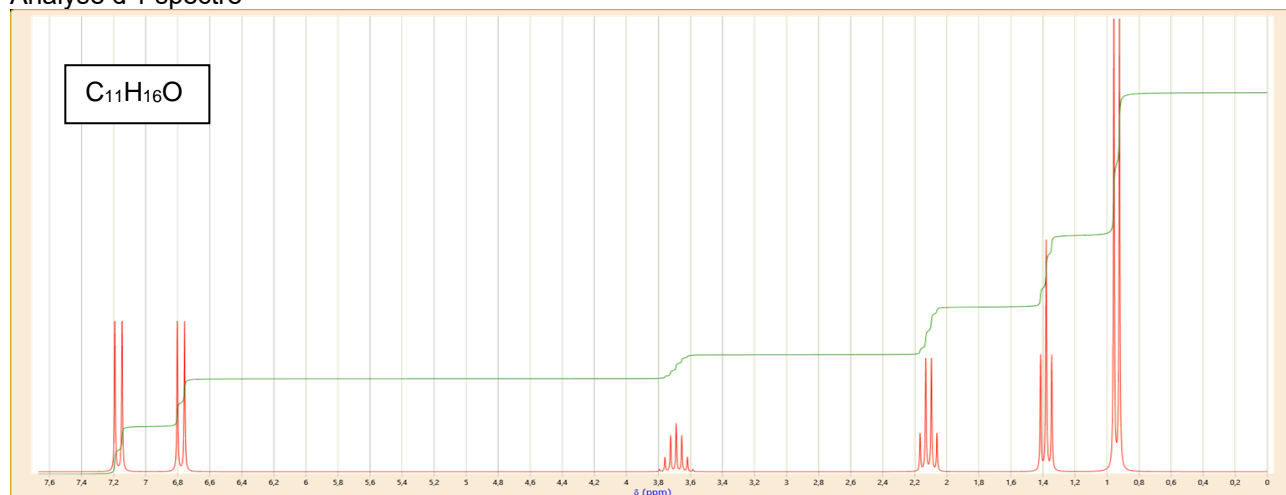


Analyse d'un spectre



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

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

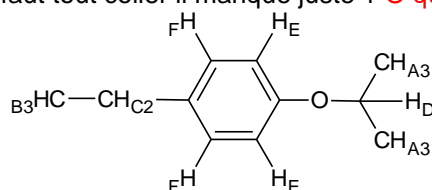
1. Calculer n_i pour le composé étudié : $n_i = (2 \times 11 + 2 - 16) / 2 = 4$

2. Remplir le tableau ci-dessous

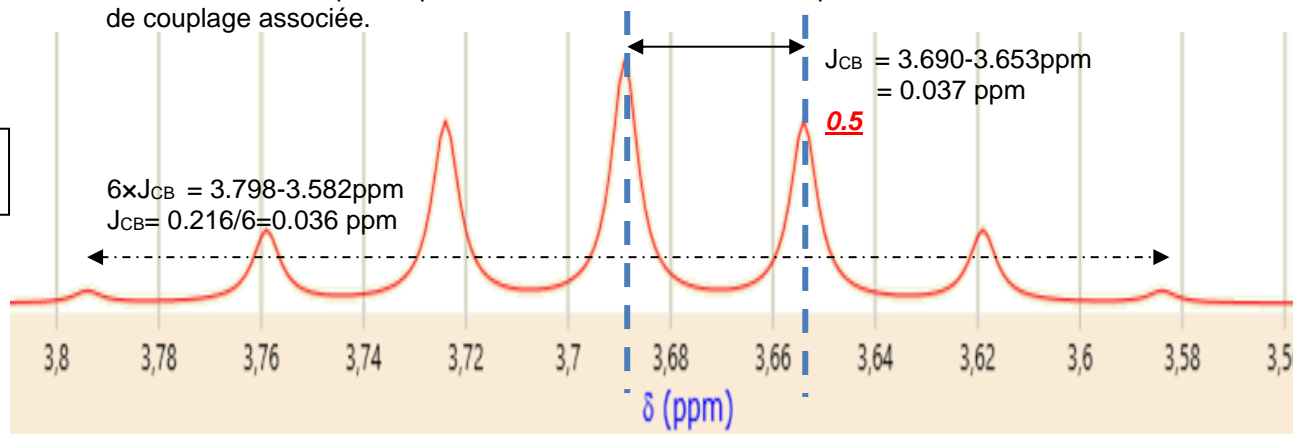
	δ (ppm)	Intégration	Multiplet	Nbre et type de H couplés	Déduction
H _A	≈ 0.9	6	D	1 H _D (puisque c'est le seul qui intègre pour 1)	
H _B	≈ 1.4	3	T	2 H _C	
H _C	≈ 2.1	2	Q	3 H _B	
H _D	≈ 3.7	1	Hept	6 H _A	
H _E	≈ 6.8	2	D	1 H _F	
H _F	≈ 7.2	2	D	1 H _E	

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



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.



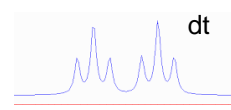
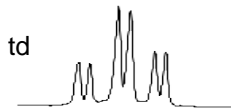
$$J = \frac{\Delta\delta \times \nu_0}{10^6} = \frac{0.037 \times 200 \times 10^6}{10^6} = 7.4 \text{ Hz} \quad \underline{1}$$

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 H_X et 1 H_Y discuter le type de signal obtenu en fonction de J_{AX} et J_{AY}

2 H_X ⇒ triplet ; 1 H_Y ⇒ doublet

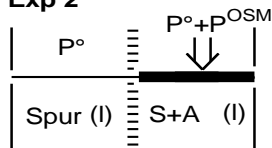
- a) Si J_{AX} > J_{AY} ⇒ triplet de doublet : td
 b) Si J_{AY} > J_{AX} ⇒ doublet de triplet : dt
 c) Si J_{AX} ≈ J_{AY} ⇒ A est couplé à 3 H « équivalents » ⇒ quadruplet



0.5 par cas

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

Exp 2



Il faut appliquer une surpression P^{OSM} au dessus de II pour atteindre l'équilibre :

$$\text{On a alors } \mu_{S, \text{gauche}}(T, P^\circ, x_S=1, \text{cd}) = \mu_{S, \text{droite}}(T, P^\circ + P_{\text{osm}}, x_S, \text{cd}) \quad \underline{0.5}$$

$$\mu_S^\circ(T, \text{cd}) = \mu_S^\circ(T, \text{cd}) + V_{mS}(P^\circ + P^{\text{OSM}} - P^\circ) + RT \ln x_S$$

$$\text{d'où } RT \ln x_S = -V_{mS} P^{\text{OSM}} = RT \ln(1 - x_A) \approx -RT x_A \quad \underline{0.5}$$

$$P^{\text{OSM}} = RT x_A / V_{mS, \text{Spur}}$$

$$\text{Or } V_{mS, \text{Spur}} = V / n_{\text{Spur}}$$

$$\text{D'où } P^{\text{OSM}} = \frac{RT}{V} n_A = RT C_A \quad \underline{0.5}$$

7. Donner 4 expressions de $\Delta_r G$.

0.5 par expression correcte

$$\Delta_r G = - \frac{T \times \delta_c S}{d\xi}$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

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

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

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

8. Quel est la signification du signe de $\Delta_r G$?

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

$$\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens indirect}$$

$$\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct}$$

0.5 par signe + signification

9. Quel est la signification du signe de $\Delta_r G^\circ$?

Le signe de $\Delta_r G^\circ$ permet de quantifier l'équilibre :

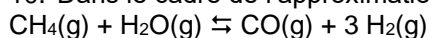
$$\Delta_r G^\circ \gg 0 \Rightarrow \text{équilibre quasi-nul ou peu avancé : } p < 10\%$$

$$\Delta_r G^\circ \ll 0 \Rightarrow \text{équilibre quasi-total ou quantitatif : } p > 90\%$$

$$\Delta_r G^\circ \approx 0 \Rightarrow \text{équilibre équilibré}$$

0.5 par signe + signification

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



$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 206 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cocher le(s) réponse(s) correcte(s) :

☒ la réaction est endothermique

justification : $\Delta_r H^\circ > 0$, chaleur reçue positive 0.5

☒ la température d'inversion existe

justification : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ont même signe : $T_i = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = 1000\text{K}$

1

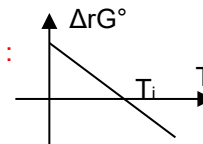
☒ Le signe de ΔrS° était prévisible

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

0.5

☐ à $T=500K$ l'équilibre est quantitatif
donc l'équilibre est peu avancé

justification : $T < T_i$ et $\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T\Delta rS^\circ > 0$:



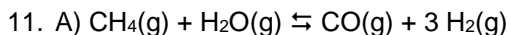
1

☐ 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 d'évolution.

1

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



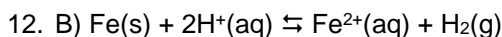
1.5

$$Q_A = \frac{P(CO)P(H_2)^3}{P(CH_4)P(H_2O)P^{o2}} = \frac{n(CO)n(H_2)^3 P^2}{n(CH_4)n(H_2O)P^{o2} n_{tot}^{gaz2}}$$

1

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

0.5



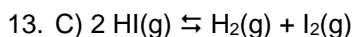
$$Q_B = \frac{[Fe^{2+}]P(H_2)C^\circ}{[H^+]^2 P^\circ} = \frac{n(Fe^{2+})n(H_2)PC^\circ V_{solution}}{n(H^+)^2 P^\circ n_{tot}^{gaz}}$$

1

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



$$\Delta rH^\circ < 0$$

$$Q_C = \frac{P(H_2)P(I_2)}{P(HI)^2} = \frac{n(H_2)n(I_2)}{n(HI)^2}$$

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 $K_F < K_I = K_L = Q_F$

Or $\Delta rG_F = RT \ln Q_F / K_F > 0 \Rightarrow d\xi < 0$ car $\Delta rG \times d\xi \leq 0$, 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