

les cours du

**PCEM**

Cours de  
**CHIMIE  
GÉNÉRALE**

3<sup>e</sup> édition revue  
et augmentée

Patrick CHAQUIN



# Table des matières



<b>I. STRUCTURE DE L'ATOME</b> .....	<b>9</b>
1. Constituants de l'atome .....	9
2. Modèle corpusculaire ou "planétaire" de l'atome H.....	10
2.1. <i>Modèle de Rutherford</i> .....	10
2.2. <i>Insuffisances du modèle de Rutherford</i> .....	11
2.3. <i>Modèle de Bohr</i> .....	12
3. Double aspect ondulatoire-corpusculaire.....	12
3.1. <i>Double aspect ondulatoire-corpusculaire de la lumière</i> .....	12
3.2. <i>Double aspect ondulatoire-corpusculaire des particules matérielles</i> .....	13
4. Description quantique de l'atome d'hydrogène .....	15
4.1. <i>Les nombres quantiques <math>n, l, m</math> ; orbitale atomique</i> .....	15
4.2. <i>Énergie des états <math>\psi_{nlm}</math></i> .....	16
4.3. <i>Le spin</i> .....	16
4.4. <i>Représentation graphique des orbitales atomiques <math>\psi_{nlm}</math></i> .....	17
5. Atomes polyélectroniques .....	20
5.1. <i>Orbitales</i> .....	20
5.2. <i>Configuration électronique des atomes à l'état fondamental</i> .....	21
6. Classification périodique des éléments et propriétés atomiques.....	22
6.1. <i>Les familles d'éléments</i> .....	22
6.2. <i>Rayon covalent</i> .....	24
6.3. <i>Énergie d'ionisation et affinité électronique</i> .....	25
6.4. <i>Électronégativité</i> .....	26
<b>II. LIAISON CHIMIQUE, STRUCTURE DES MOLÉCULES</b> .....	<b>29</b>
1. Molécule $H_2$ – Orbitale moléculaire et liaison chimique .....	29
1.1. <i>Fonction d'onde électronique dans la molécule <math>H_2</math></i> .....	29
1.2. <i>Caractère liant de l'orbitale <math>\sigma</math> ; recouvrement</i> .....	30
1.3. <i>Variation de l'énergie en fonction de la distance H-H :         courbe de Morse</i> .....	32
2. Polarité de liaison, caractère ionique partiel d'une liaison covalente.....	33
2.1. <i>La molécule LiH</i> .....	33
2.2. <i>Moment dipolaire de liaison et caractère ionique partiel</i> .....	34
3. Orbitales moléculaires de molécules diatomiques .....	34
3.1. <i>Principes de construction du diagramme orbitalaire</i> .....	34
3.2. <i>Diagramme orbitalaire de HF</i> .....	36
3.3. <i>Diagramme orbitalaire de <math>O_2</math></i> .....	36
3.4. <i>Diagramme orbitalaire de <math>N_2</math></i> .....	37
4. Schéma de Lewis des liaisons covalentes.....	38
4.1. <i>Règle de l'octet</i> .....	38
4.2. <i>Liaisons multiples</i> .....	39
4.3. <i>Liaison dative</i> .....	39

4.4	<i>Ecriture des formules de Lewis</i> .....	40
4.5	<i>Mésomérie</i> .....	41
4.6	<i>Non respect de la règle de l'octet</i> .....	42
5.	<i>Méthode VSEPR et géométrie des molécules</i> .....	43
5.1	<i>Recouvrement et angle de valence</i> .....	43
5.2	<i>Principe de la méthode VSEPR (répulsion des paires électroniques de la couche de valence) ou méthode de Gillespie</i> .....	44
5.3	<i>Molécules du type <math>AX_pE_0</math></i> .....	44
5.4	<i>Molécules de type <math>AX_3E</math>, <math>AX_2E</math>, <math>AX_2E_2</math>, <math>AX_3E_{1/2}</math></i> .....	46
6.	<i>Orbitales et liaisons dans les molécules polyatomiques</i> .....	48
6.1	<i>Molécules ne présentant que des liaisons simples, liaison <math>\sigma</math></i> .....	48
6.2	<i>Molécules à liaison multiple, liaison <math>\pi</math></i> .....	50
6.3	<i>Molécules conjuguées, résonance</i> .....	52
7.	<i>Interactions faibles</i> .....	55
7.1	<i>Liaison hydrogène</i> .....	55
7.2	<i>Interactions de Van der Waals</i> .....	57
8.	<i>Édifices ioniques et édifices métalliques</i> .....	58
8.1	<i>Édifices ioniques</i> .....	59
8.2	<i>Édifices métalliques</i> .....	59
<b>III. CINÉTIQUE</b> .....		<b>61</b>
1.	<i>La réaction chimique. Notion d'avancement</i> .....	61
1.1	<i>Conditions thermodynamiques et conditions cinétiques</i> .....	61
1.2	<i>Notion d'avancement d'une réaction</i> .....	61
2.	<i>Définition et détermination expérimentale des vitesses</i> .....	64
2.1	<i>Vitesses d'évolution d'un réactif ou d'un produit</i> .....	64
2.2	<i>Vitesse de réaction</i> .....	65
2.3	<i>Détermination expérimentale des vitesses de réaction</i> .....	65
3.	<i>Mécanisme réactionnel</i> .....	66
3.1	<i>Réactions simples ou processus élémentaires</i> .....	66
3.2	<i>Réactions complexes</i> .....	67
4.	<i>Cinétique des processus élémentaires (réactions simples)</i> .....	68
4.1	<i>Ordre des processus élémentaires</i> .....	68
4.2	<i>Étude des cinétiques d'ordre 1</i> .....	69
4.3	<i>Étude des cinétiques d'ordre 2</i> .....	70
5.	<i>Cinétique des réactions complexes</i> .....	72
5.1	<i>Expression de la vitesse</i> .....	72
5.2	<i>Approximation de l'état quasi-stationnaire. Étape cinétiquement déterminante</i> .....	73
5.3	<i>Dégénérescence de l'ordre</i> .....	75
6.	<i>Influence de la température sur la vitesse des réactions</i> .....	75
6.1	<i>Coordonnée réactionnelle et état de transition</i> .....	75
6.2	<i>Loi d'Arrhénius</i> .....	76
7.	<i>Catalyse</i> .....	77
7.1	<i>Définition et caractéristiques d'un catalyseur</i> .....	77
7.2	<i>Mécanisme de la catalyse</i> .....	78
7.3	<i>Types de catalyse, exemples</i> .....	79
7.4	<i>Catalyse enzymatique</i> .....	79

<b>IV. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE, THERMOCHIMIE.....</b>	<b>81</b>
1. Systèmes et grandeurs thermodynamiques .....	81
1.1. Notions de système et de milieu extérieur .....	81
1.2. Différentes formes de l'énergie .....	81
1.3. Conventions de signe ; échanges de chaleur et de travail des forces de pression .....	82
1.4. Variables d'état ; grandeurs extensives et grandeurs intensives .....	83
1.5. État d'équilibre.....	84
1.6. Transformations réversibles et irréversibles .....	84
1.7. Fonctions d'état .....	84
2. Premier principe de la thermodynamique .....	87
2.1. Énergie interne ; énoncés du premier principe.....	87
2.2. Chaleur échangée au cours de transformations à volume ou à pression constante ; enthalpie .....	88
3. Grandeurs de réaction.....	90
3.1. État standard.....	90
3.2. Grandeur de réaction, grandeur de réaction standard .....	91
3.3. Grandeurs de réaction d'un mélange réactionnel.....	92
4. Chaleur de réaction, enthalpie.....	93
4.1. Réactions exothermiques et endothermiques.....	93
4.2. Relation entre les chaleurs échangées à pression constante $\Delta Q_p$ et à volume constant $\Delta Q_v$ .....	93
4.3. Enthalpies des réactions chimiques.....	93
4.4. Enthalpie de formation standard.....	95
5. Énergie de liaison.....	97
5.1. Molécules diatomiques.....	97
5.2. Molécules polyatomiques .....	97
5.3. Détermination des énergies de liaison.....	97
5.4. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison.....	98
<b>V. DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE, ÉQUILIBRES CHIMIQUES .....</b>	<b>101</b>
1. Entropie – Deuxième principe de la thermodynamique.....	101
1.1. Sens des transformations irréversibles ou spontanées.....	101
1.2. Deuxième principe de la thermodynamique : la fonction entropie .....	102
1.3. Calcul de l'entropie, entropie absolue, entropie standard.....	104
1.4. Interprétation de l'entropie au niveau microscopique .....	106
2. Fonction enthalpie libre G.....	109
2.1. Définition de l'enthalpie libre G .....	109
2.2. Enthalpie libre de réaction standard et enthalpie libre de formation standard.....	110
2.3. Variation d'enthalpie libre d'un gaz parfait dans une transformation à T constante .....	111
3. Équilibres chimiques .....	112
3.1. Enthalpie libre $\Delta_r G$ d'un mélange réactionnel .....	112
3.2. Loi des équilibres chimiques.....	114
3.3. Exemples d'application de la loi d'action des équilibres.....	116
3.4. Lois de déplacement des équilibres.....	118
3.5. Réactions quantitatives, réactions inefficaces.....	121

<b>VI. ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES</b> .....	<b>125</b>
1. Définitions des acides et des bases .....	125
2. Couple acido-basique.....	126
2.1. <i>Le proton en solution</i> .....	126
2.2. <i>Autoprotolyse de l'eau et produit ionique</i> .....	126
2.3. <i>Notion de couple acido-basique ; <math>K_A</math> et <math>pK_A</math></i> .....	127
2.4. <i>Équilibre de deux couples acido-basiques ; forces des acides et des bases dans l'eau</i> .....	127
3. Le pH – Définition et calcul.....	130
3.1. <i>Définition du pH ; milieu neutre, acide, basique</i> .....	130
3.2. <i>Calcul du pH d'une solution d'acide</i> .....	130
4. Calcul approché du pH d'une solution d'acide ou de base.....	132
4.1. <i>pH d'une solution d'acide fort ou de base forte</i> .....	132
4.2. <i>pH d'une solution d'acide faible ou de base faible</i> .....	135
4.3. <i>pH d'une solution saline</i> .....	138
5. Solutions tampons.....	140
5.1. <i>Définition et pH des solutions tampons</i> .....	140
5.2. <i>Propriétés des solutions tampons</i> .....	141
6. Titration d'un acide faible par une base forte.....	143
7. Espèce prédominante à pH donné, polyacides, acides aminés .....	144
7.1. <i>Espèce prédominante à pH donné</i> .....	144
7.2. <i>Diacides</i> .....	145
7.3. <i>Acides aminés</i> .....	146
7.4. <i>Acide phosphorique et tampon phosphate</i> .....	146
 <b>VII. ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ</b> .....	 <b>149</b>
1. Solubilité, produit de solubilité .....	149
2. Effet de l'addition d'un ion sur la solubilité .....	150
2.1. <i>Addition d'un ion de l'espèce dissoute</i> .....	150
2.2. <i>Effet du pH</i> .....	151
 <b>VIII. OXYDORÉDUCTION</b> .....	 <b>153</b>
1. Définition – Notion de couple rédox .....	153
1.1. <i>Oxydation et réduction</i> .....	153
1.2. <i>État d'oxydation, nombre d'oxydation</i> .....	153
1.3. <i>Couple rédox, équation de demi-réaction rédox</i> .....	155
1.4. <i>Application à l'équilibration de réactions d'oxydoréduction</i> .....	156
2. Piles, potentiel d'électrodes .....	157
2.1. <i>Principe d'une pile : pile Daniell</i> .....	157
2.2. <i>Loi de Nernst</i> .....	159
2.3. <i>Potentiel d'électrode</i> .....	160
2.4. <i>Électrode de référence ; divers types d'électrodes</i> .....	162
2.5. <i>Utilisation des potentiels standard des couples rédox</i> .....	163
3. Diagrammes potentiel-pH.....	165
3.1. <i>Influence du pH sur le potentiel d'électrode</i> .....	165
3.2. <i>Diagrammes potentiel-pH</i> .....	166
4. Titration rédox .....	169
 <b>INDEX</b> .....	 <b>173</b>

**Cet ouvrage s'adresse en priorité aux étudiants préparant le concours des études médicales (PCEM) et à ceux de 1<sup>re</sup> année de faculté de Pharmacie.**

Tenant compte de la réduction, depuis 1993, du volume horaire dévolu à la Chimie générale, il se limite strictement aux connaissances généralement exigées des candidats dans cette discipline.

Dans une optique pragmatique, sans pour autant sacrifier la rigueur, on a souvent préféré faire appel au sens physique plutôt qu'à des démonstrations laborieuses, à des exemples simples et concrets plutôt qu'à des généralisations abstraites. En outre, on n'a pas hésité à détailler plus longuement certaines notions de base qui apparaissent au chimiste confirmé comme allant de soi, mais dont l'expérience de l'enseignement révèle de fréquentes difficultés d'assimilation par l'étudiant débutant. On s'est de plus efforcé, dans cette **troisième édition refondue**, de combler quelques lacunes dues à des différences de programme entre les divers CHU.

Malgré la limitation volontaire de son contenu, cet ouvrage présente un large panorama de la Chimie générale qui peut constituer, d'une part, une initiation pour tout lecteur ayant le niveau du baccalauréat scientifique et, d'autre part, un résumé utile des connaissances de base pour les étudiants préparant un DEUG scientifique ou les concours d'aptitude au professorat dans l'enseignement secondaire.



978-2-7298-3079-3