

Problème 1 - Comment certains arbres peuvent-il devenir si grands ?

1. Loi de statique des fluides (avec un axe ascendant) : $dP = -\rho g dz$

Par intégration entre l'altitude $z = 0$ et l'altitude z , avec masse volumique constante :

$$P(z) = P_0 - \rho g z$$

2. Calculons la hauteur de l'arbre maximale h_{max} , pour que la pression soit nulle (rigoureusement supérieure à P_{sat} , non donnée, pour éviter le phénomène de cavitation) :

$$P(z = h_{max}) = 0 = -\rho g h_{max} + P_0 \Rightarrow h_{max} = \frac{P_0}{\rho g}$$

$$AN : h_{max} = \frac{10^5}{1000 \times 9,81} = 10,2 \text{ m}$$

Donc selon ce modèle, les arbres d'une hauteur supérieure à 10,2 m ne peuvent exister.

3. $[\ell_c^2] = \frac{[\gamma]}{[\rho g]} = \frac{[\gamma] \cdot [V]}{[mg]} = \frac{[\gamma] \cdot [V]}{[P]} = \frac{N \cdot m^{-1} \cdot m^3}{N} = m^2$.

ℓ_c est bien une grandeur homogène à une longueur.

$$AN : \ell_c = \sqrt{\frac{73 \times 10^{-3}}{1000 \times 9,81}} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ m}$$

4. La longueur capillaire est beaucoup plus grande que le rayon des canaux du xylème ($25 \mu\text{m}$ à $250 \mu\text{m}$) donc le modèle proposé est valide.

5. Le système est l'eau du récipient (masse m_0) et l'eau du capillaire ($m = \rho \pi r^2 z$). Il s'agit d'un système fermé.

L'axe (Oz) est ascendant.

On suppose que la masse d'eau contenue dans le récipient n'a pas de modification d'énergie potentielle de pesanteur durant l'ascension capillaire.

$$dE_{pp} = +mgdz = +\rho \pi r^2 z g dz$$

Justification :

$$E_{pp} = E_{pp, colonne} + E_{pp, reste de l'eau}$$

$$E_{pp} = m_{colonne} g \frac{z}{2} + cste = \rho \pi r^2 z g \frac{z}{2} + cste = \rho \pi r^2 g \frac{z^2}{2} + cste$$

$$\frac{dE_{pp}}{dz} = \rho \pi r^2 z g \Rightarrow dE_{pp} = +\rho \pi r^2 z g dz$$

6. Lors de l'ascension capillaire, le système crée une surface solide/liquide au détriment d'une surface solide/air :

$$dE_{ps} = +\gamma_{SL} dS - \gamma_{SG} dS$$

$$dE_{ps} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) 2\pi r dz$$

D'après la loi Young :

$$dE_{ps} = -\gamma \cdot \cos(\alpha) 2\pi r dz$$

7. Référentiel terrestre supposé galiléen

Les forces s'appliquant au système fermé précédemment défini sont le poids et la force de tension superficielle. Toutes ces forces sont conservatives.

$$\text{On applique le TEM : } dE_m = 0 \Rightarrow dE_c + dE_{pp} + dE_{ps} = 0$$

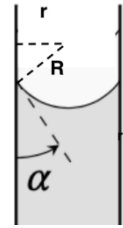
$$\text{On suppose que le mouvement est lent : } dE_c = 0$$

$$\Rightarrow \rho \pi r^2 h g dz - \gamma \cdot \cos(\alpha) 2\pi r dz = 0$$

En réarrangeant : $h = \frac{2\gamma \cdot \cos(\alpha)}{\rho g r}$

Or, par géométrie ou par identification (sur le schéma \tilde{r} est noté R) : $\cos(\alpha) = \frac{r}{\tilde{r}}$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g \tilde{r}}$$



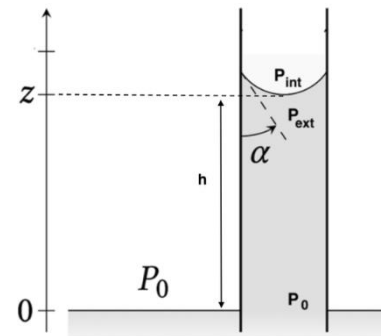
8. A la base du capillaire, le fluide est libre, sa pression vaut donc P_0 .

LFSF sur la colonne d'eau contenue dans le capillaire : $P_0 - P_{ext} = \rho g h$

Loi de Laplace au niveau du ménisque :

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{\tilde{r}} \cdot \text{Or } P_{int} = P_0 \text{ donc } P_0 - P_{ext} = \frac{2\gamma}{\tilde{r}}$$

Il vient $\rho g h = \frac{2\gamma}{\tilde{r}}$. On retrouve la loi de Jurin.



9. AN : On suppose que le mouillage est total donc $\alpha = 0$. On prend le rayon le plus petit pour avec la hauteur la plus grande.

$$h = \frac{2 \times 73 \times 10^{-3} \cdot \cos(0)}{1000 \times 9,81 \times 25 \times 10^{-6}} = \mathbf{0,60 \text{ m}}$$

La capillarité ne peut pas expliquer à elle seule la montée de sève.

10. Référentiel terrestre supposé galiléen

Système : le piston de masse négligeable

BDF :

- Poids (négligé)
- Force de l'opérateur : $\vec{F} = F \cdot \vec{e}_z$
- Force pressante du fluide : $\vec{F}_{P,F} = P(z)S \cdot \vec{e}_z$
- Force pressante de l'atmosphère : $\vec{F}_{P,atm} = -P_0 S \cdot \vec{e}_z$

A l'équilibre : $\vec{F} + \vec{F}_{P,F} + \vec{F}_{P,atm} = \vec{0}$

En projetant sur l'axe (Oz) : $F + P(z)S - P_0 S = 0$

Ainsi : $P(z) = P_0 - \frac{F}{S}$

11. Si $F > F_0 = P_0 S$ alors $P(z) < 0$.

Explication possible : forte cohésion entre les molécules d'eau (liaison H)

12. AN : d'après la LFSF alors $z = 112 \text{ m}$

$$P(z = 112 \text{ m}) = -\rho g z + P_0 = -1000 \times 9,81 \times 112 + 10^5 = \mathbf{-1,0 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

Le résultat est bien négatif comme semble le proposer le modèle. La valeur absolue est en revanche énorme ! Cependant, le sujet semble nous indiquer ce que telles pressions sont possibles

Problème n°2 : Les coumarines

13. Voir cours

14. D'après le schéma de la question précédente, $\Delta E_{abs} > \Delta E_{flu}$

Or $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda_{abs} < \lambda_{flu}$: la lumière est émise par fluorescence à une plus grande longueur d'onde que celle absorbée.

\Rightarrow **spectre 1 : spectre d'absorption** **spectre 2 : spectre d'émission de fluorescence**

Le spectre d'absorption de la coumarine 6 est constitué d'une bande d'absorption centrée autour de la longueur d'ondes $\lambda \approx 460 \text{ nm}$, dans le bleu d'après le cercle chromatique. La couleur d'une poudre de coumarine 6 correspondrait alors à la couleur complémentaire soit le **jaune-orangée**.

Le spectre de fluorescence de la coumarine 6 est constitué d'une bande centrée autour de la longueur d'ondes $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ dans le vert-cyan d'après le cercle chromatique. Le **vert-cyan** correspondrait donc à la couleur de fluorescence de la coumarine 6.

15. a. Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \ell C$

A : absorbance d'une solution à la concentration C en quantité de matière (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de l'espèce absorbante à la longueur d'onde λ de travail.

ε (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) : coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante à la longueur d'onde λ de travail

ℓ (en cm) : longueur de la cuve

b. Les points expérimentaux s'alignent bien suivant une droite-modèle avec des résidus répartis aléatoirement autour de la droite-modèle. Par ailleurs, la valeur absolue des résidus est faible par rapport aux valeurs correspondantes de l'absorbance (<7%). Enfin, l'ordonnée à l'origine de la droite-modèle est négligeable par rapport aux valeurs mesurées de l'absorbance, ce qui montre que les résultats expérimentaux peuvent bien être décrits par la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \ell C$.

c. $\varepsilon \ell = 0,100 \Rightarrow \varepsilon = \frac{0,100}{\ell}$

AN : $\varepsilon = \frac{0,100}{2} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \Rightarrow \varepsilon = 5,0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

16. Le déplacement de Stokes correspond à la différence en nm entre la longueur d'onde d'absorption maximale d'un fluorophore et la longueur d'onde maximale de son émission de fluorescence. D'après la figure 2 : $\Delta\lambda = 500 - 460 = 40 \text{ nm}$ pour la coumarine 6.

Si le déplacement de Stokes est trop faible, la lumière émise est susceptible d'être réabsorbée par d'autres molécules. Un grand déplacement de Stokes évite ce phénomène.

17. $\phi_f = \frac{I_f}{I_{abs}} = \frac{k_f [M^*]}{k_{abs}[M]}$

AEQS : $\frac{d[M^*]}{dt} = 0 = -k_{abs}[M] + (k_f + k_{nr})[M^*] \Rightarrow k_{abs}[M] = (k_f + k_{nr})[M^*]$

$\Rightarrow \phi_f = \frac{k_f [M^*]}{k_{abs}[M]} = \frac{k_f [M^*]}{(k_f + k_{nr})[M^*]} = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}$

18. a. $\frac{d[M^*]}{dt} = -(k_f + k_{nr})[M^*] \Rightarrow \frac{d[M^*]}{dt} + \frac{1}{\tau} [M^*] = 0$ avec $\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr}}$

b. $[M^*] = [M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$

c. $I_f = k_f [M^*] = k_f [M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$

19. On peut estimer τ graphiquement en traçant la tangente à l'origine de la courbe $I_f = f(t)$. Le temps τ correspond à l'abscisse du point d'intersection entre cette tangente et l'axe des abscisses : $\tau \approx 250$ ps.

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}} = k_f \tau \quad \text{AN : } \phi_f = 2,0 \times 10^9 \times 250 \times 10^{-12} = 0,50$$

20. Un bon fluorophore doit idéalement avoir un coefficient d'absorption molaire élevé pour avoir un grand nombre de molécules portées à l'état excité. Il doit aussi avoir un rendement quantique de fluorescence élevé pour que ces molécules se désexcitent par fluorescence. Les coumarines **314** et **343** ont un rendement quantique de fluorescence plus élevé que la coumarine **6** mais ont un coefficient d'absorption molaire bien plus faible. On peut donc prédire que la coumarine qui donnera la fluorescence la plus intense, est la fluorescence **6**.

Problème n°3 : Étude cinétique de l'oxydation de la vanilline

21. L'étape (b) nécessite la présence d'ions H^+ . En milieu très basique, cette étape et les suivantes ne peuvent se produire, et le mécanisme d'oxydation de l'ion vanillate peut être réduit à la première ligne

$$22. v = -\frac{d[2a]}{dt} = k_{Cl}[2a]P_{O_2}$$

23. L'AEQS s'applique à un intermédiaire réactionnel difficilement formé et facilement détruit, d'un point de vue cinétique, après un court temps d'induction.

$$\frac{d[E^*]}{dt} = 0 = v_d - v_e$$

$$\frac{d[F^*]}{dt} = 0 = v_{EF} - v_c - v_d + v_e - 2v_f$$

$$\text{En sommant les deux équations ci-dessus : } 0 = v_{EF} - v_c - 2v_f$$

$$\Rightarrow 2k_t[F^*]^2 + k_{ox}P_{O_2}^2[F^*] - k_{EF}[E] = 0$$

$$24. [F^*] = \frac{k_{ox}P_{O_2}^2 + \sqrt{(k_{ox}P_{O_2}^2)^2 + 4 \times 2k_t \times k_{EF}[E]}}{4k_t} = \frac{k_{ox}P_{O_2}^2}{4k_t} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4}} \right)$$

25. Si la pression partielle en dioxygène est élevée, on peut supposer $\frac{8k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4} \ll 1$

$$\Rightarrow \sqrt{1 + \frac{8k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4}} = \left(1 + \frac{8k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4} \right)^{1/2} = 1 + \frac{4k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4}$$

$$\Rightarrow [F^*] = \frac{k_{ox}P_{O_2}^2}{4k_t} \left(-1 + 1 + \frac{4k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4} \right) = \frac{k_{ox}P_{O_2}^2}{4k_t} \times \frac{4k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4} = \frac{k_{EF}[E]}{k_{ox}P_{O_2}^2}$$

$$26. v = v_d = k_{p1}[E][F^*] = k_{p1}[E] \frac{k_{EF}[E]}{k_{ox}P_{O_2}^2} = \frac{k_{p1}k_{EF}[E]^2}{k_{ox}P_{O_2}^2}$$

$$27. v = A \left(\frac{B[H^+]}{1+B[H^+]} \right)^2 [2a]^2 = k[2a]^2 \text{ (le pH étant fixé)}$$

$$\frac{d[2a]}{[2a]^2} = k dt$$

$$\Rightarrow \int_{[2a]_0}^{\frac{[2a]_0}{2}} \frac{d[2a]}{[2a]^2} = -k \int_0^{t_{1/2}} dt$$

$$\Rightarrow -\frac{2}{[2a]_0} + \frac{1}{[2a]_0} = -k t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[2a]_0} = k t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[2a]_0}$$

Le temps de demi-réaction est donc inversement proportionnel à la concentration initiale en quantité de matière et donc en masse en ion vanillate si l'ordre n est égal à 2.

Ou encore le produit de la concentration en masse en ion vanillate par le temps de demi-réaction doit être une constante.

Par lecture graphique :

Concentration C en masse en ion vanillate (en g/L)	Temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (en min)	$C \times t_{1/2}$ (en $\text{min} \cdot \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
0,51	140	71,4
1,10	Non atteint	
1,67	35	58,5
2,50	22	55,0

Les produits $C \times t_{1/2}$ sont tous du même ordre de grandeur. On peut supposer que les données expérimentales sont en accord avec l'ordre 2 supposé.