

Table des matières

Chapitre 1- Atomistique	17
1. Structure de l'atome	17
2. Modèle corpusculaire : cas de l'atome H	19
2.1 Objectif	19
2.2 Modèle de Rutherford.....	19
2.3 Modèle de Bohr	20
2.4 Transitions entre niveaux électroniques	20
3. Nombres quantiques	22
4. Représentation des orbitales atomiques	24
4.1 Description de l'orbitale " s "	24
4.2 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
7. QCM du chapitre 1	39
8. Corrigé des QCM du chapitres 1	43
Chapitre 2- Liaisons chimiques	47
1. Introduction	47
2. Liaisons chimiques	47
2.1 Schéma de Lewis	47
2.2 Règle de l'octet.....	48
2.3 Types de liaisons.....	48
2.4 Moment dipolaire	57
3. Les liaisons faibles	59
3.1 Interactions de Van der Waals.....	59
3.2 Liaison Hydrogène.....	63

4. Géométrie des édifices covalents. Modèle VSEPR	65
4.1 Principe de la méthode VSEPR : Règles de Gillespie.....	65
4.2 Géométrie des Molécules de type AX_mE_n	66
5. Théorie des orbitales moléculaires; molécule H_2	72
5.1 Principe de la théorie CLOA (Combinaison Linéaire de Orbitales Atomiques).....	72
5.2 Combinaison des orbitales 1s dans H_2	73
5.3 Diagramme des orbitales moléculaires de H_2	74
6. Stéréochimie	75
6.1 Représentation des structures organiques.....	75
6.2 Les isoméries.....	78
6.3 Stéréoisomérisation et symétrie.....	81
7. Energie de déformation moléculaire: rotation interne dans la molécule d'éthane CH_3-CH_3	88
8. Facteurs déterminant l'énergie des états	90
8.1 L'encombrement stérique.....	90
8.2 Les effets électroniques.....	92
8.3 La liaison hydrogène.....	97
9. QCM du chapitre 2	101
10. Corrigé des QCM du chapitre 2	105

Chapitre 3- Cinétique chimique..... 111

1. Objectifs de la cinétique	111
2. Définitions et détermination des vitesses	112
2.1 L'avancement d'une réaction (rappel).....	112
2.2 Définitions des vitesses.....	113
3. Loi de vitesse : ordre d'une réaction	115
3.1 Définition.....	115
3.2 Expression d'une loi de vitesse.....	115
4. Relation concentration/temps: équation cinétique	116
4.1 Equation cinétique.....	116
4.2 Réactions engageant un seul réactif.....	117
4.3 Réactions engageant deux réactifs.....	121
5. Influence de la température sur la vitesse des réactions	124
5.1 Loi d'Arrhenius.....	124
5.2 Détermination de l'énergie d'activation.....	125
6. Notion de mécanismes réactionnels	126
6.1 Cinétique des réactions élémentaires.....	126
6.2 Cinétique des réactions complexes.....	131
7. Catalyse	135

7.1 Définition et mode d'action des catalyseurs.....	135
7.2 Types de catalyse.....	136
8. Cinétique enzymatique	139
8.1 Modèle de Michaelis-Menten: Réaction entre un substrat S et une enzyme E.....	153
8.2 Evolution de la vitesse initiale en fonction de la concentration de substrat	142
9. QCM du chapitre 3	145
10. Corrigé des QCM du chapitre 3	151

Chapitre 4- Premier principe de la thermodynamique, thermochimie

155

1. Objectifs de la thermodynamique	155
2. Définitions	155
2.1 Notion de système en thermodynamique.....	155
2.2 Types de système	156
2.3 Convention de signe	156
2.4 Etat d'un système.....	156
2.5 Transformation d'un système	156
2.6 Fonction d'état	157
2.7 Propriété mathématique d'une fonction d'état.....	158
2.8 Réaction chimique	159
3. Equation d'état des gaz parfaits	160
3.1 Loi d'Avogadro	160
3.2 Loi de Boyle	160
3.3 Loi de Charles.....	161
3.4 Equation d'état des gaz parfaits (idéaux).....	161
3.5 Mélange de gaz, pression partielle.....	162
4. Travail W	163
4.1 Définitions	163
4.2 Exemples de calcul de W : Application aux gaz parfaits.....	165
4.3 Exemple de calcul de W : Application à une phase condensée	167
5. Chaleur ou énergie calorifique Q	167
5.1 Définition	167
5.2 Expression de Q	168
6. Premier principe de la thermodynamique	169
6.1 Energie interne U d'un système et énoncé 1 du premier principe : conservation de l'énergie.....	169
6.2 Autres énoncés du premier principe	169

6.3 Loi de Joule : à T constante, $\Delta U_{\text{gaz parfait}} = 0$	163
6.4 Chaleur échangée au cours de transformations à volume constant (Q_V) ou à pression constante (Q_P)	170
6.5 Relation entre ΔH et ΔU (ou entre Q_P et Q_V).....	171
7. Enthalpie de réaction $\Delta_r H$	172
7.1 Etat standard	172
7.2 Définition de la grandeur de réaction $\Delta_r X$	173
7.3 Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	173
7.4 Loi de Hess	175
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 ...	177
8. Grandeur de réaction et variation entre 2 états	179
9. Influence de la température sur les enthalpies de réaction (loi de Kirchhoff)	179
10. Energie de liaison (covalente)	181
10.1 Définition.....	181
10.2 Molécules polyatomiques	182
10.3 Applications.....	182
11. Energie de résonance	184
12. QCM du chapitre 4	188
13. Corrigé des QCM du chapitre 4	191

Chapitre 5- Second principe de la thermodynamique, et états d'équilibres

1. Evolution d'un système isolé	197
2. La fonction entropie S	198
2.1 Définitions	198
2.2 Expressions de dS_{ext} et dS_{int}	198
3. Le second principe de la thermodynamique : énoncé 1	199
3.1 Cas d'un système isolé.....	199
3.2 Cas d'un système non isolé.....	199
3.3 Variation d'entropie ΔS d'un système non isolé	200
4. Interprétation moléculaire de l'entropie : entropie et désordre ...200	
5. Entropie des corps purs à zéro K :Troisième principe de la thermodynamique	202
5.1 Troisième principe, entropie absolue.....	202
5.2 Entropie molaire absolue	202
6. Variation d'entropie standard d'une réaction se produisant à température constante : entropie standard de réaction	203
6.1 Définition de $\Delta_r S^0$	203

6.2 Calcul de l'entropie de réaction standard $\Delta_r S^\circ$ à partir des entropies absolues.....	203
6.3 Calcul de l'entropie de réaction standard $\Delta_r S^\circ$ à partir des entropies standard de formation	204
7. Fonction enthalpie libre G	204
7.1 Définition.....	204
7.2 Conditions d'évolution d'un système à T et P constantes	204
7.3 Enthalpie libre de réaction	205
8. Equilibres chimiques	207
8.1 L'enthalpie libre d'une réaction.....	207
8.2 Loi de Guldberg et Waage	208
8.3 Enthalpie libre $\Delta_r G_{(T)}$ d'un mélange réactionnel à l'équilibre chimique	211
8.4 Relation entre le quotient de réaction Φ et la constante d'équilibre K : sens d'évolution d'une réaction.....	215
8.5 Variation de l'enthalpie libre en milieu biologique	216
8.6 Loi de modération de Le Châtelier	217
8.7 Influence de la température sur la constante d'équilibre $K_{(T)}$	218
9. Transport membranaire	220
10. Equilibres de solubilité	222
10.1 Solubilité et produit de solubilité.....	222
10.2 Prédire la formation d'un précipité.....	222
10.3 Relation solubilité – produit de solubilité.....	224
10.4 Principe de Le Châtelier appliqué à l'équilibre dissolution-précipitation	225
11. QCM du chapitre 5	229
12. Corrigé des QCM du chapitre 5	233

Chapitre 6- Equilibres acido-basiques.....241

1. Les réactions acido-basiques	241
1.1 Définitions	241
1.2 Réaction acido-basique : transfert de protons.....	242
1.3 Constantes d'équilibre des réactions acido-basiques.....	242
1.4 Force des acides et des bases : Mesure à partir de K_a	245
2. Le pH (potentiel d'hydrogène)	250
2.1 Définition du pH	250
2.2 Domaine de prédominance.....	251
2.3 Valeurs du pH dans les solutions aqueuses.....	250
3. Calcul du pH d'une solution d'acide ou de base	252
3.1 pH d'une solution d'acide fort.....	252
3.2 pH d'une monobase forte.....	254

3.3 pH d'un monoacide faible	256
3.4 pH d'une monobase faible	259
3.5 pH d'une solution d'ampholyte	262
3.6 pH des solutions salines.....	263
4. Solutions tampons	266
4.1 Définition.....	266
4.2 pH des solutions tampons	266
5. Titrage acido-basiques	267
5.1 Définition et principe de dosage	267
5.2 Dosage d'un monoacide fort par une monobase forte	268
5.3 Titration d'un monoacide faible par une monobase forte	272
6. QCM du chapitre 6	277
7. Corrigé des QCM du chapitre 6	281

Chapitre 7- Equilibres d'oxydo-réduction

1. Les réactions d'oxydo-réduction.....	289
1.1 Définitions	289
1.2 Nombre d'oxydation.....	289
2. Potentiel d'électrodes	292
2.1 Pile Daniell : Principe de la pile	292
2.2 Loi de Nernst	294
2.3 Loi de Nernst généralisée	296
2.4 Formule de Nernst, f.e.m. et potentiel d'électrode E.....	297
3. Différents types d'électrodes	299
3.1 Electrode de référence : Electrode standard à hydrogène ($E^0 = 0 \text{ V}$).....	299
3.2 Electrode type ion métallique ^{x+} / métal _(s)	300
3.3 Electrode type métal inerte/couple redox	300
3.4 Electrode type sel métallique insoluble/métal (cas de l'électrode au calomel)	301
4. Prévision du sens des réactions – Utilisation des potentiels standard des couples redox	302
5. Influence du pH sur le potentiel d'électrode	304
5.1 Potentiel d'électrode standard apparent.....	304
5.2 Conséquences de la variation du pouvoir oxydant en fonction du pH sur la réactivité	305
6. Dosages redox : titrages potentiométriques.....	307
6.1 Définition.....	307
6.2 Equivalence redox	307
6.3 Exemple : titrage de Fe^{2+} par Ce^{4+}	
7. QCM du chapitre 7	315

8. Corrigé des QCM du chapitre 7... ..	319
Concours 2011 ; Pitié-Salpêtrière Chimie Générale... ..	326
Corrigé Concours 2011 ; Pitié-Salpêtrière Chimie Générale	331

Avertissement

La loi du 7 juillet 2009 portant création d'une première année aux études de santé « PACES » et facilitant la réorientation des étudiants a été mise en œuvre dans les universités françaises en 2010 – 2011. D'après Cette première année est commune aux études médicales, odontologiques, pharmaceutiques et de sage-femmes. La formation dispensée au cours des deux semestres comporte des unités d'enseignement UE . La Chimie Générale se trouve désormais dans l'UE1 intitulée « Atomes, Biomolécules, Génome, Bioénergétique, Métabolisme ». Tous les thèmes traités dans cet ouvrage font partie du nouveau programme PACES.