Table des matières

Chapitre 1- Atomistique 15
1. Structure de l'atome 15
2. Modèle corpusculaire : cas de l'atome H 17
2.1 Objectif 17
2.2 Modèle de Rutherford 17
2.3 Modèle de Bohr 18
2.4 Transitions entre niveaux électroniques 19
2.5 L'aspect ondulatoire de la matière 21
3. Description quantique de l'atome H 21
3.1 Nombres quantiques 21
3.2 Fonction d'onde ψ 22
3.3 Densité de probabilité 23
4. Représentation des fonctions Ψ_{n,l,m_l} 23
4.1 Description de l'orbitale " *s* " 23
4.2 Densité de probabilité radiale : $D = \frac{dP}{dr}$ 24
4.3 Description des orbitales " *p* " 24
5. Structure électronique des atomes 25
5.1 Diagrammes d'énergie 25
5.2 Répartition des électrons ou configuration électronique 26
6. La classification périodique des éléments 29
6.1 La classification de Mendeleïev (1869) 29
6.2 Propriétés physiques des éléments 30
6.3 Principales familles (colonnes) 31
6.4 Caractéristiques atomiques et périodicité 32

Chapitre 2- Liaisons chimiques 39
1. Généralités 39
2. Liaisons covalentes 39
2.1 Schéma de Lewis 39
2.2 Règle de l'octet 40
2.3 Types de liaisons 40
2.4 Moment dipolaire d'une liaison covalente avec un caractère ionique partiel 47
3. Les liaisons faibles 49
3.1 Interactions de Van der Waals 49
3.2 Liaison Hydrogène 51
4. Géométrie des édifices covalents. Modèle VSEPR 53
4.1 Principe de la méthode VSEPR : Règles de Gillespie 53
4.2 Géométrie des Molécules de type AX_mE_n 54
5. Théorie des orbitales moléculaires; molécule H_2 60
5.1 Principe de la théorie CLOA (Combinaison Linéaire de

Orbitales Atomiques) 60
5.2 Combinaison des orbitales 1s dans H_2 61
5.3 Diagramme des orbitales moléculaires de H_2 62

Chapitre 3- Premier principe de la thermodynamique, thermochimie 65
1. Objectifs de la thermodynamique 65
2. Définitions 65
2.1 Notion de système en thermodynamique 65
2.2 Types de système 66
2.3 Convention de signe 66
2.4 Etat d'un système 66
2.5 Transformation d'un système 66
2.6 Fonction d'état 67
2.7 Propriété mathématique d'une fonction d'état 68
2.8 Réaction chimique 69
3. Equation d'état des gaz parfaits 71
3.1 Loi d'Avogadro 71
3.2 Loi de Boyle 71
3.3 Loi de Charles 71
3.4 Equation d'état des gaz parfaits (idéaux) 71
3.5 Mélange de gaz, pression partielle 72
4. Travail *W* 73
4.1 Définitions 73
4.2 Exemples de calcul de *W* 75
5. Chaleur ou énergie calorifique *Q* 77
5.1 Définition 77
5.2 Expression de *Q* 77
6. Premier principe de la thermodynamique 79
6.1 Energie interne *U* d'un système et énoncé 1 du premier principe : conservation de l'énergie 79
6.2 Autres énoncés du premier principe 79
6.3 Loi de Joule : à T constante, $\Delta U_{gaz\ parfait} = 0$ 80
6.4 Chaleur échangée au cours de transformations à volume constant (Q_v) ou à pression constante (Q_p) 81
6.5 Relation entre ΔH et ΔU (ou entre Q_P et Q_V) 82
7. Enthalpie de réaction $\Delta_r H$ 83
7.1 Etat standard 83
7.2 Définition de la grandeur de réaction $\Delta_r X$ 83
7.3 Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) 84
7.4 Loi de Hess 85
7.5 Application de la loi de Hess au calcul des enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^0_T$ à partir des enthalpies standard de formation ... 87
8. Grandeur de réaction et variation entre 2 états 88
9. Influence de la température sur les enthalpies de réaction (loi de Kirchhoff) 89
10. Energie de liaison (covalente) 91

10.1 Définition 91
10.2 Molécules polyatomiques 92
10.3 Applications 92
11. Energie de résonance 93

Chapitre 4- Second principe de la thermodynamique, équilibres chimiques 97

1. Evolution d'un système isolé 97
2. La fonction entropie *S* 98
2.1 Définitions 98
2.2 Expressions de $dS_{ext.}$ et $dS_{int.}$ 98
3. Le second principe de la thermodynamique : énoncé 1 99
3.1 Cas d'un système isolé 99
3.2 Cas d'un système non isolé 99
3.3 Variation d'entropie ΔS d'un système non isolé 100
4. Interprétation moléculaire de l'entropie : entropie et désordre 100
5. Evaluation de la variation d'entropie dans quelques cas simples 102
5.1 Variation d'entropie lors d'un changement de température d'un composé sans modification de l'état physique à P constante 102
5.2 Variation d'entropie lors de l'expansion isotherme réversible d'un gaz parfait 103
5.3. Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'un changement de température et de pression à volume constant 104
5.4 Variation d'entropie lors d'un changement d'état 105
6. Entropie des corps purs à zéro K :Troisième principe de la thermodynamique 105
6.1 Troisième principe, entropie absolue 105
6.2 Entropie molaire absolue 106
6.3 Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps donné 106
7. Variation d'entropie standard d'une réaction se produisant à température constante : entropie standard de réaction 110
7.1 Définition de $\Delta_r S^0$ 110
7.2 Calcul de l'entropie de réaction standard $\Delta_r S°$ à partir des entropies absolues 111
7.3 Calcul de l'entropie de réaction standard $\Delta_r S°$ à partir des entropies standard de formation 111
8. Fonction enthalpie libre G 112
8.1 Définition 112
8.2 Conditions d'évolution d'un système à T et P constantes 112
8.3 Enthalpie libre de réaction 113
9. Equilibres chimiques 114
9.1 L'enthalpie libre d'une réaction 114
9.2 Loi de Guldberg et Waage 115
9.3 Enthalpie libre $\Delta_r G_{(T)}$ d'un mélange réactionnel à l'équilibre chimique 118
9.4 Relation entre le quotient de réaction Φ et la constante d'équilibre *K*: sens d'évolution d'une réaction 122
9.5 Loi de modération de Le Châtelier 123

9.6 Influence de la température sur la constante d'équilibre $K_{(T)}$ 124
10. Equilibres de solubilité 126
10.1 Solubilité et produit de solubilité.....126
10.2 Prédire la formation d'un précipité.....127
10.3 Relation solubilité – produit de solubilité.....128
10.4 Principe de Le Châtelier appliqué à l'équilibre dissolution-précipitation 129

Chapitre 5- Cinétique chimique 133
1. Objectifs de la cinétique 133
2. Définitions et détermination des vitesses 133
2.1 L'avancement d'une réaction (Rappel).....133
2.2 Définitions des vitesses.....134
3. Loi de vitesse : ordre d'une réaction 137
3.1 Définition 137
3.2 Expression d'une loi de vitesse.....137
4. Relation concentration/temps: équation cinétique.....137
4.1 Equation cinétique 137
4.2 Réactions engageant un seul réactif.....138
4.3 Réactions engageant deux réactifs.....142
5. Influence de la température sur la vitesse des réactions 145
5.1 Loi d'Arrhenius 145
5.2 Détermination de l'énergie d'activation 146
6. Notion de mécanismes réactionnels 147
6.1 Cinétique des réactions élémentaires.....147
6.2 Cinétique des réactions complexes.....149
7. Catalyse 153
7.1 Définition et mode d'action des catalyseurs 153
7.2 Types de catalyse 154

Chapitre 6- Equilibres acido-basiques.....159
1. Les réactions acido-basiques 159
1.1 Définitions 159
1.2 Réaction acido-basique : transfert de protons.....160
1.3 Constantes d'équilibre des réactions acido-basiques.....160
1.4 Force des acides et des bases : Mesure à partir de K_a.....163
2. Le pH (potentiel d'hydrogène).....168
2.1 Définition du pH 168
2.2 Domaine de prédominance.....169
2.3 Valeurs du pH dans les solutions aqueuses.....169
3. Calcul du pH d'une solution d'acide ou de base 170
3.1 pH d'une solution d'acide fort.....170
3.2 pH d'une monobase forte 172
3.3 pH d'un monoacide faible 174
3.4 pH d'une monobase faible.....177
3.5 pH d'une solution d'ampholyte 180
3.6 pH des solutions salines.....181
4. Solutions tampons 183

4.1 Définition 183
4.2 pH des solutions tampons 184
5. Titrage acido-basiques 184
5.1 Définition et principe de dosage 184
5.2 Dosage d'un monoacide fort par une monobase forte 185
5.3 Titrage d'un monoacide faible par une monobase forte 189

Chapitre 7- Equilibres d'oxydo-réduction 195
1. Les réactions d'oxydo-réduction 195
1.1 Définitions 195
1.2 Nombre d'oxydation 195
2. Potentiel d'électrodes 198
2.1 Pile Daniell : Principe de la pile 198
2.2 Loi de Nernst 200
2.3 Loi de Nernst généralisée 203
2.4 Formule de Nernst, f.e.m. et potentiel d'électrode E 203
3. Différents types d'électrodes 205
3.1 Electrode de référence : Electrode standard à hydrogène ($E^0 = 0$ V) 205
3.2 Electrode type ion métallique^{x+} / métal$_{(s)}$ 206
3.3 Electrode type métal inerte/couple redox 206
3.4 Electrode type sel métallique insoluble/métal (cas de l'électrode au calomel) 207
4. Prévision du sens des réactions – Utilisation des potentiels standard des couples redox 208
5. Influence du pH sur le potentiel d'électrode 210
5.1 Potentiel d'électrode standard apparent 210
5.2 Conséquences de la variation du pouvoir oxydant en fonction du pH sur la réactivité 211
6. Dosages redox : titrages potentiométriques 213
6.1 Définition 213
6.2 Equivalence redox 213
6.3 Exemple : titrage de Fe^{2+} par Ce^{4+} 213