

Corrigé du sujet Centrale PSI Physique-Chimie 2007

(corrigé établi par A.Leroux. Licence Creative commons CC-by-nc-nd voir fr.wikipedia.org article creative commons)

I-A-1) L'atome O est plus électronégatif que H ; c'est donc lui qui porte la charge $-\delta$.

I-A-2) Les moments dipolaires du méthanol et de l'éthanol étant égaux à 1% près, on peut présumer qu'il en est de même avec les autres radicaux, et donc négliger leur influence.

$$\delta = \frac{p}{d} = 5,810^{-20} C \approx 0,4e.$$

δ représente 40% de la charge de l'électron : le nuage électronique σ est donc fortement dissymétrique, et déplacé vers l'atome d'oxygène.

I-B-1-a) Le mécanisme de chaque réaction d'association est le même, et la liaison à établir est la même. Donc $K_1^0 \approx K_2^0 \approx \dots \approx K^0$.

La loi d'action de masse s'écrit : $K^0 = \frac{a_2}{a_1 a_1} \approx \frac{a_n}{a_{n-1} a_1}$. en utilisant l'hypothèse de récurrence $a_n = (K^0)^{n-1} a_1^n$, valable pour $n = 2$, on obtient $a_{n+1} = (K^0)^{n-1} a_1^n K^0 a_1 = (K^0)^n a_1^{n+1}$

Donc, si la relation est vraie à l'ordre 2, et si, vraie à l'ordre n , elle est vraie à l'ordre $n + 1$, elle est vraie partout, et $a_n = (K^0)^{n-1} a_1^n$.

I-B-1-b) $a_0 = a_1 + 2a_2 + \dots = a_1(1 + \dots + n (K^0)^{n-1} a_1^{n-1} + \dots) = a_1 \frac{\partial}{\partial y} \sum_0^{\infty} y^p = \frac{a_1}{1 - K^0 a_1}$

$$a_0 = a_1(1 + \dots + n y^{n-1} + \dots) = a_1 \frac{\partial}{\partial y} \sum_0^{\infty} y^p = a_1 \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{1 - y} \right)$$

$$a_0 = a_1 \frac{1}{(1 - a_1 K^0)^2}$$

pourvu que $K^0 a_1 < 1$.

I-B-1-c) Ceci donne : $a_0 K^0 = \frac{y}{(1 - y)^2} = z = 0,048$ La résolution numérique donne $y = 0,0438$

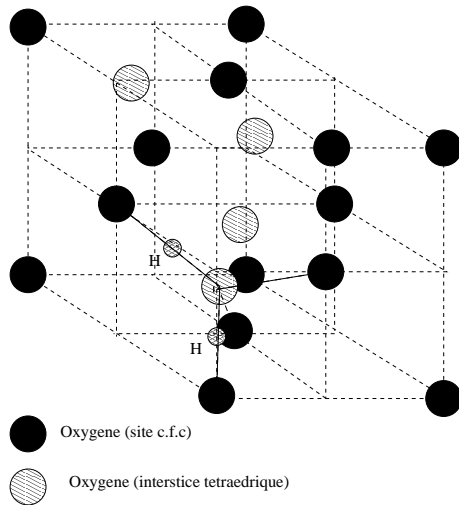
I-B-1-d) A $25^\circ C$ on en déduit : $a_1 = 0,219$ $a_2 = 9,6 \cdot 10^{-3}$ $a_3 = 9 \cdot 10^{-5}$. Et on vérifie : $K^0 a_1 = 4,4 \cdot 10^{-2} < 1$

I-B-1-e) A $33^\circ C$ $K^0 = 0,18$. La formule de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln(K)}{dT} =$

$\frac{\Delta_r H}{RT^2}$, ce qui donne, si l'on néglige les variations de $\Delta_r H$ sur ce faible intervalle de température :

$$\Delta_r H = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \left(\frac{K^{T_0}}{K^0} \right) \text{ soit } \Delta_r H = -27,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

I-B-2-a) La structure de type diamant est cubique à faces centrées, un site tétraédrique sur deux étant occupé.



La distance entre deux atomes d'oxygène est $D = d_{OH} + d_H = 0,276 \text{ nm}$. Elle correspond à $1/4$ de la diagonale du cube : $D = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ soit $a = \frac{4D}{\sqrt{3}} = 0,636 \text{ nm}$.

I-B-2-b) La structure cubique à faces centrées correspond à 4 molécules d'eau par maille plus la moitié des sites tétraédriques ($8/2$) : il y a donc 8 molécules d'eau par maille.

I-B-2-c) La sublimation de la glace correspond à la rupture de 2 liaisons hydrogène par molécule.

On a donc : $\Delta_r H_{lH} = \frac{49,8}{2} = 24,8 \text{ kJ}$ ce qui est du même ordre de grandeur que le résultat de la question I-B-1-e trouvé pour les alcools. Ceci confirme le caractère sensiblement indépendant de l'environnement de cette liaison.

I-B-2-d) La température d'ébullition croît régulièrement avec le numéro atomique. On s'attendrait donc à une température d'ébullition inférieure à -60°C pour l'eau. *Cette anomalie peut s'expliquer par la présence de liaisons hydrogène dans l'eau et leur absence dans les autres composés étudiés.*

I-C-1-a) La masse du radical $R - O$ est beaucoup plus élevée que celle de H . Le centre de masse de l'ensemble est donc sensiblement celui de $R - O$ qui est donc pratiquement immobile en l'absence de force extérieure, ce qui permet de le symboliser par une paroi fixe.

I-C-1-b) L'équation du mouvement d'un oscillateur formé d'une masse m et d'un ressort de raideur k est $m\ddot{x} = -k(x - x_0)$ La pulsation est $\omega =$

$$\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{2\pi c}{\lambda_0} \text{ Donc } \boxed{k = \frac{4\pi^2 c^2 m_H}{\lambda_0^2}}$$

Application numérique $\boxed{k = 764 N.m^{-1}}$ ($1 cm^{-1} = 100 m^{-1}$)

$$\lambda_0 = \frac{1}{3600 \times 100} = 2,78.10^{-6} m. \text{ Il s'agit de rayonnement infrarouge.}$$

I-C-2-a) $F_{totale} = -k\Delta l + \frac{e\delta}{4\pi\epsilon_0 d_H^2} = 0$ à l'équilibre. On en déduit :

$$\boxed{\Delta = \frac{e\delta}{4\pi\epsilon_0 k d_H^2} = 3,5.10^{-12} m.} \text{ L'allongement est donc négligeable devant } d_H.$$

I-C-2-b) L'équation du mouvement devient :

$$m\ddot{x} = -k(x - d_{OH}) + \frac{e\delta}{4\pi\epsilon_0 (d_H - (x - d_{OH}))^2}$$

Posons $y = x - d_{OH}$

$$\text{On obtient : } m\ddot{y} = -ky + \frac{e\delta}{4\pi\epsilon_0 (d_H - y)^2} \text{ et, puisque } |y| \ll d_H, m\ddot{y} = -ky + \frac{e\delta}{4\pi\epsilon_0 d_H^2} \left(1 + \frac{2y}{d_H}\right) \text{ On a alors } \omega^2 = \left(\frac{k}{m} - \frac{e\delta}{2\pi\epsilon_0 m d_H^3}\right) = \frac{4\pi^2 \times c^2}{(\lambda'_0)^2}$$

$$\text{Soit : } \frac{1}{(\lambda'_0)^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{e\delta}{8\pi^3 \epsilon_0 c^2 m d_H^3} \text{ et } \boxed{\frac{1}{\lambda'_0} = 3190 cm^{-1}}$$

La longueur d'onde est donc un peu plus grande, avec un déplacement de 11%.

II-A

(a) n'a pas de carbone asymétrique : elle est donc sans action sur la lumière polarisée.

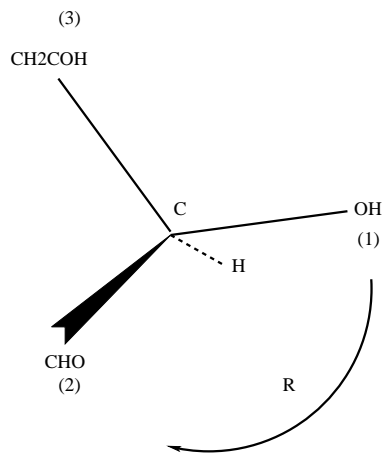
(b) a un carbone asymétrique (C_2) : il y a donc deux isomères optiques.

(c) a deux carbones asymétriques (C_2) et (C_3) non équivalents. Il y a donc 4 stéréoisomères.

(d) a deux carbones asymétriques (C_2) et (C_3) équivalents. Il y a donc 3 stéréoisomères, car les formes $2R - 3S$ et $2S - 3R$ sont équivalentes.

(e) n'a pas de carbone asymétrique.

(f) en a deux, donnant 4 stéréoisomères, si la forme "chaise" est rigide.



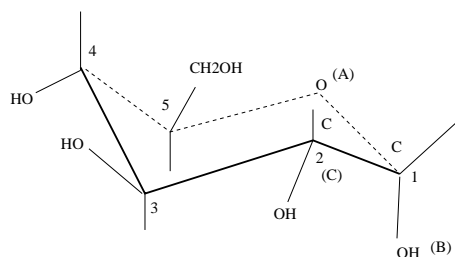
II-B-1-a) On utilise les règles de Cahn Ingold Prélog (voir cours)
 Le carbone asymétrique est (C_2)
 Au sens de Cahn Ingold Prélog $OH > CHO > CH_2OH$ (parce que la liaison $C = O$ de CHO doit être comptée 2 fois, tandis que dans $CH_2 - OH$ l'oxygène ne compte qu'une fois)

II-B-1-b) Il y a quatre carbones asymétriques (C_2), (C_3), (C_4), (C_5), donc $2^4 = 16$ stéréoisomères.

II-B-1-c) Le L-glucose étant l'énantiomère du D-glucose est son image dans un miroir : il est donc de forme $C_2(S)$, $C_3(R)$, $C_4(S)$, $C_5(S)$.

Le D-mannose n'est pas énantiomère du D-glucose, c'est donc un diastéréoisomère de celui-ci, et plus précisément un *anomère* du D-glucose.

II-B-2-a) Tous les carbones sont asymétriques ici.



La figure proposée est ambiguë. Nous levons l'ambiguïté ci-contre. Avec ce lever d'ambiguïté, C_1 est (S). Les autres carbones sont inchangés : il s'agit, là aussi d'un *épimère*, puisque seule la configuration d'un carbone change.

II-B-2-b-i)

– Il faut préparer une solution tampon. Celle-ci peut être préparée en mélangeant de façon équimolaire une base faible et l'acide fort associé, ou une base forte et l'acide faible associé. On a alors $pH = pK_A$.

– Ici, il faut utiliser $NaHPO_4$ et NaH_2PO_4 . On a alors :

$$- K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-7,2} \text{ Par conséquent : } \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-0,2} =$$

0,63. Si les concentrations des deux sels sont suffisantes pour qu'une faible quantité d'entre eux seulement se dissocie :

$$1,63 = \frac{[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-]}{[H_2PO_4^-]}$$

Il suffit donc de réaliser une solution contenant $39\% = \frac{1}{1,63}$ de Na_2HPO_4 et 61% de NaH_2PO_4 .

II-B-2-b-ii) L'équation différentielle est : $\frac{d[\beta]}{dt} = k_1[\alpha] - k_{-1}[\beta]$ avec $[\alpha] = n(1-x)$ et $[\beta] = nx$ Soit : $\frac{dx}{dt} = k_1 - (k_1 + k_{-1})x$. On pose $x_\infty = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$ et $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$.

La solution nulle en $t = 0$ est alors $x = x_\infty(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$

II-B-2-b-iii) On a : $\theta = Ln x[\theta_\beta] + Ln(1-x)[\theta_\alpha] = Ln([\theta_\alpha] - x([\theta_\alpha] - [\theta_\beta]))$
 $\theta_0 = Ln[\theta_\alpha]$ et $\theta_\infty = Ln[\theta_\alpha] - x_\infty([\theta_\alpha] - [\theta_\beta])$

Soit $\frac{\theta_\infty - \theta}{\theta_\infty - \theta_0} = \frac{(x_\infty - x)}{x_\infty}$

On a donc ici : $z = \frac{\theta_\infty - \theta}{\theta_\infty - \theta_0} = \frac{(x_\infty - x)}{x_\infty} = e^{-\frac{t}{\tau}}$

Donc : $\ln(\theta - \theta_\infty) = \ln(\theta_0 - \theta_\infty) - \frac{t}{\tau}$

Cette grandeur $\ln(\theta - \theta_\infty)$ doit donc être représentée en fonction de t par une droite de pente $\frac{1}{\tau}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(\theta_0 - \theta_\infty)$

II-B-2-b-iv) La pente obtenue est $p = -2,6 \cdot 10^{-3} s^{-1} = -(k_1 + k_{-1})$ en moyenne et l'ordonnée à l'origine est : $\ln(\theta_0 - \theta_\infty) = 3,1$ soit $\theta_0 = 41^\circ$. (en excluant la dernière valeur)

Donc $k_1 + k_{-1} = 2,610^{-3} s^{-1}$

t	120	240	300	370	520	650	850	1020	moy.
θ	34,5	30,6	28,9	27,4	24,6	23,3	21,4	20,5	
$\ln(\theta - \theta_\infty)$		2,45	2,29	2,13	1,72	1,46	0,875	0,405	
$\frac{1}{\tau}(10^{-3} s^{-1})$		2,94	2,64	2,35	2,70	2,03	2,92	2,76	2,62
$\ln(\theta_0 - \theta_\infty)$	3,12	3,08	3,08	3,10	3,09	3,16	3,10	3,08	3,10

II-B-2-b-v)

D'après la formule $\theta = Ln([\theta_\alpha] - x_\infty([\theta_\alpha] - [\theta_\beta]))$ on tire :

$$x_\infty = \frac{[\theta_\alpha] - \frac{\theta}{Ln}}{[\theta_\alpha] - [\theta_\beta]} = \frac{112 - \frac{19}{2 \times 0,182}}{112 - 19} = 0,65$$

Or, à l'équilibre : $k_{-1}x_\infty = k_1(1 - x_\infty)$ et $K_0 = \frac{x}{1 - x_\infty} = 1,83 = \frac{k_1}{k_{-1}}$

Donc $1 + K_0 = \frac{k_1 + k_{-1}}{k_{-1}}$

et $\boxed{k_{-1} = 0,92.10^{-3} s^{-1}}$ de même que $\boxed{k_1 = 1,7.10^{-3} s^{-1}}$ $\boxed{K_0 = 1,82}$

II-B-2-b-vi) De même : $x_0 = \frac{[\theta_\alpha] - \frac{\theta_0}{Ln}}{[\theta_\alpha] - [\theta_\beta]} = \frac{112 - \frac{45}{2 \times 0,182}}{112 - 19} = -0,00023$

Cette valeur est négative et petite. Compte tenu de l'incertitude expérimentale sur le calcul de θ_0 , on peut présumer que la solution initiale était constituée de α -D glucose pur.

II-C-1) On a : $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t) \vec{e}_y$. Une onde circulaire gauche s'écrirait $\vec{E}_g(t) = E_1(\vec{e}_y \cos \omega t + \vec{e}_z \sin \omega t)$ et une onde circulaire droite s'écrirait $\vec{E}_d(t) = E_1(\vec{e}_y \cos \omega t - \vec{e}_z \sin \omega t)$ On a donc : $\boxed{\vec{E} = (\vec{E}_g(t) + \vec{E}_d(t))}$ pourvu que $E_1 = \frac{1}{2}E_0$

II-C-2) $\vec{E}_g(t, x) = \frac{1}{2}E_0 (\vec{e}_y \cos(\omega t - k_g \cdot x) + \vec{e}_z \sin(\omega t - k_g \cdot x))$ $\vec{E}_d(t, x) = \frac{1}{2}E_0(\vec{e}_y \cos(\omega t - k_d \cdot x) - \vec{e}_z \sin(\omega t - k_d \cdot x))$

II-C-3-a) $\vec{E}(t, x) = \frac{1}{2}E_0 \vec{e}_y [\cos(\omega t - k_g \cdot x) + \cos(\omega t - k_d \cdot x)] + \frac{1}{2}E_0 \vec{e}_z [\sin(\omega t - k_g \cdot x) - \sin(\omega t - k_d \cdot x)]$

Projetons alors \vec{E} sur un vecteur $\vec{u} = \vec{e}_y \cos \theta + \vec{e}_z \sin \theta$:

$$\vec{E} \cdot \vec{u} = \frac{1}{2}E_0 [(\cos(\omega t - k_g \cdot x) + \cos(\omega t - k_d \cdot x)) \cos \theta + (-\sin(\omega t - k_d \cdot x) + \sin(\omega t - k_g \cdot x)) \sin \theta]$$

$$\vec{E} \cdot \vec{u} = \frac{1}{2}E_0 [(\cos(\omega t - k_g \cdot x - \theta) + \cos(\omega t - k_d \cdot x + \theta))] = E_0 \cos(\omega t - \frac{k_g + k_d}{2}x) \cos\left(\frac{(k_d - k_g)}{2}x + \theta\right)$$

Si $\theta = -\frac{(k_d - k_g)}{2}x + \frac{\pi}{2}$, alors le champ \vec{E} est orthogonal à \vec{u} : l'onde est polarisée rectilignement.

II-C-3-b) Par conséquent, en tout point d'abscisse x , le vecteur \vec{E} est colinéaire au vecteur \vec{v} tel que $(\vec{Ox}, \vec{v}) = \varphi = -\frac{(k_d - k_g)}{2}x = \pi \frac{n_g - n_d}{\lambda_0}x$ Le plan de polarisation de la lumière a donc tourné de l'angle $\varphi' = \pi \frac{(n_d - n_g)}{\lambda_0}x$. (avec la convention proposée)

II-C-3-c) Le milieu est dextrogyre si $n_g > n_d$. En effet, on trouve alors

$\varphi > 0$.

II-C-3-d) On retrouve bien ici la loi de Biot : φ est proportionnelle à L , et la différence d'indices est proportionnelle à la concentration, si celle-ci est petite. Chaque indice vérifie alors : $n = 1 + C \frac{\lambda_0}{\pi} \alpha$, α étant une constante caractéristique de la substance. Cette dépendance est raisonnable, car on doit retrouver $n = 1$ si $C = 0$.

II-C-3-e) $n_g - n_d = C \frac{\lambda_0}{\pi} [\theta] = 3,82.10^{-6}$

II-D-1-a) $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0(1 + \chi_e) \vec{E}$

$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi_e)$ et $\varepsilon_r = 1 + \chi_e$

II-D-1-b) Le calcul est analogue à celui dans le vide :

$\Delta \vec{E} = \text{grad}(\text{div} \vec{E}) - \text{rot}(\text{rot} \vec{E}) = \text{grad}(0) - \text{rot}\left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right)$ (milieu neutre et équation de Maxwell-Faraday).

$\Delta \vec{E} = \frac{\partial}{\partial t}(\text{rot} \vec{B}) = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ et on obtient : $\Delta \vec{E} = \varepsilon \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

II-D-1-c) Pour une onde plane progressive monochromatique : $\Delta \vec{E} = -k^2 \vec{E} = -\omega^2 \varepsilon \mu_0 \vec{E}$ donc $k = \omega \sqrt{\varepsilon \mu_0} = \frac{\omega}{v_\varphi}$

$v_\varphi = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{1 + \chi_e}}$

Le choix $\text{Re}(k) > 0$ correspond à une onde se propageant vers les $x > 0$.

II-D-1-d) on a $v_\varphi < c$ les ondes se propagent plus lentement que dans le vide.

II-D-2-a) La composante de \vec{P} orthogonale à \vec{E} est en quadrature avec \vec{E} (en avance de $\pi/2$)

II-D-2-b) $\text{div} \vec{D} = -ik \vec{e}_x \cdot (\varepsilon \vec{E} + i \vec{a} \varepsilon_0 \wedge \vec{E}) = \rho = 0$ (A)

$\text{div} \vec{B} = -ik \vec{e}_x \cdot \vec{B} = 0$ (B)

$\text{rot} \vec{E} = -ik \vec{e}_x \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -i\omega \vec{B}$ (C)

$\text{rot} \vec{B} = -i \vec{k} \wedge \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = i\omega \mu_0 (\varepsilon \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{a} \wedge \vec{E})$ (D)

II-D-2-c) L'équation (A) s'écrit : $-ik \vec{e}_x \cdot (\varepsilon \vec{E} + i \vec{e}_x \vec{a} \varepsilon_0 \wedge \vec{E}) = -ik \vec{e}_x \cdot \vec{E} = 0$
L'onde est bien *transverse électrique*.

L'équation (B) montre qu'elle est aussi *transverse magnétique*.

De plus $\vec{a} \wedge \vec{E}$ est également orthogonal à \vec{e}_x donc $\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + i \vec{a} \varepsilon_0 \wedge \vec{E}$ est également transverse.

II-D-2-d) L'équation (C) donne $\vec{B} = \frac{k}{\omega} \vec{e}_x \wedge \vec{E}$ qui injectée dans (D) s'écrit :

$$-k^2 \vec{e}_x \wedge (\vec{e}_x \wedge \vec{E}) = -k^2 (\vec{e}_x \cdot \vec{E} - \vec{E}) = \omega^2 \mu_0 (\varepsilon \vec{E} + i \varepsilon_0 \vec{a} \wedge \vec{E}) \text{ ou :}$$

$$\boxed{k^2 \vec{E} = \omega^2 \mu_0 (\varepsilon \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{a} \wedge \vec{E})}$$

II-D-2-e) Si l'on pose $\vec{E} = E_y \vec{e}_y + E_z \vec{e}_z$, on obtient : $k^2 (E_y \vec{e}_y + E_z \vec{e}_z) = \omega^2 \mu_0 (\varepsilon (E_y \vec{e}_y + E_z \vec{e}_z) + i \varepsilon_0 a (E_y \vec{e}_z - E_z \vec{e}_y))$.

Pour une onde circulaire gauche $E_z = -i E_y$

$$\text{On a alors : } k^2 E_y (\vec{e}_y - i \vec{e}_z) = \omega^2 \mu_0 E_y (\varepsilon (\vec{e}_y - i \vec{e}_z) + i a (\vec{e}_z + i \vec{e}_y)) = \omega^2 \mu_0 E_y (\varepsilon (\vec{e}_y - i \vec{e}_z) - a \varepsilon_0 (-i \vec{e}_z + \vec{e}_y))$$

$$\text{Soit : } k_g^2 = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 (\varepsilon_r - a) \text{ et } \boxed{n_g = \sqrt{\varepsilon_r - a}}$$

$$\text{On vérifie de même que } k_d^2 = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 (\varepsilon_r + a) \text{ et } \boxed{n_d = \sqrt{\varepsilon_r + a}}$$

II-D-2-f) Ce qui distingue les milieux lévogyres et dextrogyres est le signe de a .