématiques supérieures

Cours de chimie 1re année

Classes préparatoires 1er cycle universitaire

Dunod Université

Avant-propos

Une des particularités de l'enseignement de la Chimie dans les Classes Préparatoires aux Grandes Écoles réside dans la répartition du programme sur les deux années : dans la classe de Mathématiques Supérieures le programme est unique, mais, en Mathématiques Spéciales, l'existence des options MM' d'une part, PP' d'autre part, conduit à des programmes de Chimie sensiblement différents, tant dans leur esprit que dans leur volume.

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de la classe de Mathématiques Supérieures; nous pensons qu'il peut aussi être utile aux élèves des classes de Spéciales qui veulent revoir leurs connaissances, reprendre des points importants voire combler quelque lacune.

Les instructions officielles privilégient une démarche qui, à partir de la connaissance de faits et de données expérimentales, propose l'élaboration progressive de modèles explicatifs qui peuvent, le cas échéant, être repris et approfondis dans les années ultérieures. Ceci n'impose pas, en général, de développements mathématiques exagérés. Nous avons donc pris le parti, conformément à l'esprit et à la lettre du programme, d'adapter une présentation qui réponde autant que possible à ces exigences.

Par ailleurs, un effort a été fait pour se conformer aux recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) en ce qui concerne la notation des symboles, et le respect des conventions.

Pour que la lecture de ce livre soit profitable, nous recommandons vivement au lecteur de suivre le texte minutieusement, en refaisant les calculs et en procédant, si besoin est, à des retours en arrière. C'est seulement quand on a bien assimilé les concepts qu'on peut raisonnablement envisager de passer à la résolution d'exercices et de problèmes.

Enfin, nous exprimons notre gratitude à Messieurs M. BERNARD et Y. NOËL, Professeurs à l'Université de Caen, qui ont accepté de relire notre manuscrit, et dont les remarques et propositions, toujours fort judicieuses, nous ont grandement aidés.

Avant-propos

Une des particularités de l'enseignement de la Chimie dans les Classes Préparatoires aux Grandes Écoles réside dans la répartition du programme sur les deux années dans la classe de Mathématiques Supérieures le programme est unique, mais, en Mathématiques Spéciales, l'existence des options MM' d'une part, PP' d'autre part, conduit à des programmes de Chimie sensiblement différents, tant dans leur esprit que dans leur volume.

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de la classe de Mathématiques Supérieures; nous pensons qu'il peut aussi être utile aux élèves des classes de Spéciales qui veulent revoir leurs connaissances, reprendre des points importants voire combler quelque lacune.

Les instructions officielles privilégient une démarche qui, à partir de la connaissance de faits et de données expérimentales, propose l'élaboration progressive de modèles explicatifs qui peuvent, le cas échéant, être repris et approfondis dans les années ultérieures. Ceci n'impose pas, en général, de développements mathématiques exagérés. Nous avons donc pris le parti, conformément à l'esprit et à la lettre du programme, d'adapter une présentation qui réponde autant que possible à ces exigences.

Par ailleurs, un effort a été fait pour se conformer aux recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) en ce qui concerne la notation des symboles, et le respect des conventions.

Pour que la lecture de ce livre soit profitable, nous recommandons vivement au lecteur de suivre le texte minutieusement, en refaisant les calculs et en procédant, si besoin est, à des retours en arrière. C'est seulement quand on a bien assimilé les concepts qu'on peut raisonnablement envisager de passer à la résolution d'exercices et de problèmes.

Enfin, nous exprimons notre gratitude à Messieurs M. BERNARD et Y. NOËL, Professeurs à l'Université de Caen, qui ont accepté de relire notre manuscrit, et dont les remarques et propositions, toujours fort judicieuses, nous ont grandement aidés.

Table des matières

Avant-propos	III
--------------------	-----

I^{re} partie : Solutions aqueuses

Chapitre 1 — L'eau : de la molécule au corps pur	3
1. La molécule d'eau	3
1.1. Données expérimentales	3
1.2. Le moment dipolaire	4
1.3. Présentation d'un modèle simplifié de la molécule d'eau	5
1.4. Étude de la liaison O—H	6
1.5. Importance des doublets non liants	8
2. L'eau : le corps pur	9
2.1. Cohésion entre les molécules d'un corps pur	9
2.2. Quelques évolutions caractéristiques	10
2.3. La liaison hydrogène	12
2.4. Les états physiques de l'eau	13
Chapitre 2 — L'eau solvant	17
1. L'eau solvant des composés ioniques	18
1.1. Sels ioniques	18
1.2. La mise en solution	19
1.3. Propriétés de ces solutions	20
2. L'eau solvant de nombreuses substances covalentes	21
2.1. Caractéristiques générales des composés moléculaires	21
2.2. Propriétés des solutions obtenues	21
3. Étude conductimétrique des solutions aqueuses	22
3.1. Conduction par des ions porteurs de charges opposées	23
3.2. Pratique de la conductimétrie	25
3.3. Étude expérimentale de la mise en solution de sels peu solubles	26
4. La solvolysé	27
4.1. Mise en solution aqueuse d'un acide organique	27
4.2. Généralisation : les ions de l'eau	29
Chapitre 3 — Acides et bases en solution aqueuse	33
1. Mise en place des définitions et des concepts	33
1.1. Solvolyses de type acide base	33
1.2. Couple formé par l'acide et sa base conjuguée	35
1.3. Acides et bases forts. Acides et bases faibles	36
2. Constantes d'équilibre	38
2.1. Réactions chimiques opposées	38
2.2. Constante d'équilibre	39
2.3. Constantes d'acidité	40
2.4. Produit ionique du solvant	41
2.5. Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre	42
2.6. Définition du pH	42

Avant-propos

Table des matières

1re partie : Solutions aqueuses

Chapitre 1 - L'eau: de la molécule au corps pur..

1. La molécule d'eau.
 - 1.1. Données expérimentales...
 - 1.2. Le moment dipolaire.
 - 1.3. Présentation d'un modèle simplifié de la molécule d'eau
 - 1.4. Étude de la liaison O-H..
 - 1.5. Importance des doublets non liants
2. L'eau: le corps pur.....
 - 2.1. Cohésion entre les molécules d'un corps pur
 - 2.2. Quelques évolutions caractéristiques
 - 2.3. La liaison hydrogène
 - 2.4. Les états physiques de l'eau

Chapitre 2 - L'eau solvant

- I. L'eau solvant des composés ioniques
 - 1.1. Sels ioniques..
 - 1.2. La mise en solution.
 - 1.3. Propriétés de ces solutions
2. L'eau solvant de nombreuses substances covalentes
 - 2.1. Caractéristiques générales des composés moléculaires
 - 2.2. Propriétés des solutions obtenues
3. Étude conductimétrique des solutions aqueuses.
 - 3.1. Conduction par des ions porteurs de charges opposées
 - 3.2. Pratique de la conductimétrie
 - 3.3. Étude expérimentale de la mise en solution de sels peu solubles
4. La solvolysé.
 - 4.1. Mise en solution aqueuse d'un acide organique
 - 4.2. Généralisation : les ions de l'eau.

Chapitre 3 - Acides et bases en solution aqueuse

1. Mise en place des définitions et des concepts
 - 1.1. Solvolyses de type acide base
 - 1.2. Couple formé par l'acide et sa base conjuguée
 - 1.3. Acides et bases forts. Acides et bases faibles
2. Constantes d'équilibre
 - 2.1. Réactions chimiques opposées
 - 2.2. Constante d'équilibre
 - 2.3. Constantes d'acidité
 - 2.4. Produit ionique du solvant
 - 2.5. Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre
 - 2.6. Définition du pH

3. Calculs du pH d'une solution aqueuse	43	
3.1. Exposé du problème	43	2.4
3.2. pH des solutions obtenues à partir d'acides forts ou de bases fortes	45	2.5
3.3. Cas des acides faibles	46	3. Pi
3.4. Cas des bases faibles	52	3.1
		3.2
		3.3
Chapitre 4 — Utilisation de méthodes graphiques pour la détermination du pH d'une solution aqueuse	55	4. Ré
1. Diagrammes logarithmiques	55	4.1
1.1. Principe de construction	55	4.2
1.2. Utilisation directe : quelques calculs de pH	57	4.3
1.3. Aide au calcul : visualisation des approximations	59	
1.4. Calculs du pH d'un mélange d'acides ou d'un mélange de bases	60	Chapi
2. L'approximation d'Henderson	62	1. Réa
2.1. Solution contenant l'acide et sa base conjuguée	62	1.1.
2.2. Mélanges d'acides et de bases	64	1.2.
3. Hydrogénosels	65	1.3.
3.1. Calcul du pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium	65	1.4.
3.2. La réaction prépondérante	67	1.5.
Conclusion	68	2. Cor
		2.1.
		2.2.
		3. Per
		3.1.
		3.2.
Chapitre 5 — Dosages par réaction acide-base	71	
1. Réaction entre un acide fort et une base forte	73	
1.1. Prévisions du graphe de titrage pH-métrique	73	Chapit
1.2. Graphe de dosage conductimétrique	75	1. Mis
2. Réaction entre un acide faible et une base forte	77	1.1.
2.1. La réaction du dosage est quantitative	77	1.2.
2.2. Étude particulière du domaine d'Henderson	79	1.3.
2.3. Calcul du pH en quelques points particuliers du graphe	80	2. Y-a-
2.4. Cas des acides faibles déjà très solvolysés	82	2.1.
3. Interprétation de quelques graphes de titrage acido basiques	83	2.2.
3.1. Dosage des ions sulfite par un acide fort	84	3. Dos
3.2. Graphes de dosages réciproques	86	3.1.
3.3. Application : mesure d'un rendement	87	3.2.
3.4. Indicateurs colorés	89	
4. Solutions tampons. Effet tampon	90	Chapitr
4.1. Différents types de solutions tampons	91	précipit
4.2. Préparations de solutions tampons	91	1. Solu
4.3. Définition et calcul du pouvoir tampon	92	1.1.
		1.2.
		1.3.
Chapitre 6 — Oxydoréduction en solution aqueuse	95	2. Solu
1. Échanges électroniques : les grandes définitions	95	2.1. S
1.1. Oxydation et réduction	95	2.2. C
1.2. Nombres d'oxydation	96	2.3. C
1.3. Stoechiométrie des réactions d'oxydoréduction	98	3. Solu
2. Couples Redox. Potentiels Redox	99	3.1. C
2.1. Notion de couple Redox	99	3.2. I
2.2. Oxydoréduction et échange électronique	100	
2.3. Potentiel Redox	101	

Table des matières

3. Calculs du pH d'une solution aqueuse

3.1. Exposé du problème

3.2. pH des solutions obtenues à partir d'acides forts ou de bases fortes...

3.3. Cas des acides faibles

3.4. Cas des bases faibles..

Chapitre 4 - Utilisation de méthodes graphiques pour la détermination du pH d'une solution aqueuse

1. Diagrammes logarithmiques

1.1. Principe de construction..

1.2. Utilisation directe : quelques calculs de pH.

1.3. Aide au calcul: visualisation des approximations

1.4. Calculs du pH d'un mélange d'acides ou d'un mélange de bases

2. L'approximation d'Henderson..

2.1. Solution contenant l'acide et sa base conjuguée

2.2. Mélanges d'acides et de bases.

3. Hydrogénosels.

3.1. Calcul du pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium..

3.2. La réaction prépondérante

Conclusion

Chapitre 5 - Dosages par réaction acide-base...

1. Réaction entre un acide fort et une base forte

1.1. Prévisions du graphe de titrage pH-métrique

1.2. Graphe de dosage conductimétrique

2. Réaction entre un acide faible et une base forte

2.1. La réaction du dosage est quantitative

2.2. Étude particulière du domaine d'Henderson ..

2.3. Calcul du pH en quelques points particuliers du graphe.

2.4. Cas des acides faibles déjà très solvolysés

3. Interprétation de quelques graphes de titrage acido basiques

3.1. Dosage des ions sulfite par un acide fort...

3.2. Graphes de dosages réciproques

3.3. Application: mesure d'un rendement.

3.4. Indicateurs colorés

4. Solutions tampons. Effet tampon

4.1. Différents types de solutions tampons

4.2. Préparations de solutions tampons.

4.3. Définition et calcul du pouvoir tampon..

Chapitre 6

1. Échanges électroniques : les grandes définitions.

1.1. Oxydation et réduction

1.2. Nombres d'oxydation

1.3. Stoechiométrie des réactions d'oxydoréduction

2. Couples Redox. Potentiels Redox..

2.1. Notion de couple Redox

2.2. Oxydoréduction et échange électronique

2.3. Potentiel Redox

2.4. La formule de Nernst	103
2.5. Les électrodes de référence	105
3. Piles et électrodes	106
3.1. Piles de concentration	106
3.2. Le pH mètre	107
3.3. Piles et accumulateurs	110
4. Réactions d'oxydoréduction	111
4.1. Prévission du sens de la réaction Redox	112
4.2. Calcul simplifié de la constante d'équilibre	113
4.3. Dosages volumétriques	114
Chapitre 7 — Complexes en solution aqueuse	117
1. Réactions de complexations	117
1.1. Mise en évidence et étude expérimentale	117
1.2. Les définitions	118
1.3. Constantes de formation	119
1.4. Calcul inverse	120
1.5. Permutation de ligands dans les complexes	121
2. Complexes : couplages avec les réactions acide-base	121
2.1. Exposé du problème	121
2.2. Calcul type	122
3. Perturbation d'un comportement Redox par formation de complexes	123
3.1. Potentiels Redox	123
3.2. Stabilisation d'un nombre d'oxydation par complexation	124
Chapitre 8 — Réactions entraînant la formation de précipités	127
1. Mise en solution de sels peu solubles	127
1.1. Présentation	127
1.2. Constante d'équilibre : le produit de solubilité	128
1.3. Calculs de solubilité	130
2. Y-a-t-il ou non précipitation?	131
2.1. Exposé du problème	131
2.2. Application : permutation de précipités	132
3. Dosages par précipitation	133
3.1. Dosage titrimétrique	133
3.2. Dosage volumétrique : la méthode de Mohr	136
Chapitre 9 — Coexistence en solution aqueuse d'équilibres variés et de réactions avec précipitation	139
1. Solubilité et acidité	139
1.1. Solubilités des hydroxydes métalliques en fonction du pH	139
1.2. Perturbation des propriétés acides du fait d'une précipitation	143
1.3. Précipitation sélective des sulfures métalliques	146
2. Solubilité et complexation	147
2.1. Solubilité du chlorure d'argent dans l'ammoniaque	148
2.2. Généralisation	149
2.3. Cas des hydroxydes amphotères	151
3. Solubilité et oxydoréduction	153
3.1. Calcul d'un nouveau potentiel normal Redox	153
3.2. Déplacement d'une réaction d'oxydoréduction par précipitation	154

Table des matières

2.4. La formule de Nernst

2.5. Les électrodes de référence

3. Piles et électrodes

3.1. Piles de concentration.

3.2. Le pH mètre...

3.3. Piles et accumulateurs

4. Réactions d'oxydoréduction...

4.1. Prévission du sens de la réaction Redox.

4.2. Calcul simplifié de la constante d'équilibre

4.3. Dosages volumétriques

Chapitre 7 Complexes en solution aqueuse

1. Réactions de complexations..

1.1. Mise en évidence et étude expérimentale

1.2. Les définitions ..

1.3. Constantes de formation

1.4. Calcul inverse.....

1.5. Permutation de ligands dans les complexes.

2. Complexes: couplages avec les réactions acide-base

2.1. Exposé du problème

2.2. Calcul type...

3. Perturbation d'un comportement Redox par formation de complexes.

3.1. Potentiels Redox

3.2. Stabilisation d'un nombre d'oxydation par complexation

Chapitre 8 - Réactions entraînant la formation de précipités....

1. Mise en solution de sels peu solubles...

1.1. Présentation..

1.2. Constante d'équilibre : le produit de solubilité..

1.3. Calculs de solubilité

2. Y-a-t-il ou non précipitation?

2.1. Exposé du problème....

2.2. Application : permutation de précipités

3. Dosages par précipitation ..

3.1. Dosage titrimétrique.

3.2. Dosage volumétrique : la méthode de Mohr

Chapitre 9 - Coexistence en solution aqueuse d'équilibres variés et de réactions avec précipitation

1. Solubilité et acidité.

1.1. Solubilités des hydroxydes métalliques en fonction du pH

1.2. Perturbation des propriétés acides du fait d'une précipitation

1.3. Précipitation sélective des sulfures métalliques

2. Solubilité et complexation...

2.1. Solubilité du chlorure d'argent dans l'ammoniaque

2.2. Généralisation

2.3. Cas des hydroxydes amphotères

3. Solubilité et oxydoréduction.

3.1. Calcul d'un nouveau potentiel normal Redox

3.2. Déplacement d'une réaction d'oxydoréduction par précipitation

2 ^e partie : Thermodynamique chimique	
Préambule : Buts de la thermodynamique chimique	159
Chapitre 10 — Applications du premier principe de la thermodynamique à la chimie	161
Rappels des concepts essentiels	161
1. Énergie interne : énoncé du premier principe	162
1.1. Énergie interne	162
1.2. Cas d'une transformation infinitésimale	163
1.3. Systèmes isolés	163
2. Énergie interne dans le cas des systèmes chimiques	163
2.1. Transformation à volume constant	164
2.2. Transformation à pression constante	164
2.3. Généralisation à la réaction chimique	165
3. Relation entre Q_p et Q_v , entre ΔH et ΔU	167
4. Variations d'enthalpie et enthalpies des réactions	167
4.1. La réaction de référence	170
4.2. Enthalpies de formation standard	171
4.3. Influence de la température	171
Chapitre 11 — L'enthalpie libre G	173
1. La fonction entropie	173
1.1. Un énoncé du second principe	173
1.2. Entropies molaires	174
1.3. Le 3 ^e principe de la thermodynamique	175
2. Fonctions énergie libre, enthalpie libre	176
2.1. Évolutions à volume constant	176
2.2. Évolutions monobares	177
2.3. Paramètres déterminant la valeur de G	178
2.4. Potentiels chimiques	179
2.5. Enthalpie libre totale d'un système	181
2.6. Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits	183
3. Grandeurs thermodynamiques standardisées	183
3.1. Grandeurs molaires	183
3.2. Grandeurs des réactions de référence	184
3.3. Enthalpies libres de formation	186
Chapitre 12 — Changements d'états. Diagrammes du corps pur	189
1. Équilibres entre les états d'un corps pur	189
1.1. Variance du corps pur	189
1.2. Diagramme du corps pur : cas général	190
1.3. Aspects énergétiques du changement d'état	191
2. Particularités du diagramme d'état de l'eau	192
3. Formules de Clapeyron	193
2.1. Démonstration générale	193
2.2. Pression d'équilibre	194
2.3. Pression de vapeur saturante d'un liquide	195

Chapitre

1. Cara

1.1.

1.2.

1.3.

2. Infl

2.1.

2.2.

2.3.

Chapitre

1. Pote

1.1.

1.2.

1.3.

2. L'af

2.1.

2.2.

2.3.

Chapitre

1. Con

1.1.

1.2.

1.3.

2. Étuc

2.1.

2.2.

2.3.

3. Oxy

3.1.

3.2.

3.3.

Chapitre

1. Vite

1.1.

1.2.

1.3.

1.4.

2. Ord

2.1.

2.2.

2.3.

2.4.

2e partie : Thermodynamique chimique

Préambule : Buts de la thermodynamique chimique.

Chapitre 10 - Applications du premier principe de la thermodynamique à la chimie

Rappels des concepts essentiels

1. Énergie interne : énoncé du premier principe
 - 1.1. Énergie interne.
 - 1.2. Cas d'une transformation infinitésimale
 - 1.3. Systèmes isolés...
2. Énergie interne dans le cas des systèmes chimiques
 - 2.1. Transformation à volume constant....
 - 2.2. Transformation à pression constante
 - 2.3. Généralisation à la réaction chimique
3. Relation entre Q_p et Q_v , entre ΔH et ΔU
4. Variations d'enthalpie et enthalpies des réactions
 - 4.1. La réaction de référence
 - 4.2. Enthalpies de formation standard.
 - 4.3. Influence de la température

Chapitre 11 - L'enthalpie libre G

1. La fonction entropie
 - 1.1. Un énoncé du second principe
 - 1.2. Entropies molaires
 - 1.3. Le 3e principe de la thermodynamique
2. Fonctions énergie libre, enthalpie libre
 - 2.1. Évolutions à volume constant..
 - 2.2. Évolutions monobares
 - 2.3. Paramètres déterminant la valeur de G
 - 2.4. Potentiels chimiques.
 - 2.5. Enthalpie libre totale d'un système
 - 2.6. Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits.
3. Grandeurs thermodynamiques standardisées
 - 3.1. Grandeurs molaires.
 - 3.2. Grandeurs des réactions de référence
 - 3.3. Enthalpies libres de formation..

Chapitre 12 Changements d'états. Diagrammes du corps pur

1. Équilibres entre les états d'un corps pur
 - 1.1. Variance du corps pur
 - 1.2. Diagramme du corps pur: cas général
 - 1.3. Aspects énergétiques du changement d'état
2. Particularités du diagramme d'état de l'eau
3. Formules de Clapeyron
 - 2.1. Démonstration générale.
 - 2.2. Pression d'équilibre...
 - 2.3. Pression de vapeur saturante d'un liquide

Chapitre 13 — Équilibres chimiques en phase gazeuse	197
1. Caractéristiques d'un état d'équilibre chimique	197
1.1. Isomérisation du butane	197
1.2. Généralisation : la constante d'équilibre	201
1.3. L'affinité	202
2. Influence de la température et de la pression	203
2.1. Influence de la température	203
2.2. Influence de la pression	206
2.3. Influence des proportions initiales	208
Chapitre 14 — Généralisation : activité et affinité chimique	211
1. Potentiels chimiques : l'activité	211
1.1. Définition de l'activité	211
1.2. Mélanges idéaux	212
1.3. Une étude en solution : le coefficient de partage	214
2. L'affinité chimique	216
2.1. Équilibres chimiques en phase homogène	217
2.2. Cas particuliers des équilibres hétérogènes	218
2.3. Tracé de courbes $G = f(\xi)$	219
Chapitre 15 — Étude thermodynamique des réactions de l'oxygène	221
1. Construction et utilisation du diagramme d'Ellingham	221
1.1. Principes de construction	221
1.2. Prévion des réactions à l'aide du diagramme	224
1.3. Études qualitatives dans le diagramme d'Ellingham	224
2. Étude de la corrosion sèche	225
2.1. Variance et affinité	225
2.2. Calcul d'une pression de corrosion	227
2.3. Chauffage d'un métal	229
3. Oxydations de quelques corps simples non métalliques	230
3.1. Oxydation du carbone	230
3.2. Le silicium	232
3.3. L'hydrogène	233

3^e partie : Cinétique chimique

Chapitre 16 — Notions fondamentales sur la cinétique chimique	237
1. Vitesse de réaction	237
1.1. Introduction	237
1.2. Définition de la vitesse de réaction	238
1.3. Définition à partir de l'avancement de la réaction	239
1.4. Évolution de la vitesse dans le temps	241
2. Ordre d'une réaction	242
2.1. Réactions qui ont un ordre	243
2.2. Étude des réactions d'ordre 1	243
2.3. Réactions d'ordre 2	247
2.4. Autres ordres de réactions	250

Chapitre 13 - Équilibres chimiques en phase gazeuse.

1. Caractéristiques d'un état d'équilibre chimique

1.1. Isomérisation du butane...

1.2. Généralisation : la constante d'équilibre

1.3. L'affinité.

2. Influence de la température et de la pression

2.1. Influence de la température

2.2. Influence de la pression

2.3. Influence des proportions initiales

Chapitre 14 Généralisation : activité et affinité chimique

1. Potentiels chimiques : l'activité

1.1. Définition de l'activité

1.2. Mélanges idéaux

1.3. Une étude en solution : le coefficient de partage

2. L'affinité chimique

2.1. Équilibres chimiques en phase homogène

2.2. Cas particuliers des équilibres hétérogènes

2.3. Tracé de courbes $G = f(?)$

Chapitre 15 - Étude thermodynamique des réactions de l'oxygène....

1. Construction et utilisation du diagramme d'Ellingham

1.1. Principes de construction....

1.2. Prévision des réactions à l'aide du diagramme

1.3. Études qualitatives dans le diagramme d'Ellingham

2. Étude de la corrosion sèche...

2.1. Variance et affinité

2.2. Calcul d'une pression de corrosion

2.3. Chauffage d'un métal

3. Oxydations de quelques corps simples non métalliques

3.1. Oxydation du carbone ..

3.2. Le silicium

3.3. L'hydrogène

3e partie : Cinétique chimique

Chapitre 16 - Notions fondamentales sur la cinétique chimique.

1. Vitesse de réaction

1.1. Introduction..

1.2. Définition de la vitesse de réaction

1.3. Définition à partir de l'avancement de la réaction

1.4. Évolution de la vitesse dans le temps

2. Ordre d'une réaction

2.1. Réactions qui ont un ordre

2.2. Étude des réactions d'ordre 1

2.3. Réactions d'ordre 2...

2.4. Autres ordres de réactions

Table des matières

X

3. Détermination expérimentale des ordres de réactions	251	
3.1. Méthode d'intégration	252	1.4.
3.2. Temps de demi-réaction	252	1.5.
3.3. Méthode d'isolement	253	1.6.
3.4. Méthode des vitesses initiales	254	2. Inter
4. Cas des réactions qui conduisent à un équilibre	254	2.1.
4.1. Cas de 2 réactions opposées d'ordre un	254	2.2.
4.2. Cas plus complexes	255	3. La c
Chapitre 17 — Mécanismes de réaction	255	3.1.
1. Notion de mécanismes de réaction. Intermédiaires réactionnels	255	3.2.
1.1. Concept d'acte élémentaire et d'intermédiaire réactionnel	256	3.3.
1.2. Comment se faire une idée sur la nature des intermédiaires réactionnels	256	3.4.
1.3. Un exemple historique : les miroirs de Paneth (1925)	257	4. La c
1.4. Généralisation	258	4.1.
2. Notion d'état stationnaire	258	4.2.
2.1. Étude mathématique d'une cinétique de type $A \rightarrow B \rightarrow C$	260	4.3.
2.2. Cinétique d'une substitution nucléophile (halogénure tertiaire)	261	4.4.
2.3. Autres exemples simples d'application de l'hypothèse de l'état stationnaire	264	
3. Réactions en chaîne	264	
3.1. Généralités	265	
3.2. Réactions en chaîne linéaire	265	
3.3. Réactions en chaîne ramifiée	266	
4. Cas des réactions précédées par un équilibre rapide	269	
Chapitre 18 — Variation des vitesses de réaction avec la température	269	
1. Variation des vitesses de réaction avec la température	269	
1.1. Loi empirique	269	
1.2. Étude expérimentale de la variation d'une constante de vitesse	269	
1.3. Interprétation 1.4. Énergies d'activation	271	
2. Théorie des collisions	271	
2.1. Principes de la méthode	272	
2.2. Comparaison avec la loi d'Arrhénius	272	
3. Modèle de l'état de transition	273	
3.1. Principes de base	273	
3.2. Développements	274	
3.3. Interprétation 3.4. Représentation	274	
3.5. Comparaison entre le modèle théorique et la loi expérimentale d'Arrhénius	275	
3.6. Cas d'une réaction bilan provenant de la succession de plusieurs réactions élémentaires	276	
3.7. Postulat de Hammond	278	
4. Notion de contrôle cinétique ou thermodynamique d'une réaction	278	
4.1. Réactions cinétiquement concurrentes	278	
4.2. Contrôle thermodynamique	279	
4.3. Exemples de contrôle cinétique et thermodynamique	279	
Chapitre 19 — Catalyse et catalyseurs	281	
1. Étude de quelques faits expérimentaux	281	
1.1. Introduction	281	
1.2. Catalyse par les ions Fe^{2+} d'une oxydation	281	
1.3. Une catalyse hétérogène	282	

3. Détermination expérimentale des ordres de réactions

3.1. Méthode d'intégration

3.2. Temps de demi-réaction ..

3.3. Méthode d'isolement.

3.4. Méthode des vitesses initiales

4. Cas des réactions qui conduisent à un équilibre.

4.1. Cas de 2 réactions opposées d'ordre un

4.2. Cas plus complexes...

Chapitre 17- Mécanismes de réaction

1. Notion de mécanismes de réaction. Intermédiaires réactionnels

1.1. Concept d'acte élémentaire et d'intermédiaire réactionnel..

1.2. Comment se faire une idée sur la nature des intermédiaires réactionnels

1.3. Un exemple historique : les miroirs de Paneth (1925)

1.4. Généralisation

2. Notion d'état stationnaire

2.1. Étude mathématique d'une cinétique de type $A \rightarrow B \rightarrow C$.

2.2. Cinétique d'une substitution nucléophile (halogénure tertiaire)

2.3. Autres exemples simples d'application de l'hypothèse de l'état stationnaire

3. Réactions en chaîne

3.1. Généralités.

3.2. Réactions en chaîne linéaire.

3.3. Réactions en chaîne ramifiée.

4. Cas des réactions précédées par un équilibre rapide

Chapitre 18 - Variation des vitesses de réaction avec la température

1. Variation des vitesses de réaction avec la température

1.1. Loi empirique

1.2. Étude expérimentale de la variation d'une constante de vitesse

1.3. Interprétation

1.4. Énergies d'activation.

2. Théorie des collisions...

2.1. Principes de la méthode .

2.2. Comparaison avec la loi d'Arrhénius

3. Modèle de l'état de transition

3.1. Principes de base...

3.2. Développements

3.3. Interprétation

3.4. Représentation ..

3.5. Comparaison entre le modèle théorique et la loi expérimentale d'Arrhénius

3.6. Cas d'une réaction bilan provenant de la succession de plusieurs réactions élémentaires

3.7. Postulat de Hammond...

4. Notion de contrôle cinétique ou thermodynamique d'une réaction.

4.1. Réactions cinétiquement concurrentes

4.2. Contrôle thermodynamique.

4.3. Exemples de contrôle cinétique et thermodynamique

Chapitre 19 - Catalyse et catalyseurs

1. Étude de quelques faits expérimentaux

1.1. Introduction

1.2. Catalyse par les ions Fe^{2+} d'une oxydation

1.3. Une catalyse hétérogène.

1.4. Une réaction auto-catalytique	282
1.5. Interprétation	282
1.6. Spécificité des catalyseurs	283
2. Interprétation de l'effet catalytique	283
2.1. Description en termes de mécanismes réactionnels	283
2.2. Représentation des diagrammes d'enthalpie libre	284
3. La catalyse homogène	285
3.1. Définition	285
3.2. Exemple de catalyse homogène en phase gazeuse	285
3.3. Exemples de catalyse en solution	285
3.4. Notions sur la cinétique enzymatique	288
4. La catalyse hétérogène	290
4.1. Quelques exemples d'hydrogénation en catalyse hétérogène	290
4.2. Interprétation : physisorption et chimisorption	291
4.3. Principaux types de catalyse hétérogène	293
4.4. Empoisonnement des catalyseurs	293

4^e partie : Chimie organique

Chapitre 20 — Structure des molécules organiques	299
1. Caractères généraux des molécules organiques	299
1.1. Quelques exemples	299
1.2. Points communs aux molécules organiques	300
2. Notions sur la détermination de la formule brute des molécules organiques	301
2.1. Obtention d'un produit pur	301
2.2. Microanalyse d'un composé organique	302
2.3. Détermination des masses molaires	303
3. Identification des fonctions présentes dans les molécules	304
3.1. Insuffisance de la formule brute	304
3.2. Détermination des fonctions	305
4. Nomenclature des molécules organiques	306
4.1. Principes généraux de la nomenclature	306
4.2. Généralisation	308
4.3. Applications	309
4.4. Quelques termes à connaître	309
Chapitre 21 — Notions d'analyse conformationnelle	311
1. Introduction	311
1.1. L'atome de carbone tétravalent	311
1.2. L'atome de carbone tétraédrique	311
1.3. Rayon atomique de covalence	312
1.4. Rayon de Van der Waals	313
1.5. Modèles moléculaires	313
1.6. Représentation de Cram	314
1.7. Représentation de Newman	315
2. La libre rotation	316
2.1. La liaison $C_1 - C_2$ dans l'éthane	316
2.2. Libre rotation des liaisons simples	316

- 14. Une réaction auto-catalytique
- 1.5. Interpretation....
- 1.6. Spécificité des catalyseurs.
- 2. Interprétation de l'effet catalytique.
- 2.1. Description en termes de mécanismes réactionnels
- 2.2. Représentation des diagrammes d'enthalpie libre
- 3. La catalyse homogène
- 3.1. Définition
- 3.2. Exemple de catalyse homogène en phase gazeuse
- 3.3. Exemples de catalyse en solution
- 34. Notions sur la cinétique enzymatique
- 4. La catalyse hétérogène
- 4.1. Quelques exemples d'hydrogénation en catalyse hétérogène
- 4.2. Interprétation: physisorption et chimisorption
- 4.3. Principaux types de catalyse hétérogène
- 4.4. Empoisonnement des catalyseurs

4 partie : Chimie organique

Chapitre 20 - Structure des molécules organiques

- 1. Caractères généraux des molécules organiques.
- 1.1. Quelques exemples
- 1.2. Points communs aux molécules organiques
- 2. Notions sur la détermination de la formule brute des molécules organiques.
- 2.1. Obtention d'un produit pur...
- 2.2. Microanalyse d'un composé organique
- 2.3. Détermination des masses molaires
- 3. Identification des fonctions présentes dans les molécules
- 3.1. Insuffisance de la formule brute
- 3.2. Détermination des fonctions
- 4. Nomenclature des molécules organiques
- 4.1. Principes généraux de la nomenclature
- 4.2. Généralisation
- 4.3. Applications.
- 4.4. Quelques termes à connaître

Chapitre 21 - Notions d'analyse conformationnelle.

- 1. Introduction...
- 1.1. L'atome de carbone tétravalent
- 1.2. L'atome de carbone tétraédrique
- 1.3. Rayon atomique de covalence
- 1.4. Rayon de Van der Waals
- 1.5. Modèles moléculaires
- 1.6. Représentation de Cram..
- 1.7. Représentation de Newman
- 2. La libre rotation

2.1. La liaison C, -C, dans l'éthane

2.2. Libre rotation des liaisons simples

Table des matières

XII

3. Analyse conformationnelle du n butane	317
3.1. Représentations de Cram et Newman	317
3.2. Conformations du n butane	318
3.3. Variations de l'énergie potentielle	318
3.4. Répartition statistique	319
3.5. Analyse conformationnelle de l'éthane	320
4. Analyse conformationnelle du cyclohexane	320
4.1. Conformation chaise	320
4.2. Interconversion chaise chaise	321
4.3. Conformation bateau	322
4.4. Représentation de Newman	322
4.5. Conformations bloquées	322
Chapitre 22 – L'isomérie en chimie organique	325
1. Isomérie de constitution : rappels	325
2. Énantiomérie et diastéréoisomérie	326
2.1. Généralités	326
2.2. Les deux types de diastéréoisomérie	326
3. Énantiomérie. Chiralité	326
3.1. Définition de la chiralité	327
3.2. Le carbone asymétrique	328
3.3. Notions sur la lumière polarisée	328
3.4. Étude du pouvoir rotatoire	329
3.5. Les facteurs du pouvoir rotatoire	330
3.6. Les racémiques	330
3.7. Généralisation de la condition de chiralité	332
4. Description des configurations absolues d'un atome de carbone asymétrique	332
4.1. Convention RS Cahn-Ingold-Prelog	333
4.2. Cas de deux atomes liés identiques	333
4.3. Conventions pour les liaisons multiples	333
5. Étude des molécules à deux atomes de carbone asymétriques	335
5.1. Les deux atomes ne portent pas les mêmes substituants	335
5.2. Les deux atomes portent les mêmes substituants	337
6. Diastéréoisomérie due aux doubles liaisons carbone-carbone	339
6.1. Géométrie de la liaison double	339
6.2. Isomérie éthylénique cis trans	339
6.3. Nomenclature Z et E	340
Chapitre 23 – Les alcanes	343
1. Propriétés physiques	343
1.1. Données d'ensemble	343
1.2. Notions sur l'obtention industrielle des alcanes	344
1.3. Exemples de composition de pétroles	345
2. Propriétés chimiques	345
2.1. Isomérie	345
2.2. Combustion des alcanes	345
3. Halogénéation des alcanes	347
3.1. Bromation de l'hexane	347
3.2. Chloration des alcanes	347
3.3. Chloration du méthane	348

3.4. Chl
3.5. Ut
4. Importa

Chapitre 2

1. Proprié
1.1. Gé
1.2. Po
1.3. Pr
2. Réacti
2.1. Ét
2.2. La
2.3. La
3. Facteu
3.1. R
3.2. Ir
3.3. Ir
3.4. Ir
3.5. E
4. Réact
4.1. C
4.2. L
4.3. I
5. Réact
5.1. C
5.2. I
5.3. V
6. Com

Chapitre

1. Stru
1.1.
1.2.
1.3.
2. Qua
2.1.
2.2.
2.3.
3. For
3.1.
3.2.
4. On
4.1.
4.2.
4.3.
4.4.

- 3. Analyse conformationnelle du n butane
 - 3.1. Représentations de Cram et Newman
 - 3.2. Conformations du n butane..
 - 3.3. Variations de l'énergie potentielle
 - 3.4. Répartition statistique
 - 3.5. Analyse conformationnelle de l'éthane
- 4. Analyse conformationnelle du cyclohexane
 - 4.1. Conformation chaise...
 - 4.2. Interconversion chaise chaise.
 - 4.3. Conformation bateau
 - 4.4. Représentation de Newman.
 - 4.5. Conformations bloquées.

Chapitre 22 - L'isomérisation en chimie organique

- 1. Isomérisation de constitution: rappels
- 2. Énantiosérisation et diastérisation
 - 2.1. Généralités
 - 2.2. Les deux types de diastérisation
- 3. Énantiosérisation. Chiralité
 - 3.1. Définition de la chiralité
 - 3.2. Le carbone asymétrique.
 - 3.3. Notions sur la lumière polarisée
 - 3.4. Étude du pouvoir rotatoire
 - 3.5. Les facteurs du pouvoir rotatoire.
 - 3.6. Les racémiques
 - 3.7. Généralisation de la condition de chiralité
- 4. Description des configurations absolues d'un atome de carbone asymétrique
 - 4.1. Convention RS Cahn-Ingold-Prelog.
 - 4.2. Cas de deux atomes liés identiques.
 - 4.3. Conventions pour les liaisons multiples.
- 5. Étude des molécules à deux atomes de carbone asymétriques
 - 5.1. Les deux atomes ne portent pas les mêmes substituants...
 - 5.2. Les deux atomes portent les mêmes substituants
- 6. Diastérisation due aux doubles liaisons carbone-carbone
 - 6.1. Géométrie de la liaison double ..
 - 6.2. Isomérisation éthylénique cis trans
 - 6.3. Nomenclature Z et E.

Chapitre 23 - Les alcanes

- 1. Propriétés physiques..
 - 1.1. Données d'ensemble
 - 1.2. Notions sur l'obtention industrielle des alcanes
 - 1.3. Exemples de composition de pétroles.

2. Propriétés chimiques

2.1. Isomérisation

2.2. Combustion des alcanes

3. Halogénéation des alcanes.

3.1. Bromation de l'hexane

3.2. Chloration des alcanes

3.3. Chloration du méthane..

3.4. Chloration du méthyl-2 butane	349
3.5. Utilisation des sous-produits de la réaction	350
4. Importance des dérivés halogénés des alcanes	350
Chapitre 24 – Les dérivés monohalogénés des alcanes	351
1. Propriétés physiques	351
1.1. Généralités	351
1.2. Polarité de la liaison C–X	352
1.3. Premières notions sur l'effet inductif	352
2. Réactions de substitution de l'halogène	353
2.1. Étude expérimentale	353
2.2. La substitution nucléophile bimoléculaire SN_2	354
2.3. La substitution nucléophile monomoléculaire SN_1	357
3. Facteurs qui influent sur la vitesse des réactions SN_1 ou SN_2	362
3.1. Rappels	362
3.2. Influence du nucléophile	363
3.3. Influence du nucléofuge	364
3.4. Influence du solvant	365
3.5. Exemples de substitutions nucléophiles	367
4. Réactions d'élimination E_1 (réactions d'élimination unimoléculaire)	368
4.1. Compétition élimination-substitution	368
4.2. Le mécanisme E_1	368
4.3. Interprétation	369
5. Réactions d'élimination E_2	369
5.1. Compétition SN_2 - E_2	369
5.2. Le mécanisme E_2	370
5.3. Vitesse de réaction	371
6. Compétition élimination-substitution	371

5^e partie : Chimie structurale

Chapitre 25 – Données essentielles sur la structure de l'atome d'hydrogène	375
1. Structure atomique de la matière	375
1.1. Le noyau atomique	375
1.2. Isotopes	376
1.3. L'atome	377
2. Quantification de l'énergie des systèmes liés	377
2.1. Émission d'énergie lors de la désexcitation	378
2.2. Spectre de l'atome d'hydrogène	378
2.3. Construction du diagramme des niveaux des états	379
3. Formalisme mathématique de quelques équations aux dérivées partielles	380
3.1. Équations des cordes vibrantes	380
3.2. Extensions	382
4. Ondes du De Broglie	384
4.1. Présentation	384
4.2. Justification expérimentale	384
4.3. Équation des états stationnaires	385
4.4. Énergie totale du système	386

- 3.4. Chloration du méthyl-2 butane...
- 3.5. Utilisation des sous-produits de la réaction.
- 4. Importance des dérivés halogénés des alcanes.
- Chapitre 24 - Les dérivés monohalogénés des alcanes
- 1. Propriétés physiques. 1.1. Généralités...
- 1.2. Polarité de la liaison C-X..
- 1.3. Premières notions sur l'effet inductif.
- 2. Réactions de substitution de l'halogène.
- 2.1. Étude expérimentale.
- 2.2. La substitution nucléophile bimoléculaire SN2
- 2.3. La substitution nucléophile monomoléculaire SN1
- 3. Facteurs qui influent sur la vitesse des réactions SN, ou SN2
- 3.1. Rappels.
- 3.2. Influence du nucléophile.
- 3.3. Influence du nucléofuge
- 3.4. Influence du solvant
- 3.5. Exemples de substitutions nucléophiles
- 4. Réactions d'élimination E, (réactions d'élimination unimoléculaire)
- 4.1. Compétition élimination-substitution...
- 4.2. Le mécanisme E,
- 4.3. Interprétation...
- 5. Réactions d'élimination E2
- 5.1. Compétition SN2-E2 -
- 5.2. Le mécanisme E2...
- 5.3. Vitesse de réaction..
- 6. Compétition élimination-substitution.

5e partie: Chimie structurale

Chapitre 25 - Données essentielles sur la structure de l'atome d'hydrogène

- 1. Structure atomique de la matière
- 1.1. Le noyau atomique.
- 1.2. Isotopes. 1.3. L'atome....
- 2. Quantification de l'énergie des systèmes liés..
- 2.1. Émission d'énergie lors de la désexcitation.
- 2.2. Spectre de l'atome d'hydrogène.
- 2.3. Construction du diagramme des niveaux des états....
- 3. Formalisme mathématique de quelques équations aux dérivées partielles
- 3.1. Équations des cordes vibrantes.
- 3.2. Extensions ..
- 4. Ondes du De Broglie
- 4.1. Présentation...
- 4.2. Justification expérimentale
- 4.3. Équation des états stationnaires
- 4.4. Énergie totale du système.

5. Résultats pour l'atome d'hydrogène	387
5.1. Exposé du problème	387
5.2. Résultats	389
5.3. Représentation	391
5.4. Le problème énergétique	
Chapitre 26 – L'atome polyélectronique	393
1. États électroniques et niveaux d'énergie	393
1.1. Nombres quantiques atomiques	394
1.2. Spin de l'électron	396
1.3. Le principe de Pauli	397
1.4. Niveaux d'énergie des états	399
2. Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental	399
2.1. Principe de construction	399
2.2. Dégénérescence des niveaux. Règle de Hund	401
2.3. Cas particulier des éléments de transition	402
3. Construction du tableau périodique des éléments	402
3.1. Organisation	401
3.2. Utilisation	402
Chapitre 27 – La classification périodique	405
1. Propriétés atomiques	405
1.1. Évolution du numéro atomique effectif	405
1.2. Évolution du rayon atomique	406
1.3. Potentiels d'ionisation	408
1.4. Énergies de fixation électronique	409
1.5. Électronégativité de l'atome lié	412
2. Illustration d'évolution dans le tableau périodique :	
L'état métallique dans le tableau périodique	412
Index	417

5. Résultats pour l'atome d'hydrogène....

5.1. Exposé du problème.

5.2. Résultats

5.3. Représentation....

5.4. Le problème énergétique

Chapitre 26 -L'atome polyélectronique

1. États électroniques et niveaux d'énergie.

1.1. Nombres quantiques atomiques

1.2. Spin de l'électron.

1.3. Le principe de Pauli.

1.4. Niveaux d'énergie des états

2. Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental

2.1. Principe de construction....

2.2. Dégénérescence des niveaux. Règle de Hund

2.3. Cas particulier des éléments de transition ...

3. Construction du tableau périodique des éléments

3.1. Organisation

3.2. Utilisation..

Chapitre 27 - La classification périodique.....

1. Propriétés atomiques

1.1. Évolution du numéro atomique effectif

1.2. Évolution du rayon atomique...

1.3. Potentiels d'ionisation..

1.4. Énergies de fixation électronique.

1.5. Électronégativité de l'atome lié

2. Illustration d'évolution dans le tableau périodique : L'état métallique dans le tableau périodique.

Index

J. Bottin

J.C. Mallet

Cours de chimie

1^{re} année

Ce cours de chimie, destiné tout particulièrement aux élèves des classes préparatoires aux grandes écoles, sera aussi utile aux étudiants de 1^{er} cycle universitaire scientifique.

Conformément à l'esprit des nouveaux programmes, ce manuel s'appuie sur des faits concrets et sur l'expérience pour émettre des hypothèses puis élaborer des modèles explicatifs ; à cet effet il donne le principe d'un grand nombre de manipulations.

Cet ouvrage traite essentiellement de la thermodynamique chimique, de la chimie minérale des solutions aqueuses, de la cinétique chimique et des éléments de chimie organique. La liaison chimique est traitée de façon plus succincte ; on n'y développe que les notions nécessaires à la compréhension des autres parties du programme.

Un effort tout particulier a été fait pour que le raisonnement qualitatif précède, chaque fois que cela est possible, le développement des calculs, ce qui permet de garder à l'esprit les points essentiels de la question traitée.

Ce cours et le *recueil d'exercices* rédigé par les mêmes auteurs, constituent un ensemble pédagogique complet et sans équivalent.

Cette nouvelle édition entièrement revue et corrigée est conforme aux programmes de 1988.



J. Bottin
J.C. Mallet
Cours de chimie
1^{re} année

Ce cours de chimie, destiné tout particulièrement aux élèves des classes préparatoires aux grandes écoles, sera aussi utile aux étudiants de 1^{er} cycle universitaire scientifique.

Conformément à l'esprit des nouveaux programmes, ce manuel s'appuie sur des faits concrets et sur l'expérience pour émettre des hypothèses puis élaborer des modèles explicatifs ; à cet effet il donne le principe d'un grand nombre de manipulations.

Cet ouvrage traite essentiellement de la thermodynamique chimique, de la chimie minérale des solutions aqueuses, de la cinétique chimique et des éléments de chimie organique. La liaison chimique est traitée de façon plus succincte; on n'y développe que les notions nécessaires à la compréhension des autres parties du programme.

Un effort tout particulier a été fait pour que le raisonnement qualitatif précède. Chaque fois que cela est possible, le développement des calculs, ce qui permet de garder à l'esprit les points essentiels de la question traitée.

Ce cours et le recueil d'exercices rédigé par les mêmes auteurs, constituent un ensemble pédagogique complet et sans équivalent.

Cette nouvelle édition entièrement revue et corrigée est conforme aux programmes de 1988.