Échange de particules

Le sujet se compose de deux parties A et B totalement indépendantes et au sein desquelles de nombreuses questions, parties ou sous-parties sont elles-mêmes indépendantes des autres.

Dans une première partie, on aborde l'aspect thermodynamique des échanges de protons et la mesure du pH, notion essentielle dans cette étude. Comme dans toute étude de métrologie, la précision (en particulier le nombre de chiffres significatifs à conserver) est cruciale. Le caractère non idéal des solutions sera donc pris en compte dans l'activité des ions.

La seconde partie présente quant à elle quelques aspects théoriques et applicatifs de la photochimie et fait donc intervenir transferts d'électrons et de photons.

Partie A

Etude thermodynamique des échanges de protons.

On pourra utiliser les relations données par l'énoncé qu'on les ait démontrées ou non.

A.I. Définitions des acides.

A.I.1. Rappeler la définition d'un acide selon Brønsted et Lowry.

A.I.2. Rappeler la définition d'un acide selon Lewis.

A.I.3. Donner une troisième définition d'un acide. La définition d'Arrhenius est exclue. On commentera brièvement (10 lignes au maximum) cette nouvelle définition en précisant ce qu'elle apporte par rapport aux deux précédentes.

A.II. Détermination de coefficient d'activité dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel.

Pour déterminer une valeur de pH la plus précise possible, il faut tenir compte des écarts à l'idéalité. Cette partie se propose de montrer que le coefficient d'activité d'un ion A_c s'écrit sous la forme suivante dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel :

$$\log(\gamma_c) = -z_c^2 \cdot \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + d_c B\sqrt{I_m}}$$

Les grandeurs intervenant dans cette relation seront définies par la suite.
On se place en solution aqueuse à 25 °C, sauf indication contraire de l'énoncé. On utilise l'échelle des molalités pour les solutés A_i.

Notations intervenant dans la suite de cette partie :

- m_i, γ_i, M_i et $z_i e$: respectivement, la molalité ($mol.kg^{-1}$), le coefficient d'activité (échelle des molalités), la masse molaire ($kg.mol^{-1}$) et la charge algébrique (C) d'un soluté A_i ;

- I_m la force ionique de la solution ($mol.kg^{-1}$) ;

- d_c la distance minimale d'approche de l'ion « central » A_c pour un autre ion A_i ;

- w_e le travail nécessaire pour porter réversiblement de 0 à $z_c e$ la charge de l'ion A_c au potentiel $\varphi_{atm}(d_c)$ créé par l'atmosphère ionique à la surface accessible de A_c, tous les ions gardant leur distribution spatiale ;

- $\rho_c(r)$ la charge volumique moyenne à la distance r du centre de l'ion A_c ;

- $\varphi_c(r)$ le potentiel électrostatique moyen à la distance r du centre de l'ion A_c ;

- N_i le nombre moyen d'ions A_i par unité de volume (m^3) de la solution ;

- ε la permittivité du solvant considéré comme un diélectrique homogène, ici :
$\varepsilon = 6{,}96.10^{-10}\ F.m^{-1}$. On admet que la permittivité des solutions est celle du solvant.

- N_A la constante d'Avogadro, $N_A = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$;

- F la constante de Faraday, $F = 9{,}65.10^{3}\ C.mol^{-1}$;

- R la constante des gaz parfaits, $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}\ K^{-1}$;

- k_B la constante de Boltzmann, $k_B = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1}$;

- e la charge élémentaire, $e = 1{,}60.10^{-19}\ C$;

- $m°$ la molalité unitaire, $m° = 1\ mol.kg^{-1}$;

- $\rho°$ la masse volumique de l'eau, $\rho° = 0{,}997070\ kg.L^{-1}$ à 25 °C.

A.II.1. Définir la molalité d'un soluté. Quel intérêt présente cette grandeur par rapport à la concentration molaire volumique ?

A.II.2. Exprimer le potentiel chimique μ_c du soluté A_c en explicitant les termes utilisés qui n'auraient pas été définis plus haut.

A.II.3. Écrire deux relations traduisant la neutralité électrique, l'une globale notée (a) reliant N_i et z_i, l'autre prise du point de vue de la particule centrale et reliant $z_c e$ et $\rho_c(r)$, notée (b).

A.II.4. Rappeler les hypothèses de base de la théorie de Debye-Hückel.

A.II.5. On considère que l'écart à l'idéalité de la solution ionique résulte essentiellement des interactions ioniques. Établir une relation existant entre γ_c et w_e.

A.II.6. En raison de la symétrie sphérique considérée dans cette étude, l'équation de Poisson s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{r^2}.\frac{d\left(r^2\,\frac{d\phi_c(r)}{dr}\right)}{dr} = -\frac{\rho_c(r)}{\varepsilon} \qquad (1)$$

En se servant de la relation de Boltzmann et moyennant une approximation, on obtient :

$$\rho_c(r) = \sum_i N_i z_i e.\exp\left(\frac{-z_i e\phi_c(r)}{k_B T}\right) \qquad (2)$$

A.II.6.a. Quelle approximation a été commise pour obtenir la relation (2) à partir de la relation de Boltzmann ?

A.II.6.b. On réalise un développement au premier ordre de (2).

A.II.6.b-1. Effectuer le calcul. En déduire une relation approchée donnant $\rho_c(r)$. On notera (3) l'équation ainsi obtenue.

A.II.6.b-2. Justifier brièvement un tel développement limité. Étudier le cas particulier des électrolytes où les cations et les anions ont même valeur absolue de la charge.

A.II.7. On pose $$\kappa^2 = \frac{\sum_i N_i.z_i^2.e^2}{\varepsilon.k_B.T} \qquad (4)$$

A.II.7.a. Donner l'unité deκ.

A.II.7.b. Écrire la relation donnant l'expression de la force ionique I_m du milieu.

A.II.7.c. On se place dans des solutions aqueuses diluées. On néglige les variations de volume de la solution lors de l'ajout de l'électrolyte. Relier κ^2 et la force ionique I_m.

A.II.7.d. À partir des relations (1), (3) et (4) obtenir une équation différentielle que l'on intégrera pour obtenir une équation, notée (5), qui exprime le potentiel $\varphi_c(r)$. On pourra s'aider du changement de variable : $u_c(r) = r.\varphi_c(r)$.

A.II.8.a. Exprimer $q_{sph}(r)$, charge d'une pellicule sphérique de solution de rayon r.

A.II.8.b. Pour quel rayon cette charge est-elle extrêmale ?

A.II.9. Le potentiel $\varphi_c(r)$ obtenu dans l'équation (5) peut être considéré comme la superposition du potentiel coulombien crée par l'ion « central » A_c et du potentiel $\varphi_{atm}(r)$ créé par l'atmosphère ionique autour de cet ion.

A.II.9.a. Exprimer $\varphi_{atm}(r)$.

A.II.9.b-1. Montrer que l'on peut écrire :

$$\varphi_{atm}(d_c) = -\frac{\kappa}{4\pi\varepsilon(1+\kappa \cdot d_c)}.q$$

où q est la charge de l'ion A_c.

A.II.9.b-2. Déterminer w_e.

A.II.9.c. En déduire que l'on peut écrire :

$$\log(\gamma_c) = -z_c^2 . \frac{A\sqrt{I_m}}{1+d_c B\sqrt{I_m}} \qquad (6)$$

où A et B sont des paramètres dont on demande, pour chacun, l'expression.

On donne $A = 0{,}507\ \text{kg}^{1/2}\ \text{mol}^{-1/2}$ et $B = 3{,}28.10^9\ \text{kg}^{1/2}\ \text{mol}^{-1/2}\ \text{m}^{-1}$.

A.II.10. Expérimentalement, un seul type d'ions (soit cation soit anion) ne peut exister en solution. On considère ici des électrolytes C_xA_y forts dans l'eau :

$$C_xA_y \rightarrow xC^{z_+ +} + yA^{z_- -}$$

A.II.10.a. Exprimer le potentiel chimique de l'électrolyte en solution.

A.II.10.b. Définir un coefficient d'activité moyen $\gamma_\pm$ pour cet électrolyte.

A.II.10.c. En introduisant un paramètre d'interaction ionique $d_\pm$ assimilable à la distance minimale d'approche du cation et de l'anion, on montre que $\log(\gamma_\pm)$ peut se mettre sous une forme voisine de la relation (6). Écrire la nouvelle relation ainsi obtenue et notée (7).

A.II.10.d. En comparant les propriétés des ions potassium et chlorure (Tableau I), MacInnes a fait une hypothèse permettant de calculer les coefficients d'activité des ions K^+ et Cl^-. On rappelle les numéros atomiques : potassium : 19 ; chlore : 17.

Ion	Conductivité molaire ionique ($mS.m^2.mol^{-1}$)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Distance minimale d'approche (pm)
K^+	7,35	39,1	300
Cl^-	7,63	35,5	300

Tableau I. Comparaison des ions potassium et chlorure.

A.II.10.d-1. Proposer une formulation de l'hypothèse de MacInnes.

A.II.10.d-2. Calculer les coefficients d'activité de K^+ et de Cl^- dans une solution aqueuse de chlorure de potassium de molalité 0,0100 $mol.kg^{-1}$.

A.II.10.d-3. Citer un intérêt de cette hypothèse.

A.III. Solutions tampons primaires.

On se place en solution aqueuse. Dans cette sous-partie, on utilise l'échelle des molalités.

On note :

- n_S la quantité de matière de l'eau (mol) dans la solution étudiée et M_S la masse molaire de l'eau ($kg.mol^{-1}$) ;

- a_H l'activité des protons solvatés qui pourront être écrits H^+ ;

- E le potentiel d'oxydoréduction d'un couple (V) ;

- E_{pile} la tension à vide d'une pile (V) : il s'agit de la tension à courant nul ;

- f_j la fugacité d'un gaz A_j ;

- $P°$ la pression standard $P° = 1{,}000000$ bar ;

- $k = \frac{RT}{F}\ln(10)$: $k = 0{,}05916$ V à 298 K (constante nernstienne).

A.III.1. Rappeler la définition formelle ou conventionnelle (ou encore *notionale*) du pH.

A.III.2. Peut-on mesurer l'activité d'une seule espèce ionique ? Justifier brièvement.

La réponse à la question précédente impose une définition expérimentale du pH qui repose sur les méthodes mises en œuvre pour le mesurer. La mesure potentiométrique est la plus répandue et la plus exacte.

Dans le cas de la mesure primaire du pH, on mesure une tension entre une électrode à hydrogène (électrode de mesure) et une électrode à argent/chlorure d'argent (électrode de référence) dans une cellule sans jonction appelée « cellule de Harned » dont une photographie est représentée sur la Figure 1 et un schéma sur la Figure 2.

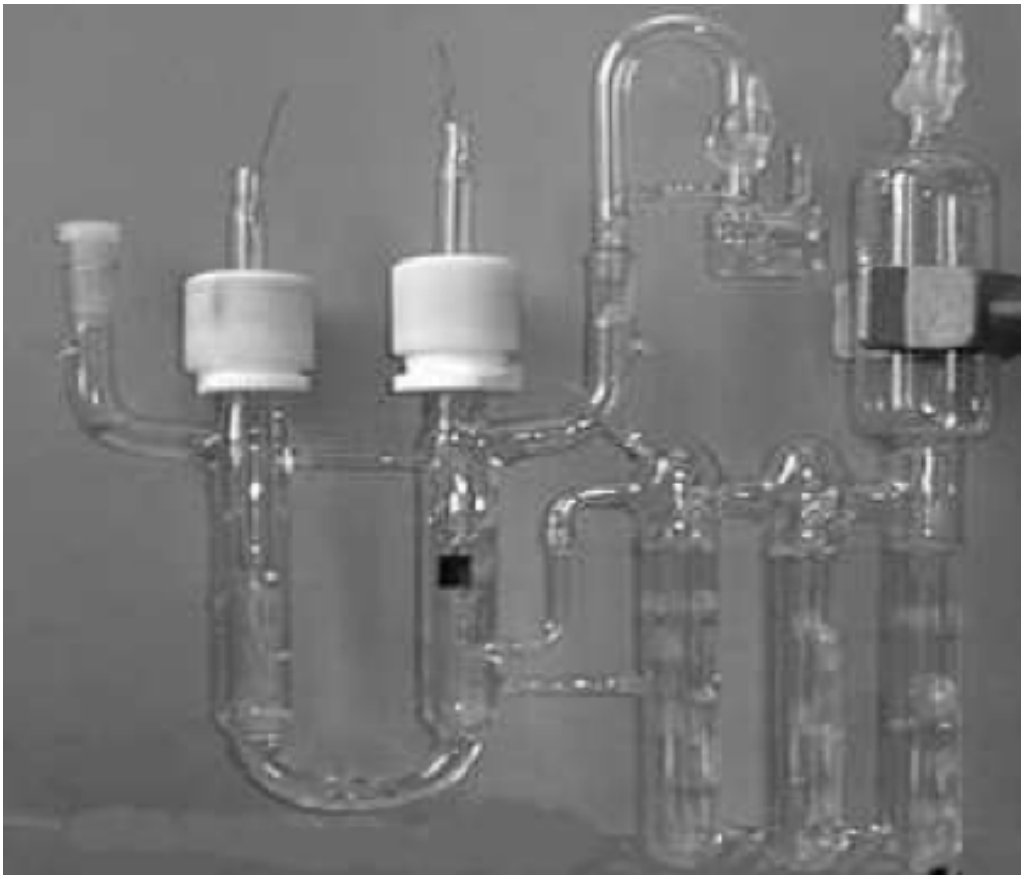


Figure 1. Photographie d'une cellule de Harned vide.

Dans la branche de gauche du tube en U (partie gauche de la photographie) se trouve un fil de platine recouvert d'argent et de chlorure d'argent solides. Dans la branche de droite du tube en U, on observe une plaque de platine platiné fixée à un fil de platine. Le dihydrogène arrive par les bulleurs de la partie droite de la photographie.

La mesure primaire du pH se décompose en quatre étapes essentielles abordées ci-dessous.

A.III.3. Fabrication des électrodes de référence

A.III.3.a. Citer un avantage des électrodes à argent/chlorure d'argent sur les électrodes au calomel.

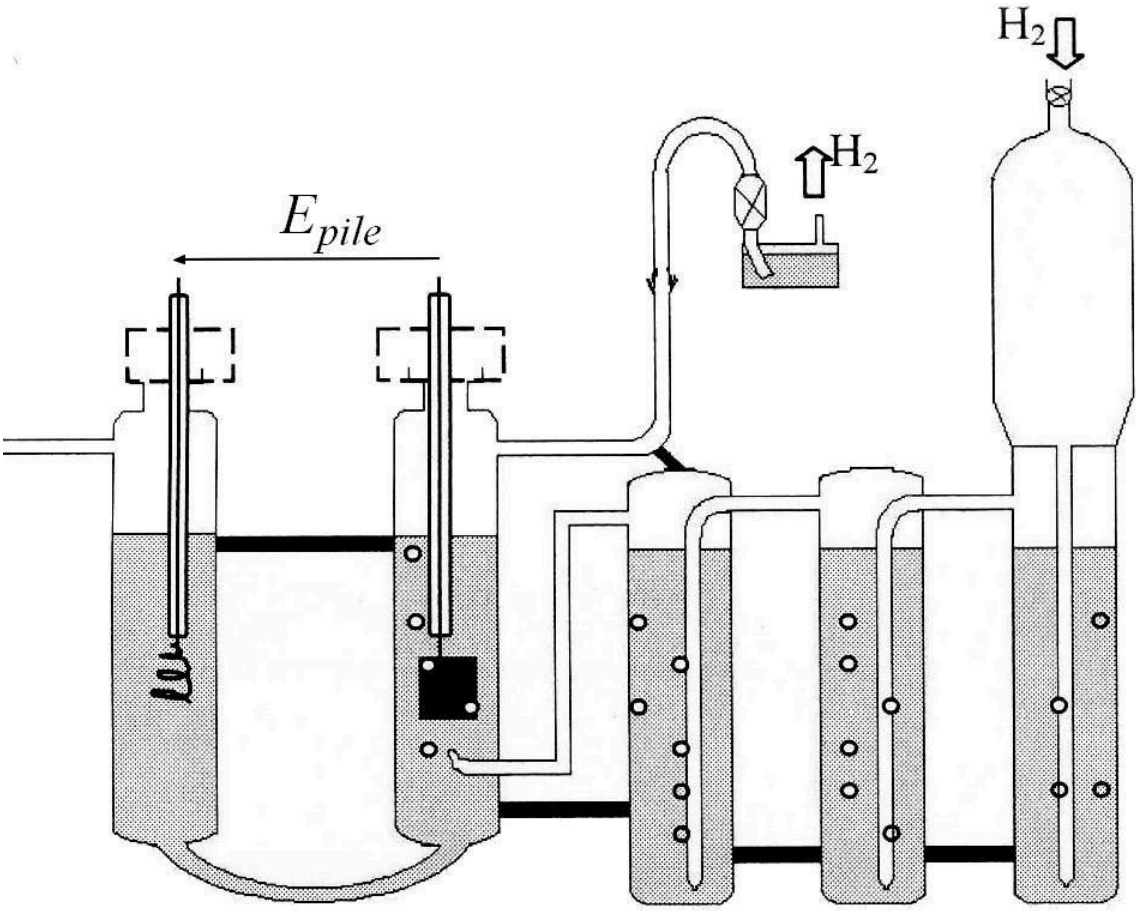


Figure 2. Schéma de principe d'une cellule de Harned.

Pour les mesures primaires, les électrodes de référence doivent avoir une stabilité de quelques microvolts, elles sont donc sont fabriquées dans un laboratoire de métrologie.

A.III.3.b. On synthétise de l'oxyde d'argent (I) par réaction entre des solutions d'hydroxyde de sodium et de nitrate d'argent. La pâte d'oxyde d'argent obtenue est laissée vieillir pendant un mois. Pourquoi ?

A.III.3.c. Cette pâte est déposée sur les spires d'électrodes en platine puis calcinée à 450 °C.

A.III.3.c-1. Écrire l'équation de réaction de la transformation chimique qui se produit.

A.III.3.c-2. À l'aide des données du Tableau II valables à 25 °C, calculer la constante de cet équilibre à 450 °C. On explicitera les approximations commises lors du calcul. La transformation se produit à l'air libre, que peut-on en conclure ?

Composé	$Ag_{(s)}$	$Ag_2O_{(s)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})		- 31	
$S°$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	42,5	121,3	205,0

Tableau II. Données thermodynamiques à 25 °C.

A.III.3.d. Lorsque la masse du dépôt d'argent est suffisante, une électrolyse est effectuée dans une solution molaire d'acide chlorhydrique pour transformer une partie de l'argent déposé en chlorure d'argent. Chaque électrode ainsi obtenue est mise au repos pendant un mois.

A.III.3.d-1. Écrire chaque réaction qui se produit aux deux électrodes en nommant ces dernières.

A.III.3.d-2. Quel est l'intérêt de déposer initialement l'argent sur du platine compte-tenu de l'objectif final ?

A.III.3.d-3. Le chlorure d'argent, comme les autres halogénures d'argent, présente des défauts. Citer les deux défauts ponctuels les plus communs qui peuvent conserver la stœchiométrie. Les présenter brièvement. Quel est le type de défauts prédominant dans les halogénures d'argent ? Pourquoi a-t-on particulièrement étudié ces défauts dans les halogénures d'argent ?

A.III.4. Détermination du potentiel standard des électrodes de référence

Le potentiel standard est obtenu à partir de mesures réalisées dans une cellule de Harned symbolisée comme suit :

$$Pt_{(s)} \mid H_{2(g)} \mid H^+, Cl^- \text{ (molalité } m) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag_{(s)}$$

Dans ce paragraphe (A.III.4.), on opère sous une pression partielle de dihydrogène :
$P_{H_2} = 1{,}00000$ bar.

A.III.4.a. Exprimer la tension à vide E_{pile} de cette pile en fonction des grandeurs ou paramètres adéquats, en particulier en fonction de *m,* molalité d'acide chlorhydrique de la solution considérée. À quelle(s) condition(s) peut-on confondre la tension mesurée avec la tension calculée par l'équation de Nernst ? *On considèrera ce(s) condition(s) satisfaite(s) par la suite.*

A.III.4.b. En considérant la valeur de la pression de dihydrogène, que peut-on déduire quant à la fugacité du dihydrogène ? Justifier brièvement la réponse.

A.III.4.c. En admettant pour le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique une expression simplifiée de l'équation (7), proposer une méthode graphique permettant l'obtention du potentiel standard cherché par extrapolation.

A.III.4.d. À l'aide du Tableau III, déterminer le potentiel standard du couple ($AgCl_{(s)}$|Ag) noté $E°$ par la suite.

$10^4\ m$ (mol.kg^{-1})	1,000	5,000	10,000	20,000	40,000
E_{pile} (V)	0,6962	0,6142	0,5792	0,5443	0,5094

Tableau III. Évolution de E_{pile} en fonction de la molalité d'acide chlorhydrique.

A.III.4.e. Dans un laboratoire de métrologie, on peut préférer mesurer E_{pile} pour une valeur donnée de la molalité de l'acide chlorhydrique connue avec une grande précision soit $m = 1{,}00000 \text{ x } 10^{-2}$ mol.kg^{-1}. On opère à la même pression $P_{H_2} = 1{,}00000$ bar et avec plusieurs électrodes de référence sélectionnées. Un exemple de résultats, pour une température fixée, est donné dans le Tableau IV.

Électrode	1	2	3	4	5	6	7
$E°$ (mV)	228,536	228,557	228,528	228,513	228,533	228,508	228,523

Tableau IV. Évolution du potentiel standard avec l'électrode de référence.

Commenter brièvement les résultats obtenus.

A.III.5. Mesure de la fonction d'acidité et calcul du pH d'une solution tampon primaire

La représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon primaire est :

$$Pt_{(s)} \mid H_{2(g)} \mid \text{solution tampon (S)}, Cl^- \mid AgCl_{(s)} \mid Ag_{(s)}$$

On définit la fonction d'acidité : $p_a = - \log (a_H . \gamma_{Cl^-})$

A.III.5.a. Pourquoi faut-il ajouter des ions chlorure à la solution tampon ?

A.III.5.b. Exprimer p_a en fonction de E_{pile}, de m_{Cl^-} et d'autres paramètres adéquats.

On calcule la valeur de la fonction d'acidité pour au moins trois molalités différentes en anions chlorure. Par extrapolation linéaire, on évalue la valeur $- \log (a_H . \gamma_{Cl^-})^0$, valeur de la fonction d'acidité à molalité nulle en ions chlorure.

On note $\gamma^0_{Cl^-}$ le coefficient d'activité de l'ion chlorure à molalité nulle (de cette espèce) dans la solution tampon primaire. Cette valeur est calculée en utilisant la convention de Bates-Guggenheim qui s'appuie sur la théorie de Debye-Hückel :

$$\log(\gamma^0_{Cl^-}) = -\frac{A\sqrt{\frac{I_m}{m^0}}}{\left(1 + 1{,}5\sqrt{\frac{I_m}{m^0}}\right)} \qquad (8)$$

où A est analogue à la constante de Debye-Hückel définie en A.II.9.c.

A.III.5.c Montrer que l'on peut écrire :

$$pH(S) = - \log (a_H . \gamma_{Cl^-})^0 + \log(\gamma^0_{Cl^-})$$

A.III.5.d. On étudie ici un tampon phosphate.
Il s'agit d'un mélange d'hydrogénophosphate de potassium et de dihydrogénophosphate de potassium, chacun à la molalité de $2{,}500.10^2$. mol.kg^{-1} dans le mélange. Les résultats expérimentaux sont fournis dans le Tableau V.

p_a	6,9820	6,9752	6,9695
$m_{(NaCl)}$ (mol.kg^{-1})	$4{,}9439.10^{-3}$	$1{,}0276.10^{-2}$	$1{,}4959.10^{-2}$

Tableau V. Évolution de la fonction d'acidité avec la molalité en ions chlorure.

A.III.5.d-1. À 20 °C, A = 0,5046 kg$^{1/2}$.mol$^{-1/2}$. Déterminer le pH de la solution tampon primaire de phosphates à 20 °C.

A.III.5.d-2. Par la méthode précédente, on trouve un pH égal à 6,865 à 25 °C pour cette solution. On donne :

$d_{H_2PO_4^-} = 4{,}20.10^{-10}$ m

$d_{HPO_4^{2-}} = 4{,}00.10^{-10}$ m

$pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7{,}20$

Calculer le pH de cette solution. On se servira de la relation (6) de la question A.II.9.c.
Comparer avec la valeur expérimentale et conclure.

A.III.5.e. On s'intéresse à une estimation des incertitudes des mesures d'un pH primaire.
Un exemple de résultats avec les valeurs et le poids en pourcentage de la contribution à l'incertitude sur le pH de la solution est donné dans le Tableau VI.

Grandeur	Valeur	Poids en % de la contribution à l'incertitude
E (V)	0,89889	22,1
$E°$ (V)	0,22563	53,5
T (K)	293,15	14,6
m_{Cl^-} (mol.kg^{-1})	$5{,}000.10^{-3}$	6,3
P_{H_2} (Pa)	100237	3,4

Tableau VI. Contributions de différentes grandeurs à l'incertitude totale.

Commenter les valeurs précédentes. En particulier, on précisera tout l'intérêt du choix d'une pile de type « cellule de Harned » lors de l'étude expérimentale.

A.III.6. Solution tampon de carbonates

Cette solution tampon est préparée à partir de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium très purs et conservés dans un dessiccateur. L'eau utilisée est obtenue après ébullition d'eau ultra-pure. La dissolution des électrolytes est effectuée dans un flacon de polyéthylène. Le remplissage des cellules de Harned est effectué par poussée de la solution dans la cellule au moyen d'un flux d'argon.

A.III.6.a. Quel(s) phénomène(s) veut-on éviter en prenant toutes ces précautions avec cette solution ?

A.III.6.b. Malgré toutes ces précautions, les mesures de potentiel dans la cellule n'atteignent jamais un palier de stabilité. Pourquoi ?

A.III.6.c. La Figure 3 rassemble des résultats donnant l'évolution du potentiel d'une cellule au cours du temps pour une solution tampon de carbonates à 25 °C.

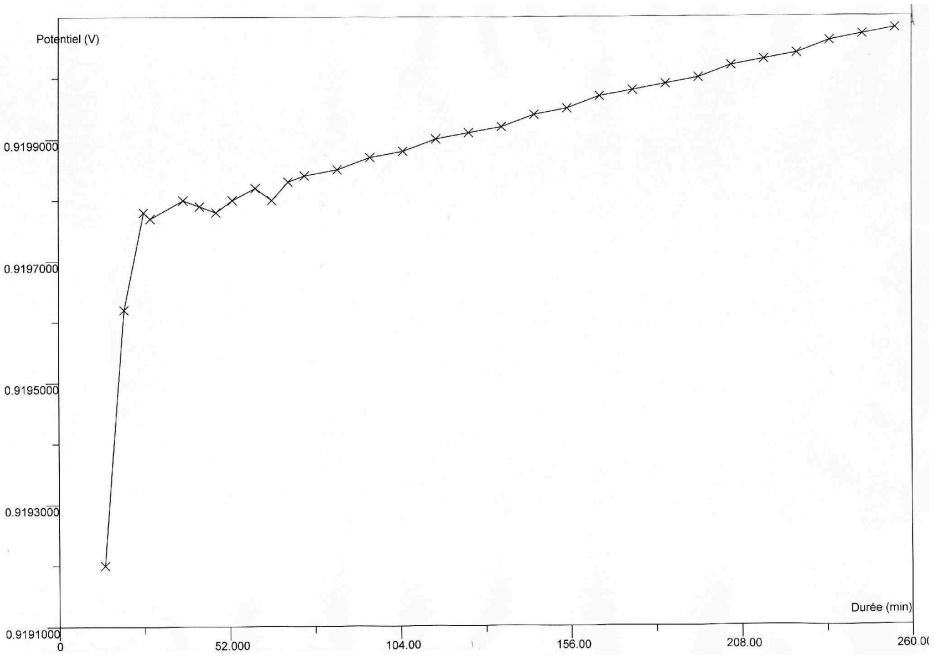


Figure 3. Évolution du potentiel en fonction du temps.

A.III.6.c-1. Dans ces conditions comment peut-on définir une valeur de potentiel considérée comme « stable » ? Proposer une valeur pour ce potentiel.

A.III.6.c-2. Quelles transformations (au sens chimique du terme) permettent d'interpréter ces variations temporelles ?

A.IV. Définition opérationnelle du pH.

Les mesures du pH des solutions tampons primaires demandent une grande durée. En pratique, on utilise des solutions tampons secondaires dont le pH est déterminé de façon « opérationnelle » en s'appuyant sur la relation de Nernst. On notera dans la suite :

S_{TP} une solution tampon primaire dont le pH est noté pH_{TP}

S_{TS} une solution tampon secondaire dont le pH est noté pH_{TS}

Pour chacune des mesures de E_{pile}, on peut utiliser la même cellule de Harned ; on opère alors dans des conditions opératoires aussi identiques que possible : même température, même pression de dihydrogène, même solution concentrée (molalité m^*) de chlorure de potassium.

La représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon primaire est :

$$Pt_{(s)} \mid H_{2(g)} \mid S_{TP}, K^+ (m^*), Cl^- (m^*) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag_{(s)}$$

La tension à vide mesurée est notée E_P.

La représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon secondaire est :

$$Pt_{(s)} \mid H_{2(g)} \mid S_{TS}, K^+ (m^*), Cl^- (m^*) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag_{(s)}$$

La tension à vide mesurée est notée E_S.

A.IV.1. Exprimer E_P et E_S.

A.IV.2. Quelle approximation légitime l'usage d'une solution concentrée de chlorure de potassium ?

A.IV.3. Exprimer pH_{TS} en fonction de pH_{TP}, E_P, E_S et de k (constante définie en A.III). La relation ainsi obtenue constitue la définition opérationnelle du pH.

A.IV.4. On peut utiliser une cellule avec jonction. On réalise alors deux mesures de tension à vide dans les mêmes conditions expérimentales de température et de pression de dihydrogène, une mesure avec le tampon primaire, la seconde avec le tampon secondaire. Dans les deux expériences, on utilise la même solution concentrée (molalité m^*) de chlorure de potassium.

Ainsi, la représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon primaire est :

$$Pt_{(s)} \mid H_{2(g)} \mid S_{TP} \;\Big|\; K^+ (m^*), Cl^- (m^*) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag_{(s)}$$

On conserve les mêmes notations pour les tensions à vide que précédemment. On note alors $E_{j(TP)}$ et $E_{j(TS)}$ les potentiels de jonction correspondants.

Dans de tels cas, quelle est la définition opérationnelle du pH pour la solution tampon secondaire ? On notera (9) la relation obtenue.

A.IV.5. Le potentiel de jonction entre deux solutions (1) et (2) est donné par :

$$E_j = -k \int_{(1)}^{(2)} \sum_{\text{ions}} \frac{t_i}{z_i} \, \mathrm{d} \ln \left(a_i \right)$$

t_i, z_i et a_i étant respectivement le nombre de transport, la charge et l'activité de l'ion A_i.

A.IV.5.a. À quelle condition la valeur de pH_{TS} « représente-t-elle » l'activité des cations oxonium dans S_{TS} ?

A.IV.5.b. Justifier l'intérêt que présente une solution concentrée de chlorure de potassium pour le respect de cette condition. *On pourra se reporter à la question A.II.10.d.*

A.V. Détermination potentiométrique du pH.

Les mesures routinières de pH mettent en œuvre une électrode de verre (notée EV), une électrode de référence et un millivoltmètre nommé pH-mètre pour la circonstance. Par la suite l'électrode de référence utilisée sera une électrode argent/chlorure d'argent et l'électrolyte de la référence sera une solution concentrée de chlorure de potassium. L'électrode de référence peut être combinée avec l'électrode de verre dans une même unité structurale, on parle alors d'électrode de verre combinée (notée EVC).

La représentation de la cellule électrochimique constituée lorsque l'on mesure le pH d'une solution inconnue (S_x) est :

$$Ag_{(s)} \mid AgCl_{(s)} \mid K^+ (m^*), Cl^- (m^*) \;\Big|\; \text{solution inconnue } (S_x) \mid EV$$

La tension à vide de cette cellule est donnée par :

$$E = E^0_{EV} - E^0_{AgCl/Ag} + k' \log a_{Cl^-} + k' \log a_{H^+} + E_{j_x}$$

où :

E^0_{EV} est le potentiel standard de l'EV ;
$E^0_{AgCl/Ag}$ est le potentiel standard de l'électrode de référence ;
k' est la pente nernstienne de la cellule.

A.V.1. La pente k' n'est pas idéale et diffère légèrement de k. Proposer une interprétation à cet écart.

A.V.2. Dessiner un schéma légendé d'une électrode de verre combinée.

A.V.3. Usuellement on réalise le calibrage ou l'étalonnage d'une EVC avec deux solutions tampons. E_{Si}, pH_i et $E_{j,i}$ désignent respectivement la tension à vide, le pH et le potentiel de jonction relatifs à une solution tampon (S_i), avec $i = 1$ ou 2.
Exprimer pH_x, le pH de (S_x), en fonction des grandeurs précédentes, de E_{jx} et de E.

A.V.4. Citer quatre causes d'erreur qui peuvent affecter les mesures du pH réalisées au moyen d'une électrode de verre.

A.V.5. On s'intéresse à la stabilité dans le temps du signal fourni par une EVC. Dans une première étape, on suit l'évolution au cours du temps de E_{pile} d'une cellule où la solution « inconnue » est une solution d'oxalate de potassium de concentration 0,05 mol.L^{-1}. On a réalisé la même expérience trois fois et on porte en ordonnées le potentiel E, valeur moyenne des trois mesures. La Figure 4 présente les résultats obtenus.

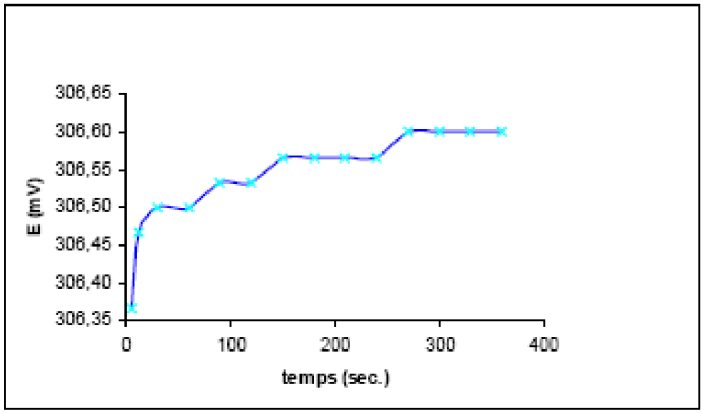


Figure 4. Évolution du potentiel d'une solution d'oxalate de potassium au cours du temps.

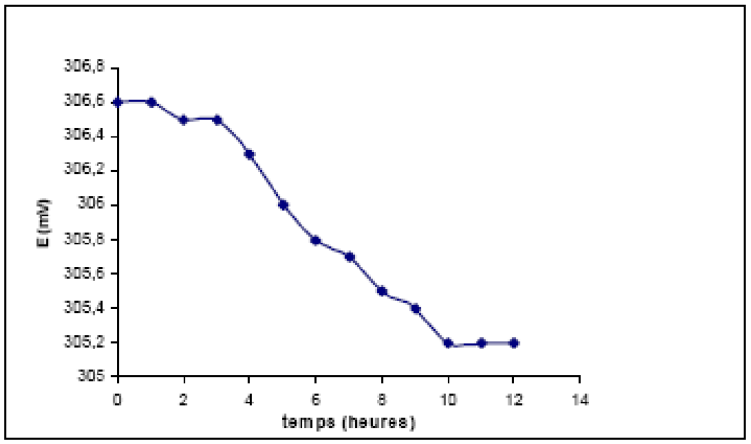


Figure 5. Évolution du potentiel d'une solution constituée d'un mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate de potassium au cours du temps.

Dans une seconde étape, on suit l'évolution au cours du temps de E_{pile} d'une cellule où la solution « inconnue » est un mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate de potassium. La force ionique est molaire et la concentration en acide est de 0,02 mol.L^{-1}. On a réalisé la même expérience trois fois et on porte en ordonnées le potentiel E, valeur moyenne des trois mesures. La Figure 5 présente les résultats obtenus.

Commenter et interpréter brièvement l'allure de chacune des deux courbes

A.VI. Concentrations molaires et molalités.

Usuellement les solutions sont préparées dans l'échelle des concentrations molaires (par exemple, dans la question précédente). Pour pouvoir effectuer certains calculs de paramètres thermodynamiques, une conversion à la molalité est nécessaire.

On note :

- ρ la masse volumique de la solution étudiée ($kg.L^{-1}$) ;

- ρ_i la masse volumique d'une solution où le seul soluté est A_i et dont la force ionique molaire ($mol.L^{-1}$) est celle du mélange étudié ;

- c_i la concentration molaire ($mol.L^{-1}$) du soluté A_i ;

- V le volume (L) de la solution étudiée ;

- T la période propre de l'oscillateur (défini plus loin) ;

- k_r la constante de raideur du ressort de l'oscillateur ;

- W_r la masse à vide de l'oscillateur ;

- ρ_{air} la masse volumique de l'air : $\rho_{air} = 1{,}17457.10^{-3}$ $kg.L^{-1}$ à 25 °C ;

- masses molaires en $kg.mol^{-1}$: HCl : $36{,}46074.10^{-3}$ KCl : $74{,}55110.10^{-3}$.

On rappelle la valeur de la masse volumique de l'eau : $\rho° = 0{,}997070$ $kg.L^{-1}$ à 25 °C.

A.VI.1. Exprimer la molalité m_i d'un soluté en fonction des concentrations molaires des solutés, de leur masse molaire et de la masse volumique de la solution.

A.VI.2. Le principe de détermination de la masse volumique est basé sur le changement de fréquence propre d'un oscillateur possédant une cavité en forme de U dans laquelle est placé le fluide étudié lorsque la nature du fluide employé varie.

A.VI.2.a. Rappeler l'expression de la période propre T d'un oscillateur harmonique de masse m et dont la constante de raideur du ressort est k_r.

A.VI.2.b. Exprimer la période propre de l'oscillateur en fonction de k_r, W_r, ρ et V.

A.VI.2.c. Montrer que T^2 peut se mettre sous la forme :

$$T^2 = C.\rho + D \qquad (10)$$

où C et D sont deux constantes que l'on exprimera en fonction des paramètres adéquats.

Par la suite, la relation (10) *pourra être utilisée même si elle n'a pas été démontrée.*

A.VI.2.d. Le calibrage de l'appareil est réalisé à 25 °C, température où toutes les mesures sont effectuées. On note T_0 une période de référence arbitraire. Lorsque la cavité est remplie d'eau, la période vaut T_1 = 15,66503 T_0 ; lorsque l'on opère avec de l'air, on a T_2 = 11,17028 T_0. Déterminer les valeurs de C et de D en fonction de T_0.

A.VI.2.e. Lorsque les solutions utilisées sont de l'acide chlorhydrique puis du chlorure de potassium, chacune à une molarité de 0,10000 mol.kg^{-1}, les périodes respectives sont alors de 15,67332 T_0 et 15,68556 T_0. Calculer la masse volumique de chacune de ces solutions.

A.VI.3. On admet que la masse volumique d'une solution d'électrolytes est donnée par :

$$\rho = \frac{\sum_i c_i . \rho_i}{\sum_i c_i}$$

Calculer la masse volumique d'une solution de force ionique molaire 0,10000 mol.L^{-1}, mélange équimolaire de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique. En déduire la molalité de chacun des ions présents ainsi que la force ionique exprimée en mol. kg^{-1}.

A.VII. Application à des mélanges acide chlorhydrique / chlorure de potassium.

A.VII.1. On opère avec des mélanges dont la force ionique totale est 0,10100 mol.kg^{-1}. Le tableau suivant indique les valeurs moyennes des pH obtenus après étalonnage avec deux tampons :

m_{acide} (mol.kg^{-1})	0,00020	0,00101	0,00251
pH	3,80	3,10	2,69

Tableau VII. Mesures de pH pour une solution de force ionique égale à 0,10100 mol.kg^{-1}.

En vous servant de la relation (6) (question A.II.9.c.), calculer le pH de chacune des solutions. Comparer avec les résultats expérimentaux. On donne d_{H^+} = 9,12.10^{-10} m.

A.VII.2. Les tableaux suivants indiquent les valeurs moyennes des pH obtenues après étalonnage avec deux tampons (« pH ») et les valeurs des pH calculées à partir de la relation (6) notées « pH_{DH} » et ce pour deux séries de mélanges de force ionique respectivement égales à 1,03500 et 3,31400 mol.kg^{-1}.

m_{acide} (mol.kg^{-1})	0,00207	0,01035	0,02069
pH	2,75	2,05	1,74
pH_{DH}	2,81	2,11	1,81

Tableau VIII. Mesures de pH pour une solution de force ionique égale à 1,03500 mol.kg^{-1}.

m_{acide} (mol.kg^{-1})	0,00663	0,03314	0,08279
pH	2,03	1,32	0,93
pH_{DH}	2,32	1,62	1,22

Tableau IX. Mesures de pH pour une solution de force ionique égale à 3,31400 mol.kg^{-1}.

Comparer les résultats théoriques et expérimentaux.
Proposer des interprétations à ces écarts et des méthodes pour les réduire.

Partie B

Transfert d'électrons et de photons : éléments de photochimie.

B.I. Généralités sur les transitions entre états électroniques.

On considère un système moléculaire d'état fondamental singulet noté S_0.
Les états excités singulets sont notés S_i et les états excités triplets T_i.

Il est d'usage de visualiser les différentes possibilités de passage entre ces différents états électroniques par un diagramme dit « de Perrin-Jablonski », tel celui représenté Figure 6 pour un système à 3 niveaux (S_0, S_1 et T_1).

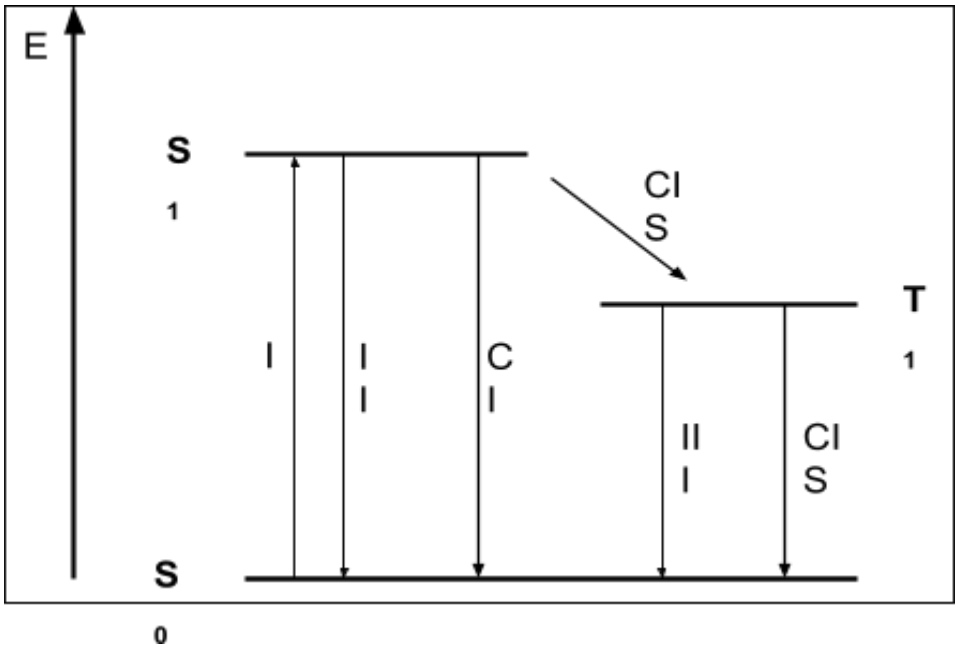


Figure 6. Diagramme de Perrin –Jablonski.

On notera que, sur ce schéma et ceux à suivre, les processus radiatifs (ceux qui font intervenir un photon) sont indiqués en traits pleins, les processus non-radiatifs sont indiqués en pointillés.

B.I.1. À quelle grandeur caractéristique d'un système moléculaire les termes *singulets* et *triplets* font-ils référence ? On pourra raisonner sur le cas limite d'un système à deux électrons actifs. En particulier, quel serait pour le système π de l'éthylène la configuration électronique fondamentale ? Quelle serait sa première configuration excitée ?

B.I.2.a. Comment appelle-t-on, de façon générique, le phénomène correspondant à la transition notée I ? Donner un exemple d'application quotidienne.

B.I.2.b. Comment appelle-t-on, de façon générique, le phénomène correspondant à la transition notée II ? Donner un exemple d'application quotidienne.

B.I.2.c. Comment appelle-t-on, de façon générique, le phénomène correspondant à la transition notée III ? Donner un exemple d'application quotidienne.

B.I.3. Interpréter, de façon très concise et très qualitative, le fait que, dans la plupart des cas, le phénomène d'émission radiative de T_1 vers S_0 se produit de façon beaucoup plus lente et donne lieu à des signaux beaucoup moins intenses que le phénomène d'émission radiative de S_1 vers S_0.

B.I.4. Par la seule lecture du diagramme précédent, comparer les longueurs d'onde des photons intervenant lors des transitions de S_1 vers S_0 ou de S_0 vers S_1 ?

B.I.5. Toujours selon ce diagramme, observera-t-on expérimentalement des *bandes* ou des *raies* ?

Ce diagramme indique des possibilités de transition de type CI (*Conversion Interne* : changement d'état électronique non radiatif avec conservation du spin) ou de type CIS (*Conversion Inter-Systèmes* : changement d'état électronique non radiatif avec changement de spin).

B.I.6.a. Dans le cadre de ce très simple schéma, donner quelques raisons physiques pouvant expliquer ces transitions non-radiatives.

B.I.6.b. Le phénomène CIS est souvent renforcé dans le cas de systèmes présentant des atomes lourds. Pourquoi ?

Si l'on veut aller plus loin dans l'interprétation, il est nécessaire de faire appel à un diagramme affiné et considérer en particulier que chaque état électronique se compose de plusieurs sous-niveaux, ainsi que présenté sur la Figure 7.

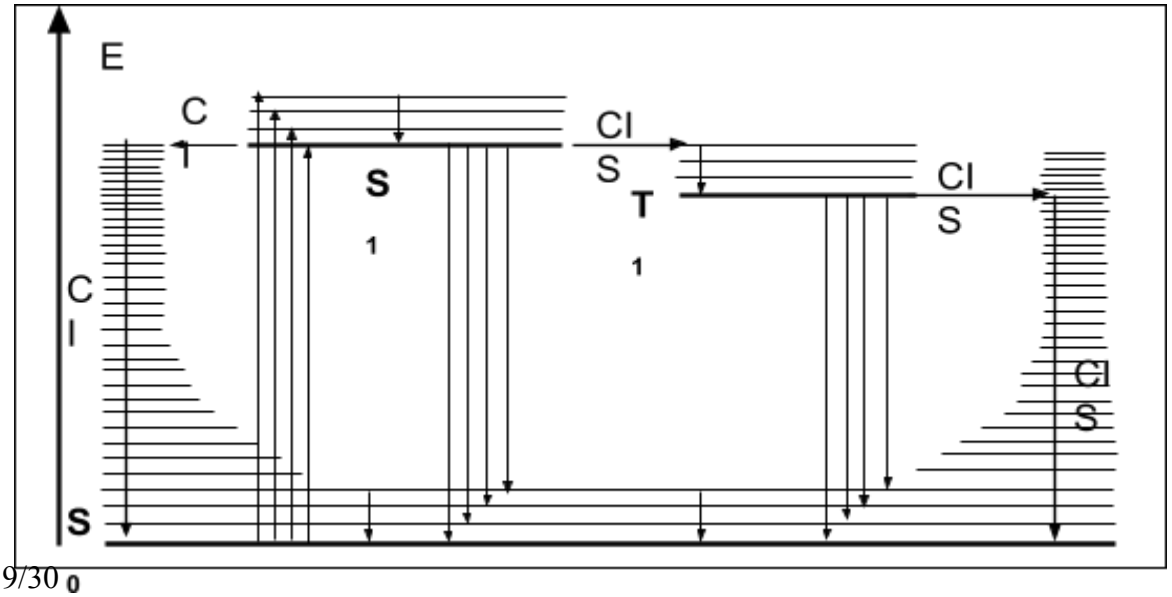


Figure 7. Diagramme de Perrin –Jablonski affiné.

B.I.7. Quelle est la nature quantique des sous-niveaux indiqués ?

B.I.8. Ces sous-niveaux sont-ils eux-mêmes composés de sous-niveaux ? Si oui, de quelle origine physique ?

B.I.9. En déduire l'allure expérimentale des signaux de transition observés à basse résolution : *bandes* ou *raies* ?

On admet ici que, hors tout pré-conditionnement expérimental particulier, lorsque l'on travaille sur la transition S_0 vers S_1, seul le plus bas sous-niveau de S_0 est peuplé.

B.I.10. Quelle grande règle physique permet de justifier cette hypothèse ?

On admet également que les transitions entre sous-niveaux de S_1 d'une part et transitions entre sous-niveaux de T_1 d'autre part sont infiniment plus rapides que les transitions électroniques entre S_0 et S_1 (absorption ou émission) ou entre S_0 et T_1 (absorption ou émission).

B.I.11. On fait souvent l'hypothèse que, durant une transition (absorption ou émission), la géométrie du système considéré ne change pas. Quel est le nom donné à cette hypothèse ? Sur quel(s) argument(s) s'appuie-t-elle ?

B.I.12. Expliquer dans ce cadre pourquoi le spectre d'émission de S_1 vers S_0 sera différent (position des signaux observés) de celui de l'absorption de S_0 vers S_1. Lequel des deux signaux apparaîtra, globalement, à plus haute énergie que l'autre ?

B.I.13. À l'aide de ce schéma et des sous-niveaux introduits, donner une autre explication physique possible des phénomènes de conversion interne et de conversion inter-systèmes.

B.II. Phénomène d'absorption.

On se place dans cette sous-partie dans le cadre de la transition radiative de S_0 vers S_1.

On considère le système expérimental usuel : spectrophotomètre à deux faisceaux.

L'efficacité avec laquelle une lumière de longueur d'onde λ émise par le dispositif expérimental avec une intensité de référence I_λ^0 est absorbée par le milieu contenant une substance susceptible de procéder à une transition de son état fondamental S_0 vers un état excité S_i est caractérisée par l'absorbance $A^i(\lambda)$ définie par :

$$A^i(\lambda) = \log\left(\frac{I_\lambda^0}{I_\lambda^i}\right)$$

expression dans laquelle I_λ^i représente l'intensité du faisceau transmis après parcours du milieu absorbant.

Dans de très nombreux cas, on constate que $A^i(\lambda)$ suit la relation suivante :

$$A^i(\lambda) = \varepsilon_\lambda^i . \ell . c$$

expression dans laquelle c désigne la concentration du composé absorbant, ℓ désigne la longueur du chemin optique traversé par le faisceau incident, et où ε est un coefficient appelé « coefficient d'absorption » dépendant, entre autre, du niveau excité S_i et de la longueur d'onde λ du rayonnement incident.

B.II.1. Expliquer pourquoi le coefficient ε dépend à la fois de l'état électronique considéré (« i ») et de la longueur d'onde λ du faisceau incident.

B.II.2. Dans le cas où le composé absorbant se trouve en solution, quelle est l'unité la plus usuelle de ε ?

B.II.3. Quel est le nom universellement accepté de la relation donnée précédemment ?

B.II.4. Préciser son domaine d'applicabilité en indiquant les phénomènes physico-chimiques responsables de ses limites.

B.II.5. Pour un composé et une transition donnés, la valeur ε n'est pas tabulée en fonction de λ, mais au « maximum d'absorption ». Pourquoi ?

B.II.6. Dans le cas où le composé absorbant se trouve dans un solvant, on doit utiliser soit un « spectrophotomètre à deux cuves » soit « réaliser un blanc » si on utilise un spectrophotomètre à une unique cuve. Pour quelles raisons ?

B.II.7. Au vu de la question précédente, que représente, *effectivement*, la grandeur ℓ introduite dans l'expression de $A^i(\lambda)$? Que représente cette longueur, *en pratique* ?

B.II.8. De quelle matière sont composées les cuves les plus fréquemment utilisées au cours d'études photochimiques ? Sont-elles utilisables pour tout type d'études ? Si non, pourquoi ? Indiquer alors quel(s) autre(s) type(s) de cuves sont utilisables, avec leur(s) avantage(s) et inconvénient(s) respectif(s) ?

B.II.9. Selon les composés absorbants, les valeurs des grandeurs ε peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur : de façon très qualitative, indiquer quels sont les facteurs qui, *a priori*, régissent l'amplitude du coefficient ε pour une longueur d'onde donnée. On pourra par

exemple, mais sans obligation ni restriction, considérer le cas des complexes de métaux de transition.

B.III. Application du phénomène d'absorption à la mesure de l'oxygénation du sang.

La solubilisation efficace du dioxygène et son transport sont critiques pour le bon fonctionnement de l'organisme. Une baisse de l'apport en dioxygène entraîne des conséquences pathologiques en moins de cinq minutes. Il est donc nécessaire de disposer d'outils rapides et fiables pour mesurer cet apport. C'est le principe de l'oxymétrie qui repose sur des méthodes spectroscopiques et qui doit être applicable sans délai en cas d'urgence médicale.

B.III.1. Solubilisation du dioxygène

La concentration en dioxygène dans l'eau c_{O_2} en fonction de la pression partielle de dioxygène gazeux p_{O_2} peut s'écrire sous la forme suivante :

$$p_{O_2} = k_H c_{O_2}$$

avec k_H = 779,3 bar.L.mol^{-1} à 298 K.
La constante des gaz parfaits sera prise égale à 8,31 J.mol^{-1} K^{-1}.

B.III.1.a. Qui est à l'origine de la loi ci-dessus ? Situer dans le temps la découverte de cette loi : 1700-1750, 1750-1800,1800-1850, 1850-1900 ?

B.III.1.b. Estimer la concentration du dioxygène dissous dans l'eau à 298 K en présence d'air à la pression atmosphérique.

B.III.1.c. Exprimer puis calculer la valeur de k_H à la température du corps (37ºC). On donne l'enthalpie standard de solubilisation du dioxygène à 298 K : $\Delta_{sol}H^o$ = - 14,1 kJ.mol^{-1}.

B.III.1.d. En déduire la concentration de dioxygène dissous dans le sang et le volume de gaz, à pression atmosphérique, correspondant à tout le dioxygène dissous dans les 5,00 L de sang du corps humain.

Il existe dans le sang un autre mode de transport du dioxygène : la complexation par des hémoprotéines comme l'hémoglobine Hb.

B.III.1.e. Même question que précédemment en sachant que chaque sous-unité capable de fixer une molécule de dioxygène à une masse molaire de l'ordre de 16,0 kg.mol^{-1} et que la numération sanguine moyenne de ces sous-unités est 150 g.L^{-1}. Conclure.

La mesure de l'oxygène présent dans le sang repose sur la connaissance de la concentration en hémoglobine oxygénée, [HbO_2]. Usuellement on décompose cette détermination en deux termes, d'une part la concentration totale d'hémoglobine et le pourcentage d'hémoglobine oxygénée : la saturation y. On peut déterminer ces deux termes par des méthodes spectroscopiques en utilisant la partie proche infra-rouge des spectres d'absorption reportés sur la Figure 8.

B.III.2 Les deux espèces possèdent un point particulier vers 800 nm. Comment appelle-t-on ce point ? Dans un cadre plus général, quelle peut être l'utilité pratique de l'existence d'un tel point ?

B.III.3. Mesure *in situ* ou *in vitro*.

Il est possible d'utiliser cette propriété pour mesurer la saturation *in vitro* ou *in situ* dans une veine à l'aide d'un cathéter adapté. La mesure se fait à deux longueurs d'onde, 660 et 800 nm, et on suppose qu'aucune autre espèce n'absorbe dans le sang.

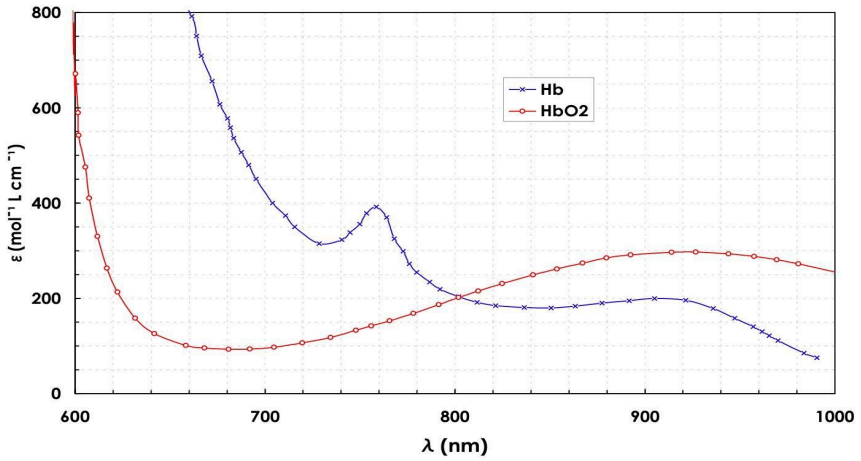


Figure 8. Spectres visibles et proche infra-rouge de Hb et HbO_2 (d'après B. L. Horecker).

B.III.3.a. Écrire les absorbances à deux longueurs d'onde en fonction des coefficients d'absorption molaires $\varepsilon_i(\lambda)$ des espèces i (Hb et HbO_2).

B.III.3.b. En déduire l'expression de la saturation y. Comment se simplifie-t-elle dans le cas présent ?

B.III.3.c. Quels sont les désavantages des méthodes *in vitro* et *in situ* ?

En 1942, G. A. Millikan a mis au point un dispositif basé sur le rayonnement transmis au travers du lobe de l'oreille. Malheureusement, les données recueillies n'étaient pas quantitatives.

B.III.3.d. Quelles sont les sources d'erreur du dispositif de Millikan ?

B.III.4. Oxymétrie de pouls.

Partant de l'expérience de Millikan, nombre de procédés non-invasifs ont été mis au point, mais l'avancée la plus conséquente fut l'oxymètre de pouls inventé par Aoyagi en 1975 qui est toujours employé en routine. Comme son nom l'indique cette technique est basée sur la mesure de la composante pulsatile du flot sanguin ce qui permet de s'affranchir des sources d'erreurs communes avec le dispositif de Millikan. Lors d'un battement de cœur, le volume artériel change alors que celui relatif aux autres tissus traversés par les faisceaux lumineux restent inchangés. On peut donc mesurer la saturation en traitant astucieusement le signal.
En pratique, on mesure le rapport suivant :

$$R = \frac{AC_{660}/DC_{660}}{AC_{940}/DC_{940}}$$

expression où AC_λ représente la composante pulsatile de l'absorbance et DC_λ la composante constante à la longueur d'onde λ. La valeur de R est alors reportée sur un abaque ou comparée à des valeurs tabulées dans un dispositif électronique qui fournit la saturation correspondante.

B.III.4.a. Comment traiter le signal pour isoler les deux composantes ?

En première approximation, on peut limiter l'étude au rapport des deux composantes pulsatiles $R = AC_{660} / AC_{940}$, les résultats étant qualitativement les mêmes.

B.III.4.b. En explicitant l'expression de R en fonction des coefficients d'absorption molaires du Tableau X ci-dessous, calculer $y = f(R)$ puis représenter l'abaque qui donne la saturation y en fonction de R.

On suppose comme précédemment que seuls Hb et HbO_2 absorbent dans le sang artériel.

λ(nm)	660	940
ε(Hb)	792	168
$\varepsilon(HbO_2)$	100	295
ε(MetHb)	715	745
ε(HbCO)	90	15

Tableau X. Coefficients d'absorption molaires ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$).

En présence de monoxyde de carbone, l'hémoglobine forme un complexe très stable, HbCO.

B.III.4.c. On considère qu'une fraction x de l'hémoglobine est complexée par du monoxyde de carbone. Donner la nouvelle expression de R en fonction de x, y et $\varepsilon_i(\lambda)$.

B.III.4.d. À l'aide des valeurs du tableau précédent, comparer la valeur de la saturation mesurée à la valeur réelle. On étudiera les cas d'une légère intoxication $x = 0{,}05$ et celui d'un gros fumeur $x = 0{,}15$ pour une saturation réelle $y = 0{,}85$. Conclure.

Une autre source de perturbation peut être la présence d'hémoglobine dont l'ion fer(II) a été oxydé en fer(III) pour donner la methémoglobine (MetHb), rendant ainsi la protéine non-fonctionnelle. Cette oxydation peut être causée par la présence d'ions nitrate.

B.III.4.e. Écrire l'équation de l'oxydation de Hb en MetHb par les ions nitrate.

B.III.4.f. On considère désormais qu'une fraction z de l'hémoglobine est sous forme MetHb. Donner la nouvelle expression de R en fonction de y, z et $\varepsilon_i(\lambda)$.

À l'aide des valeurs du tableau précédent, comparer la valeur de la saturation mesurée à la valeur réelle. On étudiera les cas $z = 0{,}05$ et $z = 0{,}15$ pour une saturation réelle $y = 0{,}85$. Conclure.

B.III.4.g. Proposer une méthode de mesure qui permettrait de corriger les déviations de mesure observées aux questions précédentes.

B.III.4.h. Quelles sont les autres sources d'erreurs ou de non-fonctionnement possibles ?

B.IV. Phénomènes de fluorescence.

B.IV.1. Fluorescence « impulsionnelle » ou « résolue en temps »

On considère ici une molécule M fluorescente en solution diluée (la concentration de M sera exprimée en mol.L^{-1}). A un instant $t = 0$, une impulsion lumineuse de durée infiniment courte, fait passer, par absorption de photon, une fraction de molécules M dans l'état excité S_1. De telles molécules excitées seront notées M*. Les différentes voies de désactivation de l'état S_1 peuvent se résumer sur le diagramme suivant qui fait intervenir, pour chaque processus, une constante de vitesse :

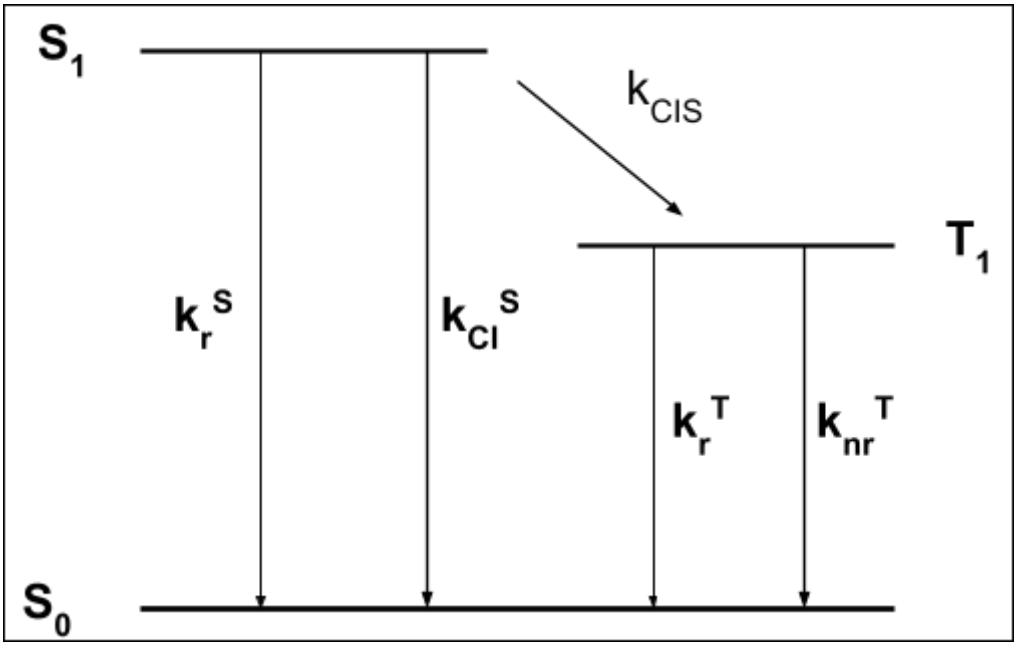


Figure 9. Diagramme de Perrin-Jablonski : notations cinétiques.

On notera : $k_{nr}^S = k_{CI}^S + k_{CIS}$.

B.IV.1.a. Une impulsion lumineuse de durée infiniment courte peut-elle être monochromatique ? Justifier brièvement votre réponse indépendamment de toute considération expérimentale.

B.IV.1.b. Exprimer, en fonction de [M*], k_r^S et k_{nr}^S, la vitesse de disparition de M*.

B.IV.1.c. En déduire la concentration [M*] à chaque instant. On l'exprimera en fonction de $[M^*]_0$, concentration initiale en M* induite par l'impulsion lumineuse à $t = 0$, du temps t et de la grandeur τ_S définie par :

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$$

τ_S est appelée durée de vie de fluorescence de l'espèce M*.

B.IV.1.d. On définit l'intensité de fluorescence $i_F(t)$ comme la quantité de photons (en mol) émise par unité de temps et par unité de volume de solution selon l'équation :

$$M^* \xrightarrow{k_r^S} M + \text{photon}$$

Donner l'expression de $i_F(t)$ en fonction de t, k_r^S, $[M^*]_0$ et de τ_S.

B.IV.1.e. La mesure de l'intensité de fluorescence en fonction du temps après une excitation impulsionnelle à 366 nm d'une solution d'anthracène à la concentration de $1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1} dans l'éthanol a conduit aux valeurs regroupées dans le Tableau XI. Déterminer la durée de vie de fluorescence de l'anthracène dans l'éthanol.

$i_F(t)$ (photons/unité de temps)	62620	50408	41250	32472	27218	21556	17708	14247	11352	9193	7560
t (ns)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tableau XI. Déclin de fluorescence d'une solution d'anthracène.

B.IV.2. On appelle rendement quantique de fluorescence, et on note Φ_F, la fraction de molécules M* qui retournent à l'état fondamental S_0 au moyen d'une émission de fluorescence. Montrer que l'on a :

$$\Phi_F = k_r^S . \tau_S$$

B.IV.3. Fluorescence « stationnaire »

Un autre moyen d'étudier les phénomènes de fluorescence moléculaire est, non plus d'envoyer un signal impulsionnel de très brève durée pour suivre le déclin ultérieur de fluorescence de l'échantillon, mais, au contraire, de maintenir cet échantillon sous un faisceau d'excitation constant et continu. On note ici $[M]_0$ la concentration en espèce M dans l'échantillon avant toute irradiation et [M] sa concentration une fois le régime stationnaire établi.

B.IV.3.a. Par une considération expérimentale simple, justifier le fait que l'on a :

$$[M] \approx [M]_0$$

B.IV.3.b. Rappeler ce que l'on entend par AEQS (Approximation des Etats Quasi-Stationnaires) et à quel type d'espèce(s) elle est susceptible d'être appliquée.

B.IV.3.c. On note k_a^S la constante de vitesse de formation de M* à partir de M. Montrer que les quantités [M] et [M*] sont proportionnelles en précisant le facteur de proportionnalité.

B.IV.3.d. Montrer alors que $i_F(t)$ ne dépend plus du temps et l'exprimer en fonction de $[M]_0$. Cette quantité sera notée I_F par la suite.

B.IV.3.e. Exprimer I_F en fonction de Φ_F.

B.V. Comparaison absorption / émission de fluorescence.

Les spectres d'absorption et de fluorescence de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été étudiés afin de déterminer le seuil de détection de chaque composé suivant la technique utilisée. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XII.

	Absorption			Fluorescence	
Hydrocarbure polycyclique aromatique	λ (nm)	$\varepsilon.10^4$ ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$)	Seuil de détection ($\mu g.L^{-1}$)	λ (nm)	Seuil de détection ($\mu g.L^{-1}$)
Benzo[a]anthracène	288	9,8	1,1	387	0,32
Benzo[a]pyrène	297	6,0	2,7	405	0,12
Benzo[k]fluoranthène	307	6,7	2,1	403	0,04
Chrysène	268	14,3	0,8	382	0,33

Tableau XII. Seuils de détection d'hydrocarbures aromatiques pour différentes techniques.

B.V.1. Analyser ces résultats en comparant d'une part, les valeurs obtenues pour les coefficients d'absorption molaires et les seuils de détection en absorption, et d'autre part en comparant les valeurs obtenues pour les seuils de détection en absorption et en fluorescence.

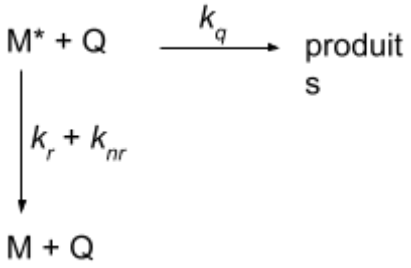
B.V.2. Conclure quant à la sensibilité de chacune de ces deux techniques d'analyse.

B.VI. Phénomène d'inhibition de fluorescence (« Quenching »).

Des processus d'inhibition peuvent entrer en compétition avec le processus de désexcitation intrinsèque de M*. Nous allons nous intéresser à deux d'entre eux. Dans toute la suite, on note respectivement k_r et k_{nr} les sommes des constantes cinétiques relatives respectivement aux processus radiatifs et non-radiatifs à partir de l'état S_1.

B.VI.1. Inhibition dynamique

Elle met en jeu l'interaction d'une molécule excitée M* avec une autre molécule Q (« *Quencher* ») suivant le schéma simplifié suivant :



k_q représente la constante de vitesse observée pour le processus bimoléculaire conduisant aux « produits ».

B.VI.1.a. Établir la relation donnant l'évolution temporelle de [M*] à la suite d'une excitation impulsionnelle. On notera $[M^*]_0$ la concentration en M* à $t = 0$.

B.VI.1.b. On note τ_0 la durée de vie de fluorescence en l'absence d'inhibiteur et τ la durée de vie de fluorescence en présence d'inhibiteur. Établir la relation liant $\frac{\tau_0}{\tau}$ et [Q].

B.VI.1.c. Donner l'expression du rendement quantique Φ en présence d'inhibiteur.

B.VI.1.d. On note I l'intensité de fluorescence stationnaire observée en présence d'inhibiteur et I_0 l'intensité de fluorescence stationnaire en l'absence d'inhibiteur. Etablir la relation liant $\frac{I_0}{I}$ et [Q]. Le produit $k_q.\tau_0$ est noté K_{SV} et est appelé constante de Stern-Volmer.

B.VI.2. Inhibition statique

Elle met en jeu la formation d'un complexe physico-chimique de stœchiométrie 1 : 1 non fluorescent suivant l'équation de réaction M + Q = MQ. La constante d'équilibre thermodynamique associée à cette réaction est notée *K*.

B.VI.2.a. Le déclin de fluorescence à la suite d'une excitation impulsionnelle est-il affecté par la présence de l'inhibiteur ?

B.VI.2.b. On considère des solutions diluées. On note *I* l'intensité de fluorescence stationnaire en présence d'inhibiteur et I_0 l'intensité de fluorescence stationnaire en l'absence d'inhibiteur.
Etablir la relation liant $\frac{I_0}{I}$ et [Q].

B.VI.3. Inhibitions statique et dynamique simultanées

Les inhibitions dynamique et statique peuvent avoir lieu simultanément. Le rapport $\frac{I}{I_0}$ obtenu pour l'inhibition dynamique doit alors être multiplié par la fraction de molécules fluorescentes.

B.VI.3.a. Établir la relation entre $\frac{I_0}{I}$ et [Q].
B.VI.3.b. Montrer qu'une exploitation graphique adéquate permet la détermination de K_{SV} et de *K*.

B.VI.4. Étude de quelques systèmes

Trois systèmes fluorophore / inhibiteur ont été étudiés par fluorescence résolue en temps et par fluorescence stationnaire :

- le système iodure de N-méthylacridinium / sel disodique de la guanosine 5' monophosphate, noté par la suite N-MEAI / GMP ;
- le système acide 1-pyrènesulfonique / iodure de potassium, noté par la suite PSA / I^- ;
- le système 2-acétylnaphtalène / β-cyclodextrine, noté par la suite 2-AN / β-CD.

Les mesures de fluorescence stationnaire conduisant à *I* (exprimées ici en unités arbitraires, u.a.) et les mesures de fluorescence résolue en temps conduisant aux durées de vie τ (exprimées en ns) ont été effectuées à 21°C, en fonction de la concentration en inhibiteurs. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XIII.

N-MEAI	[GMP].10^3 (mol.L^{-1})	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0

	τ (ns)	34,8	30,9	27,8	25,0	22,5	18,8	15,7
	I (u.a.)	6,3	5,2	4,4	3,8	3,3	2,6	2,1
PSA	$[I^-].10^3$ (mol.L^{-1})	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0		
	τ (ns)	58,6	37,2	26,4	20,7	17,1		
	I (u.a.)	6,8	4,2	3,1	2,4	2		
2-AN	$[\beta$-CD$].10^3$ (mol.L^{-1})	0,00	0,10	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
	τ (ns)	2,0	1,9					
	I (u.a.)	5,9		4,7	4,1	3,8	3,2	2,7

Tableau XIII. Mesures de fluorescence pour différents systèmes fluorophore/inhibiteur.

B.VI.4.a. Lequel de ces systèmes présente un processus d'inhibition purement statique ? Justifier votre réponse.

B.VI.4.b. On s'intéresse au système dont le processus d'inhibition est purement statique.

B.VI.4.b-1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K de la réaction de formation du complexe à 21°C.

Des mesures de fluorescence stationnaire réalisées dans de mêmes conditions de concentrations ont permis de déterminer la valeur de la constante K pour différentes températures θ . Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau XIV qui pourra être complété par le résultat de la question précédente pour la température de 21°C.

θ (°C)	11	31	41
K	690	490	430

Tableau XIV. Évolution de la constante thermodynamique K en fonction de la température.

B.VI.4.b-2. Énoncer l'approximation d'Ellingham.

B.VI.4.b-3. En vous plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction pour la réaction de formation du complexe fluorophore-inhibiteur.

B.VI.4.c. On s'intéresse maintenant aux deux autres systèmes.

B.VI.4.c-1. Pour lequel de ces systèmes le processus d'inhibition est-il purement dynamique ? Ce résultat était-il prévisible ? Justifier vos réponses.

B.VI.4.c-2. Déterminer pour ce système la valeur de k_q.

B.VI.4.c-3. Montrer que la valeur de k_q déterminée à partir des mesures de fluorescence stationnaire est en accord avec celle déterminée à partir des mesures de fluorescence résolue en temps. Expliquer pourquoi cet accord traduit une inhibition purement dynamique.

B.VI.4.c-4. Le troisième et dernier système étudié présente un processus d'inhibition couplant modèles statique et dynamique. Déterminer pour ce cas les valeurs de K (constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de formation du complexe fluorophore-inhibiteur) et de k_q.

Fin du sujet.