

PASS & LAS

CHIMIE GÉNÉRALE

Frédéric Ravomanana

Professeur de physique-chimie
à l'École nationale de Chimie-Physique-Biologie
de Paris (ENCPB)

EDISCIENCE

Remerciements

Ce livre n'aurait pu exister sans le concours, direct ou indirect, de nombreuses personnes de mon entourage, familial et professionnel. Tout d'abord, je souhaite remercier ma femme, pour son soutien, mais surtout pour son aide, qui m'a permis d'arriver au bout de cette aventure si prenante. Je veux aussi remercier mes parents pour leur indéfectible soutien. Les éditions Dunod m'ont accordé leur confiance, en la personne de Bruno Courtet, tout d'abord, puis d'Éric d'Engenières qui a pris son relais : je souhaite témoigner ici de leur professionnalisme, et de leur compréhension de mon travail. Je dois aussi remercier vivement Élise Marche, Professeur, pour avoir accepté de rédiger le tome 2 de Chimie organique, en complément de cet ouvrage. Enfin, je remercie les personnes suivantes pour une idée échangée, un conseil, etc. : M^{me} Denise Sapin ; MM. Ravomanana Rémis, biochimiste ; Matthijs Van Dooren, professeur ; Stéphane Louvet, professeur ; Antonio Tudela, professeur.

Direction et conception graphique de la couverture :
Nicolas Wiel – Elizabeth Riba (graphiste)
Mise en page : Nord Compo

Table des matières

Avant-propos	VI
Chapitre 1 Notions de base	1
■ 1. Formules chimiques	1
■ 2. Quantité de matière	3
■ 3. Concentrations molaire et massique	4
■ 4. Dilution	4
■ 5. Équation-bilan	5
■ 6. Réaction de combustion	6
■ 7. Température	7
■ 8. Les gaz	7
Synthèse	8
QCM et exercices	9
Corrigés	15
Chapitre 2 L'atome	26
■ 1. Atomes, particules constitutives	26
■ 2. Configuration électronique d'un atome	31
■ 3. Classification périodique des éléments	33
■ 4. Périodicité des propriétés dans le tableau de Mendéléiev	35
■ 5. Règles de Slater	38
Synthèse	39
QCM et exercices	40
Corrigés	44
Chapitre 3 Liaisons chimiques	54
■ 1. Liaison covalente	54
■ 2. Modèle VSEPR	55
■ 3. Formation des orbitales moléculaires (OM)	56



■ 4. Modèle de l'hybridation des OA	58
■ 5. Moment dipolaire	59
Synthèse	60
QCM et exercices	61
Corrigés	66

Chapitre 4

Cinétique

71

■ 1. Facteurs cinétiques	71
■ 2. Vitesse de réaction	72
■ 3. Théorie du complexe activé	78
■ 4. Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction	81
■ 5. Mécanismes réactionnels	82
■ 6. Catalyse homogène	82
■ 7. Catalyse hétérogène	83
■ 8. Catalyse enzymatique	84
Synthèse	84
QCM et exercices	85
Corrigés	94

Chapitre 5

Équilibres

108

■ 1. Notion d'équilibre	108
■ 2. Loi d'action de masse	109
■ 3. Loi de modération de Le Châtelier	112
■ 4. Produit de solubilité	112
■ 5. Constante d'acidité	113
■ 6. Constante de dissociation des ions complexes	113
■ 7. Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température	114
Synthèse	114
QCM et exercices	115
Corrigés	121

Chapitre 6

Thermochimie

136

■ 1. Définitions	136
■ 2. Travail	137
■ 3. Chaleur	137
■ 4. Premier principe	138



■ 5. Enthalpie	138
■ 6. Second principe	141
■ 7. Enthalpie libre	142
Synthèse	143
QCM et exercices	144
Corrigés	150

Chapitre 7

Acides, bases **156**

■ 1. Produit ionique de l'eau	156
■ 2. Notion de pH (potentiel hydrogène)	157
■ 3. Acides, bases	158
■ 4. Couples de l'eau	159
■ 5. Relation d'Henderson (espèces faibles conjuguées)	160
■ 6. Prédiction des réactions acido-basiques	161
■ 7. Coefficient de dissociation	161
■ 8. Calculs de pH	162
■ 9. Dosages acido-basiques	164
■ 10. Solutions tampon	167
Synthèse	168
QCM et exercices	169
Corrigés	174

Chapitre 8

Oxydoréduction **186**

■ 1. Définitions	186
■ 2. Générateurs électrochimiques	188
■ 3. Relation de Nernst	192
■ 4. État d'équilibre	193
■ 5. Nombre d'oxydation	194
■ 6. Dosage redox	195
■ 7. Électrolyse	196
Synthèse	200
QCM et exercices	201
Corrigés	206



Avant-propos

À Alexandre, Jade et Onja

Cet ouvrage est le fruit de plusieurs années d'enseignement, dans le secondaire et le supérieur. Le programme en PASS et en L.AS est dense et délicat à aborder, surtout pour les primants fraîchement émoulus du baccalauréat. Ce programme aborde en effet de nombreuses notions nouvelles; mais même quand il s'agit d'utiliser des concepts connus, c'est avec un angle de vue si différent que l'apprentissage n'en est pas moins difficile. Il arrive d'ailleurs que les outils du secondaire soient « rebaptisés », si bien que l'étudiant n'arrive pas à faire le lien avec ses acquis antérieurs. Le temps disponible pour l'assimilation des connaissances est, de plus, trop limité pour avoir le recul nécessaire.

C'est la raison pour laquelle ce livre essaie de ne pas s'appesantir sur les points qui ne seraient pas directement utiles pour les épreuves du concours. Les rappels de cours sont développés de façon à être réinvestis rapidement. Quand il en a eu la possibilité, l'auteur s'est attaché à faire le lien entre l'approche du secondaire et celle du supérieur, ce qui, nous l'espérons, fera gagner un temps précieux à l'étudiant. Dans le même souci d'efficacité, les exercices proposés sont corrigés de manière extrêmement détaillée, afin que l'étudiant puisse se servir de ce livre en complète autonomie. Certains de ces exercices, de niveaux variables, n'ont d'autre but que la compréhension du cours, alors que d'autres sont rédigés dans l'esprit concours : il est souhaitable de les aborder dans l'ordre proposé, mais chacun le fera en fonction de son profil. Enfin chaque chapitre se termine par des extraits d'annales adaptés en fonction du thème d'étude, ce qui permet d'avoir une vision exacte du niveau du concours, et de décomposer les difficultés.

En espérant que ce livre jouera pleinement son rôle dans votre préparation au concours, bon courage à vous.

Notions de base

1

Plan

1. Formules chimiques
2. Quantité de matière
3. Concentrations molaire et massique
4. Dilution
5. Équation-bilan
6. Réaction de combustion
7. Température
8. Les gaz

Synthèse

QCM et exercices

Corrigés

Objectifs

- Savoir maîtriser les calculs de concentration et de dilution
- Savoir utiliser une équation bilan
- Connaître le comportement des gaz parfaits

■ 1. Formules chimiques

Les formules utilisées en chimie peuvent représenter des espèces de natures différentes :

- les ions ;
- les composés ioniques ;
- les molécules ;
- les métaux.

■ 1.1 Les ions

Ce sont des espèces chargées constituées d'un ou plusieurs atomes ; la charge est indiquée en exposant (en haut, à droite de la formule) : elle est du type $n = \frac{q}{e}$ avec n entier relatif et $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, la charge élémentaire. Le numérateur q est la charge de l'ion en Coulomb. Les ions négatifs sont appelés **anions** et les ions positifs sont les **cations**.

Exemple 1

L'ion permanganate MnO_4^- avec $n = -1$. Donc, la charge de l'ion est :

$$q = n e = -1 e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Exemple 2

L'ion sulfate SO_4^{2-} , avec $n = -2$. Donc la charge de l'ion est :

$$q = -2 e = -2 \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Pour les ions métalliques, quand il existe plusieurs charges possibles, on l'indique entre parenthèses avec des chiffres romains.

Exemple

Ion fer (II), soit Fe^{2+} ou ion fer (III) soit Fe^{3+} .

Tableau 1.1 Quelques ions courants.

	Formule	Nom
Anions	Br^-	Bromure
	Cl^-	Chlorure
	F^-	Fluorure
	HCO_3^-	Hydrogencarbonate
	CO_3^{2-}	Carbonate
Cations	Na^+	Sodium
	Pb^{2+}	Plomb
	Ag^+	Argent
	Mg^{2+}	Magnésium
	Cu^+	Cuivreux
	Cu^{2+}	Cuivrique
	Fe^{2+}	Ferreux
	Fe^{3+}	Ferrique
	Ca^{2+}	Calcium

I 1.2 Les composés ioniques

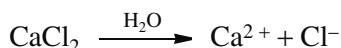
Ce sont des assemblages d'anions et de cations de telle sorte que l'ensemble soit neutre électriquement.

La formule est une formule statistique, c'est-à-dire qu'elle indique la relation de proportionnalité existant entre les quantités d'anions et de cations. Prenons par exemple le chlorure de calcium qui contient donc des anions Cl^- et des cations Ca^{2+} .

L'électroneutralité est respectée si la charge d'un Ca^{2+} est compensée par la charge de deux Cl^- , ce qui correspond à la **formule statistique** CaCl_2 . Remarquons que dans le nom du composé ionique (chlorure de calcium), on donne le nom de l'anion avant celui du cation, alors que c'est le contraire pour la formule statistique.

En solution aqueuse, les composés ioniques se dissocient, et les ions séparés se retrouvent hydratés, c'est-à-dire qu'ils se retrouvent entourés de molécules d'eau, orientées différemment selon qu'il s'agisse de l'anion ou du cation.

Ainsi l'équation de dissolution de CaCl_2 s'écrit :



I 1.3 Les molécules

Ce sont des assemblages d'atomes liés entre eux de telle sorte que l'ensemble soit neutre électriquement.

La formule d'une molécule représente une entité individuelle, ce n'est donc pas une formule statistique. Ainsi, la formule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ représente un édifice à part entière, composé de 2 atomes de carbone C, de 4 atomes d'hydrogène H et de 2 atomes d'oxygène O.

I 1.4 Les métaux

Les métaux sont constitués d'atomes identiques liés entre eux grâce à une délocalisation des électrons, qui n'appartiennent donc pas à un atome en particulier, mais qui sont répartis sur l'ensemble de la matière. L'ensemble est neutre électriquement; la formule des métaux est une formule statistique, identique à celle de l'atome constitutif.

Exemple

Fe ou Cu pour le fer ou le cuivre.

■ 2. Quantité de matière

Pour les chimistes, les quantités de matière s'expriment en moles (mol). Une mole représente autant d'entités élémentaires (atomes, ions, molécules...) qu'il y en a dans 12 g de carbone 12 (^{12}C); comme il y a $6,02 \times 10^{23}$ atomes dans ces 12 g de référence, on définit le nombre d'Avogadro par :

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ainsi dans une mole, il y a N_A objets et dans 2 moles, il y a $2 N_A$ objets, etc.

■ 3. Concentrations molaire et massique

Une **solution** est constituée d'un **solvant** (constituant majoritaire) dans lequel on a dissous au moins un **soluté** (constituant minoritaire). Dans les solutions aqueuses, le solvant est l'eau.

On appelle **concentration molaire** d'une espèce donnée A, en solution, le nombre de moles de A rapporté au volume de la solution soit :

$$C_A = \frac{n_A}{V_{\text{solution}}}$$

Dans le Système International (SI) la concentration molaire s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, avec V_{solution} en m^3 , mais on utilise, de manière usuelle C_A en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec V_{solution} en L.

De manière similaire, on définit la **concentration massique** par :

$$C_m = \frac{m_A}{V_{\text{solution}}}$$

avec m_A , masse de l'espèce de considérée en kg, et V_{solution} en m^3 , soit C_m en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. De manière usuelle, on exprime C_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

■ 4. Dilution

On dilue y fois une solution aqueuse de volume V_i , si on multiplie ce volume par y , uniquement par ajout d'eau distillée. On ne modifie donc pas les quantités de matière des solutés, puisqu'on augmente uniquement la quantité de solvant. Pour un soluté donné, on peut donc écrire que les quantités de matière initiale (avant dilution) et finale (après dilution) sont égales, soit :

$$n_i = n_f$$

$$\Rightarrow C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

or :

$$V_f = yV_i$$

d'où :

$$C_i \cdot V_i = C_f (yV_i)$$

donc :

$$C_f = \frac{C_i}{y}$$

À noter

On voit que diluer y fois la solution revient à diviser la concentration molaire du soluté par y .

Remarques

1. On peut aussi écrire que les masses initiale et finale de soluté sont égales, ce qui conduit à la même conclusion pour les concentrations massiques.

2. Pour un volume donné de solution V_{solution} , on peut dissoudre au plus une masse m_{max} de soluté : la solution est dite *saturée*. On définit alors la *solubilité* comme étant la concentration massique maximale de soluté, soit :

$$s = \frac{m_{\text{max}}}{V_{\text{solution}}}, \text{ avec } m_{\text{max}} \text{ en kg et } V_{\text{solution}} \text{ en m}^3, \text{ soit } s \text{ en kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ dans le SI, mais, de}$$

manière usuelle, on exprime plutôt la solubilité en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Équation-bilan

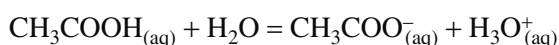
On parle de **transformation** ou de **réaction chimique**, quand il disparaît une ou plusieurs espèces chimiques, dites réactives, et que, simultanément, il apparaît une ou plusieurs espèces initialement absentes du milieu réactionnel. Les composés synthétisés sont les produits de la réaction. On traduit celle-ci par une équation dans laquelle on indique les réactifs à gauche et les produits à droite.

Selon la nature de la réaction, on indique une transformation totale (voir chapitre 5) par une simple flèche, et une réaction équilibrée, par une double flèche ou le signe égal.

On peut préciser l'état physique des composés chimiques avec les notations :

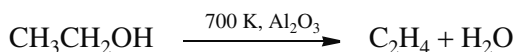
(g) pour gazeux, (l) pour liquide,
(s) pour solide ou (aq) pour les espèces dissoutes.

Exemple



On peut aussi indiquer les conditions expérimentales de la réaction, telles que la température, la pression, la présence d'un catalyseur, etc.

Exemple



La réaction est catalysée (sa vitesse augmente) en présence de l'alumine Al_2O_3 .

Toute équation bilan doit satisfaire à la loi de conservation de la matière de Lavoisier : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. »

Donc, au cours d'une réaction chimique, les atomes et les charges électriques se conservent. On doit donc équilibrer les équations chimiques en ajustant les coefficients devant les formules des réactifs et des produits.