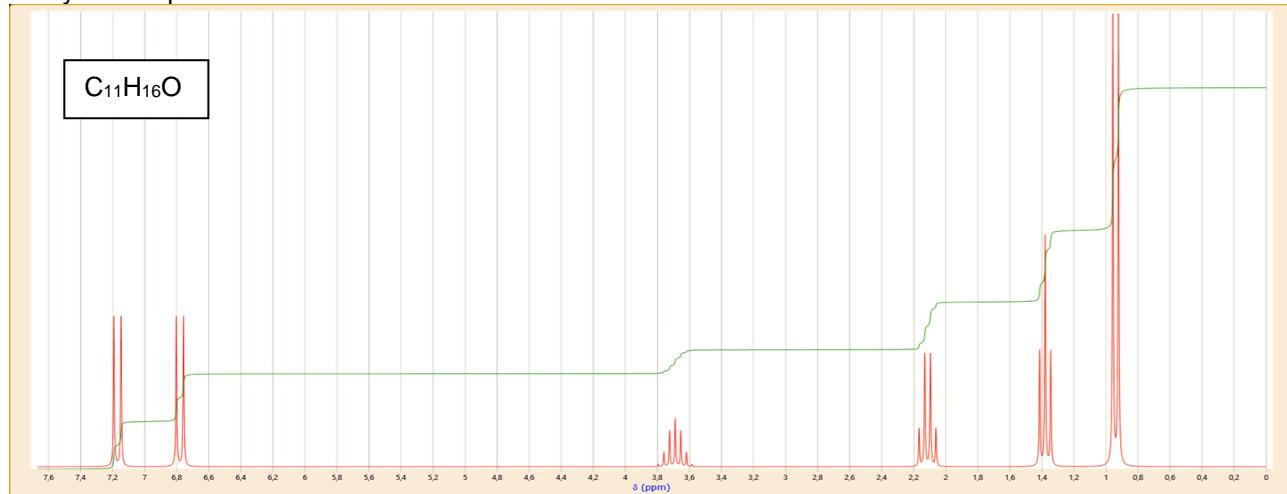


Analyse d'un spectre



Rappeler la formule générale du nombre d'insaturations pour un composé de formule $C_xH_yO_zN_vX_w$ avec X un halogène :

0.5

$$n_i = \frac{2x+2-y+v-w}{2}$$

0.25

1. Calculer n_i pour le composé étudié : $n_i = (2 \times 11 + 2 - 16) / 2 = 4$

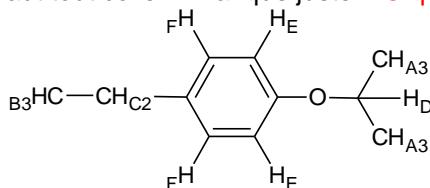
2. Remplir le tableau ci-dessous

	δ (ppm)	Intégration	Multiplet	Nbre et type de H couplés	Déduction
3.5	H_A ≈ 0.9	6	D	1 H_D (puisque c'est le seul qui intègre pour 1)	CH_{A3} ~~~~~ ~~~~~ H_D
	H_B ≈ 1.4	3	T	2 H_C	CH_{A3} ~~~~~ ~~~~~ $CH_{C2} - CH_{B3}$
	H_C ≈ 2.1	2	Q	3 H_B	
	H_D ≈ 3.7	1	Hept	6 H_A	
	H_E ≈ 6.8	2	D	1 H_F	
	H_F ≈ 7.2	2	D	1 H_E	FH ~~~~~ ~~~~~ H_E ~~~~~ ~~~~~ FH ~~~~~ ~~~~~ H_E

On rappelle que les signaux autour de 7ppm correspondent aux H benzénique

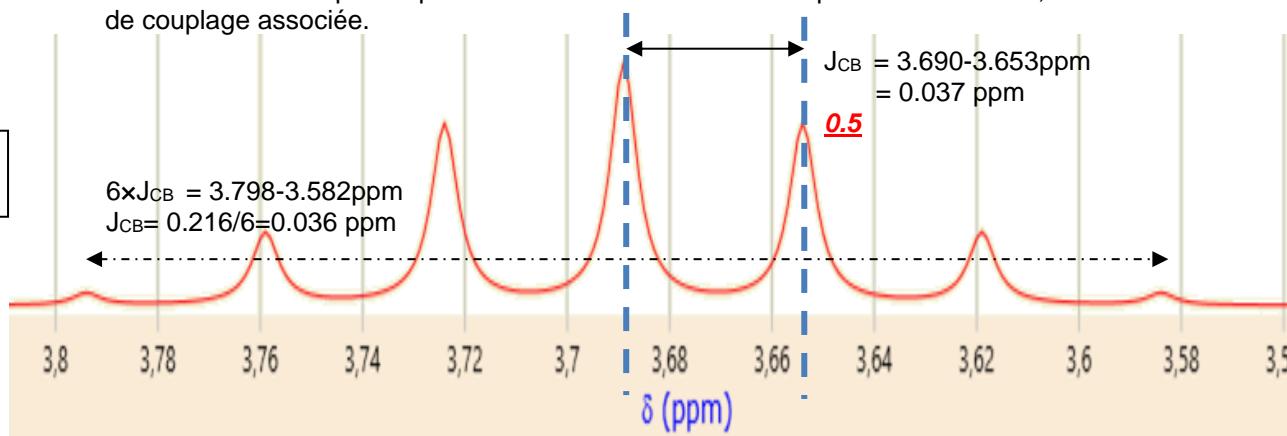
3. Proposition de structure : Il faut tout coller il manque juste 1 O qui déblinde certainement H_D

1



4. Afin de déterminer la constante de couplage le signal autour de 3.7 ppm a été agrandi et est représenté ci-contre. Sachant que le spectre a été mesuré avec une fréquence de 200MHz, calculer la constante de couplage associée.

1.5



$$J = \frac{\Delta\delta \times \nu_0}{10^6} = \frac{0.037 \times 200 \times 10^6}{10^6} = 7.4 \text{ Hz} \quad 1$$

Pour être plus précis, on peut prendre $J_{CB}=0.216/6=0.036 \text{ ppm}$, on trouve $J=7.2 \text{ Hz}$

5. Considérons 1 proton A couplé à 2 Hx et 1 Hy discuter le type de signal obtenu en fonction de J_{AX} et J_{AY}

$2 \text{ Hx} \Rightarrow$ triplet ; $1 \text{ Hy} \Rightarrow$ doublet

1.5



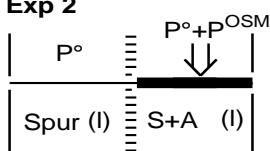
- a) Si $J_{AX} > J_{AY} \Rightarrow$ triplet de doublet : td
- b) Si $J_{AY} > J_{AX} \Rightarrow$ doublet de triplet : dt
- c) Si $J_{AX} \approx J_{AY} \Rightarrow$ A est couplé à 3 H « équivalents » \Rightarrow quadruplet

0.5 par cas

6. Démontrer la relation $\text{Posm} = C_A \times RT$ qui donne la valeur de la pression osmotique en fonction de la concentration C_A en soluté, de R la constante des gaz parfaits et de T la température absolue.

Exp 2

2



Il faut appliquer une surpression P_{osm} au dessus de P° pour atteindre l'équilibre :
On a alors $\mu_{S,\text{gauche}}(T, P^{\circ}, x_s=1, cd) = \mu_{S,\text{droite}}(T, P^{\circ} + P_{osm}, x_s, cd)$ 0.5
 $\mu_S^{\circ}(T, cd) = \mu_S^{\circ}(T, cd) + \mu_{ms}(P^{\circ} + P_{osm} - P^{\circ}) + RT \times \ln x_s$
d'où $RT \ln x_s = -V_m \text{Spur} P_{osm} = RT \ln(1 - x_A) \approx -RT x_A$ 0.5

$$P_{osm} = RT x_A / V_m \text{Spur} \quad 0.5$$

Or $V_m \text{Spur} = V / n_{\text{Spur}}$

$$\text{D'où } P_{osm} = \frac{RT}{V} n_A = RT C_A \quad 0.5$$

7. Donner 4 expressions de ΔrG .

0.5 par expression correcte

$$\Delta rG = -\frac{T \times \delta c S}{d\xi}$$

$$\Delta rG = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta rG = \Delta rG^{\circ} + RT \ln Q = RT \times \ln \left(\frac{Q(a_i)}{K^{\circ}(T)} \right) \text{ où } Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta rG = \Delta rH - T \Delta rS$$

$$\Delta rG = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T, P}$$

8. Quel est la signification du signe de ΔrG ?

Le signe de ΔrG indique si on est à l'équilibre cad $\Delta rG=0$, où si on ne l'est pas cad $\Delta rG \neq 0$, alors cela donne le sens d'évolution

1.5

$\Delta rG > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect

$\Delta rG < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

0.5 par signe + signification

9. Quel est la signification du signe de ΔrG° ?

Le signe de ΔrG° permet de quantifier l'équilibre :

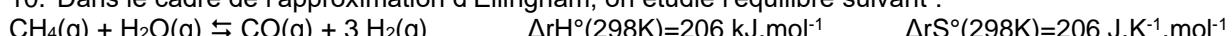
$\Delta rG^{\circ} \gg 0 \Rightarrow$ équilibre quasi-nul ou peu avancé : $\rho < 10\%$

$\Delta rG^{\circ} \ll 0 \Rightarrow$ équilibre quasi-total ou quantitatif : $\rho > 90\%$

$\Delta rG^{\circ} \approx 0 \Rightarrow$ équilibre équilibré

0.5 par signe + signification

10. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on étudie l'équilibre suivant :



Cocher le(s) réponse(s) correcte(s) :

la réaction est endothermique justification : $\Delta rH^{\circ} > 0$, chaleur reçue positive 0.5

la température d'inversion existe justification : ΔrH° et ΔrS° ont même signe : $T_i = \Delta rH^{\circ} / \Delta rS^{\circ} = 1000\text{K}$ 1

le signe de ΔrS° était prévisible

justification : le désordre augmente car $\sum_i n_{i,gaz} = +2 \Rightarrow \Delta rS^\circ > 0$

0.5

à $T=500K$ l'équilibre est quantitatif

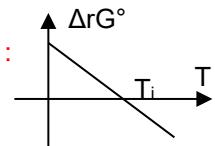
justification : $T < T_i$ et $\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T\Delta rS^\circ > 0$ donc l'équilibre est peu avancé

1

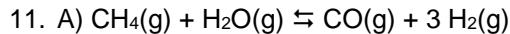
à $T=500K$ le système évolue dans le sens direct

justification : On ne peut rien dire car on n'a pas la valeur de Q !!! or seul le signe de ΔrG peut nous donner le sens dévolution.

1



Donner le quotient de réaction de chacun des équilibres suivants et identifier les facteur d'équilibre : T, P, n_i , $n_{tot,gaz} \dots$

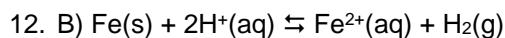


1.5

$$Q_A = \frac{P(CO)P(H_2)^3}{P(CH_4)P(H_2O)P^\circ} = \frac{n(CO)n(H_2)^3 P^2}{n(CH_4)n(H_2O)P^\circ n_{tot,gaz}^2} \quad \textcolor{red}{1}$$

Facteurs d'équilibre : T, P, tous les n_i et $n_{tot,gaz}$

0.5

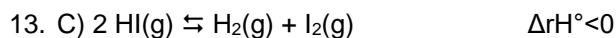


1.5

Facteurs d'équilibre : T, P, $n(Fe^{2+})$, $n(H_2)$, $n(H^+)$, $n_{tot,gaz}$, $V_{solution}$

0.5

Rmq : $n(Fe)$ n'est pas facteur d'équilibre



$\Delta rH^\circ < 0$

3.5

$$Q_c = \frac{P(H_2)P(I_2)}{P(HI)^2} = \frac{n(H_2)n(I_2)}{n(HI)^2} \quad \textcolor{red}{1}$$

Facteurs d'équilibre : T, et les $n_{i,actif}$

0.5

Rmq : P et $n_{tot,gaz}$ ne sont pas facteurs d'équilibre

Influence des facteurs d'équilibres

- Pour T

1

si $T \nearrow K \searrow$ car $\frac{d \ln K}{dT} = + \frac{\Delta rH^\circ}{RT^2} < 0$ donc $K_F < K_I = Q_I = Q_F$

Or $\Delta rG_F = RT \ln Q_F / K_F > 0 \Rightarrow d\xi < 0$ car $\Delta rG \propto d\xi \leq 0$, évolution dans le sens indirect : il vaut mieux travailler à basse T.

- Pour les facteurs $\neq T$

Pour \nearrow le rendement il faut que l'évolution se fasse dans le sens direct cad $Q_F < Q_I = K_I = K_F$, donc il faut que $Q \searrow$: Il faut travailler : **en excès de HI, en enlevant H_2 et/ou I_2 au fur et à mesure**

1