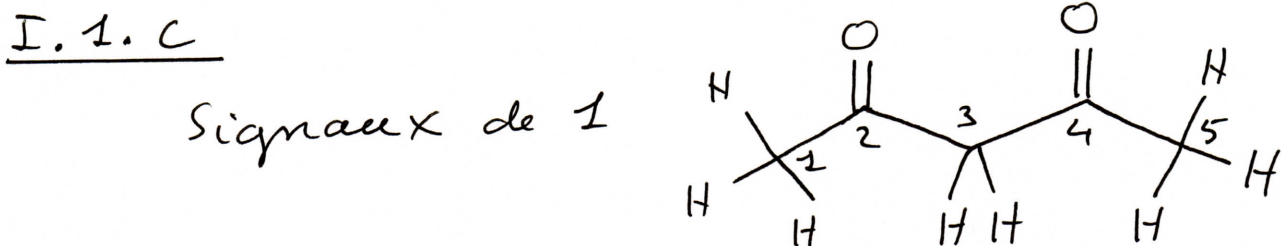
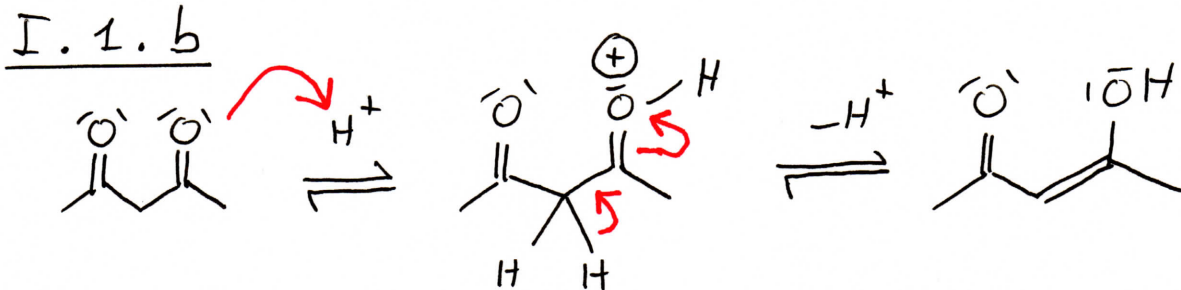
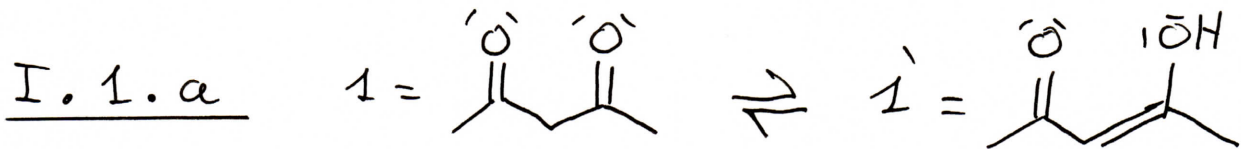


Equilibre ceto-énolique

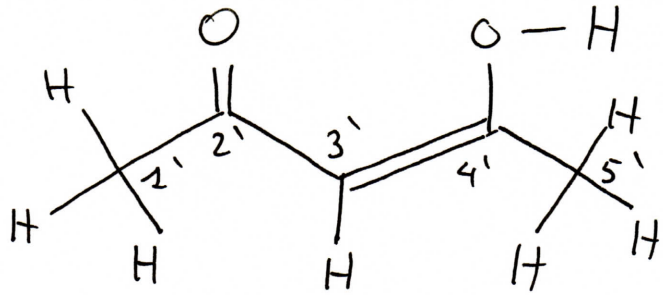


les 3 H de C₁ et les 3 H de C₅ sont équivalents; ils ne sont pas couplés : ils donnent un singulet déblindé car ils sont en α d'un C=O et s'intègre pour 6H pour la forme dicétone.

les 2H de C₃ sont en α de 2 C=O : ils sont plus déblindés que ceux de C₁ et C₅; ils ne sont pas couplés : ils donnent un singulet qui s'intègre pour 2H pour la forme dicétone.

$\Rightarrow$ 2,25 ppm : les 6 H de C₁ et C₅
3,61 ppm : les 2 H de C₃

Signaux de ^1H



les 3 H de C_1 sont en α d'un $\text{C}=\text{O}$ et ne sont pas couplés : ils donnent un singulet qui s'intègre pour 3H pour la forme énol.

les 3 H de C_5 ne sont pas couplés et donnent un singulet qui s'intègre pour 3H pour la forme énol.

$\Rightarrow$ ce sont les singulets à 2,24 et 2,27 ppm sans qu'il soit possible de les attribuer précisément.

5,45 ppm : le proton vinylique de C_3 : il n'est pas couplé et s'intègre pour 1H pour la forme énol.

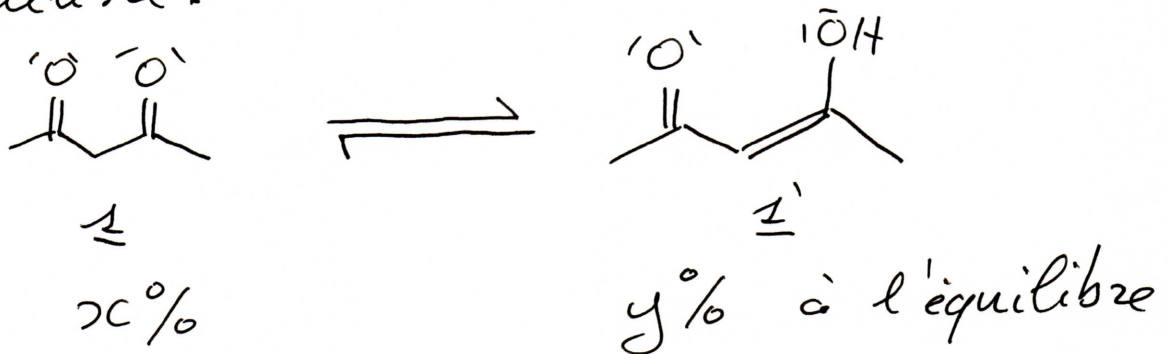
11,5 ppm : le proton du OH $\Rightarrow$ singulet qui s'intègre pour 1H pour la forme énol.

I. 1. d

La hauteur des courbes d'intégration est proportionnelle au nombre de protons : le coefficient de proportionnalité est évidemment le même pour les 2 formes.

On appelle k le coefficient de proportionnalité entre le nombre de protons et la hauteur de la courbe d'intégration.

Ici, il a été choisi arbitrairement d'attribuer des intégrations "entières" pour la forme énol, bien qu'il n'y ait pas 100% d'énol à l'équilibre.



Signaux de 1

pour le signal à 2,25 ppm : $6x = 4,56 \text{ k}$
 pour le signal à 3,61 ppm : $2x = 1,52 \text{ k}$

Signaux de 1'

pour le signal à 2,24 ppm : $3y = 3 \text{ k}$
 2,27 ppm : $3y = 3 \text{ k}$
 5,45 ppm : $1y = 1 \text{ k}$
 11,5 ppm : $1y = 1 \text{ k}$

$$\Rightarrow \frac{2x}{y} = 1,52 \quad \frac{x}{y} = 0,76 \quad x + y = 1$$

$$\Rightarrow y = \frac{1}{1 + 0,76} = 0,57 \quad x = 0,43$$

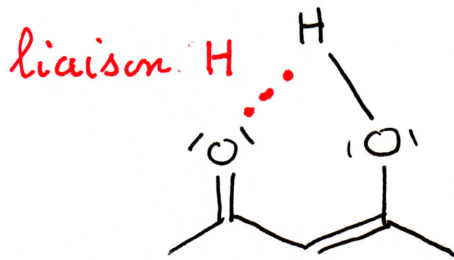
$\Rightarrow$ 43% de forme dicétone à l'équilibre
 57% de forme énol à l'équilibre.

Constante d'équilibre $K = \frac{[1']}{[1]} = \frac{0,57}{0,43} = 1,325$

I.1.e

A l'équilibre, 1' est majoritaire.

On peut l'interpréter par la stabilisation de la forme énol par la formation d'une liaison H intramoléculaire :



I.1.f

- cyclohexane deutéré : C_6D_{12}
c'est un solvant apolaire

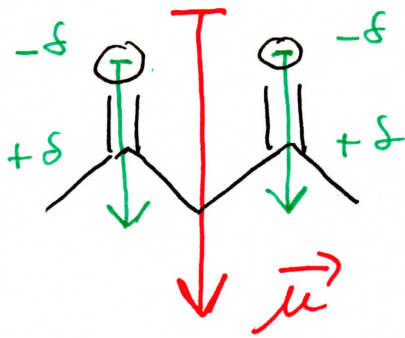
- DMSO d_6 $CD_3-\overset{\overset{O}{||}}{S}-CD_3$
c'est un solvant très polaire
($n = 4,06 D$ pour $CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{S}-CH_3$)

Le cyclohexane aura tendance à favoriser la forme la moins polaire.

Le DMSO aura tendance à favoriser la forme la plus polaire.

La forme dicétone est plus polaire que la forme énol.

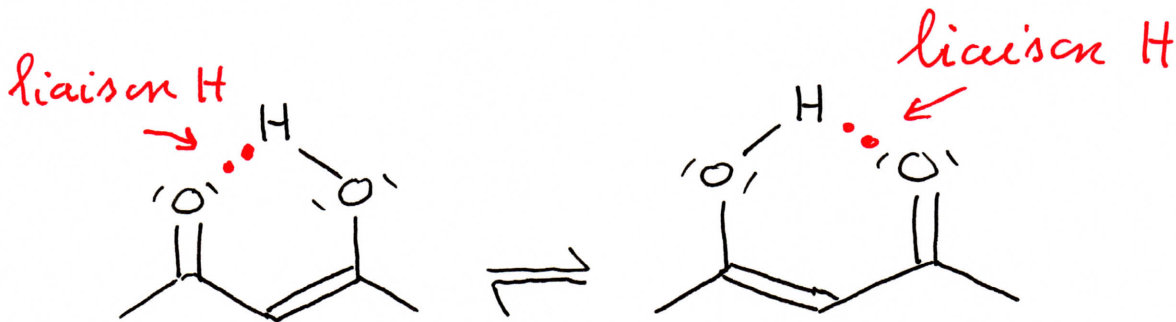
Forme dicétone



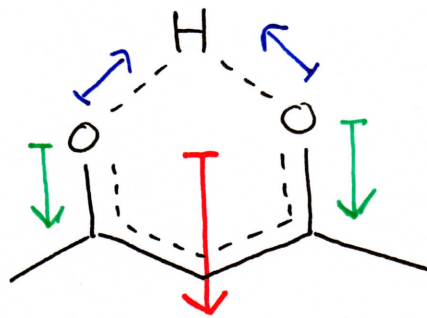
les 2 liaisons $C=O$ sont polarisées -

le moment dipolaire est la résultante des 2.

Forme énol



on peut représenter la forme énol par :



les liaisons OH sont polarisées et compensent en partie la polarisation des liaisons $C=O$ et $C-O$: la forme énol est moins polaire que la forme dicétone

on s'attend donc à ce qu'il y ait plus de forme énol dans le cyclohexane que dans le DMSO (donc le plus grand dans le cyclohexane que dans le DMSO).

I. 1. g

Il faut déterminer K aux 3 températures.
le sujet impose d'utiliser le signal à 3,61 ppm.

$$K \text{ à } T = 292 \text{ K}$$

$$\text{Signal de } 1 \text{ à } 3,61 \text{ ppm} \quad 2x = 1,20 \text{ k}$$

$$\text{Signal de } 1' \text{ à } 5,45 \text{ ppm} \quad y = k$$

$$\frac{2x}{y} = 1,20 \quad \frac{x}{y} = 0,6 \quad x + y = 1$$

$$y = \frac{1}{1 + 0,6} = 0,625 \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} 62,5 \% \text{ de } 1' \\ 37,5 \% \text{ de } 1 \end{array}$$

$$K(292 \text{ K}) = \frac{0,625}{0,375} = 1,666 \quad \ln K = 0,511$$

$$K \text{ à } T = 348 \text{ K}$$

$$\text{Signal de } 1 \text{ à } 3,61 \text{ ppm} \quad 2x = 1,76 \text{ k}$$

$$\text{Signal de } 1' \text{ à } 5,45 \text{ ppm} \quad y = k$$

$$\frac{2x}{y} = 1,76 \quad \frac{x}{y} = 0,88 \quad x + y = 1$$

$$y = \frac{1}{1 + 0,88} = 0,532 \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} 53,2 \% \text{ de } 1' \\ 47,8 \% \text{ de } 1 \end{array}$$

$$K(348 \text{ K}) = \frac{0,532}{0,478} = 1,138 \quad \ln K = 0,128$$

Re'capitulation

$T = 292 \text{ K}$	$K = 1,666$	$\ln K = 0,511$
$T = 323 \text{ K}$	$K = 1,325$	$\ln K = 0,281$
$T = 348 \text{ K}$	$K = 1,138$	$\ln K = 0,128$

Pour accéder à $\Delta_r H^\circ$, il faut utiliser la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$[\ln K]_{T_A}^{T_B} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_A}^{T_B}$$

Application numérique

$$[\ln K]_{292}^{323} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{292}^{323}$$

$$\ln 1,325 - \ln 1,666 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{323} + \frac{1}{292} \right]$$

$$0,281 - 0,511 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} 3,477 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{-0,23 \times 8,314}{3,477 \cdot 10^{-4}} = -5499 \text{ J mol}^{-1} \\ = -5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ou bien

$$[\ln K]_{323}^{348} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{323}^{348}$$

$$\ln 1,138 - \ln 1,325 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{348} + \frac{1}{323} \right]$$

$$0,128 - 0,281 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} 2,224 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{-0,153 \times 8,314}{2,224 \cdot 10^{-4}} = -5719,3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -5,72 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ou bien

$$\left[\ln K \right]_{292}^{348} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{292}^{348}$$

$$\ln 1,138 - \ln 1,666 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{348} + \frac{1}{292} \right]$$

$$0,128 - 0,511 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} 5,511 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{-0,383 \times 8,314}{5,511 \cdot 10^{-4}} = -5778 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -5,78 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En moyenne ça donne $\Delta_r H^\circ = -5,66 \text{ kJ mol}^{-1}$

I. 1. h

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$-RT \ln K(T) - \Delta_r H^\circ = -T \Delta_r S^\circ$$

$$\frac{RT \ln K + \Delta_r H^\circ}{T} = \Delta_r S^\circ$$

Application numérique

$$\underline{T = 292 \text{ K}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{8,314 \times 292 \times 0,511 + (-5660)}{292}$$
$$= -15,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\underline{T = 323 \text{ K}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{8,314 \times 323 \times 0,281 + (-5660)}{323}$$
$$= -15,18 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\underline{T = 348 \text{ K}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{8,314 \times 348 \times 0,138 + (-5660)}{348}$$
$$= -15,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Rightarrow -15,15$ en moyenne

I. 1. i

les calculs se font en phase gaz : les interactions soluté-solvant ne sont donc pas prises en compte -

La forme dicétone est polaire et donc bien solvatée par le DMSO qui est un solvant très polaire -

Par contre la forme énol, moins polaire, est moins bien solvatée par le DMSO -

Le bilan enthalpique des solvations de 1 et 1' n'est pas pris en compte dans les calculs.

=====

Remarque

Le sujet propose de déterminer le $\Delta_r H^\circ$ et le $\Delta_r S^\circ$ - Or les conditions de milieu ne sont pas précisées -

En fait pour accéder au $\Delta_r H^\circ$ et au $\Delta_r S^\circ$, il faudrait être dans les conditions de l'état standard -

Il faudrait donc faire l'expérience à plusieurs forces ioniques et extrapoler à force ionique nulle, puis à 1 mol/L.

De plus, la RTN est une technique qui répond la concentration et non pas à l'activité - Or, dans la définition de K , c'est l'activité qui intervient -

C'est peut-être la raison pour laquelle les auteurs du sujet ont utilisé le terme "évaluer" et non "calculer" dans la question I. 1. d.