

TD Chimie n°13 : Interaction lumière – matière - Correction

Exercice 1 : Suivi cinétique par fluorescence d'une photo-déprotection

- $A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \Leftrightarrow \frac{I_0}{I_t} = 10^A \Leftrightarrow I_t = I_0 10^{-A}$
- $\Phi_f = \frac{I_f}{I_{\text{absorbé}}} = \frac{I_f}{I_0 - I_t} \Rightarrow I_f = \Phi_f \times (I_0 - I_t) = \Phi_f I_0 (1 - 10^{-A})$
- $I_f = 2,3\Phi_f I_0 A = 2,3\Phi_f I_0 \varepsilon \ell c = KI_0 c$ avec $K = 2,3\Phi_f \varepsilon \ell$
- $\frac{d[E]}{dt} = k_{-1}[Z] - k_1[E] \quad \frac{d[Z]}{dt} = k_1[E] - (k_{-1} + k_2)[Z] \quad \frac{d[F]}{dt} = k_2[Z]$
- $K^0 = \frac{[Z]}{[E]} = \frac{[Z]}{c_0 - [Z] - [F]} \Rightarrow [Z] = K^0(c_0 - [Z] - [F]) \Rightarrow [Z] \times (1 + K^0) = K^0(c_0 - [F]) \Rightarrow [Z] = \frac{K^0(c_0 - [F])}{1 + K^0}$
 $\frac{d[F]}{dt} = k_2[Z] = k_2 \frac{K^0(c_0 - [F])}{1 + K^0} \Rightarrow \frac{d[F]}{dt} + \frac{k_2 K^0}{1 + K^0} [F] = \frac{k_2 K^0 c_0}{1 + K^0}$
 F vérifie bien une équation différentielle du type : $\frac{d[F]}{dt} + \alpha[F] = \alpha c_0$ avec $\alpha = \frac{k_2 K^0}{1 + K^0}$
- $[F] = B \times \exp(-\alpha t) + c_0 = c_0 \times (1 - \exp(-\alpha t))$ (CI : $[F](t = 0) = c_0$)
- $I_f = KI_0[F] = KI_0 c_0 \times (1 - \exp(-\alpha t))$

Globalement les variations de $I_f(t)$ semblent suivre celles de $KI_0 c_0 \times (1 - \exp(-\alpha t))$ même s'il n'est pas exact :

- $I_f(t \rightarrow +\infty)$ tend vers une constante I_{max} (qui serait égale à $KI_0 c_0$)
- $I_f(t = 0) \approx 0$ sur le graphe mais ne s'annule pas strictement
- $I_f(t_{1/2}) = \frac{I_{\text{max}}}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha}$ avec $\alpha = \frac{k_2 K^0}{1 + K^0}$ et $K^0 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ AN : $t_{1/2} = 875$ s par le modèle et graphiquement on trouve $t_{1/2}$ un peu au-delà de 1000 s (I_{max} non lisible proprement graphiquement).

8.

```

10 #Concentrations initiales
11 E0=5.7e-6 #mol/L
12 Z0=0. #mol/L
13 F0=0. #mol/L
26 while i<=N and E[-1]>=0:
27     e=E[-1]
28     z=Z[-1]
29     f=F[-1]
30     t.append(i*h)
31     E.append(e - k1*e*h + km1*z*h)
32     Z.append(z + k1*e*h - (km1+k2)*z*h)
33     F.append(f + k2*z*h)
34     i=i+1

```

- Avec les courbes données, on ne peut pas dire qu'il existe de différence notable entre la modélisation et la résolution numérique, ce qui validerait le modèle cinétique proposé.

Exercice 2 : Fonctionnement de capteurs à dioxygène

- $v_{\text{disp}}(A^*) = -\frac{d[A^*]}{dt} = (k_r + k_{nr})[A^*] \Rightarrow \frac{d[A^*]}{dt} + (k_r + k_{nr})[A^*] = 0$
- $[A^*] = [A^*]_0 \times e^{-\frac{t}{\tau_0}}$
- En présence d'inhibiteur, l'équation différentielle devient : $\frac{d[A^*]}{dt} + (k_r + k_{nr} + k_q[Q])[A^*] = 0$
 $\Rightarrow [A^*]_Q = [A^*]_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}}$ avec $\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_q[Q]}$ ($[Q]$ étant supposée indépendante du temps)
- $\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{k_r + k_{nr} + k_q[Q]}{k_r + k_{nr}} = 1 + K[Q]$ avec $K = \frac{k_q}{k_r + k_{nr}}$

5. Voir cours

6. $\lambda = \lambda_{max,abs} \approx 410 \text{ nm}$

7. Dans le cadre du modèle de Stern-Volmer, $\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV}p(O_2) \Rightarrow$ la représentation graphique de $\frac{\tau_0}{\tau}$ en fonction de $p(O_2)$ selon ce modèle est une droite affine, ce qui est le cas sur la figure fournie. Le graphique est donc compatible avec le modèle de Stern-Volmer.

8. Dosage par étalonnage : la mesure de $\frac{\tau_0}{\tau}$ permet d'en déduire la pression partielle en dioxygène dans un échantillon.

Exercice 3 : Propriété physico-chimique de la (-)-quinine et application aux dosages

1. Voir cours : déplacement de Stokes.

2. $I_f = k_2[QH_2^{2+}] \quad I_{abs} = k_{abs}[QH_2^{2+}]$

3. QH_2^{2+} : IR à courte durée de vie ($\sim 10^{-10} - 10^{-7} \text{ s}$) $\rightarrow$ AEQS

4. $\frac{d[QH_2^{2+}]}{dt} = k_{abs}[QH_2^{2+}] - (k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+}] = 0 \Rightarrow k_{abs}[QH_2^{2+}] = (k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+}]$
 $\Rightarrow [QH_2^{2+}] = \frac{k_{abs}}{k_1 + k_2 + k_3} [QH_2^{2+}]$

5. Rendement quantique de fluorescence : $\Phi_f = \frac{I_f}{I_{abs}}$ Absorbance : $A(\lambda_{exc}) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$
 $A(\lambda_{exc}) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \Rightarrow \frac{I_0}{I_t} = 10^{A(\lambda_{exc})} \Leftrightarrow I_t = I_0 10^{-A(\lambda_{exc})}$
 $\Rightarrow \Phi_f = \frac{I_f}{I_{abs}} = \frac{I_f}{I_0 - I_t} \Rightarrow I_f = \Phi_f \times (I_0 - I_t) = \Phi_f I_0 (1 - 10^{-A(\lambda_{exc})})$

6. A $\lambda_{exc} = 333 \text{ nm}$, QH_2^{2+} et QH^+ , l'absorbance est identique d'après la figure 1. Par ailleurs, l'intensité incidente I_0 est aussi identique pour les deux espèces. On en déduit d'après la question précédente : $\frac{I_f(QH_2^{2+})}{I_f(QH^+)} = \frac{\Phi_f(QH_2^{2+})}{\Phi_f(QH^+)} = \frac{1}{0,9} = 1,1$. On retrouve bien le rapport annoncé ($0,55/0,50=1,1$).

7. $\frac{d[QH_2^{2+}]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+}] \Rightarrow \frac{d[QH_2^{2+}]}{dt} + (k_1 + k_2 + k_3)[QH_2^{2+}] = 0 \Rightarrow \frac{d[QH_2^{2+}]}{dt} + \frac{1}{\tau}[QH_2^{2+}] = 0$ avec $\tau = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3}$

La résolution de l'équation différentielle donne : $[QH_2^{2+}] = [QH_2^{2+}]_0 \exp(-t/\tau)$

$$I_f = k_2[QH_2^{2+}] \Rightarrow I_f = I_{f,0} \exp(-t/\tau) \Rightarrow \ln\left(\frac{I_f}{I_{f,0}}\right) = -\frac{1}{\tau}t$$

Graphiquement, le coefficient directeur est estimé à : $a = \frac{4,2-5,6}{40 \times 10^{-9}}$, donnant le déclin de fluorescence : $\tau = -\frac{1}{a} = 18 \text{ ns}$

8. Travailler dans une solution acide permet de s'assurer de la prédominance de QH_2^{2+} . D'après les spectres donnés en Figure 1, $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$ correspond à la longueur d'excitation pour laquelle l'absorbance de QH_2^{2+} est maximale et $\lambda_{em} = 445 \text{ nm}$ à celle où l'émission par fluorescence est maximale.

9. $I_f = \Phi_f I_0 (1 - 10^{-A})$

Pour de faibles absorbances ($A < 0,1$) : $1 - 10^{-A} = (\ln 10)A \Rightarrow (\ln 10)\Phi_f I_0 A = (\ln 10)\Phi_f I_0 \varepsilon_{QH_2^{2+}} \ell [QH_2^{2+}] \Rightarrow I_f = K[QH_2^{2+}]$
avec $K = (\ln 10)\Phi_f I_0 \varepsilon_{QH_2^{2+}} \ell$

La fonction $I_f = f([QH_2^{2+}])$ est donc linéaire, ce qui permet un dosage par étalonnage.

10. L'équation de la droite d'étalonnage est : $y = 1,37 \times 10^8 x + 18$ (comme le prévoit le modèle, la droite passe « quasiment » par l'origine). On en déduit la concentration en quinine de la boisson : $C = 100 \times \frac{318-18}{1,37 \times 10^8} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, concentration bien comprise dans l'intervalle attendu.