

**SUP** MPSI-PCSI-PTSI

S É R I E J E A N L E H I R

Jean Le Hir  
Annick Bécam  
Julien Lalande

# Chimie générale

**cours  
et  
exercices  
résolus**

*préface*  
*Michel Verdaguer*

MASSON 

# Chimie générale

## **cours et exercices résolus**



**Jean Le Hir**

*Professeur de physique  
en classe préparatoire  
au lycée de Kérichen,  
Brest*

*Ancien élève de l'École  
normale supérieure  
de Saint-Cloud*

**Annick Bécam**

*Professeur de chimie  
en classe préparatoire  
au lycée Sainte-Anne,  
Brest*

**Julien Lalande**

*Professeur de physique  
en classe préparatoire  
au lycée Faidherbe,  
Lille*

*Ancien élève de l'École  
normale supérieure  
de la rue d'Ulm*

préface de Michel Verdaguer

*Professeur à l'université Pierre et Marie Curie*

**MASSON** 

*Paris Milan Barcelone*

# Table des matières

## PREMIÈRE PARTIE ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

### CHAPITRE 1 : éléments d'atomistique

1. 1. Echelle atomique .....	2
1. 2. Quantification de l'énergie des atomes .....	6
1. 3. Onde associée à une particule .....	10
<i>Enoncés des exercices</i> .....	14
Abondances isotopiques du chlore. Evolution de la composition de l'uranium. Spectre visible. Spectre de Balmer. Effet photoélectrique. Expérience de Franck et Hertz. Expérience de Davisson et Germer.	
<i>Solutions des exercices</i> .....	16

### CHAPITRE 2 : l'atome d'hydrogène

2. 1. Fonction d'onde quantique .....	24
2. 2. Nombres quantiques .....	26
2. 3. Orbitales atomiques .....	29
2. 4. Systèmes hydrogénoïdes .....	34
<i>Enoncés des exercices</i> .....	36
Energie d'ionisation des hydrogénoïdes. Spectre de l'ion hélium $\text{He}^{\oplus}$ . Spectre du deutérium. Répartition de charge dans un atome d'hydrogène. Harmoniques sphériques.	
<i>Solutions des exercices</i> .....	38

**CHAPITRE 3 : classification périodique des éléments**

3. 1. Atomes à plusieurs électrons .....	46
3. 2. Le tableau de Mendeleïev .....	51
3. 3. Périodicité des propriétés chimiques .....	56
<i>Enoncés des exercices</i> .....	61
Configurations électroniques. Règle de Klechkowski. Energies d'ionisation. Constantes d'écran. Règles de Slater. Electronégativité.	
<i>Solutions des exercices</i> .....	63

**CHAPITRE 4 : structures moléculaires**

4. 1. Formule de Lewis d'une entité polyatomique .....	70
4. 2. Prévision de la géométrie : règles de Gillespie .....	74
4. 3. Insuffisances de la méthode de Lewis .....	76
4. 4. Méthode de la résonance .....	77
<i>Enoncés des exercices</i> .....	82
Ecriture de formules de Lewis. Quelques composés du xénon. Composés oxygénés du chlore. Géométrie de SF <sub>4</sub> . Géométrie de composés à trois atomes d'iode. Comparaison d'angles de valence. Le monoxyde d'azote. Le monoxyde de carbone. Structure de l'ozone. Le cation nitrosonium. Structures d'ions dérivés du cyclopenta-1,3-diène.	
<i>Solutions des exercices</i> .....	84

**CHAPITRE 5 : structures cristallines**

5. 1. Présentation générale .....	94
5. 2. Corps simples métalliques .....	98
5. 3. Quelques corps simples non métalliques .....	107
5. 4. Structures ioniques binaires .....	110
<i>Enoncés des exercices</i> .....	117
Le zirconium et le stockage du dihydrogène. Les sites du système HC. Les sites du système CC. Le diamant. L'oxyde de fer(II) FeO. Détermination de rayons ioniques. Structure de l'iodure d'argent.	
<i>Solutions des exercices</i> .....	119

## DEUXIÈME PARTIE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

### CHAPITRE 6 : énergie et réaction chimique

6. 1. Equation bilan d'une réaction chimique .....	130
6. 2. Energie d'un corps pur isolé .....	133
6. 3. Grandeurs de réaction .....	137
6. 4. Bilan énergétique d'une réaction chimique .....	145
<i>Enoncés des exercices</i> .....	148
Synthèse de l'ammoniac. Energies de liaison. Production de la chaux vive. Brûleur à monoxyde de carbone	
<i>Solutions des exercices</i> .....	150

### CHAPITRE 7 : équilibres chimiques en solution aqueuse

7. 1. L'eau, solvant polaire .....	160
7. 2. Loi d'action de masse .....	164
7. 3. Acides et bases .....	167
7. 4. Complexation .....	174
7. 5. Précipitation .....	178
<i>Enoncés des exercices</i> .....	182
Etude d'un diacide. Titrage de l'acide phosphorique par colorimétrie. Titrage de l'acide oxalique par conductimétrie. Instabilité des complexes EDTA en milieu acide. Etude des complexes ammineargent. Précipitation préférentielle. Dissimulation. Titrage argentimétrique des ions chlorure par la méthode de Mohr.	
<i>Solutions des exercices</i> .....	185

### CHAPITRE 8 : oxydoréduction

8. 1. Réactions d'oxydoréduction .....	202
8. 2. Piles électrochimiques .....	206
8. 3. Equilibres rédox .....	213
8. 4. Diagrammes potentiel-pH .....	218
8. 5. Titrages rédox .....	220
<i>Enoncés des exercices</i> .....	222
Equilibrage de réactions rédox. Dismutation du thiosulfate en milieu acide. Pile de concentration. Diagramme potentiel-pH de la quinone. Ligne d'insolubilité. Stabilisation du cuivre(I) par complexation. Titrage du sel de Mohr par une solution cérique. Etude d'une pile $Zn   Zn^{2+}; Ag^+   Ag$	
<i>Solutions des exercices</i> .....	225

## TROISIÈME PARTIE

### CINETIQUE DES SYSTEMES CHIMIQUES

#### CHAPITRE 9 : vitesse de réaction

9. 1. Définition de la cinétique .....	242
9. 2. Notion de vitesse en réacteur fermé .....	244
9. 3. Cinétique formelle : réactions totales d'ordre simple .....	250
9. 3bis. Cinétique formelle : réactions composées .....	253
9. 4. Méthodes expérimentales de détermination de l'ordre .....	258
<i>Enoncés des exercices</i> .....	261
Cinétique d'une hydrolyse. Ordre simple. Décomposition de la diméthylhydrazine asymétrique (DMHA). Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate.	
Oxydation du propan-2-ol par le dichromate de potassium.	
Réaction d'addition. Substitutions nucléophiles	
<i>Solutions des exercices</i> .....	265

#### CHAPITRE 10 : mécanismes réactionnels

10. 1. Etude d'un mécanisme élémentaire .....	280
10. 2. Etude des mécanismes réactionnels complexes .....	287
10. 3. Différents types de réactions complexes .....	292
<i>Enoncés des exercices</i> .....	298
Hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane. Le temps et la pression.	
Procédé Wacker ou réaction de Schmidt. Décomposition thermique de l'éthanal.	
Réactions radicalaires de bromation du propène. Pyrolyse de l'éthane.	
Cinétique d'une polymérisation radicalaire.	
<i>Solutions des exercices</i> .....	302

# Chimie générale



## cours et exercices résolus

La réforme des programmes des classes de Mathématiques supérieures en 1995 oriente l'enseignement de la chimie avec le souci d'éviter à l'avenir toute dérive « calculatoire ». Le présent ouvrage, réalisé dans cet esprit, traite de l'ensemble du programme de chimie des classes de MPSI et PTSI et d'une partie importante du programme des classes de PCSI. Un deuxième tome, intitulé *Chimie organique*, vient en complément de celui-ci à l'intention des élèves de PCSI.

Les auteurs de ce manuel de chimie générale, deux chimistes et un physicien, ont tous les trois enseigné la chimie en classe de Mathématiques supérieures. Ils connaissent les préoccupations des étudiants et se sont attachés à réaliser un ouvrage qui puisse leur servir efficacement d'outil de travail personnel en complément des cours, généralement excellents, qu'ils reçoivent dans les classes préparatoires des lycées.

Au-delà des étudiants de Maths Sup auxquels ils s'adressent en premier lieu, ces ouvrages seront utiles aux étudiants des premiers cycles scientifiques au sens large.

*Jean Le Hir, agrégé de physique, ancien élève de l'École normale supérieure de Saint-Cloud, est professeur de classe préparatoire au lycée de Kérichen à Brest.*

*Annick Bécam, agrégée de chimie, est professeur de classe préparatoire au lycée Sainte-Anne à Brest.*

*Julien Lalande, agrégé de chimie, ancien élève de l'École normale supérieure de la rue d'Ulm, est professeur de classe préparatoire au lycée Faidherbe à Lille.*

S É R I E J E A N L E H I R

*Cours et exercices résolus de physique et de chimie*

Thermodynamique. Optique géométrique, Jean Le Hir

Mécanique du point, Pierre Vanderwegen

Électricité. Électromagnétisme, Frédéric Bancel

Chimie générale, Jean Le Hir, Annick Bécam et Julien Lalande

Compléments de chimie générale, Annick Bécam, Julien Lalande et Jean Le Hir

