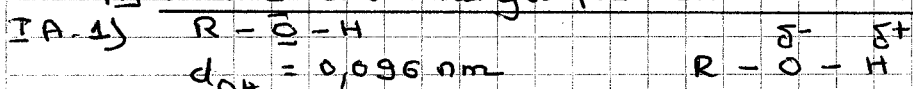
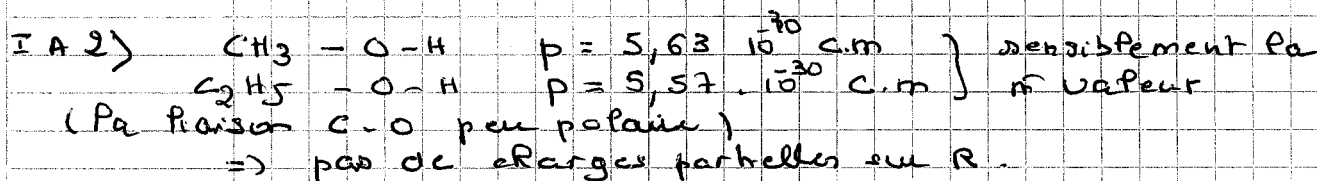


Partie I : Liaisons de covalence et liaisons hydrogène dans les alcools

### A) Etude des charges partielles dans le groupement hydroxyle OH

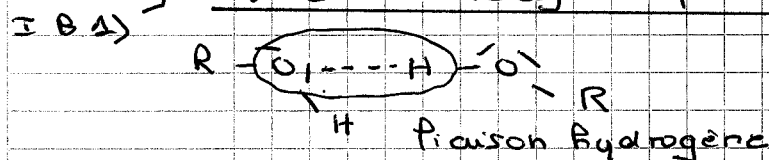


$\delta > 0$   
 La différence d'électronégativité entre O et H rend la liaison polaire (O plus électronégatif que H  $\rightarrow$  attracteur d' $e^-$ )



$\vec{p} = \sum \vec{d}_i$  par définition  $\delta = 0,58 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 $\delta \approx 2/3$  de la charge de l' $e^-$   
 l'hydrogène de la liaison O-H aura donc un caractère "acide" mais cet acide est très faible.

### B) Etude thermodynamique de la liaison hydrogène O...H



a) Toutes les réactions correspondent à la formation d'une liaison hydrogène [m type de modification de structure pour tous les équilibres]  $\Rightarrow m K^0$

$$K^0 = \frac{a_2}{a_1^2} \quad K^0 = \frac{a_3}{a_2 a_1} \Rightarrow K_0^2 = \frac{a_3}{a_1^3}$$

$$K_0^n = \frac{a_n}{a_1^{n+1}}$$

b) Conservation de la matière pour ROH

$$a_0 = a_1 + 2a_2 + 3a_3 + \dots + na_n$$

$$a_0 = a_1 + 2K_0 a_1^2 + 3K_0^2 a_1^3 + \dots + nK_0^{n-1} a_1^n$$

$$a_0 = a_1 [1 + 2K_0 a_1 + 3(K_0 a_1)^2 + \dots + n(K_0 a_1)^{n-1}]$$

$$a_0 = a_1 [1 + 2y + 3y^2 + \dots + ny^{n-1}]$$

$$a_0 = a_1 \cdot \frac{d}{dy} [y + y^2 + y^3 + \dots + y^n]$$

$$a_0 = a_1 y \frac{d}{dy} [1 + y + y^2 + \dots + y^{n-1}]$$

$$a_0 = a_1 y \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{1-y} \right) = \frac{a_1 y}{(1-y)^2} = \frac{a_1^2 K_0}{(1 - K_0 a_1)^2} = a_0$$

Intérêt d'une telle question?

$$\begin{aligned}
 c) \quad a_1^2 K_0 &= a_0 (1 - K_0 a_1)^2 \\
 a_1^2 K_0 &= a_0 [1 + K_0^2 a_1^2 - 2K_0 a_1] \\
 a_1^2 \left( \frac{K_0}{a_0} - K_0^2 \right) + 2K_0 a_1 - 1 &= 0 \\
 \Delta' &= K_0^2 + \frac{K_0}{a_0} - K_0^2 = \frac{K_0}{a_0} \\
 a_1 &= \frac{-K_0 + \sqrt{\frac{K_0}{a_0}}}{\left( \frac{K_0}{a_0} - K_0^2 \right)}
 \end{aligned}$$

si on néglige  $K_0 a_1$  devant 1  $a_1 = \sqrt{\frac{K_0}{a_0}}$

d)  $K_0 = 0,24$   $a_0 = 0,2$   $a_1 = 0,7425$  ss approximation  
 $[a_1 = 0,91$  avec approximation]

$a_2 = 0,43$  et  $a_3 = 0,024$

$a_3 < a_2 < a_1$

$y = K_0 a_1$  est bien inférieure à 1.

e) A  $33^\circ\text{C}$   $K^0 = 0,18$   
 A  $25^\circ\text{C}$   $K^0 = 0,24$

Pour de Van't Hoff

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

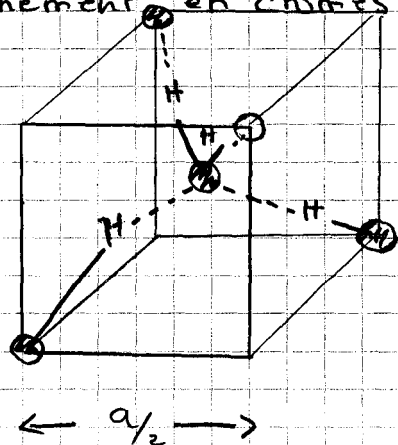
$\ln \frac{K_0'}{K_0} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0'} \right)$  si on considère  $\Delta_r H^0$  constant sur le domaine de température envisagé.

$\Delta_r H^0 = -24,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

IB 2) Liaison Hydrogène dans l'eau.

a) Diment : cfc + 50% des sites T (centre des cubes d'arête  $a/2$ )

Environnement en chaine d'hydrogène d'un oxygène :



$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \text{ diagonale du cube } a/2 &= \\
 d_{OH} + d_{OH} &= \frac{a\sqrt{3}}{4} \\
 \Rightarrow a &= 0,637 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

b) Nbre de molécules d'eau par maille :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$   
 2 liaisons Hydrogène par molécule  $\rightarrow$  6 liaisons O-H / maille

c)  $L_{\text{sublimation}} = 49,8 \text{ kJ/mol}$

Lors de la sublimation  $\text{H}_2\text{O}_{\text{glace}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$ , il faut briser 2 liaisons H par molécule  $\Rightarrow \Delta_r H_0^\circ = - \frac{L_{\text{sublimation}}}{2} = -24,9 \text{ kJ/mol}$ .

C'est le même ordre de grandeur que pour l'alcool.

d)  $T_{\text{eb H}_2\text{O}} = 100^\circ\text{C}$  (à cause des liaisons Hydrogène qui n'existent pas dans les autres composés)  
 sous  $P_0 = 1 \text{ bar}$   $\gg T_{\text{eb H}_2\text{S}}, \text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{Te}$

c) Etude des vibrations d'élongation de la liaison de covalence dans une molécule d'alcool.

IC1) Molécule isolée.

a)  $m_{\text{RO}} \gg m_{\text{H}}$  barycentre du système RO-H est pratiquement confondu avec RO

b)  $\omega_0^2 = \frac{R}{m_{\text{H}}}$  résonance

$$4\pi^2 \nu_0^2 = \frac{R}{m_{\text{H}}} \quad R = 4\pi^2 \nu_0^2 m_{\text{H}}$$

$$\frac{1}{\lambda_0} = 3600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_0 = 2,78 \text{ } \mu\text{m} \quad (\text{microonde})$$

$$\lambda_0 > \lambda_{\text{visible}} (0,4 \text{ } \mu\text{m})$$

$$\frac{\nu_0}{c} = 3600$$

$$\nu_0 = 3600 \text{ c en cm}^{-1}$$

$$R = 469 \text{ N/m}$$

$$\nu_0 = 3600 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 1,08 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

IC2) Molécule engagée dans une liaison Hydrogène.

$$R = 750 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \quad \text{et} \quad d = 5,7 \cdot 10^{-20} \text{ c}$$

a)

$$F_{\text{coustomb}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} = R \Delta p \quad \text{à l'équilibre.}$$

$$\Delta p = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 d^2 R}$$

AN:

$$\Delta p = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (0,17 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 750} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$$

1000  $\Delta$  fait négligeable devant  $d_{\text{H}} = 0,17 \text{ nm}$

b)

$$\frac{2\pi c}{\lambda'_0} = \sqrt{\frac{R'}{m_{\text{H}}}}$$

$$\frac{1}{\lambda'_0} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{R'}{m_{\text{H}}}}$$

mise en equation des petits mouvements de  $m_H$  sous l'effet des 2 forces.

$$m_H \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx + \frac{\delta^2}{4\pi\epsilon_0(d_H - x)^2} \quad x \ll d_H$$

on linéarise

$$m_H \frac{d^2 x}{dt^2} + \left( k - \frac{2\delta^2}{4\pi\epsilon_0 d_H^3} \right) x = \frac{\delta^2}{4\pi\epsilon_0 d_H^2}$$

(le second membre  $\rightarrow$  équilibre)

$$4\pi^2 \nu_0'^2 = \frac{k - \frac{2\delta^2}{4\pi\epsilon_0 d_H^3}}{m_H} \Rightarrow \nu_0' < \nu_0 \quad \lambda_0' = 283 \mu m$$

et  $\lambda_0' > \lambda_0$

$\frac{1}{\lambda_0'} = 3530 \text{ cm}^{-1}$

## Partie II : Etude de l'activité optique des alcools

### A) Substances présentant une activité optique :

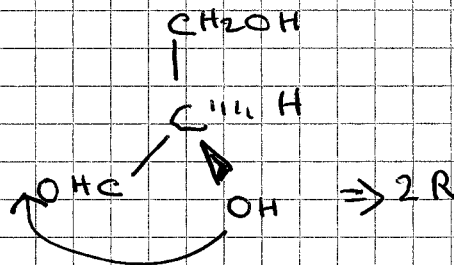
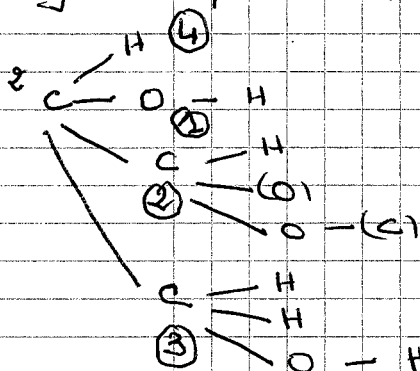
- a) NON pas de carbone asymétrique
- b) OUI 1 carbone asymétrique R ou S (2 stéréoisomères)
- c) OUI 2 carbones asymétriques différents (4 stéréoisomères)
- d) OUI pour les composés RR ou SS (3 stéréoisomères)  
le composé RS ou SR est non chirale
- e) pas de carbone asymétrique NON chirale, mais 2 diastéréoisomères (les 2 OH sont du m type (axiaux ou 1 OH axial et 1 OH équatorial))
- f) 2 carbones asymétriques mais 3 stéréoisomères.  
le composé méso RS ou SR est non chirale



### B) Activité optique du glucose et des sucres

#### II B 1) Structures :

- a)  $\text{HOH}_2\text{C} - \overset{2^*}{\text{CHOH}} - \overset{1}{\text{CHO}}$   
Règles séquentielles de CIP - Ingold, Prelog



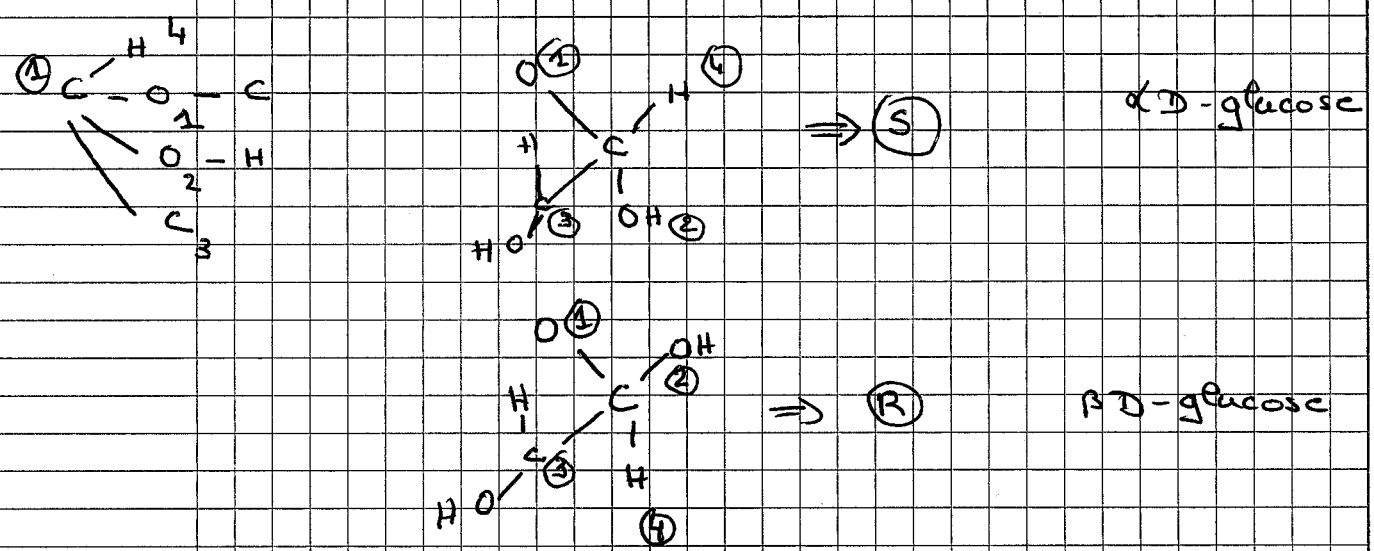
- b)  $\text{HOCH}_2 - \overset{*}{\text{CHOH}} - \overset{*}{\text{CHOH}} - \overset{*}{\text{CHOH}} - \overset{*}{\text{CHOH}} - \text{CHO}$

4 carbones asymétriques  $\Rightarrow$  16 stéréoisomères

- c) D-glucose C2(R) C3(S) C4(R) C5(R) ↑ enantiomères  
 L-glucose C2(S) C3(R) C4(S) C5(S) ↓ (image du miroir)  
 D mannose C2(S) C3(S) C4(R) C5(R) → diastéréoisomère

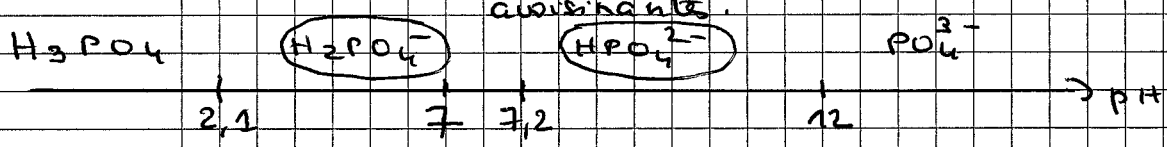
II B2) Etude de la cinétique de mutarotation du glucose

a) C1, C2, C3, C5 et C4 asymétriques ⇒ 5 C asymétriques



Tous les autres C asymétriques ont la même configuration :  
 α-D et β-D glucose sont des diastéréoisomères.

b) i) mûreutumpen : mélange d'un acide et de sa base conjuguée dont des proportions variables.



mélange de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,63$$

$\begin{cases} \text{Na}_2\text{HPO}_4 & 1/3 \\ \text{Na}_2\text{HPO}_4 & 2/3 \end{cases} \Rightarrow \text{pH} = 7$

ii) dG      AG  
 $\xrightleftharpoons{p_1}$   
 n      0  
 n-3      3  
 C(1-2)      C2

$$R_1(1-x_d) = R_{-1}x_d$$

$$\frac{dx}{dt} = R_1(1-x) - R_{-1}x$$

$$\frac{dx}{dt} + (R_1 + R_{-1})x = R_1$$

$$x = x_d (1 - e^{-(R_1 + R_{-1})t})$$

$$iii) \quad \theta_d = L[\theta_d]c(1-x_d) + L[\theta_p]cx_d$$

$$\theta_0 = L[\theta_d]c$$

$$\theta = L[\theta_d]c(1-x) + L[\theta_p]cx$$

$$\frac{\theta_d - \theta}{\theta_d - \theta_0} = \frac{x_d - x}{x_d}$$

$$\frac{x - x_d}{x_d} = -e^{-(R_1 + R_{-1})t}$$

$$\ln \frac{x_d - x}{x_d} = -(R_1 + R_{-1})t$$

$$\ln |\theta_d - \theta| = -(R_1 + R_{-1})t + \ln |\theta_d - \theta_0|$$

$$\ln (\theta - \theta_d) = -(R_1 + R_{-1})t + \ln (\theta_0 - \theta_d)$$

on trace

$\ln(\theta - \theta_d)$  en fonction du temps.

iv) cf tableau Excel ou calculatrice.

$$\ln(\theta - \theta_d) = -0,0026t + 3,0732$$

$$R_1 + R_{-1} = 0,0026 \text{ s}^{-1}$$

$$v) \quad \theta_d = Lc[\theta_d](1-x_d) + Lc[\theta_p]x_d$$

$$19 = 0,182 \cdot 2 \cdot 112(1-x_d) + 0,182 \cdot 2 \cdot 19x_d$$

$$\Rightarrow x_d = 0,643$$

$$R_1 = (R_1 + R_{-1})x_d$$

$$R_1 = 0,0017$$

$$R_{-1} = 0,0009(3)$$

$$K_0 = \frac{R_1}{R_{-1}} = 1,80$$

$$vi) \quad \ln(\theta_0 - \theta_d) = 3,0732$$

$$\theta_0 - \theta_d = 21,54 \Rightarrow \theta_0 = 40,54$$

$$\theta_0 = 0,182 \cdot 2 \cdot 112 \Rightarrow \theta_0 = 40,77 \text{ si tout le glucose est d.}$$

Les valeurs de  $\theta_0$  sont quasiment identiques.

On peut confirmer l'hypothèse de départ (tout le glucose est d. à  $t=0$ ).

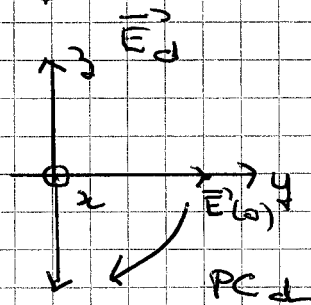
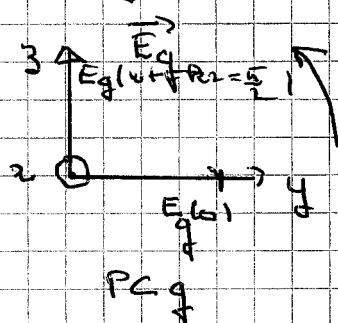
五

$$\vec{E}' = E_0 \cos(\omega t - kx) \hat{j}$$

$$R = 32$$

$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega}$$

III C 1)

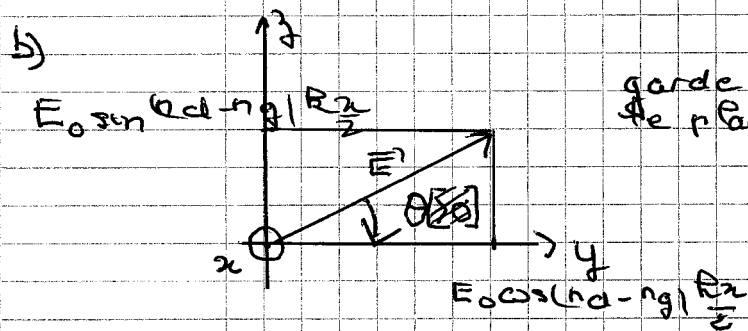


$$\pi \subset \mathbb{Z}$$

$$\vec{r}_d = \begin{cases} \frac{R_0}{2} \cos(\omega t - n_d R_{21}) \vec{u}_4 \\ \frac{R_0}{2} \sin(\omega t - n_d R_{21}) \vec{u}_3 \end{cases}$$

II C 31

(c)



garde une direction constante de  
le plan d'onde  $\Rightarrow$  polarisation  
rectiligne.

$$\tan \theta = - \frac{\sin (b d - n g) R_{2/2}}{\cos (b d - n g) R_{2/2}}$$

$$\theta = (n_g - n_d) \frac{\pi}{2} x = (n_g - n_d) \frac{\pi x}{\lambda}$$

$\hookrightarrow \begin{matrix} \theta > 0 & \text{dextrogyre} & n_g > n_d \\ \theta < 0 & \text{levogyre} & n_g < n_d \end{matrix}$

d)  $\theta = L \subset [\theta]$  on retrouve la proportionnalité en L  
 $(n_g - n_d)$  doit être proportionnelle à C  
 $n_g$  et  $n_d$  " " " "

dependance raisonnable : ???

e)  $[\theta_a] = 112^\circ \text{g}^{-1} \text{cm}^3 \text{dm}^{-1}$   
 $\lambda_0 = 589 \text{ nm}$  (jaune du sodium)

$$\theta = L_c [\theta_a] = 0,182 \cdot L \cdot 112 = (n_g - n_d) L \frac{180}{\lambda_0} \text{ en } \text{dm} \quad \left( \frac{\pi}{180} \right)$$

$$n_g - n_d = 0,667 \cdot 10^{-6}$$

achf D) Propagation d'une onde EM ds un milieu optiquement

$$\vec{P} = 0$$

$$\epsilon_0 \vec{E} \rightarrow \vec{D}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\text{div } \vec{D} = 0$$

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\text{div } \vec{E} = 0$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

II D 1) Milieu ss activité optique  $\epsilon_r$

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E}$$

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad \epsilon_r = 1 + \chi_e$$

$$\text{grad}(\text{div } \vec{E}) - \Delta \vec{E} = \text{rot}(\text{rot } \vec{E}) = \text{rot} \left( -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\frac{\partial}{\partial t} \left( \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right)$$

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \epsilon \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

$$-k^2 = \mu_0 \epsilon \epsilon_r \omega^2$$

$$k^2 = \epsilon_r \frac{\omega^2}{c^2}$$

$$k = \sqrt{\epsilon_r} \frac{\omega}{c}$$

$k$  partie réelle positive (propagation selon  $P_a$  à croissants)

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{n}$$

$$\Rightarrow n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{1 + \chi_e} > 1$$

d)  $v_\varphi = \frac{c}{n} < c$   $n$  peut dépendre de  $\omega$  ou de  $P_a$  polarisation de l'onde.

toutes les ondes ne propagent pas à la même vitesse ds le milieu si  $n$  n'est pas une valeur constante.

II D 2) Milieu optiquement actif

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} + i \epsilon_0 \vec{a} \wedge \vec{E}$$

$$\chi_e \epsilon_0 \vec{E} \quad \text{et} \quad i \epsilon_0 \vec{a} \wedge \vec{E} \perp \vec{E}$$

$i$  déphasage de  $+\frac{\pi}{2}$

c'est la cause d'anisotropie

$$b) \vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

$$\text{div } \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \underbrace{\frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}}_{=0} = \frac{\partial E_x}{\partial x} = 0$$

$E_x = \text{cte} = 0$  par convention (on ne s'intéresse qu'aux ondes - pas de champ statique).  
 $\Rightarrow \vec{E}$  transverse

$$\text{de m } \text{div } \vec{B} = 0 \Rightarrow \vec{B} \text{ transverse}$$

$$\vec{D} = \underbrace{\epsilon_0 \vec{E}}_{\text{transverse}} + \chi_e \epsilon_0 \vec{E} + i a \vec{u}_x \wedge \vec{E}$$

$$\vec{u}_x \wedge (E_y \vec{u}_y + E_z \vec{u}_z) = i a E_y \vec{u}_z - i a E_z \vec{u}_y$$

$\vec{D}$  est aussi transverse.

$$e) \quad \text{rot } \vec{E} = 0$$

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\text{rot } \vec{B} = 0$$

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 (1 + \chi_e) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 i a \vec{u}_x \wedge \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$d) \quad \text{rot}(\text{rot } \vec{E}) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

$$\text{grad}(\text{div } \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\frac{\mu_0 \epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} (1 + \chi_e) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{1}{c^2} i a \vec{u}_x \wedge \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

$$\Delta \vec{E} = -R^2 \vec{E} \quad \left. \begin{array}{l} \right\} R^2 \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} [(1 + \chi_e) \vec{E} + i a \vec{u}_x \wedge \vec{E}]$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\omega^2 \vec{E} \quad \left. \begin{array}{l} \right\}$$

$$e) \quad R^2 E_y = \frac{\omega^2}{c^2} [(1 + \chi_e) E_y - i a E_z]$$

$$[1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2}] E_y - i a E_z = 0$$

$$R^2 E_z = \frac{\omega^2}{c^2} [(1 + \chi_e) E_z + i a E_y]$$

$$[1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2}] E_z + i a E_y = 0$$

système homogène  $\Rightarrow$  son déterminant est nul.

$$1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2} \quad - i a$$

$$i a \quad 1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2}$$

$$\left(1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2}\right)^2 - a^2 = 0 \quad \text{relation de dispersion}$$

$$R = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 + \chi_e \pm a} \quad 2 \text{ relations de dispersion}$$

$$1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2} = \pm a$$

$$\frac{R^2 c^2}{\omega^2} = 1 + \chi_e \pm a$$

$$\cdot \quad \frac{R^2 c^2}{\omega^2} = 1 + \chi_e + a \quad \Rightarrow \quad 1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2} = -a$$

$$+ E_y + i E_z = 0$$

$$E_y = -i E_z$$

$$\left. \begin{aligned} i E_y &= E_z \\ E_z &= E_0 e^{i(\omega t - Rr + \frac{\pi}{2})} \\ &= E_0 \cos(\omega t - Rr + \frac{\pi}{2}) \\ &= -E_0 \sin(\omega t - Rr) \end{aligned} \right\} \text{PC}_d$$

$$n_d^2 = 1 + \chi_e + a$$

$$n_d = \sqrt{1 + \chi_e + a}$$

$$n_d \approx \sqrt{1 + \chi_e} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{a}{1 + \chi_e} \right)$$

$$\cdot \quad \frac{R^2 c^2}{\omega^2} = 1 + \chi_e - a \quad \Rightarrow \quad 1 + \chi_e - \frac{R^2 c^2}{\omega^2} = a$$

$$E_y - i E_z = 0$$

$$E_y = i E_z$$

$$\left. \begin{aligned} -i E_y &= E_z \\ E_z &= E_0 e^{i(\omega t - Rr - \pi/2)} \\ &= E_0 \sin(\omega t - Rr) \end{aligned} \right\} \text{PC}_g$$

$$n_g^2 = 1 + \chi_e - a$$

$$n_g = \sqrt{1 + \chi_e - a}$$

$$n_g \approx \sqrt{1 + \chi_e} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{a}{1 + \chi_e} \right)$$

f) Les substances dextrogyres et lévogyres se distinguent alors par le signe de  $a$ .

$$g) \quad n_g - n_d = - \frac{a}{\sqrt{1 + \chi_e}}$$

$a < 0$  dextrogyre  
 $a > 0$  lévogyre.