

# Table des matières

## Chapitre 1 : Généralités

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 1. Science et connaissance . . . . .       | 1  |
| 2. Mesure des grandeurs . . . . .          | 3  |
| 2.1. Précision des mesures . . . . .       | 4  |
| 2.2. Les unités de mesure . . . . .        | 6  |
| 2.3. Le traitement des mesures . . . . .   | 11 |
| 3. Le développement de la chimie . . . . . | 15 |
| Questions . . . . .                        | 18 |
| Réponses . . . . .                         | 20 |

## Chapitre 2 : La matière du macroscopique au microscopique

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 1. La notion de corps pur . . . . .                            | 21 |
| 1.1. L'observation et l'expérience . . . . .                   | 21 |
| 1.2. Les deux types de corps purs . . . . .                    | 24 |
| 2. Discontinuité de la matière : atomes et molécules . . . . . | 25 |
| 2.1. Atomes et molécules . . . . .                             | 25 |
| 2.2. Symboles des éléments . . . . .                           | 29 |
| 3. De la molécule à la mole . . . . .                          | 31 |
| 3.1. Découverte de l'atome . . . . .                           | 31 |
| 3.2. Mole. Nombre d'Avogadro . . . . .                         | 35 |
| 4. Nomenclature des éléments. Formules . . . . .               | 39 |
| Questions . . . . .                                            | 41 |
| Réponses . . . . .                                             | 42 |

## Chapitre 3 : Structure de l'atome

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Le noyau atomique                                                      | 44  |
| 1.1. Le proton                                                            | 44  |
| 1.2. Le neutron                                                           | 45  |
| 1.3. Description du noyau                                                 | 47  |
| 1.4. Stabilité du noyau                                                   | 48  |
| a- Le défaut de masse                                                     | 48  |
| b- Population en nucléons                                                 | 51  |
| 1.5. Etude de la radioactivité                                            | 55  |
| a- Loi de désintégration radioactive                                      | 55  |
| b- Désintégrations successives : équilibre radioactif                     | 57  |
| c- Applications de la radioactivité                                       | 60  |
| d- Réactions nucléaires provoquées                                        | 62  |
| e- Modèle du noyau                                                        | 66  |
| 2. Les électrons de l'atome                                               | 68  |
| 2.1. Les premiers modèles                                                 | 68  |
| a- Modèle de Rutherford (1911)                                            | 69  |
| b- L'atome de Bohr (1913)                                                 | 70  |
| 2.2. Modèle de l'atome en mécanique ondulatoire                           | 76  |
| a- Dualité onde-corpuscule                                                | 76  |
| b- Principe d'incertitude (Heisenberg, 1926)                              | 79  |
| c- L'équation de Schrödinger                                              | 82  |
| d- L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en mécanique ondulatoire | 88  |
| e- Généralisation aux autres atomes                                       | 96  |
| f- Configuration électronique des atomes à l'état fondamental             | 100 |
| Questions                                                                 | 104 |
| Réponses                                                                  | 105 |

## Chapitre 4 : Structure électronique et propriétés périodiques des éléments

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Périodicité de la structure électronique                       | 107 |
| 1.1. Les séquences de remplissage des couches et des sous-couches | 107 |
| 1.2. Configurations électroniques des éléments                    | 108 |
| 2. Etude de la classification périodique                          | 112 |
| 2.1. Forme actuelle du tableau de classification périodique       | 112 |
| a- Description du tableau                                         | 113 |
| b- Caractéristiques des périodes                                  | 115 |
| 2.2. Représentations graphiques du tableau périodique             | 117 |
| 3. Périodicité des propriétés des éléments                        | 121 |
| 3.1. Propriétés directement liées à la structure électronique     | 121 |
| a- Rayons atomiques                                               | 121 |
| b- Energie d'ionisation ( $E_i$ )                                 | 122 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| c- Affinité électronique ( $E_a$ )                                      | 123 |
| d- Electronégativité                                                    | 124 |
| 3.2. Autres manifestations de la périodicité                            | 127 |
| 3.3. Insuffisances de la classification de la classification périodique | 131 |
| a- Positions de l'hydrogène et de l'hélium                              | 131 |
| b- Structure du tableau                                                 | 131 |
| c- Futures perspectives                                                 | 132 |
| Questions                                                               | 134 |
| Réponses                                                                | 134 |

## Chapitre 5 : Les liaisons chimiques

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. La liaison ionique                                                            | 136 |
| 1.1. Origine de la liaison ionique                                               | 136 |
| 1.2. Structure des composés ioniques                                             | 137 |
| 1.3. Description des structures : maille                                         | 142 |
| a- Chlorure de césium CsCl                                                       | 143 |
| b- Chlorure de sodium NaCl                                                       | 143 |
| c- Sulfure de zinc ZnS (blende)                                                  | 144 |
| 1.4. Energie réticulaire                                                         | 145 |
| a- Calcul direct de l'énergie réticulaire                                        | 145 |
| b- Calcul indirect de l'énergie réticulaire                                      | 147 |
| 2. La liaison covalente                                                          | 149 |
| 2.1. Modèle de Lewis                                                             | 149 |
| a- Cas général : chaque atome contribue à la liaison                             | 150 |
| b- Cas particulier : liaison dative                                              | 152 |
| c- Application pratique du modèle de Lewis                                       | 153 |
| d- Insuffisances du modèle de Lewis                                              | 156 |
| 2.2. Modèle en mécanique ondulatoire                                             | 157 |
| a- Etude de l'ion moléculaire $H_2^+$                                            | 157 |
| b- Généralisation : molécules diatomiques de mêmes noyaux<br>(ou homonucléaires) | 163 |
| c- Molécules diatomiques de noyaux différents<br>(hétéronucléaires)              | 170 |
| d- Molécules polyatomiques                                                       | 174 |
| Questions                                                                        | 188 |
| Réponses                                                                         | 189 |

## Chapitre 6 : Les différents états de la matière

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 1. Etude des gaz         | 191 |
| 1.1. Lois des gaz        | 192 |
| a- Loi de Boyle-Mariotte | 192 |
| b- Loi de Charles        | 193 |

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| c- Loi d'Avogadro                                | 194 |
| d- Loi des gaz parfaits                          | 194 |
| 1.2. Théorie cinétique des gaz                   | 195 |
| a- Pression du gaz                               | 195 |
| b- Température                                   | 196 |
| c- Distribution des vitesses des molécules       | 197 |
| d- Théorie cinétique et lois des gaz             | 198 |
| 1.3. Gaz réels                                   | 199 |
| a- Equation de van der Waals                     | 199 |
| b- Libre parcours moyen                          | 203 |
| 2. Les états liquides et solides                 | 204 |
| 2.1. Liaisons intermoléculaires                  | 204 |
| a- Attraction dipôle-dipôle (Keesom, 1912)       | 204 |
| b- Attraction dipôle instantané-dipôle induit    | 205 |
| c- Attraction dipôle permanent-dipôle induit     | 206 |
| 2.2. L'état liquide                              | 206 |
| a- Modèle pour l'état liquide                    | 206 |
| b- Equilibre liquide-vapeur                      | 207 |
| c- Tension superficielle                         | 209 |
| d- Les cristaux liquides                         | 211 |
| 2.3. L'état solide                               | 212 |
| a- Les 14 réseaux cristallins                    | 213 |
| b- La diffraction des rayons X                   | 214 |
| c- Les différents types de réseaux cristallins   | 216 |
| d- Théorie des bandes                            | 221 |
| 2.4. Le changement d'état physique               | 222 |
| a- Courbe d'analyse thermique                    | 223 |
| b- Diagrammes de phases                          | 224 |
| 3. Les solutions                                 | 225 |
| 3.1. Les facteurs de solubilité                  | 226 |
| a- Influence de la structure                     | 226 |
| b- Influence de la température et de la pression | 227 |
| 3.2. Diagrammes de phases                        | 229 |
| a- Diagrammes liquide-solide                     | 229 |
| b- Diagrammes liquide-vapeur                     | 230 |
| c- Diagrammes liquide-liquide                    | 234 |
| 3.3. Propriétés colligatives des solutions       | 236 |
| a- Cryoscopie et ébullioscopie                   | 236 |
| b- Osmose                                        | 237 |
| 4. Les colloïdes                                 | 239 |
| 4.1. Propriétés générales des colloïdes          | 241 |
| a- Détection de l'état colloïdal                 | 241 |
| b- Propriétés des particules dispersées          | 241 |
| c- Coagulation de l'état colloïdal               | 242 |
| 4.2. Classification des colloïdes                | 243 |
| a- Colloïdes lyophiles                           | 243 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| b- Colloïdes lyophobes | 243 |
| c- Gels                | 244 |
| Questions              | 245 |
| Réponses               | 246 |

## Chapitre 7 : Chaleur de réaction

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Généralités                                                | 248 |
| 1.1. Notions de base                                          | 248 |
| a- Système                                                    | 248 |
| b- Etat, fonction d'état, équation d'état                     | 248 |
| c- Transformation d'un système                                | 250 |
| 1.2. Principe zéro de la thermodynamique                      | 252 |
| 1.3. Chaleur et travail                                       | 254 |
| a- Notion de chaleur                                          | 254 |
| b- Notions de travail                                         | 257 |
| 2. Le premier principe de la thermodynamique                  | 259 |
| 2.1. Enoncé du premier principe                               | 259 |
| a- Equivalence travail-chaleur                                | 259 |
| b- Généralisation à une transformation non cyclique           | 260 |
| c- Expression différentielle du premier principe              | 262 |
| d- Notion d'enthalpie                                         | 263 |
| 2.2. Application du premier principe au gaz parfait           | 263 |
| a- Loi de Joule                                               | 264 |
| b- Relation de Meyer                                          | 265 |
| c- Détentes réversibles d'un gaz parfait                      | 266 |
| 2.3. Application du premier principe aux chaleurs de réaction | 270 |
| a- Réactions à volume constant                                | 270 |
| b- Réactions à pression constante                             | 271 |
| c- Comparaison de $Q_p$ et $Q_v$ et exemples                  | 271 |
| d- Conclusions                                                | 272 |
| 3. Etude des enthalpies de réaction                           | 273 |
| 3.1. Enthalpies de formation                                  | 273 |
| a- Définitions                                                | 273 |
| b- Représentation des enthalpies de formation                 | 274 |
| 3.2. Enthalpie de liaison                                     | 274 |
| a- Liaison covalente                                          | 274 |
| b- Liaison ionique                                            | 276 |
| c- Liaisons intermoléculaires                                 | 276 |
| 3.3. Détermination des enthalpies de réaction                 | 277 |
| a- Mesure des enthalpies de réaction                          | 277 |
| b- Détermination indirecte des chaleurs de réaction           | 279 |
| 3.4. Influence de la température sur l'enthalpie de réaction  | 283 |

|           |     |
|-----------|-----|
| Questions | 285 |
| Réponses  | 286 |

## Chapitre 8 : Equilibres chimiques

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Le second principe de la thermodynamique                  | 287 |
| 1.1. Enoncé du second principe                               | 287 |
| a- Evolution spontanée d'un système                          | 287 |
| b- Intervention du milieu extérieur                          | 288 |
| 1.2. La fonction entropie                                    | 290 |
| a- Inégalité de Clausius                                     | 290 |
| b- Notion d'entropie                                         | 292 |
| c- Exemples de variation d'entropie                          | 296 |
| d- Entropie absolue                                          | 300 |
| e- Entropie d'une réaction chimique                          | 304 |
| 1.3. La fonction enthalpie libre                             | 306 |
| a- Evolution d'un système non isolé                          | 306 |
| b- Application aux réactions chimiques                       | 307 |
| c- Calcul d'enthalpies libres                                | 309 |
| d- Influence de la température sur l'enthalpie libre         | 310 |
| 2. Etude des équilibres chimiques                            | 311 |
| 2.1. Généralités                                             | 311 |
| a- Mise en évidence des équilibres chimiques                 | 311 |
| b- Description des équilibres chimiques                      | 313 |
| 2.2. La constante d'équilibre                                | 316 |
| a- Enthalpie libre et état d'équilibre                       | 316 |
| b- Loi d'action de masse                                     | 318 |
| c- Variation de la constante d'équilibre avec la température | 321 |
| 2.3. Les facteurs d'équilibre                                | 324 |
| a- Principe de Le Chatelier (1888)                           | 325 |
| b- Variance d'un système en équilibre                        | 328 |
| 2.4. Applications pratiques de systèmes en équilibre         | 332 |
| a- Équilibres de dissociation en milieu homogène             | 332 |
| b- Rendement maximal d'un équilibre                          | 334 |
| Questions                                                    | 336 |
| Réponses                                                     | 338 |

## Chapitre 9 : Acides, bases et sels

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| 1. Généralités sur les solutions ioniques | 339 |
| 1.1. Etude de la dissociation ionique     | 340 |
| a- Mise en évidence d'ions en solution    | 340 |
| b- Mécanisme de la dissociation ionique   | 341 |
| c- L'équilibre de dissociation            | 342 |
| 1.2. L'autoionisation de l'eau : le pH    | 345 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| a- Le produit ionique de l'eau . . . . .                                   | 345 |
| b- Le pH d'une solution aqueuse . . . . .                                  | 346 |
| 2. Définition et force des acides et des bases . . . . .                   | 348 |
| 2.1. Définition des acides et des bases . . . . .                          | 348 |
| a- Définition générale : Bronsted et Lowry (1923) . . . . .                | 349 |
| b- Applications de la définition de Bronsted et Lowry . . . . .            | 350 |
| 2.2. Force des acides et des bases . . . . .                               | 352 |
| a- Acides et bases forts . . . . .                                         | 352 |
| b- Acides et bases faibles . . . . .                                       | 353 |
| c- Forces relatives des acides et des bases . . . . .                      | 355 |
| d- Origine de la force des acides et des bases . . . . .                   | 356 |
| e- Influence de la température sur la dissociation . . . . .               | 358 |
| 3. Le pH des acides et des bases . . . . .                                 | 358 |
| 3.1. Acides et bases forts . . . . .                                       | 358 |
| 3.2. Acides et bases faibles . . . . .                                     | 359 |
| a- Calcul classique . . . . .                                              | 359 |
| b- Calcul rigoureux du pH . . . . .                                        | 360 |
| 3.3. Indicateurs colorés . . . . .                                         | 362 |
| a- Définition et propriétés des indicateurs colorés . . . . .              | 362 |
| b- Exemples d'indicateurs colorés . . . . .                                | 364 |
| 4. Mélanges acide-bases en solution aqueuse . . . . .                      | 365 |
| 4.1. Mélange acide fort-base forte . . . . .                               | 366 |
| 4.2. Mélange acide faible-base forte . . . . .                             | 369 |
| a- $c_b V_b < c_a V_a$ . . . . .                                           | 369 |
| b- $c_b V_b = c_a V_a$ : équivalence . . . . .                             | 370 |
| c- $c_b V_b > c_a V_a$ . . . . .                                           | 371 |
| d- Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte . . . . . | 371 |
| 4.3. Mélange acide fort-base faible . . . . .                              | 374 |
| a- $c_a V_a < c_b V_b$ . . . . .                                           | 374 |
| b- $c_a V_a = c_b V_b$ . . . . .                                           | 374 |
| c- $c_a V_a > c_b V_b$ . . . . .                                           | 374 |
| d- Courbe de neutralisation . . . . .                                      | 375 |
| 4.4. Mélange acide faible-base faible . . . . .                            | 376 |
| 4.5. Polyacides et polybases . . . . .                                     | 379 |
| 5. Les sels en solution . . . . .                                          | 380 |
| 5.1. Définition et exemples . . . . .                                      | 380 |
| 5.2. Etude des sels solubles . . . . .                                     | 382 |
| a- Sel d'acide fort et de base forte . . . . .                             | 383 |
| b- Sel $BH^+A^-$ d'acide fort HA et de base faible B . . . . .             | 383 |
| c- Sel $M^+A^-$ de base forte $OH^-$ et d'acide faible HA . . . . .        | 383 |
| d- Sel $BH^+A^-$ d'acide faible HA et de base faible B . . . . .           | 384 |
| e- Conclusions . . . . .                                                   | 384 |
| 5.3. Etude des sels peu solubles . . . . .                                 | 385 |
| a- Produit de solubilité et solubilité . . . . .                           | 385 |
| b- Déplacement de l'équilibre de solubilité . . . . .                      | 387 |

|           |     |
|-----------|-----|
| Questions | 390 |
| Réponses  | 391 |

## Chapitre 10 : Oxydo-réduction

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Notions de base                                                    | 393 |
| 1.1. Définitions                                                      | 393 |
| a- A partir des éléments                                              | 393 |
| b- A partir des charges des ions                                      | 394 |
| c- Nombre d'oxydation                                                 | 395 |
| 1.2. Applications du nombre d'oxydation                               | 398 |
| a- Oxydants et réducteurs                                             | 398 |
| b- Détermination des coefficients d'une équation de réaction          | 398 |
| 2. Electrochimie                                                      | 401 |
| 2.1. Potentiel d'électrode                                            | 401 |
| a- Mise en évidence des phénomènes électriques dans l'oxydo-réduction | 401 |
| b- Equation de Nernst                                                 | 402 |
| c- Echelle des potentiels d'électrodes                                | 403 |
| 2.2. Applications                                                     | 406 |
| a- Prévision des réactions                                            | 406 |
| b- Comparaison des pouvoirs oxydants (ou réducteurs) des systèmes     | 406 |
| c- Dosages d'oxydo-réduction : potentiométrie                         | 407 |
| d- Piles électrochimiques                                             | 409 |
| 2.3. Oxydo-réduction et pH                                            | 411 |
| a- Principe du pHmètre                                                | 411 |
| b- Diagrammes potentiel-pH                                            | 412 |
| 2.4. Remarques importantes                                            | 414 |
| Questions                                                             | 415 |
| Réponses                                                              | 416 |

## Chapitre 11 : Vitesse de réaction

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 1. Introduction                         | 417 |
| 1.1. Notion de vitesse de réaction      | 417 |
| a- Observations expérimentales          | 417 |
| b- Définition de la vitesse de réaction | 418 |
| 1.2. Mécanismes de réactions            | 419 |
| 2. Etude des réactions élémentaires     | 421 |
| 2.1. Moléclarité et loi de vitesse      | 421 |
| a- Réactions monomoléculaires           | 421 |
| b- Réactions bimoléculaires             | 421 |
| c- Réactions trimoléculaires            | 422 |

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| d- Exemple d'interprétation des mécanismes . . . . .                              | 422 |
| 2.2. Etude des facteurs de vitesse . . . . .                                      | 423 |
| a- Structure des molécules . . . . .                                              | 424 |
| b- Energie des molécules . . . . .                                                | 425 |
| 2.3. Etude de l'activation . . . . .                                              | 426 |
| a- Loi d'Arrhénius . . . . .                                                      | 426 |
| b- Thermodynamique de l'activation . . . . .                                      | 426 |
| 2.4. Catalyse . . . . .                                                           | 428 |
| a- Catalyse homogène . . . . .                                                    | 429 |
| b- Catalyse hétérogène . . . . .                                                  | 433 |
| 3. Réactions complexes . . . . .                                                  | 434 |
| 3.1. Réactions d'ordre 1 . . . . .                                                | 435 |
| 3.2. Réactions d'ordre 2 . . . . .                                                | 436 |
| 3.3. Généralisation aux réactions d'ordre quelconque $n$ différent de 1 . . . . . | 437 |
| 3.4. Réactions concomittantes . . . . .                                           | 438 |
| 3.5. Interprétation des lois de vitesse . . . . .                                 | 439 |
| 4. Détermination de l'ordre . . . . .                                             | 441 |
| 4.1. Ordre simple . . . . .                                                       | 442 |
| 4.2. Ordre quelconque . . . . .                                                   | 442 |
| Questions . . . . .                                                               | 445 |
| Réponses . . . . .                                                                | 446 |