

Pouvoir rotatoire, polarimètre de Lambert, suivi d'une cinétique par polarimétrie.

I. En guise de prolégomènes : pouvoir rotatoire.

Un milieu anisotrope est tel que les ondes planes progressives de direction Ox se propagent à la vitesse $v_1 = c/n_1$ si elles sont polarisées circulairement dans le sens direct et à la vitesse $v_2 = c/n_2$ si elles sont polarisées circulairement dans le sens indirect. En $x = 0$ le champ électrique d'une onde plane se propageant dans la direction de Ox est $E_0 \cos(\omega t) \vec{e}_y$.

Question 1 :

Que vaut-il en $x = \ell$? A-t-il une direction indépendante du temps ? Commenter.

L'idée force est qu'une polarisation rectiligne peut être considérée comme somme d'une circulaire directe et d'une indirecte, en effet

$$\vec{E}(0, t) = \begin{vmatrix} 0 \\ E_0 \cos(\omega t) \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{E_0}{2} \cos(\omega t) \\ \frac{E_0}{2} \sin(\omega t) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{E_0}{2} \cos(\omega t) \\ -\frac{E_0}{2} \sin(\omega t) \end{vmatrix}$$

Chacun des deux termes est la valeur en $x = 0$ d'une onde en $\omega(t - x/v) = \omega(t - nx/c)$ où n désigne respectivement n_1 ou n_2 ; on a donc :

$$\vec{E}(\ell, t) = \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{E_0}{2} \cos[\omega(t - n_1 \ell/c)] \\ \frac{E_0}{2} \sin[\omega(t - n_1 \ell/c)] \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{E_0}{2} \cos[\omega(t - n_2 \ell/c)] \\ -\frac{E_0}{2} \sin[\omega(t - n_2 \ell/c)] \end{vmatrix}$$

soit, puisqu'on assure en trigonométrie, en notant $n_m = (n_1 + n_2)/2$ et $\Delta n = (n_2 - n_1)/2$

$$\vec{E}(\ell, t) = \begin{vmatrix} 0 \\ E_0 \cos(\omega \Delta n \ell/c) \cos[\omega(t - n_m \ell/c)] \\ E_0 \sin(\omega \Delta n \ell/c) \cos[\omega(t - n_m \ell/c)] \end{vmatrix} = E_0 \cos[\omega(t - n_m \ell/c)] \begin{vmatrix} 0 \\ \cos(\omega \Delta n \ell/c) \\ \sin(\omega \Delta n \ell/c) \end{vmatrix}$$

où la dernière formulation prouve que $\vec{E}(\ell, t)$ a une direction indépendante du temps qui fait dans le plan yOz un angle $\alpha = \omega \Delta n \ell/c$ avec $\vec{E}(0, t)$, proportionnel à la distance ℓ parcourue. C'est ce qu'on appelle le pouvoir rotatoire.

Question 2 :

A quelle condition un milieu a-t-il un pouvoir rotatoire ?

On passe d'une onde circulaire directe à une indirecte par une symétrie plan. Si le milieu était invariant dans cette symétrie, les deux ondes auraient même vitesse; puisque ce n'est pas le cas c'est que le milieu n'est pas invariant; il s'agit donc d'un milieu chiral.

II. Le polarimètre de Laurent.

Une onde monochromatique se propage selon Ox et traverse successivement :

- un polariseur dont l'axe privilégié fait un petit angle α (de l'ordre du degré) avec Oy .
- une lame demi-onde dont les axes lent et rapide sont Oy et Oz et qui ne couvre que la moitié du faisceau (disons $z > 0$) et donc l'autre moitié du faisceau ne traverse rien à cet endroit.
- un analyseur dont l'axe privilégié fait un angle β avec Oz , angle qui peut varier de $-\pi$ à $+\pi$

Question 3 :

Calculer, en fonction de β les deux intensités du faisceau sortant du dispositif, selon qu'il a ou non traversé la demi-onde. Tracer les courbes et montrer que ces intensités sont égales pour quatre valeurs de β .

Dans le plan yOz , appelons \vec{u} le vecteur unitaire qui fait avec \vec{e}_y l'angle α , \vec{v} son symétrique par rapport à Oy et \vec{w} le vecteur unitaire qui fait avec \vec{e}_z l'angle β .

Il sort du polariseur une onde en $\vec{E}_1 = E_0 \cos(\omega t^*) \vec{u}$ où je note $t^* = t - x/c$. Pour la partie du faisceau qui traverse la lame demi-onde, on sait que le champ est transformé en son symétrique par rapport aux axes privilégiés de la demi-onde, soit $\vec{E}_2 = E_0 \cos(\omega t^*) \vec{v}$ (cf FIG. 1).

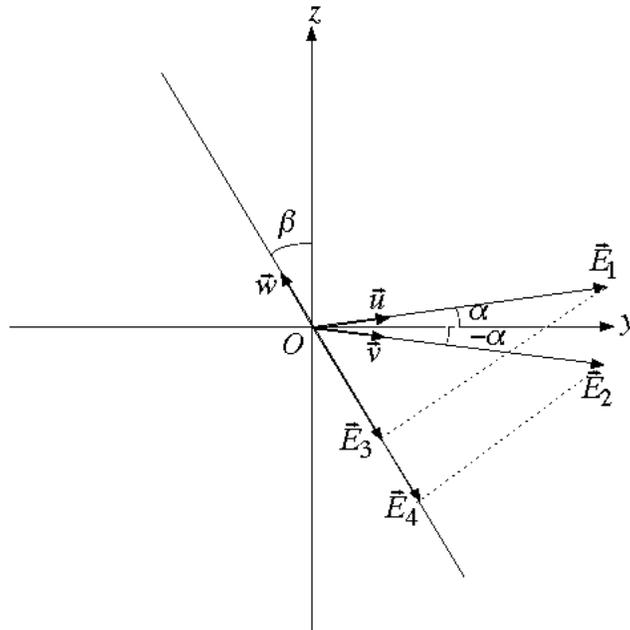


FIG. 1 – Direction des polarisations.

A la sortie de l'analyseur, on observe dans les deux moitiés du faisceau les projections des champs \vec{E}_1 et \vec{E}_2 sur \vec{w} (cf FIG. 1), soit respectivement

$$\begin{aligned} \vec{E}_3 &= (\vec{E}_1 \cdot \vec{w}) \vec{w} = E_0 \cos(\omega t^*) (\vec{u} \cdot \vec{w}) \vec{w} \\ &= E_0 \cos\left(\frac{\pi}{2} + \beta - \alpha\right) \cos(\omega t^*) \vec{w} = E_0 \sin(\beta - \alpha) \cos(\omega t^*) \vec{w} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_4 &= (\vec{E}_2 \cdot \vec{w}) \vec{w} = E_0 \cos(\omega t^*) (\vec{v} \cdot \vec{w}) \vec{w} \\ &= E_0 \cos\left(\frac{\pi}{2} + \beta + \alpha\right) \cos(\omega t^*) \vec{w} = E_0 \sin(\beta + \alpha) \cos(\omega t^*) \vec{w} \end{aligned}$$

dont les intensités sont les carrés des amplitudes, soit, en notant $\mathcal{I}_0 = E_0^2$

$$\mathcal{I}_3 = \mathcal{I}_0 \sin^2(\beta - \alpha) \quad \text{et} \quad \mathcal{I}_4 = \mathcal{I}_0 \sin^2(\beta + \alpha)$$

On voit sur le graphe (FIG. 2 où l'on a décuplé la valeur de α pour une meilleure lisibilité) que $\mathcal{I}_3 = \mathcal{I}_4$ pour $\beta = 0, \pm\pi/2$ et π . On se convainc du reste sur la FIG. 1 que \vec{u} et \vec{v} , donc \vec{E}_1 et \vec{E}_2 , ont des projections de même module sur \vec{w} uniquement si \vec{w} est porté par Oy ou Oz .

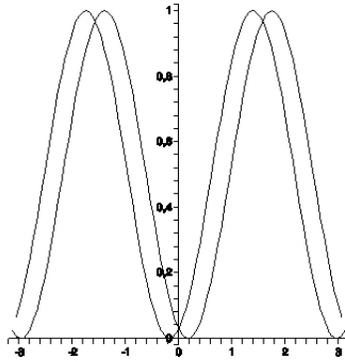


FIG. 2 – Intensités

Question 4 :

Pour régler l'égalité des éclaircissements, on choisit la solution $\beta = 0$ ou $\beta = \pi$ et non $\beta = \pm\pi/2$, pourquoi ? On se place dans la région où $|\beta| < \alpha$, donner une valeur approchée du contraste entre les deux intensités.

Pour $\beta = \pm\pi/2$, les éclaircissements sont maximums, l'œil est ébloui et sature, ce qui ne permet pas une estimation correcte de l'égalité des éclaircissements. Au contraire au voisinage de $\beta = 0$ (ou π), en tournant l'analyseur de 2α (environ deux degrés) on passe de la plage gauche obscure et la plage droite grise ($\beta = -\alpha$) à l'inverse ($\beta = \alpha$), l'égalité des éclaircissements se remarquant par la disparition du diamètre séparant les deux plages (voir FIG. 3)

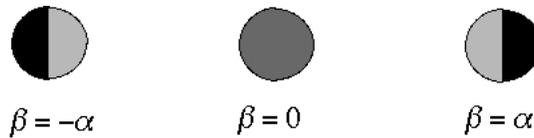


FIG. 3 – Dans l'oculaire.

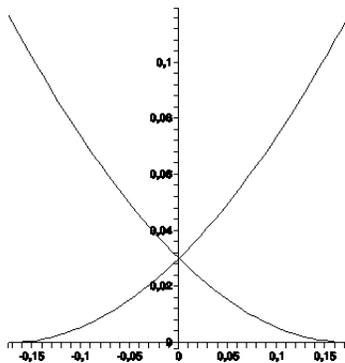


FIG. 4 – Intensités (zoom)

Dans cette plage, α et β sont suffisamment petits pour que l'on puisse confondre les sinus et leurs arguments, donc (cf FIG. 4)

$$I_3 \approx I_0 (\alpha - \beta)^2 \quad \text{et} \quad I_4 \approx I_0 (\alpha + \beta)^2$$

On définit le contraste par

$$\gamma = \frac{\mathcal{I}_{sup} - \mathcal{I}_{inf}}{\mathcal{I}_{sup} + \mathcal{I}_{inf}}$$

où, compte tenu que β peut être négatif

$$\mathcal{I}_{sup} \approx \mathcal{I}_0 (\alpha + |\beta|)^2$$

$$\mathcal{I}_{inf} \approx \mathcal{I}_0 (\alpha - |\beta|)^2$$

$$\gamma \approx \frac{2\alpha|\beta|}{\alpha^2 + \beta^2}$$

Question 5 :

Sachant que l'œil ne distingue plus rien en dessous d'un contraste 0,01, à quelle précision peut-on régler l'appareil sur $\beta = 0$? Commenter.

La FIG. 4 montre que près de l'égalité, $|\beta| \ll \alpha$, on peut donc se contenter d'une approximation correcte du contraste en y négligeant β^2 devant α^2 . L'œil considère donc les éclaircissement égaux si

$$\frac{2\alpha|\beta|}{\alpha^2} = \frac{2|\beta|}{\alpha} < 0,01 \quad \text{soit} \quad |\beta| < \frac{\alpha}{200}$$

c'est-à-dire que le réglage de l'appareil sur $\beta = 0$ se fait à une précision du deux-centième de degré ; c'est là son intérêt par rapport à un simple couple polariseur-analyseur, où l'extinction s'apprécie expérimentalement à guère mieux que le degré : le polarimètre de Laurent est plus de cent fois plus précis.

Remarque : vu son mode de fonctionnement, on l'appelle aussi analyseur à pénombre.

Question 6 :

On place entre la demi-onde et l'analyseur un milieu optiquement actif qui fait tourner toute polarisation rectiligne d'un angle α , de combien faut-il tourner l'analyseur pour retrouver l'égalité des intensités ? Intérêt de l'appareil ?

Sur la FIG. 1 les champs \vec{E}_1 et \vec{E}_2 tournent de α , leurs projections sur \vec{w} seront bien sûr égales si $\beta = \alpha$. L'intérêt du polarimètre de Laurent est bien sûr de mesurer ainsi α avec une grande précision (cf *supra*).

Question 7 :

Pourquoi le polarimètre de Laurent est-il utilisé en lumière monochromatique, historiquement celle du doublet jaune du sodium ?

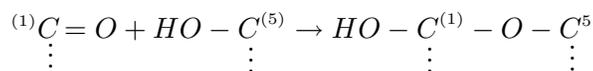
Tout simplement parce qu'il utilise une lame demi-onde et qu'une lame n'est demi-onde que pour une longueur d'onde bien précise (cf TP-cours).

III. Mutarotation de l' α -D-glucopyranose.

On rappelle (cf I.) que l'angle dont tourne la polarisation rectiligne est proportionnel à la longueur parcourue et on admet la loi de Biot qui affirme que la constante de proportionnalité est une combinaison linéaire (de coefficients traditionnellement notés entre crochets $[a_i]$) des concentrations c_i en solutés optiquement actifs, soit

$$\alpha = \left(\sum [a_i] c_i \right) \ell$$

Le D-glucose, sur une chaîne carbonée linéaire à six carbones, possède un groupement carbonyle en C_1 et un groupement hydroxyle sur chacun des autres carbones. La libre rotation des liaisons sigma amène facilement le groupement carboxyle de C_1 à proximité de l'hydroxyle en C_5 ce qui permet une réaction d'hémi-acétalisation intramoléculaire sur le schéma



dont vous trouverez le mécanisme dans votre cours de chimie (je ne vais quand même pas tout vous faire!). Selon que le groupement hydroxyle en C_1 se retrouve en position axiale ou équatoriale, on obtient du α -D-glucopyranose ou du β -D-glucopyranose. Chacune de ces formes s'ouvre facilement, passe par la forme linéaire (qui fait office d'intermédiaire réactionnel minoritaire) et peut se recycler dans l'une ou l'autre forme selon le schéma suivant

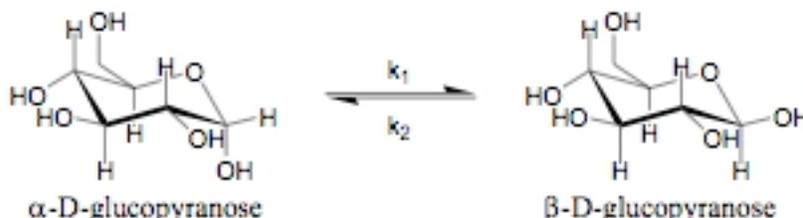
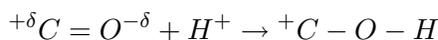


FIG. 5 – α - et β -glucopyranose.

Question 8 :

Les deux cinétiques directe et inverse sont d'ordre 1 en milieu tamponné (qu'en déduit-on chimiquement?) et l'on note k_1 et k_2 les constantes de vitesse. A l'instant $t = 0$, on dissout très rapidement du α -D-glucopyranose solide et stable sous cette forme; la réaction de « mutarotation » commence instantanément. Comment varient avec le temps les concentrations des deux formes? l'angle de rotation de la polarisation?

Les réactions sont vraisemblablement aussi d'ordre 1 en $[H_3O^+]$ et l'ordre total est normalement 2, dégénéré en ordre 1 en milieu tampon. On soupçonne une première étape réactionnelle en



à confirmer par votre cours de chimie.

On va noter tout naturellement $[\alpha]$ et $[\beta]$ les concentrations des deux formes et C_0 la concentration initiale en forme α . Les vitesses algébriques de formation des deux espèces résultent de la contribution des deux réactions, soit

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\alpha]}{dt} &= \left. \frac{d[\alpha]}{dt} \right|_1 + \left. \frac{d[\alpha]}{dt} \right|_2 = -k_1 [\alpha] + k_2 [\beta] \\
 \frac{d[\beta]}{dt} &= \left. \frac{d[\beta]}{dt} \right|_1 + \left. \frac{d[\beta]}{dt} \right|_2 = +k_1 [\alpha] - k_2 [\beta]
 \end{aligned}$$

Il saute aux yeux, par addition que la somme des concentrations reste constante, ce qui est chimiquement évident si l'on néglige l'intermédiaire linéaire, et égale à la concentration initiale en forme α , donc

$$[\alpha] + [\beta] = C_0 \quad \text{soit} \quad [\alpha] = C_0 - [\beta]$$

que l'on reporte dans la seconde équation différentielle :

$$\frac{d[\beta]}{dt} = k_1 (C_0 - [\beta]) - k_2 [\beta] = k_1 C_0 - (k_1 + k_2) [\beta]$$

Compte tenu de la condition initiale (pas de forme β), la solution est :

$$[\beta] = \frac{k_1 C_0}{k_1 + k_2} - \frac{k_1 C_0}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2) t]$$

d'où

$$[\alpha] = C_0 - [\beta] = \frac{k_2 C_0}{k_1 + k_2} + \frac{k_1 C_0}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2) t]$$

et, en notant φ l'angle de rotation pour éviter les confusions avec la forme α

$$\varphi = (a_1 [\alpha] + a_2 [\beta]) \ell = \left(\frac{a_1 k_2 + a_2 k_1}{k_1 + k_2} + \frac{(a_1 - a_2) k_1}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2) t] \right) C_0 \ell$$

où l'on reconnaît bien sûr

$$\varphi = \varphi_\infty + (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{équation 1})$$

On aurait pu, bien sûr, calculer directement φ_∞ , ainsi :

$$0 = \frac{d[\alpha]}{dt} = -k_1 [\alpha] + k_2 [\beta] = -k_1 [\alpha] + k_2 (C_0 - [\alpha])$$

d'où $[\alpha]$, donc $[\beta]$ et C_0 ; le calcul de C_0 est aisé et l'affirmation sans calcul du résultat qu'est l'équation 1 est licite puisque l'équation différentielle à résoudre est d'ordre 1.

Question 9 :

En pratique l'instant $t = 0$ est difficile à apprécier. Est-ce gênant ?

La méconnaissance de l'instant initial n'est pas un réel problème. Imaginons en effet que l'on ait déclenché le chronomètre à $t_i \neq 0$ et donc que l'on mesure en fait $t^* = t - t_i$. On a d'une part

$$\varphi_i = \varphi(t_i) = \varphi_\infty + (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{t_i}{\tau}\right)$$

et d'autre part

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_\infty + (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{t_i + t^*}{\tau}\right) = \\ &= \varphi_\infty + (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{t_i}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{t^*}{\tau}\right) = \varphi_i + (\varphi_0 - \varphi_i) \exp\left(-\frac{t^*}{\tau}\right) \end{aligned}$$

qui finalement a la même forme que la loi initialement trouvée.

Question 10 :

La durée de la séance de TP est trop courte pour atteindre φ_∞ , montrer qu'on peut trouver sa valeur et celle de τ en mesurant φ à intervalles réguliers.

Notons T l'intervalle entre deux mesures et φ_n l'angle mesuré au temps nT ; on a

$$\varphi_n = \varphi_\infty + (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{nT}{\tau}\right)$$

et aussi

$$\varphi_{n-1} = \varphi_\infty + (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{nT - T}{\tau}\right)$$

d'où

$$\varphi_{n-1} - \varphi_n = (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{nT}{\tau}\right) \left[\exp\left(\frac{T}{\tau}\right) - 1 \right]$$

de même

$$\varphi_n - \varphi_{n+1} = (\varphi_0 - \varphi_\infty) \exp\left(-\frac{nT + T}{\tau}\right) \left[\exp\left(\frac{T}{\tau}\right) - 1 \right]$$

et enfin

$$\frac{\varphi_{n-1} - \varphi_n}{\varphi_n - \varphi_{n+1}} = \exp\left(\frac{T}{\tau}\right)$$

La constance de ce rapport valide l'hypothèse de l'ordre 1, permet le calcul de τ , puis en reportant dans l'expression de φ_1 de calculer φ_∞ ; il sera aisé d'en déduire k_1 et k_2 .