

Recap

- AEQS. Enoncé. Conditions d'application.
- Pictogrammes de sécurité
- indicateurs colorés
- Nomenclature des ligands
- IR. nombre d'onde des liaisons.

0.1 Espèces

Tartre CaCO_3 . Ion carbonate CO_3^- . Bicarbonate HCO_3^- ou ion hydrogénocarbonate

1 Exercices Grécias

1.1 Chimie des solutions

1.1.1 Cinétique

- Si une réaction est équilibrée, la constante d'équilibre s'exprime en fonction des constantes de vitesse $K = k_1/k_{-1}$.

1.1.2 Précipitation

- Quand on calcule la solubilité, il faut normaliser l'avancement par rapport au solide, pas à l'ion.

1.2 Thermochimie

1.2.1 Diagrammes binaires

- Diagramme avec fer α , fer γ , eutectoïde.
- Légendage d'une courbe d'analyse thermique.
- Masse minimale de toluène à ajouter effectuer l'entraînement azéotropique d'une masse d'eau.
- Détermination de la formule d'un composé défini.
- Le franchissement horizontal (P,T) constant d'une frontière liquide / liquide + solide pur est en fait une précipitation.
- Calcul de variance à la fusion d'un composé défini.
- Lecture des températures de début et fin de solidification d'un acier.
- Si on augmente la pression sur un solide en *cc*, peut cristalliser en *cf*.
- Dans les oreilles d'un diagramme binaire S/L à miscibilité partielle, on a : à gauche, une **solution solide de B dans A** S_α et à droite S_β , une **solution solide de A dans B**. En bas, on a une **solution solide saturée de B dans A + une solution solide saturée de A dans B**.
- Purification par recristallisation fractionnée.

1.2.2 Premier principe

- Nommer les cycles et la loi de Hess avant tout calcul, éventuellement l'approximation d'Ellingham.
- Calcul du travail des forces de pression dans une réaction en phase gazeuse.
- Calcul d'une masse minimale de réactif pour atteindre l'équilibre.
- Calcul d'enthalpie standard de réaction, d'entropie standard de réaction à des températures différentes de 278 K, avec les capacités calorifiques molaires.
- Utiliser des énergies de liaison pour calculer des enthalpies d'atomisation.
- La température maximale est atteinte lorsque l'évolution est adiabatique.
- En calorimétrie, il faut prendre en compte la capacité calorifique du calorimètre.
- L'autoprotolyse de l'eau est endothermique, qui signifie que K_e augmente avec la température.
- Bilan enthalpique en microcalorimétrie (terme chimique, terme d'élévation de température, terme de transfert thermique).
- Pourquoi on ne choisit pas les meilleurs paramètres thermodynamiques? Raison cinétique, économique, technique.

1.2.3 Second principe

- Définition de l'activité d'une phase condensée par analogie, en fonction de $V_m = M/\rho$.
- Différence entre enthalpie libre standard et enthalpie libre (en cours de réaction). Si on demande une différence d'enthalpie avant/après la réaction, il faut calculer les potentiels chimiques des composés. La variation d'enthalpie se déduit facilement en multipliant $\Delta_r H^\circ$ par l'avancement. On déduit alors $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$
- Enthalpie libre standard hors approximation d'Ellingham, avec $C_{p,m}$ constant : $\Delta_r G^\circ(T) = A + BT + CT \ln T$.
- Calcul de $\Delta_r S^\circ(T)$ et $\Delta_r H^\circ(T)$ si on connaît la dépendance en température de $\Delta_r G^\circ(T)$, avec la méthode de Gibbs-Helmholz : $\Delta_r S^\circ(T) = -d(\Delta_r G^\circ(T))/dT$ et $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T) + T\Delta_r S^\circ(T)$.
- Pression osmotique, osmose inverse.

1.2.4 Equilibre chimique et optimisation

- Prédiction d'une rupture d'équilibre avec la variance. Prendre en compte les équilibres chimiques!
- Influence de la pression sur l'équilibre : si P augmente, n_{gaz} diminue.
- Calcul des proportions initiales pour avoir le meilleur rendement. Plus facile avec la dérivée logarithmique.
- Evolution du système lorsqu'il y a une rupture d'équilibre, si on impose une pression inférieure à celle d'équilibre par exemple, la réaction se produit jusqu'à ce qu'un réactif disparaît.
- Notion d'équilibres simultanés (compatibles) ou successifs (incompatibles).
- Coefficient de dissociation ou taux de transformation $\alpha = \text{quantité dissociée}/\text{quantité initiale}$.
- Pour les oxydes de carbone, c'est analogue à la précipitation, on peut tracer des domaines d'existence du carbone graphite avec en abscisse P_{O_2} . Pour trouver l'oxyde le plus stable/majoritaire, on regarde celui qui a la **pression à l'équilibre la plus grande**. Les frontières sont verticales
- Comment suivre l'avancement d'une réaction d'oxydation par le dioxygène? Par manométrie ou sonde à dioxygène.
- Quand on possède un diagramme de prédominance et on a la composition initiale d'un système, on peut faire une hypothèse de réaction quasi-totale, calcul ϵ avec la constante d'équilibre et vérifier qu'on tombe dans le bon domaine.
- Quand on dose un acide faible, on commence par doser les acides forts en solution.

1.3 Oxydoréduction

1.3.1 Thermodynamique de l'oxydoréduction

- Pour schématiser une pile, mettre un voltmètre dans le circuit.
- En milieu chloré (KCl), on peut équilibrer avec Cl^- .
- On obtient $\Delta_r S^\circ$ en connaissant la dépendance en température de $e^\circ(T)$ de la pile avec $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T) = -d(\Delta_r G^\circ(T))/dT$. On en déduit $\Delta_r H^\circ$ avec $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T) + T\Delta_r S^\circ(T)$.
- Si on doit utiliser O_2 pour équilibrer les réactions, remplacer par H^+ et H_2O à la fin.
- Etablissement de la relation barycentrique entre les E° avec $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$ (ne pas simplifier les électrons au contraire).
- Quand on calcule les nouveaux E° en présence de complexation, utiliser encore $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_s$ ou $-RT \ln \beta$ pour aller vite!
- Attention, dans HPbO_2^- et PbO , c'est HPbO_2^- le plus basique (un O compte pour deux H).
- Pour prévoir rapidement une médiamutation si on connaît les E° , tracer un diagramme de prédominance (ex : mettre le permanganate dans la burette lors d'un titrage, mais la cinétique est lente et la réaction n'apparaît qu'après l'équivalence : un dépôt brun apparaît lentement).
- Accumulateur au plomb. La durée de vie est limitée par l'oxydation des électrodes par le dioxygène de l'air et par la sulfatation lors d'une forte décharge). Inconvénient : risque de rétrodismutation de Pb et PbO_2 , mais la cinétique est lente.
- Calcul de K° en connaissant les μ_i°
- L'oxyde de Hg, formant Hg^{2+} est $\text{Hg}(\text{OH})_2$.
- Quel acide choisir pour la pile? Pour un pH quelconque, choisir un mélange tampon : couplage acide/base de pK_a proche du pH voulu. Si le pH est très faible, choisir un acide fort comme : HCl , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , en faisant attention aux contre ions qui peuvent faire précipiter le métal (ex : mercure) de la pile.
- Quand on passe change de pH dans le diagramme E-pH, un espèce qui devient instable se **dismute** en les deux espèces qu'on peut avoir toutes sur la verticale.
- Un n.o. fractionnaire comme I^{3-} vient d'un complexe $\text{I}_2 + \text{I}^-$.
- **Solubilité.** Si la solubilité du diiode est s , on parle de l'équilibre $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{aq})$. Tant qu'il y a du diiode solide, la concentration de $\text{I}_2(\text{aq})$ est égale à s , même si il est impliqué dans une autre réaction! Si $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ peut avoir lieu, la **solubilité totale** du diiode est alors $s + [\text{I}_3^-]_{eq}$.
- Prévision de l'évolution d'un système avec un diagramme E-pH. Si on introduit A+B qui ont des domaines disjoints, il y aura réaction pour donner C+D. Mais si A était en excès, il va en rester et si A et D ont un domaine disjoint, il faut raisonner séquentiellement et **continuer les réactions d'oxydoréduction** tant qu'il reste des espèces à milieu disjoint en solution.
- En milieu basique, il faut équilibrer avec les espèces basiques des couples : HO^- etc.
- En milieu ammoniacal, on augmente le pH (basicité) mais on complexe les ions donc on réduit le pouvoir réducteur.

1.3.2 Cinétique de l'oxydoréduction

- On relie la charge qui a circulé dans le circuit et l'avancement de la réaction par $Q = n\mathcal{F}\xi$.
- Applications de l'électrolyse : électrosynthèse (lixiviation, cémentation), électroraffinage, électrodéposition.
- Le phénomène de seuil des système lents est dû à la lenteur du transfert de charge entre l'espèce électroactive et l'électrode, c'est-à-dire à la lenteur de la réaction électrochimique.
- L'oxydation par l'eau aérée veut dire oxydation par O_2 .
- Préparation du nickel de Raney : on fait un alliage Ni-Al et on attaque Al pour former une oxyde soluble donc éliminable. Le nickel possède de nombreux lacunes, qui sont des sites pour la catalyse hétérogène, comme la dihydrogénation.

- L'effet d'un catalyseur est de baisser les surtension. Dans une pile, cela augmente la fem à vide.
- Calcul de l'énergie disponible dans une pile à partir de sa charge totale et de sa tension moyenne de fonctionnement.
- Le seuil de corrosion est pris à 10^{-6} mol/L.
- Pour éliminer Ag^+ en solution, on ajoute de la poudre d'étain Sn pour réduire Ag^+ en Ag et l'éliminer par filtration : c'est la cémentation. Les ions Sn^{4+} produits seront plus tard électrolysés.
- Dans l'oxydation d'une coque de bateau, l'eau de mer joue le rôle d'électrolyte : elle ferme le circuit électrique.
- Une réaction d'oxydoréduction et précipitation en solution peut être lente et amorcée en introduisant un solide (germination) et si la surtension est plus faible sur le solide introduit.
- Calcul de la vitesse de corrosion en $\mu\text{m}/\text{an}$.
- Si une protection par un métal noble est endommagée sur une petite surface, par égalité des intensités, j_{corr} sera très grand donc v_{corr} aussi. C'est le risque de la protection par métal noble comparé à la protection par anode sacrificielle.
- Pour qu'un oxyde puisse protéger son métal dans l'eau, il faut que son volume molaire soit plus élevé pour qu'il puisse le recouvrir. De plus, il faut qu'il soit non poreux, non soluble, compact.
- Un moyen d'augmenter la cinétique d'un processus est d'augmenter la surface active électrochimique en faisant un traitement de surface.

1.4 Chimie orbitale

1.4.1 Théorie de base

- Rayon d'une orbitale comme le maximum de $r^2 R_{nl}$.
- Lien entre longueur de liaison et indice de liaison.
- Un édifice qui autant d'OM liantes et antiliantes (indice de liaison 0) ne peut exister. Par exemple, F^{2-} ne peut exister.
- Quand on parle d'interactions, on parle en vrai de combinaisons linéaires.
- Pour une molécule AB, 1σ n'a pas de surface nodale, 2σ a une surface nodale, 3σ a deux surfaces nodales etc.
- Système π du système allyle C_3H_5^\pm .
- Croisement de diagrammes limites (σ et p_z considérés dégénérés), explication de l'existence des diagrammes corrélés.
- La ligand CO se lie préférentiellement par C (car la charge $-$ est localisée sur C ou la HO est localisée sur C)
- OM du fragment H_3 triangulaire, par interaction des fragments H_2 et H, qui joue un rôle privilégié.
- Etude de PH_3 plan, PH_3 étiré déformé. Orbitales non symétriques (NS). HO fortement localisée sur P.
- Si la constante d'équilibre n'est pas d'accord avec les compositions finale, on est en contrôle cinétique.
- Quel est le mécanisme de l'élimination ? Une base forte suggère une E2.
- Etude de O_2 . La représentation de Lewis prévoit une double liaison alors que le diagramme orbitalaire donne une liaison σ et deux demi-liaisons π et deux électrons non appariés, à l'origine du paramagnétisme.
- Justifier pourquoi on ne prend pas en compte une OA dans le diagramme : trop bas en énergie mais SURTOUT si OA de coeur.
- H_4 plan carré : les symétries selon les diagonales ne sont pas obligatoirement respectées.

1.4.2 Réactivité, théorie des orbitales frontalières

- Les OM π de l'éthène : il y en a 2. Ce sont les orbitales frontalières
- Les OM π du butadiène : il y en a 4.
- Pour les systèmes conjugués, les OF sont souvent des OM π .
- Les quatre systèmes π : $\pi\sigma\pi$, $n\sigma\pi$, $n\sigma\nu$, $\pi\sigma\nu$.
- Comptage des électrons π avec les formes mésomères. Participation des CH_3 par hyperconjugaison : un H^+ est séparé et un doublet non liant se met sur un C. Le O de OH conjugué contribue pour 2 électrons π .
- Examiner les plus gros coefficients des HO et BV indiquent les sites préférentiels d'attaque nucléophile et électrophile.
- On explique l'ordre de réactivité méthanal > éthanal > propanone avec des arguments : électriques (substituants donateurs d'électrons diminuent la charge + de C) ET stérique.
- Si la BV est antiliante, lors d'une attaque nucléophile, on peut s'attendre à une dissociation de liaison (SN_2). Avec l'image de la BV antiliante, on peut aussi expliquer l'approche dorsale qui induit l'inversion de Walden (l'approche frontale se fait au niveau d'un noeud donc le recouvrement est faible).
- Définition de "l'énergie de stabilisation".
- L'éthène réagit avec un proton pour donner un carbocation. C'est donc un nucléophile.
- La conjugaison rapproche la HO et la BV donc amène les transitions de l'ultraviolet vers le visible.
- Lorsqu'une orbitale s attaque une CL de π antiliantes, l'attaque se fait non-perpendiculaire (Dunitz-Burgi).
- Lorsqu'on modifie β entre deux liaisons, si la liaison est antiliante pour l'OM considérée, l'effet est stabilisateur, son énergie diminue. C'est l'opposé si la liaison est liante pour l'OM.

1.4.3 Chimie de coordination

- Exemples de ligands σ -donneurs : H, CH_3 , NH_3 .
- CO est σ -donneur et π accepteur. On peut le voir avec les HO et BV, on avec la mésomérie.
- Opérations sur un centre métallique : AO, ER, substitution de ligands, insertion 1,1 ou 1,2, élimination non réductrice.
- Allure des OM du fragment H_6 octaédrique.
- Explication de la couleur bleue de Cu(II) dans l'eau.
- Ecriture de configurations électroniques $(t_{2g})^4(e_g)^2$
- Pour remplir la configuration électronique, il faut prendre en compte tous les électrons de valence, y compris les électrons s .
- Si on dépasse la règle des 18 électrons, c'est que la réaction, quoique possible, est peu probable.
- On parle de précurseur de catalyseur.
- La bipyridine est bidentate donc conduit à des complexes plus stables (effet chélate). Un ligand bidentate donne 4 électrons.
- $\text{Fe(bipy)}_2(\text{NCS})_2$ est octaédrique a 3 stéréoisomères : 2 énantiomères et 1 diastéréoisomère.
- On peut distinguer quel site de complexation est choisi dans SCN^- par spectroscopie IR (liaison double ou triple).
- En champ faible, haut spin, on peuple des états antiliants donc la longueur de liaison augmente.

1.5 Chimie organique

1.5.1 Alcènes : additions et oxydoréduction

- Le borane BH_3 a une lacune et doit être stabilisé par un solvant type THF, sinon il se dimérise en B_2H_6 .
- Préparation du Nickel de Raney.
- Comment justifier l'utilisation de H_2SO_4 pour l'hydratation d'un alcène ? Sa base conjuguée est peu nucléophile, pas de concurrence avec HO^- .
- Les additions aromatiques sont rares à cause de la rupture d'aromaticité.
- Cela peut être plus stable de créer un carbocation secondaire+phényl que tertiaire (effet M).
- Le squelette carboné peut être modifié pour réarranger le carbocation.
- La syn-dihydrogénation d'un alcyne conduit à un alcène Z. Il faut la faire sur Pd de Lindlar et pas sur Ni de Raney aurait fait réagir les $\text{C}=\text{C}$ également.
- Etapes de la catalyse hétérogène de dihydrogénation : diffusion des réactifs vers/hors de la surface au début et à la fin.
- 1-éthyl-2-éthyl-cyclohexène.
- Ecrire le cycle catalytique $\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.
- Donner la structure de ... : donner la géométrie VSEPR.
- Applications des règles CIP dans un cycle, c'est un parcours en largeur et pas en profondeur.
- La symétrie de la chaise a de l'importance s'il y a un pont dans le cycle.
- Si on oxyde un alcool sans précision, on peut aller jusque l'acide carboxylique.
- Lors d'une réaction avec le NBS, après le pont brome, s'il y a un COOH dans la molécule, il peut y avoir attaque intramoléculaire.
- Le chlorure de thionyle est SOCl_2 .
- Un alcène substitué est enrichi en électron, donc est plus réactif, ce qui peut expliquer pourquoi les $\text{C}=\text{C}$ en bout de chaîne peuvent être moins réactifs.
- Pour transformer un $\text{C}=\text{C}$ en diol, on utilise $\text{OsO}_4 + \text{NMO}$ et pour transformer le diol (vicinal) en $\text{C}=\text{O}$, on utilise HIO_4

1.5.2 Acides carboxyliques et dérivés

- Origine : état naturel ou à partir d'ester naturels.
- Le carbone fonctionnel d'un nitrile est compté dans la chaîne principale.
- Une hydratation est l'ajout d'une molécule d'eau avec rupture de liaison π . Une hydrolyse est une substitution avec rupture de liaison σ (H_2O **attaque et REMPLACE $\text{C}=\text{O}$**) en deux temps par exemple.
- Pour passer de l'ester à l'aldéhyde on peut réduire en alcool avec LiAlH_4 et oxyder en aldéhyde avec réactif de Jones/Sarrett.
- Pour passer de l'acide carboxylique à l'aldéhyde, on préfère passer par l'ester et appliquer la démarche précédente.
- Ce qui rend la saponification totale, c'est la réaction acide/base entre l'énolate et l'acide carboxylique, qui est totale.
- L'amine est plus nucléophile que l'alcool car le doublet est moins retenu (moins électronégatif). Ainsi elle est plus susceptible de faire une S_N ou réagir avec un chlorure d'acyle.
- On peut protéger une amine par amidification (avec un chlorure d'acyle).
- oxo désigne O^- dans les complexes, mais $\text{C}=\text{O}$ dans le reste. oxy désigne les éther oxydes.
- transformation éther-oxyde d'énol vers énol, en milieu acide + eau.

- Mécanisme de la réduction d'un ester par une source d'hydrure, en commençant par former un adduit-base de Lewis et en faisant l'addition-élimination puis rupture de O-Al par hydrolyse Al-OH.
- Addition-élimination sur HCN.
- Justifier la réactivité lors d'une substitution nucléophile : examiner la positivité de la charge sur C ET les formes mésomères du groupe partant.
- La réduction d'une amide donne une amine (C=O part).
- La diazométhane est de la forme $\text{H}_2\text{C} - \text{N} = \text{N}$ avec deux formes mésomères zwitterion.
- Pour déprotoner un malonate de diéthyl, on choisit une base éthanolate pour éviter la saponification (NaOH) et la transestérification.

1.5.3 Création de liaison C-C avec des carbanions

- On alkyle en α d'une cétone en formant l'énolate avec une base forte et attaque avec la liaison double sur un RX. Il peut y avoir polyalkylation, l'énolate n'ayant pas encore réagi sert de base pour reformer un énolate, ou encore aldolisation. On peut éviter en ajoutant un excès de RX pour que l'énolate réagisse plus par SN que par A/B.
- Compétition entre C (orb.) et O (charge) alkylation.
- C'est difficile d'alkyler un aldéhyde en α car il va se passer la réaction d'aldolisation sur lui-même dès qu'il est déprotoné.
- La base forte peut être NaH (peu encombrée) ou LDA (encombrée).
- La condensation aldolique est catalysée par un milieu basique, la double liaison attaque le C de C=O. Si on continue en milieu basique à chaud, il y a crotonisation. Cela marche aussi avec les COOH et les COOR!!
- La crotonisation en milieu basique à chaud donne, après élimination d'eau (E1CB), une α -énone.
- La séquence de condensation aldolique (aldolisation crotonisation) d'une cétone et un aldéhyde donne a priori 4 produits possibles (A sur A, A sur B, B sur B, B sur A). Pour en privilégier une, par exemple A sur B, il faut introduire A dans un équivalent de soude pour le transformer en énolate et ajouter B goutte à goutte.
- Pour une condensation aldolique intra, parmi les possibilités, il faut privilégier les cycles à 6 plutôt que 4.
- L'addition de Michael est l'addition 1-4 d'un énolate sur une α -énone pour former une 1,5-dicétone, milieu basique pour former l'énolate.
- Préparation du réactif de Wittig.
- Réaction de Wittig, mécanisme de repositionnement des deux doubles liaisons. Force motrice : liaison P=O très forte.
- Un excès de cétone dans de la base donne l'énolate thermodynamique (possibilité d'interconversion). Un excès de base dans la cétone donne l'énolate cinétique (pas d'interconversion).
- Si on chauffe, on ne casse pas les liaisons les plus énergétiques, au contraire, on est sous contrôle thermodynamique donc on forme le produit le plus stable.
- Le butyllithium est un organolithien.
- Déterminer la planéité d'un système : prendre en compte les voisins (géométrie trigonale)
- Préciser quel carbone est nucléophile dans $^- \text{O} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$: c'est le dernier.

Création de liaison C-C avec des organométalliques

- Un RMgX attaque un époxyde du côté le moins encombré, pour former un alcool.
- Un RMgX sur un ester donne une cétone puis un alcool tertiaire avec 2 substituants identiques.
- Action d'un RMgX sur un alcyne vrai : réaction acide base, c'est la préparation des organoMg acétyléniques.
- Un RMgX sur un alcool donne une réaction acide base.
- Pour détruire un acétal, on l'hydrolyse en milieu acide.
- Après une synthèse magnésienne, on passe en milieu acide pour détruire le reste de RMgX.
- Une lactone est un ester cyclique. Un RMgX ouvre la lactone et la transforme en alcool tertiaire.
- Un RMgX sur un COOH fait juste une réaction acide base et ne transforme pas C=O ?
- Si l'alcool est tertiaire, on peut faire une substitution avec un X (SN1).
- Epoxyde à partir de OH et X intramoléculaire.

Création de liaison C-C avec Diels-Alder et métathèse

- La métathèse est effectuée avec des complexes carbéniques $M = CR_2$ métalliques (Rubidium, catalyseur de Grubbs). Le mécanisme fait intervenir un cycle à 4 (comme Wittig).
- Il y a deux produits endo (approche par dessus ou par dessous : dessiner par dessous et faire l'image miroir locale du résultat). Un des deux produits endo peut être favorisé si les deux faces du diénophile ne sont pas équivalentes.
- La métathèse dégage (généralement) de l'éthène gazeux, moteur de la réaction car sortant du milieu, il déplace la réaction.
- La métathèse est sous contrôle thermodynamique.
- Le cyclopentadiène est un bon diène. Pour l'obtenir, il faut distiller son dimère à une température intermédiaire (rétro Diels-Alder).
- Si Diels-Alder avec un C=O à proximité, catalyse par un acide de Lewis (par exemple $TiCl_4$ ou BF_3), qui se lie à C=O (base de Lewis), basse l'énergie de la BV du diénophile.
- O-Me contribue à 4 électrons π .
- L'anhydride de l'acide Z-butènedioïque est cyclique!
- exo agreg p540.
- Si on veut juste capter des protons sans interférer avec le reste, on prend des bases encombrées. Si on veut juste donner des protons, on prend des acides de base conjuguée stabilisée par mésomérie.
- Ac_2O est l'anhydride éthanique.

1.5.4 Polymères

- Un polymère n'est pas un corps pur (plusieurs longueurs possibles).
- Les polymères fortement réticulés sont thermodurcissables.
- Bon résumé!
- Explication de la cohésion du kevlar par les liaisons covalentes axiales et les liaisons hydrogène pontales.
- Un groupe libre est un groupe dont l'extrémité est réactive et donc n'a pas encore réagi. Donc si la constante est la même, $-dA/dt = kAB$.
- Relation de Carothers $DP = 1/(1 - p)$
- L'osmométrie conduit à la masse molaire moyenne en nombre, pour avoir celle en masse, il faut la viscosimétrie ou diffusion de matière.

2 Culture

2.0.1 Protection

- La thioacétalisation résiste à l'hydrolyse acide contrairement à l'acétalisation normale.
- Le chlorure de vinyle est utilisé pour fabriquer du PVC : canalisations, film étirable, isolation.
- Equilibre de Boudouard.
- L'hydrolyse d'un nitrile CN donne COOH.
- Pour transformer un ester en cétone, on le réduit en aldéhyde, on transforme l'aldéhyde en alcool secondaire avec un RMgx
- HCl/AcOH hydrolyse (CN par ex) en COOH.
- L'avantage de la distillation homoazéotropique à minimum de température est d'opérer à une température d'ébullition plus basse que celle des corps purs donc, moins de risque de dégrader chimiquement les composés.
- SnCl₂ est un acide de Lewis et permet d'activer les groupes partants en formant des adduits base de Lewis.
- Pour transformer un C=C en diol, on utilise OsO₄ + NMO et pour transformer le diol (vicinal) en C=O, on utilise HIO₄
- Action de Na sur méthanol absolu (oxydoréduction, H₂).
- Addition de C=O sur OC=O (lactone) ? Réduire C=O en alcoolate avec NaBH₄.
- Double chaise pour un cycle à 8.
- La dilution du diiode c'est I₂(s) en équilibre avec I₂(aq).
- Loi de Hess avec un changement d'état : évaluer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ séparément avec les sommations, puis assembler en $\Delta_r G^\circ$ (affine en T).
- On peut mettre des formes oxydées (généralement isolantes) dans du carbone graphite pour assurer la conduction électrique.
- Lors d'une électrolyse, $E(\text{anode}) > E(\text{cathode})$, c'est clair avec le diagramme EpH ou encore en dessinant le circuit, il faut que les électrons arrivent à la cathode donc la fem doit être alignée avec le courant ou encore les électrons vont vers la BORNE + du générateur (du coup à l'électrode reliée à la borne -).