



Bilan du programme de chimie de PCSI

LYCÉE LAKANAL — RÉVISIONS DE PREMIÈRE ANNÉE POUR LA PSI*

Ce document rassemble, chapitre par chapitre, ce qu'il faut **savoir** (lois, résultats, ordres de grandeur) et **savoir faire** (méthodes) à l'issue de la PCSI. Il suit l'organisation du programme officiel (2021) : tronc commun du premier semestre, puis second semestre de l'**option PSI** (les parties propres à l'option PC — mécanismes et catalyse, chimie organique du second semestre — ne sont pas reprises). Il ne remplace pas le cours : il sert à le *réviser* à l'entrée en PSI*. Les encadrés « **Regard étoilé** » signalent les points qui font la différence aux concours les plus exigeants ; les encadrés « **Pièges** » recensent les erreurs les plus fréquentes ; les encadrés « **Et en PSI* ?** » indiquent où ces notions sont réinvesties en seconde année.

Table des matières

1 Outils transverses et techniques expérimentales	3
1.1 Mesures et incertitudes	3
1.2 Prévention du risque	3
1.3 Mesures et analyses	3
1.4 Synthèses	4
1.5 Outils numériques (Python)	4
2 Évolution d'un système vers un état final	5
2.1 Description d'un système physico-chimique	5
2.2 Sens d'évolution et état final	5
3 Cinétique chimique	7
3.1 Vitesse de réaction et ordre	7
3.2 Influence de la température	7
3.3 Modélisation microscopique	8
4 Structure des entités chimiques	9
4.1 Modèle de Lewis	9
4.2 Géométrie et polarité	9
4.3 Stéréochimie	10
5 Interactions entre entités et propriétés physiques	11
6 Réactivité des espèces organiques	13
6.1 Outils de description	13
6.2 Substitutions nucléophiles sur les halogénoalcane	13
6.3 β -élimination E2	13
6.4 Organomagnésiens mixtes	14
7 Structures et propriétés des solides	15
7.1 Modèle du cristal parfait	15
7.2 Les quatre types de solides	15
8 Réactions acide-base et de précipitation	17
8.1 Réactions acide-base	17
8.2 Dissolution et précipitation	17

9 Oxydoréduction et diagrammes potentiel-pH	19
9.1 Oxydants, réducteurs et nombre d'oxydation	19
9.2 Piles et formule de Nernst	19
9.3 Diagrammes potentiel-pH	20

Chapitre 1

Outils transverses et techniques expérimentales

Programme : formation expérimentale (prévention du risque, mesures, synthèses, analyses), outils mathématiques et numériques (annexes 1, 2 et 3)

1.1 Mesures et incertitudes

Rappels essentiels (communs avec la physique)

- Type A : $u(\bar{x}) = s/\sqrt{N}$; type B : $u = a/\sqrt{3}$ pour une tolérance $\pm a$ (verrerie jaugée, balance, burette).
- Composition : produit/quotient $\left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 = \sum \left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$; sinon Monte-Carlo.
- Comparaison à une valeur de référence par l'écart **normalisé** $z = |x - x_{\text{ref}}|/u$; compatibilité si $z \leq 2$.
- Régression linéaire (droite d'étalonnage, loi cinétique intégrée, Arrhenius) : validation par les résidus, *pas* par R^2 .

1.2 Prévention du risque

- Pictogrammes de danger (SGH), mentions de danger **H**, conseils de prudence **P**, fiches de données de sécurité (FDS) : les consulter avant toute manipulation (prélèvement, mélange, stockage).
- Blouse, lunettes, gants adaptés ; hotte pour les espèces volatiles ou toxiques.
- Élimination : bidons de récupération séparés (solvants halogénés ou non, ions métalliques), jamais d'espèce toxique à l'évier ; choisir le protocole qui minimise l'impact environnemental (solvant moins toxique, quantités réduites).

1.3 Mesures et analyses

Verrerie et préparation de solutions

- Verrerie **jaugée** (précise) : fiole jaugée (**In**, « contient » le volume indiqué), pipette jaugée et burette (**Ex**, « délivrent » le volume indiqué). Verrerie graduée ou bécher : ordres de grandeur seulement.
- Dissolution d'un solide : $m = c V M$, pesée, transfert intégral (rinçage de la coupelle), complétion au trait de jauge. Dilution : $c_{\text{mère}} V_{\text{mère}} = c_{\text{fille}} V_{\text{fille}}$.

Grandeurs mesurées

- **Spectrophotométrie** (loi de Beer-Lambert) : $A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \ell c_i$ (additive), transmittance $T = 10^{-A}$. Valable pour des solutions diluées ($A \lesssim 1,5$) en lumière monochromatique ; mesurer au maximum d'absorption de l'espèce dosée, après un « blanc ».
- **Conductimétrie** (loi de Kohlrausch) : $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ (c_i en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ; conductance $G = \sigma / k_{\text{cell}}$. $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $\lambda(\text{HO}^-)$ sont bien plus grandes que celles des autres ions.
- **pH-métrie** : électrode de verre combinée, étalonnage avec deux solutions tampons encadrant la zone de mesure.
- **Potentiométrie à intensité nulle** : électrode de mesure (platine pour un couple en solution, métal M pour M^{n+}/M) et électrode de référence (ECS 0,24 V, Ag/AgCl $\simeq$ 0,20 V par rapport à l'ESH).
- **Polarimétrie** (loi de Biot) : $\alpha = \sum_i [\alpha]_i \ell c_i$; réfractométrie (indice, pureté) ; banc Kofler (température de fusion, pureté d'un solide).
- **CCM** : phase stationnaire polaire (silice), éluant ; une espèce polaire interagit davantage avec la silice et migre moins (rapport frontal R_f faible). Révélation par UV, diode, permanganate.

Ordres de grandeur

$\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda^\circ(\text{HO}^-) = 20 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, autres ions 5 à $8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Tolérances : pipette jaugée de $10 \text{ mL} \pm 0,02 \text{ mL}$, burette de $25 \text{ mL} \pm 0,05 \text{ mL}$, fiole de $100 \text{ mL} \pm 0,1 \text{ mL}$.

Titrages

- Réaction support : **rapide, totale, unique**. **Équivalence** : réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques, $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$.
- Repérage : saut de pH ou de potentiel (méthode des tangentes, maximum de la dérivée), rupture de pente (conductimétrie : segments de droite si la dilution est négligeable ou corrigée), changement de couleur d'un **indicateur** (zone de virage incluse dans le saut). Ne pas confondre équivalence (théorique) et fin de titrage (repérée).
- **Titration indirecte** (en retour) : réactif ajouté en excès connu, puis titrage de l'excès ; utile si la réaction directe est lente ou non repérable.
- Titrages **successifs** si les réactions sont suffisamment séparées (constantes d'équilibre dans un rapport $\gtrsim 10^4$), sinon **simultanés**.
- Une courbe de titrage donne aussi des constantes : à la demi-équivalence d'un acide faible par une base forte, $\text{pH} = \text{p}K_a$.

1.4 Synthèses

Opération	Principe et justification
Chauffage à reflux	Accélérer la réaction (facteur cinétique température) sans perte de matière : les vapeurs se condensent dans le réfrigérant.
Ampoule de coulée	Addition goutte à goutte : contrôle d'une réaction exothermique, maintien d'un réactif en défaut.
Bain de glace, trempe	Ralentir ou bloquer une réaction, favoriser une cristallisation.
Dean-Stark	Éliminer l'eau formée pour déplacer un équilibre (diminuer Q_r).
Extraction liquide-liquide	Solvant non miscible dans lequel l'espèce est très soluble ; la phase la plus dense est en bas. Plusieurs extractions avec de petits volumes sont plus efficaces qu'une seule. Lavage : on retire les impuretés de la phase qui contient le produit.
Séchage	Desséchant solide anhydre (MgSO_4 , Na_2SO_4) jusqu'à ce qu'il ne s'agglomère plus, puis filtration.
Filtration	Simple (on garde le filtrat) ou sous pression réduite sur Büchner (on garde le solide, plus rapide) ; lavage du solide : ajout de solvant froid, trituration, essorage.
Évaporateur rotatif	Éliminer un solvant volatil à basse température (pression réduite).
Recristallisation	Solvant où le produit est très soluble à chaud et peu à froid, les impuretés solubles à froid ; volume minimal de solvant chaud.
Caractérisation	T_{fus} , indice n , pouvoir rotatoire, CCM, absorbance ; rendement $\eta = n_{\text{obtenu}}/n_{\text{max}}$.

1.5 Outils numériques (Python)

Problème	Méthode
État final d'un système	Résoudre $Q_r(\xi) = K^\circ$ par dichotomie ou méthode de Newton (<code>bisect</code> , <code>newton</code> de <code>scipy.optimize</code>), en encadrant ξ entre ξ_{min} et ξ_{max} .
Système linéaire	Écrire $AX = B$, <code>np.linalg.solve(A, B)</code> .
Cinétique	Euler explicite sur $\frac{d[A]}{dt} = -v$; dérivée numérique (schéma centré) pour obtenir v à partir de $[A](t)$.
Diagrammes de distribution	Tracer les fractions $\frac{[\text{AH}]}{c}$ et $\frac{[\text{A}^-]}{c}$ en fonction du pH avec <code>matplotlib</code> .
Exploitation	<code>np.polyfit</code> (régressions), <code>np.random.normal</code> (Monte-Carlo).

Chapitre 2

Évolution d'un système vers un état final

Programme : 1.1 Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

2.1 Description d'un système physico-chimique

Composition

- Recenser les espèces et leur phase ; grandeurs extensives (n_i , m , V) et intensives (c_i , x_i , T , P).
- Concentration $c_i = n_i/V$; fraction molaire $x_i = n_i/n_{\text{phase}}$; pression partielle (mélange idéal de gaz parfaits) $P_i = x_i P$, $\sum P_i = P$.

Avancement et activité

- Réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ ($\nu_i < 0$ pour les réactifs) : $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$; avancement maximal fixé par le **réactif limitant**.
- **Activités** (référence à l'état standard, $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P^\circ = 1 \text{ bar}$) : solvant et solide ou liquide pur seul dans sa phase : $a = 1$; soluté dilué : $a = c/c^\circ$; gaz parfait : $a = P_i/P^\circ$.
- **Quotient de réaction** : $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$; **constante thermodynamique d'équilibre** $K^\circ(T)$, qui ne dépend que de la température.

2.2 Sens d'évolution et état final

Critère d'évolution

- $Q_r < K^\circ \Rightarrow$ évolution dans le sens direct $Q_r > K^\circ \Rightarrow$ sens indirect $Q_r = K^\circ \Rightarrow$ équilibre.
- État final : **équilibre chimique** ($Q_{r,f} = K^\circ$) ou **transformation totale** (un réactif est épuisé avant que Q_r n'atteigne K° ; fréquent avec une phase solide qui disparaît : rupture d'équilibre).
 - Combinaison de réactions : somme $\Rightarrow$ produit des constantes ; réaction inverse $\Rightarrow 1/K^\circ$; multiplication des coefficients par $\alpha \Rightarrow (K^\circ)^\alpha$.

Méthode : déterminer l'état final

- Tableau d'avancement ; calculer $Q_{r,i}$ et le comparer à K° pour le sens d'évolution.
- Si K° est très grand : supposer la réaction quasi totale ($\xi_f \simeq \xi_{\max}$), puis calculer la trace du réactif limitant avec K° et **vérifier** qu'elle est négligeable. Si K° est très petit : supposer ξ_f faible et vérifier.
- Sinon, résoudre $Q_r(\xi_f) = K^\circ$ (racine physiquement acceptable : $\xi_{\min} \leq \xi_f \leq \xi_{\max}$), éventuellement numériquement.
- Avec un solide : supposer l'équilibre, calculer, et si la quantité de solide trouvée est négative, conclure à sa disparition totale.

Optimisation d'un procédé

- **Modifier** K° : seule la température agit (une élévation de T favorise le sens endothermique).
- **Modifier** Q_r : introduire un réactif en excès, éliminer un produit (distillation, Dean-Stark, précipitation), diluer, jouer sur la pression totale pour les équilibres en phase gazeuse.
- Limiter un produit secondaire : choisir les conditions qui défavorisent la réaction parasite.

⚠ Pièges classiques

Ne pas mettre dans Q_r les solides, le solvant ni les gaz en concentration. K° est sans dimension et dépend de l'écriture de l'équation. Une réaction thermodynamiquement favorisée peut être infiniment lente : la thermodynamique ne dit rien de la vitesse.

➡ Et en PSI* ?

Le critère Q_r vs K° devient en PSI $\Delta_r G = RT \ln(Q_r / K^\circ)$; la loi de Van 't Hoff quantifie l'effet de la température et l'optimisation des procédés industriels (synthèse de l'ammoniac) se traite avec ces outils.

Chapitre 3

Cinétique chimique

Programme : 1.2 Évolution temporelle d'un système – 2.3 Modélisation microscopique (acte élémentaire, profil énergétique)

3.1 Vitesse de réaction et ordre

 Définitions (réacteur fermé, composition uniforme, volume constant)

- Vitesse volumique de formation de P : $\frac{d[P]}{dt}$; de consommation de R : $-\frac{d[R]}{dt}$.
- **Vitesse de réaction** (réaction unique, sans accumulation d'intermédiaires) : $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$, la même pour toutes les espèces.
- Réaction **avec ordre** : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$; α, β ordres partiels, $\alpha + \beta$ ordre global, k constante de vitesse (unité dépendant de l'ordre). Une réaction peut ne pas avoir d'ordre.
- **Dégénérescence de l'ordre** : avec B en large excès, $v = k_{app}[A]^\alpha$, $k_{app} = k[B]_0^\beta$. Proportions stœchiométriques : on se ramène à l'ordre global.

 Lois intégrées ($A \rightarrow$ produits, $v = -d[A]/dt = k[A]^\alpha$)

ordre	loi intégrée	droite	temps de demi-réaction
0	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A]$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$	$\ln[A]$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (indépendant de $[A]_0$)
2	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$1/[A]$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Pour $aA \rightarrow$ produits ($v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$), remplacer k par ak .

 Méthode : déterminer un ordre

- **Méthode différentielle** : $\ln v = \ln k + \alpha \ln[A]$, droite de pente α (v obtenue par dérivation numérique ou par les tangentes).
- **Méthode intégrale** : tester la linéarité de $[A]$, $\ln[A]$ ou $1/[A]$ en fonction de t (résidus!).
- **Temps de demi-réaction** : étudier sa dépendance en $[A]_0$.
- Suivi expérimental : grandeur physique proportionnelle à une concentration (absorbance, conductivité, pression, pouvoir rotatoire), ou prélèvements avec trempe puis titrage.

3.2 Influence de la température

 Loi d'Arrhenius

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \Longleftrightarrow \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

E_a (énergie d'activation) se déduit de la pente de $\ln k$ en fonction de $1/T$, ou de deux valeurs : $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.

 Ordres de grandeur

$E_a \sim 50$ à $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; vers 300 K, avec $E_a \simeq 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la vitesse double environ tous les 10 K. Facteurs cinétiques en pratique : chauffage, reflux (accélérer) ; dilution, refroidissement, trempe (ralentir ou bloquer).

3.3 Modélisation microscopique

 Mécanisme réactionnel

- **Acte élémentaire** : réaction se déroulant au niveau microscopique en une seule étape ; molécularité 1 ou 2 (rarement 3). Sa vitesse suit la **loi de Van 't Hoff** : ordres partiels égaux aux nombres stœchiométriques ($v = k[A][B]$ pour $A + B \rightarrow \dots$).
- L'équation de réaction (bilan macroscopique) n'est en général *pas* un acte élémentaire.
- **Profil énergétique** : énergie potentielle en fonction de la coordonnée réactionnelle. Maximum : **complexe activé** (état de transition, non isolable) ; minimum local : **intermédiaire réactionnel** (espèce de durée de vie finie). La hauteur de la barrière est liée à E_a .
- Interprétation : la vitesse croît avec la **fréquence** des chocs (concentrations) et leur **efficacité** (fraction d'entités assez énergétiques, qui augmente avec T , et orientation favorable).
- **Postulat de Hammond** : l'état de transition ressemble à l'espèce (réactif, produit ou intermédiaire) dont il est le plus proche en énergie.

 Pièges classiques

Ne pas confondre intermédiaire réactionnel (minimum, observable en principe) et état de transition (maximum). Un ordre ne se lit pas sur l'équation de réaction, sauf pour un acte élémentaire. Vérifier les unités de k : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'ordre 0, s^{-1} à l'ordre 1, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'ordre 2.

 Et en PSI* ?

La loi d'Arrhenius gouverne en PSI la stabilité des réacteurs ouverts (points de fonctionnement d'un RPAC) ; la cinétique des réactions électrochimiques est décrite par les courbes courant-potentiel, où le « système lent » traduit une grande énergie d'activation.

Chapitre 4

Structure des entités chimiques

Programme : 2.1 Modèle de Lewis – géométrie et polarité – structure des entités organiques

4.1 Modèle de Lewis

 Liaison covalente et schéma de Lewis

- Éléments des périodes 1 à 3 à connaître : H, He ; Li, Be, B, C, N, O, F, Ne ; Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar.
- Électrons de valence (blocs s et p) : numéro de colonne pour les colonnes 1–2, numéro de colonne moins 10 pour les colonnes 13–18.
- Construction : compter les électrons de valence (corriger de la charge), former les liaisons, compléter les octets (duet pour H), placer les **charges formelles** ; préférer le schéma qui minimise les charges formelles et place les charges négatives sur les atomes électronégatifs. Hypervalence possible à partir de la période 3 (S, P, Cl).
- **Mésomérie** (liaison délocalisée) : enchaînements double-simple-double, doublet non liant-simple-double, lacune-simple-double. L'entité réelle est un hybride des formes mésomères ; la délocalisation stabilise. Indices expérimentaux : longueurs de liaison égales (benzène 139 pm, ion carboxylate), propriétés acido-basiques.

 Ordres de grandeur

Longueurs : C–H 109 pm, C–C 154 pm, C=C 134 pm, C≡C 120 pm. Énergies de liaison : C–C 350 kJ · mol⁻¹, C–H 415, O–H 460, C=C 610, N≡N 945 : de 150 à 1000 kJ · mol⁻¹ environ.

4.2 Géométrie et polarité

 Modèle VSEPR

Les doublets (liants ou non) autour de l'atome central se repoussent et s'éloignent au maximum (minimisation de l'énergie) ; une liaison multiple compte pour une direction.

type	figure de répulsion	géométrie	exemple
AX ₂	linéaire	linéaire (180°)	CO ₂
AX ₃	triangle	plane trigonale (120°)	BF ₃ , H ₂ CO
AX ₂ E	triangle	coudée (< 120°)	SO ₂
AX ₄	tétraèdre	tétraédrique (109,5°)	CH ₄
AX ₃ E	tétraèdre	pyramide trigonale (107°)	NH ₃
AX ₂ E ₂	tétraèdre	coudée (104,5°)	H ₂ O

Les doublets non liants, plus volumineux, referment les angles.

 Électronégativité et polarité

- L'électronégativité (Pauling) croît de gauche à droite dans une période et de bas en haut dans une colonne.
- Liaison **polarisée** : charge partielle δ^- sur l'atome le plus électronégatif. Moment dipolaire $\vec{p} = q \overrightarrow{NP}$, orienté de la charge négative vers la charge positive.
- Molécule **polaire** si les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas : la géométrie compte (CO₂, CCl₄ apolaires ; H₂O, NH₃, CHCl₃ polaires).

 Ordres de grandeur

χ : F 4,0 ; O 3,4 ; Cl 3,2 ; N 3,0 ; C 2,6 ; H 2,2. 1 D = 3,33 · 10⁻³⁰ C · m ; $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$ D, $p(\text{HCl}) = 1,1$ D.

4.3 Stéréochimie

Isomérisation

- **Isomères de constitution** : même formule brute, enchaînements d'atomes différents.
- **Conformations** : obtenues par rotation autour de liaisons simples, interconvertibles à température ambiante (représentation de Newman). Éthane : décalée plus stable qu'éclipsée (barrière $\simeq 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, très inférieure à une énergie de liaison) ; butane : anti > gauche > éclipsées (gêne stérique).
- **Configurations** : il faut rompre une liaison pour passer de l'une à l'autre. Descripteurs : **R/S** pour un centre stéréogène (règles CIP : priorité au numéro atomique le plus grand, exploration par sphères successives, liaisons multiples dupliquées ; groupe de plus faible priorité vers l'arrière, sens horaire $\Rightarrow$ R) ; **Z/E** pour une double liaison (Z : groupes prioritaires du même côté).
- **Chiralité** : entité non superposable à son image dans un miroir. **Énantiomères** : images l'une de l'autre dans un miroir ; **diastéréoisomères** : stéréoisomères non énantiomères. n centres stéréogènes $\Rightarrow$ au plus 2^n stéréoisomères (moins si composé méso).

Propriétés et séparation des stéréoisomères

- Énantiomères : mêmes propriétés physiques et chimiques, sauf vis-à-vis de la lumière polarisée (pouvoirs rotatoires opposés) et d'une espèce chirale (enzymes, récepteurs biologiques).
- Diastéréoisomères : propriétés physiques différentes $\Rightarrow$ séparables par distillation, recristallisation, chromatographie.
- Séparer deux énantiomères (dédoublage) : les transformer en diastéréoisomères avec un réactif chiral énantio-pur, séparer, régénérer ; ou chromatographie sur phase chirale.
- Loi de Biot : un mélange racémique a un pouvoir rotatoire nul ; excès énantiomérique $ee = \frac{|n_R - n_S|}{n_R + n_S} = \frac{|\alpha|}{|\alpha_{\text{pur}}|}$.

Pièges classiques

R/S n'a aucun lien avec le signe du pouvoir rotatoire. Un composé avec des centres stéréogènes n'est pas forcément chiral (composé méso). En représentation de Cram, échanger deux substituants inverse la configuration.

Chapitre 5

Interactions entre entités et propriétés physiques

Programme : 2.2 Interactions – changements d'état – solubilité, miscibilité – amphiphilie

🔗 Interactions entre entités

- **Van der Waals** (attractives, à courte portée, en $1/r^6$) : Keesom (dipôle permanent–dipôle permanent), Debye (permanent–induit), **London** (instantané–induit, toujours présente, souvent prépondérante).
- **Polarisabilité** : aptitude du nuage électronique à se déformer ; elle augmente avec la taille (vers le bas d'une colonne : $I > Br > Cl > F$) et le nombre d'électrons. Les interactions de London croissent avec la polarisabilité.
- **Liaison hydrogène** : $X-H \cdots Y$ avec X et Y très électronégatifs (N, O, F) et Y porteur d'un doublet non liant ; directionnelle (X, H, Y alignés), plus forte que les interactions de van der Waals.

📏 Ordres de grandeur

Covalente $150\text{--}1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; liaison hydrogène $10\text{--}40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; van der Waals $1\text{--}10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (davantage pour les grosses molécules) ; $RT \simeq 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K.

🔄 Changements d'état

La température d'ébullition d'un corps pur moléculaire augmente avec l'intensité des interactions intermoléculaires :

- masse molaire et polarisabilité (alcane : T_{eb} croît avec la longueur de chaîne ; isomère linéaire > ramifié, surface de contact plus grande) ;
- polarité (Keesom) ;
- liaisons hydrogène : $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$ contre -60°C pour H_2S ; éthanol 78°C contre -24°C pour le méthoxyméthane (même formule brute).

🔗 Solvants, solubilité, miscibilité

- Caractéristiques d'un solvant : **moment dipolaire** (polaire ou non), **permittivité relative** ε_r (dissociant si ε_r élevé), caractère **protogène** (donneur de liaison hydrogène : H lié à O ou N). Eau : polaire, protique, très dissociante ($\varepsilon_r = 78$) ; éthanol $\varepsilon_r = 25$; cyclohexane apolaire, aprotique ($\varepsilon_r = 2$).
- Dissolution d'un solide ionique : dissociation (favorisée par ε_r) puis **solvatation** des ions (interactions ion–dipôle). Espèce moléculaire : « qui se ressemble s'assemble » (polarité, liaisons hydrogène).
- Miscibilité : totale (eau–éthanol), partielle (eau–butan-1-ol), nulle (eau–cyclohexane).
- **Constante de partage** $K = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}}$; $\log P$ (octan-1-ol/eau) : mesure de la lipophilie (médicaments, polluants).

🔗 Espèces amphiphiles

- Une tête **hydrophile** (ionique ou polaire) et une queue **hydrophobe** (longue chaîne carbonée) : ions carboxylate des savons, dodécylsulfate de sodium, phospholipides.
- Au-delà de la **concentration micellaire critique** (CMC), formation de **micelles** (queues vers l'intérieur dans l'eau) ; **bicouches** (membranes cellulaires, queues face à face).
- **Émulsion** : gouttelettes d'une phase dispersée dans une phase continue (lait, mayonnaise), stabilisées par des amphiphiles à l'interface (émulsifiants). Pouvoir **détergent** : les graisses sont piégées au cœur des micelles.

★ Regard étoilé

Pour comparer deux espèces, toujours raisonner en trois temps : (1) quelles interactions sont présentes (London toujours, Keesom si polaire, liaison H si O–H ou N–H) ? (2) laquelle domine ? (3) quelle conséquence macroscopique (T_{eb} , solubilité, ordre d'élution en CCM) ? Une même grille d'analyse sert au choix d'un solvant d'extraction, d'un éluant ou d'un solvant de recristallisation.

Chapitre 6

Réactivité des espèces organiques

Programme : 2.3 Mécanismes – substitution nucléophile – β -élimination – organomagnésien mixtes

6.1 Outils de description

 Nucléophiles, électrophiles et flèches courbes

- **Nucléophile** : site riche en électrons (doublet non liant, liaison π , charge négative) : HO^- , RO^- , NH_3 , H_2O , halogénures, carbone d'un organomagnésien.
- **Électrophile** : site pauvre en électrons (lacune, charge partielle positive) : carbone lié à un halogène, carbone d'un carbonyle, carbocation, H^+ .
- Une **flèche courbe** part d'un doublet (non liant ou liant) et pointe vers l'atome ou la liaison où il se déplace. Chaque acte élémentaire s'écrit avec ses flèches ; les charges doivent être conservées.
- Nucléophilie (cinétique) et basicité (thermodynamique, $\text{p}K_a$) ne se confondent pas : I^- est bon nucléophile mais base indifférente.

6.2 Substitutions nucléophiles sur les halogénoalcanes

	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}1$
Mécanisme	Un seul acte élémentaire : attaque du nucléophile à l'opposé du nucléofuge	Deux étapes : ionisation lente (carbocation plan), puis attaque rapide
Loi de vitesse	$v = k[\text{RX}][\text{Nu}]$	$v = k[\text{RX}]$
Stereochimie	Inversion de Walden : stéréospécifique	Attaque sur les deux faces : racémisation (non stéréosélective)
Substrat favorable	Primaire (peu encombré)	Tertiaire (carbocation stabilisé par les groupes alkyle ou par mésomérie : allylique, benzylique)
Conditions	Bon nucléophile, solvant polaire aprotique (acétone, DMSO)	Solvant polaire protique (stabilise les ions)

- Aptitude nucléofuge : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- \gg \text{F}^-$: la liaison C–X la plus **polarisable** (et la plus faible) est la plus réactive, malgré une polarité plus faible.
- **Postulat de Hammond** : l'étape lente de la $\text{S}_{\text{N}}1$ est endothermique, son état de transition ressemble au carbocation ; plus le carbocation est stable, plus la $\text{S}_{\text{N}}1$ est rapide.

6.3 β -élimination E2 Mécanisme E2

- Un seul acte élémentaire : la base arrache un H porté par le carbone en β , la double liaison se forme et le nucléofuge part ; $v = k[\text{RX}][\text{B}]$.
- **Stéréospécifique** : H et X en position **anti-périplanaire** ; un diastéréoisomère donné conduit à un alcène de configuration donnée.
- **Régiosélective** (règle de Zaitsev) : l'alcène le plus substitué, thermodynamiquement plus stable, est majoritaire ; stéréosélective (E souvent majoritaire).
- **Compétition $\text{S}_{\text{N}}/\text{E}$** : base forte et encombrée (tBuO^-), température élevée et substrat encombré favorisent l'élimination ; bon nucléophile peu basique (I^- , RS^-) favorise la substitution.

6.4 Organomagnésiens mixtes

⚖ Préparation et réactivité

- Préparation : $R-X + Mg \longrightarrow R-MgX$ dans un éther anhydre (éthoxyéthane, THF) qui solvate le magnésium, verrerie sèche, garde à $CaCl_2$, ampoule de coulée (addition lente pour limiter le couplage de Wurtz), amorçage éventuel au diiode.
- **Inversion de polarité** (Umpolung) : le carbone, δ^+ dans $R-X$, devient δ^- dans $R-MgX$ (Mg moins électronégatif que C) : nucléophile *et* base très forte, détruit par l'eau ($RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$) et par tout H acide.
- **Addition nucléophile** sur un carbonyle (mécanisme : attaque du carbone nucléophile sur le carbone électrophile du $C=O$, formation d'un alcoolate), puis **hydrolyse acide** (protonation de l'alcoolate et dissolution des sels de magnésium) :

substrat	produit après hydrolyse acide
méthanal	alcool primaire $R-CH_2OH$
aldéhyde $R'CHO$	alcool secondaire
cétone	alcool tertiaire
CO_2	acide carboxylique $R-COOH$

- Intérêt : créer une liaison **carbone-carbone**. Analyse rétrosynthétique : couper la liaison $C-C$ adjacente au carbone fonctionnel.

✂ Méthode : justifier un mécanisme ou un protocole

- Identifier sites nucléophiles et électrophiles (électronégativité, charges, doublets).
- S_N1 ou S_N2 ? Classe du substrat, nature du nucléophile et du solvant, loi de vitesse et stéréochimie observées.
- Pour une étape expérimentale, rattacher chaque choix à un facteur cinétique, thermodynamique ou de sécurité (anhydre, goutte à goutte, reflux, hydrolyse).

⚠ Pièges classiques

Ne pas écrire de flèche partant d'un atome sans doublet ni d'une charge positive. La S_N1 n'est pas stéréospécifique. Un organomagnésien ne se prépare jamais en présence d'eau, d'alcool ou d'acide (il serait détruit) ; l'hydrolyse acide n'intervient qu'*après* l'addition.

Chapitre 7

Structures et propriétés des solides

Programme : 3 (option PSI) Modèle du cristal parfait – métaux et alliages – solides covalents, moléculaires et ioniques

7.1 Modèle du cristal parfait

Description et grandeurs caractéristiques

- Solides **amorphes** (verre : désordre), **cristallins** (ordre à longue distance), polycristallins (grains), semi-cristallins (polymères). **Variétés allotropiques** : diamant et graphite, fer α et γ .
- Cristal parfait : assemblage périodique de mailles parallélépipédiques.
- **Population** Z : un atome au sommet compte pour $1/8$, sur une arête $1/4$, sur une face $1/2$, au centre 1.
- **Coordinance** : nombre de plus proches voisins.
- **Compacité** : $\mathcal{C} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{\text{maille}}}$; **masse volumique** : $\rho = \frac{Z M}{N_A V_{\text{maille}}}$.

Maille cubique à faces centrées (seule exigible)

- Atomes aux sommets et aux centres des faces : $Z = 4$; tangence le long de la diagonale d'une face : $a\sqrt{2} = 4r$; coordinnance 12 ; compacité $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$ (maximale).
- Empilements compacts : ABAB... (hexagonal compact) et ABCABC... (CFC) ; même compacité.
- **Sites octaédriques** : centre de la maille et milieux des arêtes, $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ par maille ; habitabilité $r_O = (\sqrt{2} - 1)r \simeq 0,414r$.
- **Sites tétraédriques** : centres des 8 petits cubes d'arête $a/2$, 8 par maille ; habitabilité $r_T = (\sqrt{3/2} - 1)r \simeq 0,225r$.

Ordres de grandeur

Rayons atomiques et ioniques 50–250 pm ; paramètre de maille $\sim 0,3$ – $0,6$ nm ; cuivre (CFC) : $a = 361$ pm, $\rho = 8,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Les rayons croissent vers le bas d'une colonne et décroissent de gauche à droite dans une période ; un cation est plus petit que l'atome, un anion plus gros.

7.2 Les quatre types de solides

Solide	Cohésion	Énergie	Propriétés
métallique	cations dans un « gaz » d'électrons délocalisés, non directionnelle	$100\text{--}800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	conducteurs (électrique, thermique), éclat, ductiles et malléables
covalent	liaisons covalentes directionnelles (diamant, silice)	$300\text{--}800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	très durs, T_{fus} très élevée, isolants (sauf graphite)
ionique	interaction coulombienne entre ions, non directionnelle, charges localisées	$500\text{--}4000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	durs mais cassants, T_{fus} élevée, isolants à l'état solide, conducteurs fondus ou dissous
moléculaire	van der Waals et liaisons hydrogène	$1\text{--}40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	tendres, T_{fus} basse (glace, diode, carboglace)

Métaux et alliages

- Les métaux occupent la gauche et le centre du tableau périodique (frontière en escalier B–Si–As–Te).
- Alliage de **substitution** : atomes de tailles voisines qui se remplacent sur les nœuds (laiton Cu–Zn, cupronickel). Alliage d'**insertion** : petits atomes (H, C, N, B) dans les sites interstitiels (acier : C dans le fer γ).

Intérêts : dureté, résistance mécanique et à la corrosion (inox), température de fusion.

Solides covalents, moléculaires et ioniques

- **Diamant** : C en CFC et dans un site tétraédrique sur deux ; chaque C est tétraédrique : très dur, isolant.
- **Graphite** : feuillets d'hexagones (liaisons covalentes et électrons π délocalisés dans le plan) liés entre eux par des interactions de van der Waals : clivable, lubrifiant, conducteur dans le plan des feuillets.
- **Glace** : réseau de liaisons hydrogène, structure ouverte : moins dense que l'eau liquide.
- **Solides ioniques** : tangence **anion–cation**, *non*-tangence anion–anion. Type NaCl : Cl^- en CFC, Na^+ dans tous les sites octaédriques, coordinence 6/6, $a = 2(r_+ + r_-)$, possible si $r_+/r_- \geq \sqrt{2} - 1 \simeq 0,41$. Type CsCl : cubique, coordinence 8/8, $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$, possible si $r_+/r_- \geq \sqrt{3} - 1 \simeq 0,73$.

Méthode : exploiter une structure fournie

- Dessiner la maille, dénombrer chaque type d'entité (Z) et vérifier la neutralité (solide ionique).
- Repérer la direction de **tangence** (diagonale de face, diagonale du cube, arête) et en déduire la relation entre a et les rayons.
- Calculer ρ ou $\mathcal{C}$, puis **confronter** aux valeurs expérimentales : les écarts révèlent les limites du modèle (défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, agitation thermique, rayons non additifs).

Pièges classiques

La coordinence se compte en plus proches voisins *de l'autre espèce* pour un solide ionique. Ne pas confondre l'arête a et la distance entre plus proches voisins. Les sites interstitiels ne sont pas forcément occupés : tout dépend de la structure.

Chapitre 8

Réactions acide-base et de précipitation

Programme : 4.1 (option PSI) Réactions acide-base – dissolution et précipitation

8.1 Réactions acide-base

Constantes et diagrammes

- Couple AH/A^- (Brønsted) : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ}$, $\text{p}K_a = -\log K_a$; $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$.
- Eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ à 298 K ; couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{p}K_a = 0$) et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ ($\text{p}K_a = 14$).
- **Diagramme de prédominance** : AH prédomine si $\text{pH} < \text{p}K_a$, A^- si $\text{pH} > \text{p}K_a$; une espèce est *majoritaire* (facteur 10) au-delà de $\text{p}K_a \pm 1$. Les **courbes de distribution** se croisent en $\text{pH} = \text{p}K_a$.
- Constante de $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- = \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$: $K^\circ = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}}$: favorisée si l'acide réagit avec la base d'un couple de $\text{p}K_a$ *plus grand*.
- **Solution tampon** : mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantités comparables ; $\text{pH} \simeq \text{p}K_a$, peu sensible à la dilution et aux ajouts modérés d'acide ou de base.

Espèces à connaître	Caractère et $\text{p}K_a$
acides chlorhydrique HCl, nitrique HNO_3	forts
acide sulfurique H_2SO_4	première acidité forte, $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$: 2
acide phosphorique H_3PO_4	faible : 2,1 ; 7,2 ; 12,4
acide acétique CH_3COOH	faible : 4,8
dioxyde de carbone aqueux CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}	$\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$: 6,4 ; $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: 10,3
ammoniac NH_3	base faible, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: 9,2
soude NaOH, potasse KOH	bases fortes

8.2 Dissolution et précipitation

Produit de solubilité

- $\text{M}_x\text{A}_y(\text{s}) = x \text{M}^{p+} + y \text{A}^{q-}$, $K_s = [\text{M}^{p+}]^x [\text{A}^{q-}]^y$ (à l'équilibre, en présence du solide), $\text{p}K_s = -\log K_s$.
- **Solubilité** s : quantité maximale de solide dissous par litre de solution ; dans l'eau pure, $K_s = x^x y^y s^{x+y}$ ($s = \sqrt{K_s}$ pour AgCl).
- **Condition de précipitation** : le solide apparaît si $Q_r > K_s$ (solution sursaturée) ; si $Q_r < K_s$, la solution n'est pas saturée et le solide est absent.
- **Diagramme d'existence** : la frontière dépend de la concentration de travail (le solide existe ou n'existe pas : ce n'est pas une prédominance).
- Facteurs : **ion commun** (diminue s), **pH** si l'anion est basique (hydroxydes, carbonates, sulfures : s augmente en milieu acide), température. Certains hydroxydes amphotères ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$) se redissolvent en milieu très basique.

Méthode : méthode de la réaction prépondérante

- Placer toutes les espèces introduites sur une échelle de $\text{p}K_a$ (ou utiliser les diagrammes).
- La réaction prépondérante est celle de **plus grande constante** entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présents ; l'effectuer (totale si $K^\circ \gg 1$), puis recommencer avec le nouveau système.
- Quand la réaction prépondérante a une constante faible, elle fixe l'équilibre : calculer la composition, puis **vérifier** les hypothèses (espèces majoritaires cohérentes avec le pH trouvé).
- Aucune formule de calcul de pH n'est exigible : on raisonne toujours à partir des équilibres.

⚠ Pièges classiques

K_s ne s'applique qu'en présence du solide : sans précipité, $Q_r < K_s$. Les frontières de prédominance ne dépendent pas de la concentration, celles d'existence si. Un acide fort n'existe pas sous sa forme AH dans l'eau : il est entièrement transformé en H_3O^+ .

➡ Et en PSI* ?

Les diagrammes de prédominance et d'existence sont les briques des diagrammes potentiel-pH ; les équilibres de précipitation interviennent en électrochimie (électrodes de référence, passivation, corrosion).

Chapitre 9

Oxydoréduction et diagrammes potentiel-pH

Programme : 4.2 (option PSI) Oxydants et réducteurs – piles – formule de Nernst – diagrammes potentiel-pH

9.1 Oxydants, réducteurs et nombre d'oxydation

Couples rédox

- Demi-équation : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ (équilibrer O avec H_2O , H avec H^+ , puis les charges avec e^-).
- **Nombre d'oxydation** : O vaut $-II$ (sauf peroxydes $-I$), H vaut $+I$ (sauf hydrures), somme égale à la charge de l'entité. L'oxydant d'un couple a le n.o. le plus élevé.
- n.o. extrêmes d'un élément du bloc p : maximal = nombre d'électrons de valence, minimal = (nombre de valence) -8 (N : $-III$ à $+V$; S : $-II$ à $+VI$; Cl : $-I$ à $+VII$).
- Les métaux (à gauche, faible électronégativité) sont réducteurs; les halogènes et le dioxygène (à droite) sont oxydants.

Espèce	Couple	E° (V)
ion permanganate MnO_4^- (violet)	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	1,51
dichlore Cl_2	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1,36
dioxygène O_2	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	1,23
peroxyde d'hydrogène H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$; $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$	1,78; 0,70
ion hypochlorite ClO^- (eau de Javel)	$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	$\simeq 0,9$ (milieu basique)
diiodine I_2	I_2 / I^-	0,54
ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
dihydrogène H_2	H^+ / H_2	0
métaux	Ag^+ / Ag ; $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$; $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$; $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	0,80; 0,34; $-0,44$; $-0,76$

9.2 Piles et formule de Nernst

Potentiel d'électrode et pile

- **Formule de Nernst** (admise) pour $\alpha \text{Ox} + m \text{H}^+ + n e^- = \beta \text{Red}$, à 298 K :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}^\beta} \quad \left(\frac{RT \ln 10}{F} \simeq 0,06 \text{ V} \right).$$

- Potentiels repérés par rapport à l'**électrode standard à hydrogène**; en pratique, électrodes de référence (ECS, Ag/AgCl).
- **Pile** : deux demi-piles reliées par un pont salin. **Anode** (oxydation) = pôle $-$; **cathode** (réduction) = pôle $+$. Tension à vide $e = E_+ - E_-$. Pile Daniell ($\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$) : $e^\circ = 1,10 \text{ V}$.
- **Capacité** d'une pile : charge totale débitable $Q = n_e F = n \xi_{\max} F$ ($F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); souvent en $\text{A} \cdot \text{h}$ ($1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$).

Prévision des réactions

- Réaction entre Ox_1 et Red_2 échangeant n électrons (après combinaison des demi-équations) : $K^\circ = 10^{n(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06}$ à 298 K; favorisée si $E_1^\circ > E_2^\circ$ (l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort).
- Diagramme de prédominance : Ox au-dessus, Red en dessous de la frontière (à E° pour deux solutés de même concentration); deux espèces de domaines disjoints réagissent.
- **Dismutation** : une espèce à la fois oxydant d'un couple et réducteur d'un autre se dismute si $E^\circ(\text{couple où elle est oxydant}) > E^\circ(\text{couple où elle est réducteur})$; ex. : Cu^+ ($E^\circ(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) = 0,52 \text{ V} > E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$). La réaction inverse est une **médiamutation**.

9.3 Diagrammes potentiel-pH

Construction et lecture

- Espèces classées par n.o. croissant de bas en haut, et pour un n.o. donné, forme acide à gauche, forme basique à droite.
- Conventions (toujours précisées par l'énoncé) : concentration de travail c_{tra} ; à une frontière entre solutés, égalité des concentrations (ou des concentrations en élément) ; pour un solide, frontière d'**existence** (apparition du solide à c_{tra}) ; gaz à P° .
- **Frontières verticales** : échanges sans électron (acide-base, précipitation) ; leur pH se calcule avec K_a ou K_s et c_{tra} .
- **Pente** d'une frontière pour $\text{Ox} + m\text{H}^+ + n\text{e}^- = \text{Red}$: $-0,06 \frac{m}{n} \text{ V}$ par unité de pH (Nernst).
- **Diagramme de l'eau** : $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ et $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH}$ (gaz à 1 bar) ; l'eau est thermodynamiquement stable entre ces deux droites.

Méthode : exploiter des diagrammes superposés

- Deux espèces dont les domaines sont **disjoints** ne peuvent coexister : elles réagissent pour donner les espèces de domaines communs.
- Une espèce dont le domaine est disjoint de celui de l'eau oxyde ou réduit l'eau (thermodynamiquement) : les métaux très réducteurs (Zn, Fe) en milieu acide, $\text{MnO}_4^- \dots$
- Une espèce qui n'a pas de domaine propre à un pH donné se dismute à ce pH (domaine qui « disparaît » entre deux frontières).
- **Confronter à l'expérience** : une réaction thermodynamiquement favorisée peut ne pas être observée (**blocage cinétique** : MnO_4^- en solution aqueuse, zinc dans l'eau neutre).

⚠ Pièges classiques

On additionne les enthalpies libres (ou nE°), jamais les potentiels standard, pour combiner des demi-équations. n dans K° est le nombre d'électrons de l'équation *équilibrée*, pas d'une demi-équation. La pente d'une frontière se calcule, elle ne se devine pas ; une frontière verticale n'échange aucun électron.

★ Regard étoilé

Le diagramme potentiel-pH condense en une seule figure toute la chimie des solutions aqueuses de l'année : acide-base (frontières verticales), précipitation (existence des solides), oxydoréduction (frontières obliques ou horizontales). Il donne une prévision *thermodynamique* ; l'écart à l'expérience signe un phénomène cinétique, ce qui annonce les courbes courant-potentiel de seconde année.

➡ Et en PSI* ?

En PSI : relation $\Delta_r G = -nFE$ qui justifie la formule de Nernst, courbes courant-potentiel (surpotentiels, paliers de diffusion), piles en débit, électrolyseurs, accumulateurs et corrosion humide (potentiel mixte, protection), qui réutilisent directement les diagrammes potentiel-pH (domaines de corrosion, d'immunité, de passivation).

Bonne révision, et bonne rentrée en PSI* !