

DS6

1h45 (8h-9h45)

Consignes à lire avant de composer :

- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 1h45.

Problème 1 – Tension superficielle

Problème 2 – Fluorescence

Problème 3 – Cinétique

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

Données

- Accélération de pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
- Masse volumique de l'eau : $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Coefficient superficielle air / eau (liquide) à 20 °C : $\gamma = 73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

Les plus grands arbres au monde se trouvent actuellement en Californie du Nord, aux États-Unis. Il s'agit de séquoias de Californie, dont la hauteur dépasse les 100 m. Le plus grand d'entre-eux atteint 112 m.

Dans les arbres, la sève brute est une solution aqueuse diluée contenant des ions et des acides aminés. Elle est acheminée depuis les racines jusqu'aux feuilles dans les canaux du xylème dont le rayon varie entre 25 μm et 250 μm . On cherche ici à étudier certaines problématiques liées à l'ascension de la sève brute dans l'arbre.

Dans toute cette partie, la sève brute sera assimilée à de l'eau liquide pure, modélisée par une phase condensée incompressible et indilatable. De plus l'écoulement de la sève est supposé suffisamment lent pour que le fluide soit à l'équilibre mécanique à tout instant.

Partie A - Statique des fluides

On considère un fluide de masse volumique ρ à l'équilibre mécanique dans le référentiel terrestre supposé galiléen. On note toujours $\vec{g} = -g\vec{e}_z$ l'accélération de la pesanteur, où \vec{e}_z est un vecteur unitaire orienté selon la verticale ascendante.

1. Justifier que la pression $P(z)$ dans un fluide incompressible dont la surface libre à l'altitude $z = 0$ est à la pression atmosphérique P_0 s'écrit : $P(z) = P_0 - \rho g z$.

La théorie dite de cohésion (Dixon, 1894) suppose la présence de colonnes d'eau continues entre les racines et les feuilles dans les canaux du xylème pour le transport de la sève brute.

2. Justifier que l'existence d'arbres dont la hauteur dépasse 10 m semble impossible.

Partie B - Capillarité

On cherche à savoir si les forces capillaires peuvent expliquer l'ascension de la sève dans les canaux du xylème. On assimile l'un de ces canaux à un cylindre de rayon r . On note respectivement $\gamma_{LG}(= \gamma)$, γ_{SL} et γ_{SG} les coefficients de tension superficielle entre l'eau et l'air, entre l'eau et la surface des canaux et entre l'air et la surface des canaux. Dans une situation de mouillage partiel, on rappelle que l'angle de contact α (Fig. 2) entre le solide et le liquide vérifie la loi de Young-Dupré :

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma}$$

3. Montrer que la quantité $\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est homogène à une longueur. Cette longueur est appelée longueur capillaire. Calculer sa valeur dans le cas de l'eau.
4. Le ménisque formé à l'interface eau-air est de forme sphérique dans le cas où son rayon est négligeable devant la longueur capillaire. Justifier que cette modélisation est valide dans le cas qui nous intéresse.

Lorsque l'on plonge dans l'eau un tube de rayon intérieur r faible, ouvert aux deux extrémités, on constate que l'eau monte dans le tube avant d'atteindre un nouvel équilibre (figure 1).

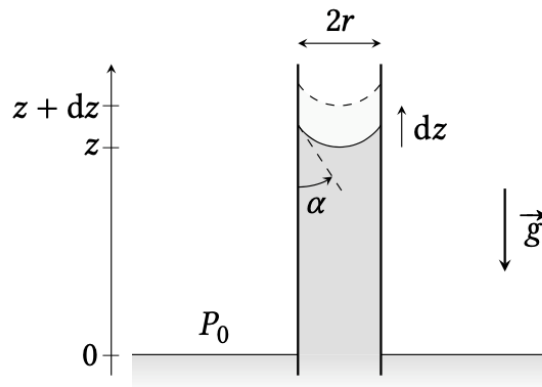


Figure 1 – Ascension capillaire.

5. En considérant comme système l'ensemble de l'eau, montrer que la variation élémentaire d'énergie potentielle dE_{pp} causée par une ascension du niveau de l'eau dans le tube d'une hauteur dz s'écrit :

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

6. Exprimer de même la variation élémentaire d'énergie de surface dE_{ps} associée à la même ascension du niveau de l'eau dans le tube d'une hauteur dz .
7. En déduire qu'à l'équilibre, la valeur h de la hauteur z du liquide dans le tube vérifie la loi de Jurin :

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

où \tilde{r} est le rayon du ménisque sphérique dont on donnera l'expression en fonction de r et α .

8. Vérifier que cette expression est cohérente avec la loi de Laplace :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{\tilde{r}}$$

avec P_{int} et P_{ext} les pressions à l'intérieur (i.e. au-dessus) et à l'extérieur (i.e. en dessous) du ménisque.

9. En supposant que le mouillage des canaux est total, évaluer numériquement la hauteur maximale de la colonne d'eau dans les canaux du xylème. Conclure.

Partie C - Pression négative

Le concept de pression négative peut surprendre mais se comprend aisément en imaginant un fluide réel contenu dans un récipient. Lorsque les particules du fluide poussent sur les parois du contenant, la pression du fluide est positive, lorsqu'elles tirent dessus, elle est négative !

On considère un fluide contenu dans un cylindre de section S , fermé par un piston mobile sans frottement de masse négligeable (figure 2). Sa position est repérée par la coordonnée d'espace z . L'ensemble est placé dans l'air à pression ambiante P_0 . Un opérateur tire sur le piston en exerçant une force modélisant le phénomène d'évapotranspiration au niveau des stomates des feuilles : $\vec{F} = F \cdot \vec{e}_z$.

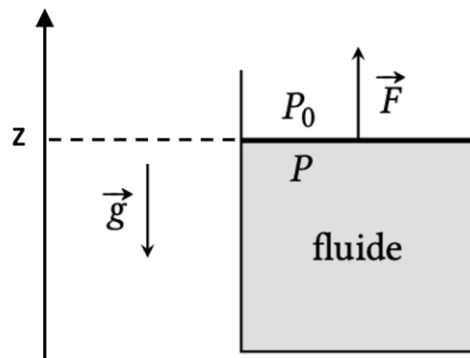
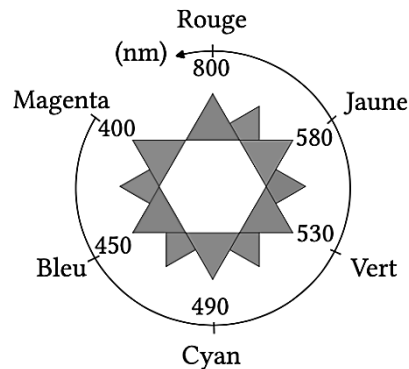


Figure 2 – Schéma de situation.

10. Réaliser un bilan de forces sur le piston et exprimer la pression $P(z)$ dans le fluide à l'équilibre en fonction de P_0 , F et S .
11. Si l'on remplit le cylindre avec de l'eau, on admet qu'il est possible d'observer un équilibre, même si l'opérateur applique une force de norme supérieure à $F_0 = P_0 S$. Commenter alors le signe de la pression dans l'eau. Selon vous, comment peut-on expliquer ce résultat ?
12. Évaluer numériquement la pression de la sève brute au sommet du plus grand arbre actuellement existant. Commenter le résultat.

Problème n°2 : Les coumarines

Donnée : Cercle chromatique :



Les coumarines sont parmi les sondes fluorescentes les plus utilisées en laboratoire. Certaines coumarines sont par exemple utilisées en biologie et en bio-imagerie comme marqueur de protéines, peptides, acides nucléiques, comme sondes enzymatiques, ou encore en imagerie en microscopie confocale. La coumarine 6 est une coumarine surtout utilisée dans la fabrication des lasers à colorant. L'objectif de ce problème est de déterminer le coefficient d'extinction molaire ϵ et le rendement quantique de fluorescence ϕ_f de la coumarine 6.

La structure de la coumarine 6 est présentée sur la figure 1 et les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de cette molécule sont donnés sur la figure 2.

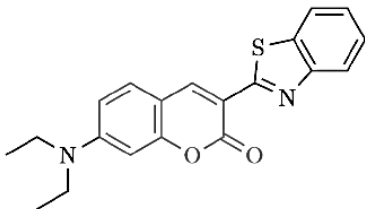


Figure 1 : Structure de la coumarine 6

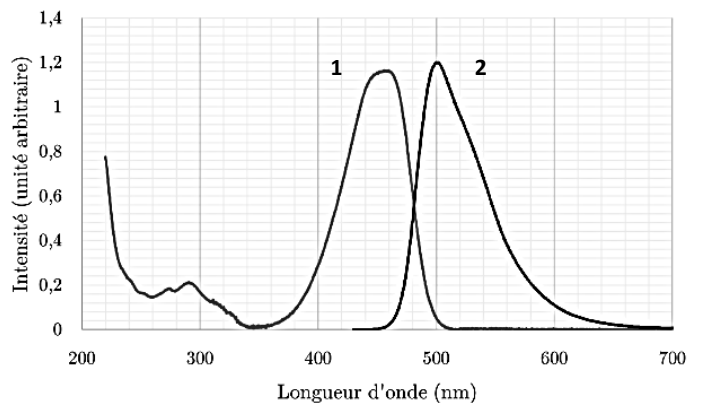
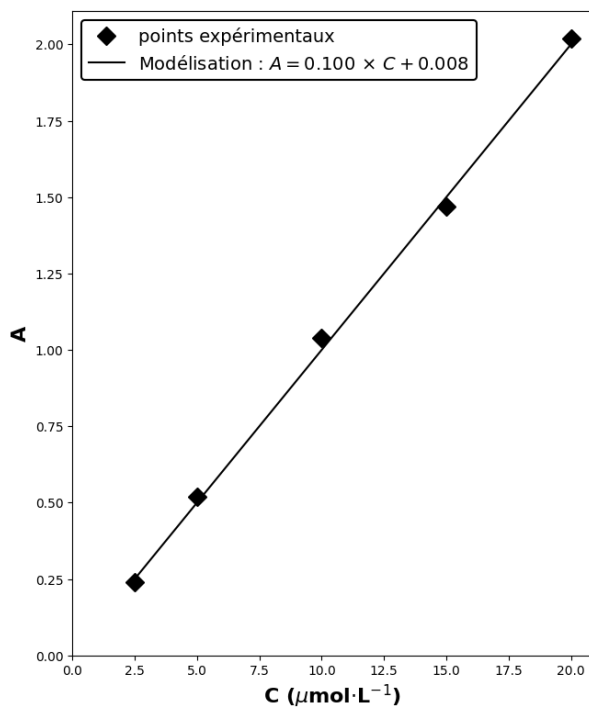


Figure 2 : Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la coumarine 6

13. Décrire le phénomène de fluorescence à l'aide d'un schéma des niveaux d'énergie électroniques et vibrationnelles d'un fluorophore.
14. Identifier sur les spectres 1 et 2 de la figure 2, le spectre d'absorption et le spectre d'émission de fluorescence de la coumarine 6 en justifiant votre réponse. Prévoir alors la couleur d'une poudre de coumarine 6 ainsi que la couleur de fluorescence de la coumarine 6.
15. a. Rappeler la loi de Beer-Lambert en indiquant le nom des grandeurs apparaissant dans cette loi.
b. En analysant la Figure 3, justifier que la loi de Beer-Lambert peut être utilisée ici.
c. Déterminer alors le coefficient d'extinction molaire ϵ de la coumarine 6 à $\lambda_0 = 459 \text{ nm}$.

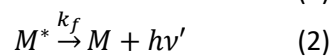
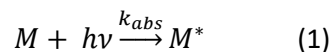


Concentration (μmol · L ⁻¹)	Résidu
2,5	-0.01063158
5,0	0.01873684
10,0	0.03747368
15,0	-0.03378947
20,0	0.01494737

Figure 3 : Evolution de l'absorbance de la coumarine **6** en fonction de sa concentration à la longueur d'onde $\lambda_0 = 459 \text{ nm}$ et avec une longueur de cuve $\ell = 2,0 \text{ cm}$ (à 25°C)

16. Estimer le déplacement de Stokes en nm pour la coumarine **6**. Expliquer pourquoi il est préférable d'avoir un déplacement de Stokes grand pour l'utilisation de cette molécule fluorescente.

Dans la suite, on souhaite déterminer le rendement quantique de fluorescence ϕ_f de la coumarine **6**. Dans ce but, un échantillon contenant des molécules de coumarine **6** est initialement exposé à une impulsion lumineuse de longueur d'onde $\lambda_{exc} = \lambda_0 = 459 \text{ nm}$. La coumarine **6**, notée M dans son état fondamental, est portée à un état excité M^* . Suite à cette excitation, la coumarine peut alors revenir à l'état fondamental selon deux processus en compétition : un processus de fluorescence (2) et un processus non radiatif (3). Les équations cinétiques décrivant ces processus sont les suivantes :



Avec k_f et k_{nr} les constantes de vitesse des actes élémentaires (2) et (3).

Dans un premier temps, on réalise une excitation stationnaire (excitation continue et constante au cours du temps). On peut alors considérer, qu'à chaque instant, la quantité de molécules excitées M^* est faible et constante par rapport à la quantité de molécules en solution M .

17. Donner l'expression du rendement quantique de fluorescence ϕ_f en fonction de I_{abs} et I_f , respectivement l'intensité absorbée et l'intensité de fluorescence, puis en fonction des constantes de vitesses k_f et k_{nr} .

Afin de déterminer la valeur du rendement quantique de fluorescence, on provoque une excitation transitoire : à un instant pris comme origine des temps ($t = 0$ s), une impulsion lumineuse (de longueur d'onde $\lambda_{exc} = \lambda_0 = 459$ nm) de très courte durée fait passer un stock de molécules de coumarine M à l'état excité M^* .

18. a. Après extinction de la lumière d'excitation, montrer que la concentration en espèce excitée $[M^*]$, vérifie une équation différentielle du premier ordre de la forme :

$$\frac{d[M^*]}{dt} + \frac{1}{\tau}[M^*] = 0$$

On précisera l'expression de τ en fonction des constantes de vitesses k_f et k_{nr} .

- b. Donner l'expression de $[M^*](t)$ en fonction de la concentration en quantité de matière initiale en coumarine après extinction de l'excitation, $[M^*]_0$, de t et de τ .

- c. En déduire l'expression de I_f en fonction du temps.

19. On donne **Figure 4**, l'évolution de l'intensité de fluorescence de la coumarine **6** en fonction du temps après exposition initiale à une impulsion lumineuse de longueur d'onde de $\lambda_{exc} = \lambda_0 = 459$ nm. Sachant que la constante de vitesse k_f associée au phénomène de fluorescence est estimée à $k_f = 2,0 \times 10^9$ s⁻¹, évaluer le rendement quantique de fluorescence ϕ_f de la coumarine **6**.

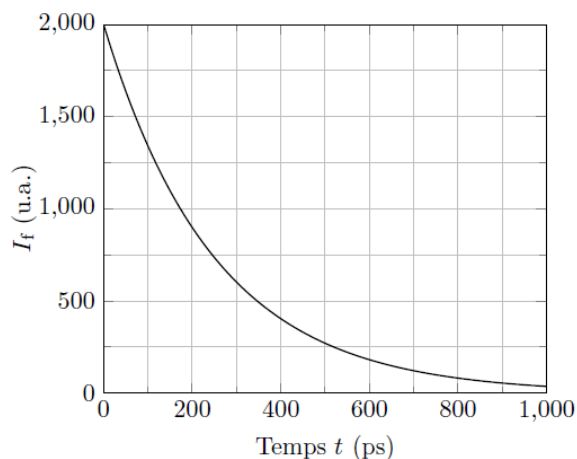


Figure 4 : Evolution de l'intensité de fluorescence de la coumarine **6** en fonction du temps après exposition initiale à une impulsion lumineuse de longueur d'onde de $\lambda_{exc} = \lambda_0 = 459$ nm.

20. On donne ci-dessous les caractéristiques de deux autres coumarines, la coumarine **314** et la coumarine **343**, dont la couleur de fluorescence est proche de celle de la coumarine **6**. Prévoir la coumarine (**6**, **314** ou **343**) qui donnera la fluorescence la plus intense. Justifier votre réponse.

Coumarine	ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) (à la longueur d'onde d'absorption maximale et à 25°C)	ϕ_f
Coumarine 314	13000	0,61
Coumarine 343	11000	0,63

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

Ce problème porte sur l'étude de la cinétique d'oxydation de l'anion vanillate **2a** sous l'action du dioxygène gazeux. On admet que pour les gaz, comme le dioxygène, c'est leur pression partielle qui intervient dans l'expression de la vitesse de réaction au lieu de leur concentration en quantité de matière.

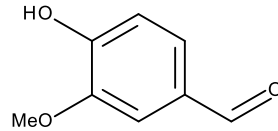


Figure 1 : Structure de la vanilline **2**

Un mécanisme radicalaire en chaîne a été proposé par FARGUES en 1996. Chaque équation de la **Figure 2** correspond à un acte élémentaire.

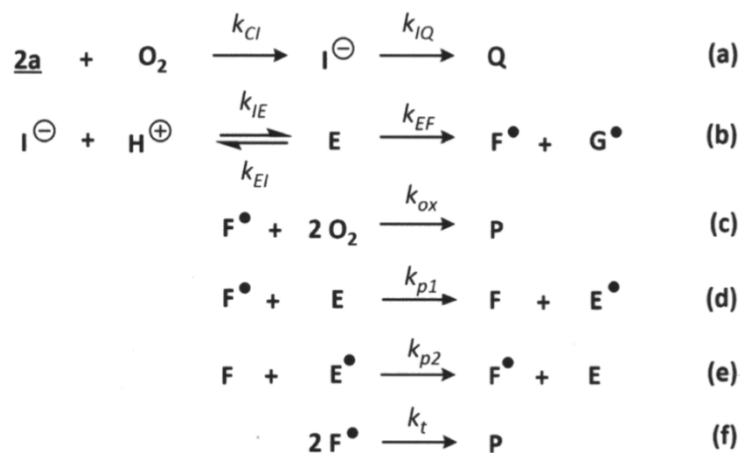


Figure 2 : Modèle cinétique d'oxydation de la lignine par le dioxygène.

2a : anion vanillate, **E** : hydroperoxyde de vanilline, **F[•]** : radical issu de la décomposition de **E**, **G[•]** : **HO[•]**, **I[•]** : hydroperoxyde de vanilline, **Q** : quinone, **P** : produits (Fargues et al., *Chem. Eng. Technol.*, 1996, 35, 28-36).

21. Justifier qu'en milieu très basique, le mécanisme d'oxydation de l'ion vanillate (**Figure 2**) puisse être réduit à la première ligne (a).

22. Exprimer la vitesse de disparition de l'anion vanillate **2a** dans ces conditions de pH.

Dans la suite, on se place dans des conditions de pH modéré où l'approximation précédente n'est pas justifiée.

23. Citer la (les) condition(s) d'application de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS). On admettra que l'AEQS s'applique à **E[•]** et **F[•]**. Montrer alors que :

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

24. Résoudre l'équation précédente et montrer que **[F[•]]** s'exprime sous la forme :

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

25. Montrer que, lorsque la pression partielle en dioxygène est élevée, on peut simplifier l'expression précédente :

$$[\mathbf{F}\cdot] = \frac{k_{EF}[\mathbf{E}]}{k_{ox}P_{O_2}^2}$$

On rappelle que l'approximation $(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x$ peut être faite lorsque $x \ll 1$.

26. En admettant que l'étape cinétiquement déterminante est l'étape (d) de constante k_{p1} , exprimer la vitesse de réaction en fonction de $[\mathbf{E}]$, de la pression partielle en dioxygène P_{O_2} et des constantes cinétiques.

On admet alors qu'il est possible d'écrire la vitesse de disparition de l'anion vanillate **2a** sous la forme :

$$v = A \left(\frac{B[H^+]}{1 + B[H^+]} \right)^2 [\mathbf{2a}]^n$$

où A et B sont des constantes et n est un nombre entier.

La **Figure 3** présente l'évolution de la concentration en ion vanillate **2a** dans le milieu au cours de la réaction pour différentes conditions initiales.

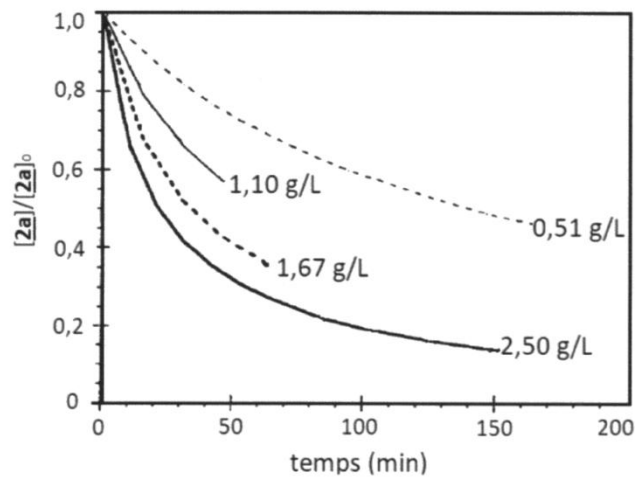


Figure 3 : Évolution de la concentration d'ion vanillate **2a** en fonction du temps pour différentes concentrations en masse initiales en ion vanillate $[2a]_0$. Les autres conditions réactionnelles sont fixées : $\text{pH} = 9,8$; $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{O_2} = 4 \text{ bar}$; $P_{tot} = 9 \text{ bar}$.

27. Exprimer le temps de demi-réaction pour un ordre $n = 2$ par rapport à l'ion vanillate **2a** et discuter l'accord des résultats expérimentaux avec cette hypothèse.