

Remarques après correction du DS 4 (2013/2014)

STEREOCHIMIE

* Pouvoir rotatoire Δ VOCABULAIRE.

On parle du pouvoir rotatoire d'une solution
mais du pouvoir rotatoire spécifique d'une molécule chirale.

* Décompte des stéréoisomères de configuration d'une molécule.

① Origine de la formule 2^n ?

Il s'agit de décompter le nombre de combinaisons. Chaque centre stéréogène pourrait prendre 2 configurations (R/S ou Z/E), il y a donc 2 choix \otimes 2 choix \otimes 2 choix \otimes

autant que de centres stéréogènes indépendants

② Cas des doubles liaisons C=C

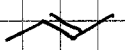
Elles ne sont donc à prendre en compte qu' si elles peuvent adopter 2 configurations Z ou E.

\Rightarrow Doubles liaisons à exclure du décompte.

(a) doubles liaisons incluses dans un cycle

(b) doubles liaisons dont un carbone porte 2 fois le même groupement

Expl:



à prendre en compte



non



non

$= \text{CH}_2$

* Attribution d'un descripteur R/S à 1 centre stéréogène asymétrique.

Soyez très attentifs : il y a eu beaucoup d'erreurs d'attribution à ce DS

Il ne sert généralement à rien de redessiner le centre stéréogène sur la copie \Rightarrow risque d'erreur au moment de le recopier.

Attention à regarder le sens de rotation quand le groupe de plus basse priorité est vers l'arrière.

(a) s'il est vers l'avant, à inverser le sens de rotation trouvé.

Une arborescence de classement Cahn-Ingold-Prelog est indispensable sur une copie.

DEFINITIONS DE THERMODYNAMIQUE

① Réaction de formation au sens de la thermodynamique chimique.

C'est l'éq° de réaction associée aux grandeurs de formation $\Delta_f X$.

L'équation répond aux critères suivants:

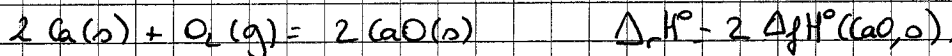
- ⊗ formation de 1 molécule du constituant physico-chimique
- ⊗ les réactifs utilisés sont les états standard de référence des éléments apparaissant dans le constituant chimique à former.

⚠ Cette définition n'a rien à voir avec la convention utilisée dans les diagrammes d'Ellingham.

Expl pr $\text{CaO}(s)$ à 298K

→ éq° de format de CaO : $\text{Ca}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) = \text{CaO}(s) \Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{CaO}, s)$

→ obtention d'oxyde dans le cadre d'un diagramme d'Ellingham ($\nu_{\text{O}_2} = -1$).



② R° favorable / défavorable

FAVORABLE est un terme lié à K° . Cela n'indique en rien le sens d'évolution du système.

$K^\circ > 1$: Sens direct favorable.

$A > 0$: le système chimique évolue dans le sens direct (qui est peut-être le sens défavorable: impossible ici de le dire sans la valeur de K°).

③ Nombre de degrés de liberté d'un système ou variance.

La méthode de calcul sans la règle de Gibbs est globalement non acquise.

Par rappel, la variance se calcule de la façon suivante:

$$v = \left(\begin{array}{l} \text{Nombre de paramètres intensifs} \\ \text{de description du système} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Nombre de relations} \\ \text{indépendantes entre ces paramètres} \end{array} \right)$$

Expl Equilibre chimique équilibré: $\text{PCl}_5(g) = \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$.

→ Paramètres de description: $T, P, x_{\text{PCl}_5}^\circ, x_{\text{PCl}_3}^\circ$ et $x_{\text{Cl}_2}^\circ$
fractiens molaires (intensif).

→ Relations entre ces paramètres

ⓐ quand l'équilibre chimique est établi: $K^\circ = Q_r$.

$$K^\circ = \frac{x_{\text{PCl}_3}^\circ \cdot x_{\text{Cl}_2}^\circ}{x_{\text{PCl}_5}^\circ} \frac{P}{P^\circ}$$

(b) Au sein de l'unique phase (gazosa ici)

$$x_{\text{Pb}_5}^g + x_{\text{Pb}_3}^g + x_{\text{O}_2}^g = 1.$$

→ Le système possède donc $5 - 2 \text{ relations} = 3 \text{ DDL}$.

Cela signifie que sur les 5 paramètres intervenant décrivant l'état du système, seuls 3 sont indépendants.

Pour atteindre l'équilibre chimique tel qu'il a été décrit par l'équation chimique $\text{Pb}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Pb}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, on expérimentalement peut (et doit) fixer la valeur de 3 paramètres intervenant.

PERTURBATION D'UN SYSTEME INITIALEMENT A L'EQUILIBRE CHIMIQUE

Généralement mal rédigées, les réponses à ces questions doivent suivre l'organisation suivante :

(1) Préciser que l'état initial est l'équilibre chimique.

$$\text{Etat initial} \iff K^0 = Q_r.$$

(2) La perturbation peut modifier un des 2 termes de l'égalité précédente, ce qui provoque éventuellement $K^0 \neq Q_r$.

(a) T a varié ? → dans ce cas, seul K^0 peut avoir changé.

→ Etudier si K^0 augmente ou diminue grâce à la relation de Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

(b) P ou une quantité de matière a changé ? → dans ce cas, c'est Q_r qui peut avoir varié.

→ Ecrire Q_r de façon à faire apparaître les

⊗ quantités de matière.

⊗ P ou V selon que c'est P ou V qui est maintenu constant.

→ Etudier si la perturbation a augmenté ou diminué Q_r .

(3) Comparer la constante d'équilibre après perturbation et le quotient de réaction après perturbation.

$$K^0' = Q_r'$$

aucune évolution

$$K^0' > Q_r'$$

évolution dans le sens direct

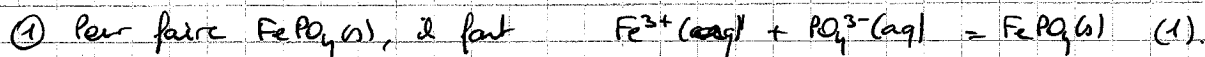
$$K^0' < Q_r'$$

évolution dans le sens inverse

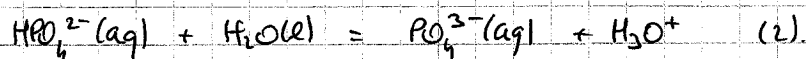
PRECIPITATION EN MILIEU A PH IMPOSE

Ici, le pH imposé à 8,5, imposait que l'ion PO_4^{3-} n'était pas la forme prédominante de l'acide phosphorique H_3PO_4 , mais que c'était HPO_4^{2-} .

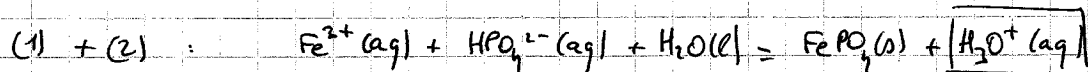
Il était demandé d'écrire l'équation de formation de $FePO_4$ dans ces conditions.



② PO_4^{3-} doit être obtenu à partir de HPO_4^{2-} (forme prédominante).

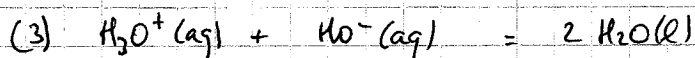


③ la combinaison de (1) et (2) donne

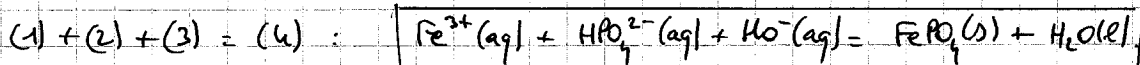


le milieu étant basique, cette espèce ne peut s'accumuler.

④ la consommation de H_3O^+ par les HO^- du milieu doit être prise en compte



⑤ Equations de la précipitation à pH = 8,5 :



$$\Downarrow$$
$$K_1^0 \cdot K_2^0 \cdot K_3^0 = K_4^0$$

$$\frac{1}{K_5} \cdot K_{A_3} \cdot \frac{1}{K_e} = K_4^0$$

POINT DE FUSION

C'est le banc Koffler qui permet de mesurer un point de fusion.

⚠ orthographe des noms propres souvent rencontrés.