ÉLÉMENTS DE CHIMIE-PHYSIQUE

PREMIER CYCLE ÉTUDES MÉDICALES

N. LUMBROSO-BADER
J. FICINI
J.-C. DEPEZAY

Hermann Paris
Collection Méthodes

TABLE

INTRODUCTION XVII

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

I. ATOME

1. *Constituants de l'atome* 4

1.1. L'électron et le proton 4

1.2. Le neutron 5

2. *Structure de l'atome* 5

2.1. Les premiers modèles de structures atomique 5

2.1.1. Modèle de Rutherford-Perrin 5

2.1.1.1. Expérience de Rutherford 5

2.1.1.2. Numéro atomique 6

2.1.1.3. Notion d'isotope. Nombre de masse 8

2.1.1.4. Insuffisances de l'hypothèse de Rutherford 10

2.1.2. Modèle de Bohr 11

2.1.2.1. Théorie quantique 11

2.1.2.2. Modèle de Bohr 12

2.2. Le concept de l'atome d'après la mécanique ondulatoire 15

2.2.1. Théorie de l'électron de de Broglie 15

2.2.2. Principes de base de la mécanique ondulatoire 15

3. *L'atome d'hydrogène en mécanique ondulaire* 16

3.1. Fonctions d'onde et nombres quantiques 17

3.2. Configuration électronique 19

3.2.1. Cas des orbitales s 19

3.2.2. Cas des orbitales p 22

3.3. Notion de spin 24

4. *Atomes polyélectroniques* 25

4.1. Configuration électronique d'un atome polyélectronique 25

4.2. Classification périodique des éléments 27

4.3. Propriétés des atomes 33

4.3.1. Dimension des atomes 33

4.3.2. Energie d'ionisation 34

4.3.3. Affinité électronique 36

II. LIAISONS CHIMIQUES

1. *Molécules diatomiques homonucléaires* 40

1.1. Schémas de Lewis 40

1.2. La molécule H_2, Notion d'orbitale moléculaire 41

1.2.1. Description de la liaison 41

1.2.2. Notion d'orbitale moléculaire liante et antiliante 43

1.2.2.1. Expression et représentation des orbitales moléculaires 43

1.2.2.2. Etude des densités de probabilité 45

1.2.2.3. Niveaux d'énergie moléculaire 46

1.2.2.4. Ordre de liaison 47

1.3. Autres molécules diatomiques. Orbitales moléculaires σ et π 49

1.3.1. Orbitales moléculaires σ et π 49

1.3.1.1. Orbitales moléculaires σ 49

1.3.1.2. Orbitales moléculaires π 50

1.3.2. Exemple : la molécule N_2 52

2. *Molécules diatomiques hétéronucléaires* 53

2.1. Electronégativité d'un atome 53

2.2. Orbitales moléculaires des molécules diatomiques hétéronucléaires 54

2.3. Notion du moment dipolaire 55

2.4. Caractère ionique de la liaison dans les molécules hétéronucléaires 55

3. *Molécules polyatomiques* 57

3.1. Schémas de Lewis des molécules polyatomiques 57

3.1.1. Liaisons simples 58

3.1.2. Liaisons multiples 59

3.2. Aperçu sur la théorie des orbitales moléculaires dans le cas des molécules polyatomiques non conjuguées. Hybridation .. 61

3.3. Géométrie des molécules formées autour d'un atome central 68

3.3.1. Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence 68

3.3.2. Prévision de la géométrie moléculaire. Règles de Gillespie 70

3.4. Géométrie de molécules comportant un enchaînement d'atomes de carbone 75

3.4.1. Notions d'analyse conformationnelle 75

3.4.1.1. Carbone tétraédrique. Rotation autour de la liaison C-C 75

3.4.1.2. Liaison multiple. Rotation empêchée 79

3.4.2. Stéréoisomérie 79

3.5. Molécules conjuguées. Orbitales moléculaires délocalisées. Résonance 87

3.5.1. Orbitales moléculaires délocalisées 88

3.5.2. Méthode de la mésomérie 90

4. *Liaisons intermoléculaires* 94

4.1. Nature des forces intermoléculaires 95

4.2. Liaison hydrogène 96

THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE CHIMIQUE

I. THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

1. *Définitions et conventions utilisées en thermodynamique* 102

1.1. Système et milieu extérieur 102

1.2. Différentes formes de l'énergie ; unités ; conventions de signe lors des échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur 102

1.3. Etat d'un système 103

1.3.1. Variables d'état 103

1.3.2. Etats d'équilibre 104

1.3.3. Transformation réversible ; transformation irréversible 104

1.3.4. Fonction d'état 105

2. *Premier principe de la thermodynamique* 108

2.1. Enoncé du principe. Notion d'énergie interne 108

2.2. Transformation thermomécanique effectuée à volume constant 110

2.3. Transformation thermomécanique effectuée à pression constante. Fonction enthalpie 110

3. *Applications du premier principe de la thermodynamique à la chimie* 111

3.1. Chaleur de réaction 111

3.1.1. Notion de chaleur de réaction 111

3.1.2. Chaleur de réaction à volume constant (Q_v) 112

3.1.3. Chaleur de réaction à pression constante (Q_p) 112

3.1.4. Etat standard 113

3.1.5. Relation entre Q_p et Q_v pour une réaction isotherme effectuée entre gaz parfaits 113

3.1.6. Variation des chaleurs de réaction en fonction de la température 115

3.1.6.1. Capacité calorifique molaire à volume et à pression constants 115

3.1.6.2. Chaleur latente de changement d'état 116

3.1.6.3. Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures 117

3.2. Application des notions de chaleur de réaction 117
3.2.1. Détermination indirecte des chaleurs de réaction 117
3.2.2. Enthalpie de formation 119
3.2.2.1. Définition 119
3.2.2.2. Enthalpie standard de formation 119
3.2.2.3. Détermination des chaleurs de réaction à partir des enthalpies de formation 120
3.2.3. Energie de liaison 122
3.2.3.1. Energie de la liaison covalente 122
3.2.3.2. Energie d'un cristal ionique : Energie réticulaire 126

4. *Deuxième principe de la thermodynamique* 128

4.1. Introduction à l'étude du deuxième principe 128
4.2. Fonction entropie. Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique 129
4.3. Application du deuxième principe au cas des systèmes isolés 130
4.4. Interprétation statistique de l'entropie 131
4.5. Entropies absolues 133
4.6. Calcul de la variation d'entropie lors d'une réaction chimique 134

5. *Enthalpie libre G* 136

5.1. Définition de l'enthalpie libre G et de l'énergie utilisable A 136
5.2. Enthalpie libre et évolution des réactions chimiques 138
5.3. Calcul de la variation d'enthalpie libre standard lors d'une réaction chimique 140
5.4. Signification physique de la variation d'enthalpie libre 142
5.5. Variation de l'enthalpie libre molaire d'un corps pur avec la température et la pression 143

6. *Etude des équilibres* 145

6.1. Variation d'enthalpie libre en fonction des pressions partielles lors d'une réaction chimique effectuée entre gaz parfaits 145
6.2. Loi d'action de masse 146
6.3. Lois du déplacement de l'équilibre 150

II. ÉQUILIBRES IONIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

1. *Introduction à l'étude des solutions* 153

2. *Evolution des notions d'acide et de base* 154

3. *Théorie de Brönstedt* 156

3.1. Notion d'acide et de base 156

3.2. Force des acides et des bases 158
3.2.1. Force relative des acides et des bases conjugués 158
3.2.2. Force relative des couples acido-basiques 159

3.3. Echelle d'acidité par rapport à l'eau 161

4. *Détermination du pH des solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels* 162

4.1. Solution acide, basique, neutre. Notion de pH 162

4.2. Classification des acides et des bases. Notion de pK 164

4.3. Calcul du pH des solutions d'acides et de bases 166
4.3.1. Cas des acides forts 166
4.3.2. Cas des bases fortes 169
4.3.3. Cas des acides faibles 171
4.3.4. Cas des bases faibles 174

4.4. Application au cas des solutions salines 175
4.4.1. Mise en solution d'un sel d'acide fort et de base forte 176
4.4.2. Mise en solution d'un sel d'acide fort et de base faible 176
4.4.3. Mise en solution d'un sel d'acide faible et de base forte 177
4.4.4. Mise en solution d'un sel d'acide faible et de base faible 178

4.5. Solutions tampon 179

4.6. Etude des polyacides et de leurs sels 183
4.6.1. pH d'une solution d'un diacide 183

4.6.2. pH d'une solution d'ampholyte 185
4.6.3. pH d'une solution d'un sel de diacide 186
4.6.4. pH d'une solution aqueuse d'acide aminé 187

5. *Courbes de neutralisation des acides et des bases* 189
5.1. Détermination expérimentale du pH 189
5.1.1. Utilisation d'indicateurs colorés 189
5.1.2. Mesure électrométrique du pH 192
5.2. Allure des courbes de neutralisation 194
5.2.1. Courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte 194
5.2.2. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte 195
5.2.3. Courbe de neutralisation d'un acide fort par un base faible 196
5.2.4. Courbe de neutralisation d'un polyacide 197
5.2.5. Courbe de neutralisation d'un acide aminé 198
5.3. Application au dosage des acides et des bases 198

6. *Equilibres de dissolution* 199
6.1. Produit de solubilité 199
6.2. Application à l'étude de la solubilité des composés peu solubles 201
6.2.1. Détermination de la solubilité d'un composé peu soluble 201
6.2.2. Effet de l'addition d'un ion commun sur la solubilité d'un composé 203
6.2.3. Influence du pH sur la solubilité 204
6.2.3.1. Etude de la solubilité des sulfures 204
6.2.3.2. Etude de la solubilité des hydroxydes 205

7. *Equilibres de complexation* 205

III. ÉQUILIBRES D'OXYDO-RÉDUCTION

1. *Définitions* 209

1.1. Oxydation 209

1.2. Réduction 210

1.3. Oxydo-réduction 211

1.4. Nombre d'oxydation 212

2. *Schémas d'oxydo-réduction* 214

3. *Mise en évidence du transfert d'électrons lors des réactions d'oxydo-réduction* 216

3.1. Les piles 216

3.2. Réversibilité des réaction d'oxydo-réduction ; électrolyse 218

4. *Force électromotrice des piles. Equation de Nernst* 220

5. *Potentiel d'électrodes* 224

5.1. Electrode à hydrogène 225

5.2. Potentiel standard d'électrode 229

5.2.1. Conventions 229

5.2.2. Tableau des potentiels standard d'électrodes 229

5.2.3. Equation de Nernst utilisant les potentiels standard d'électrodes 232

6. *Pile à deux concentrations* 234

7. *Dosages d'oxydo-réduction par potentiométrie* 236

8. *Réactions d'oxydo-réduction et réactions acido-basiques* 240

IV. CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. *Vitesse des réactions chimiques* 244

1.1. Définition 244

1.2. Mesure de la vitesse des réactions 247

2. *Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse des réactions* 248

2.1. Ordre d'une réaction 248

2.2. Ordre et mécanisme des réactions 251

2.2.1. Processus élémentaires 251

2.2.2. Processus complexes 252

2.3. Détermination expérimentale du mécanisme des réactions .. 253

2.4. Relations quantitatives entre la vitesse d'une réaction et les concentrations des réactifs 256

2.4.1. Réactions du premier ordre 256

2.4.2. Réactions du deuxième ordre 260

3. *Influence de la température sur la vitesse des réactions* 263

3.1. Energie d'activation. Equation d'Arrhénius 264

3.2. Théorie de l'état de transition 268

4. *Influence des radiations sur la vitesse des réactions. Réactions en chaîne* 270

5. *Catalyse* 271

5.1. Catalyse homogène 272

5.2. Catalyse hétérogène 273

5.3. Catalyseur enzymatique 274

INDEX 277

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS ..... Hors texte

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS ..... Hors texte