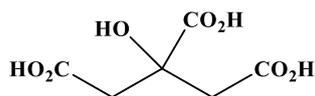


Devoir 3 à rendre le lundi 20 Novembre

Exercice 1 : Le citron vert. Citrate et traitement des calculs rénaux

La lime appelée communément « citron vert » est le fruit de *Citrus aurantiifolia* ou limettier et appartient à la famille agrumes. La forte acidité du jus de la lime (le pH de la lime est compris entre 2,1 et 2,4), est liée essentiellement à la présence d'acide citrique.



Acide citrique

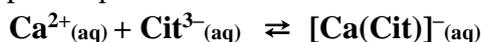
L'acide citrique et ses sels, les citrates, ont de nombreuses applications dans des domaines variés. Outre leur utilisation dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'exhausteur de goût, régulateur d'acidité ou encore agent levurant, ils jouent également un rôle important sur la biodisponibilité des ions calcium Ca^{2+} avec lesquels les ions citrate forment des complexes très stables. Les citrates sont donc utilisés en médecine, entre autres, comme agent anticoagulant ou encore pour la prévention de calculs biliaires.

On s'intéresse dans cette partie à cette dernière utilisation des sels de l'acide citrique. L'oxalate de calcium $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ est un solide très peu soluble dans l'eau qui peut se former dans l'urine et produire des cristaux appelés calculs rénaux (on parle de lithiase urinaire). La réaction associée à cette transformation chimique est modélisée par l'équation :



À la température T du corps, $T = 37^\circ\text{C}$, le produit de solubilité K_S de l'oxalate de calcium vaut $2,0 \times 10^{-9}$.

Lorsque les cristaux atteignent une taille suffisamment importante (de l'ordre de quelques millimètres), ils entraînent l'obstruction d'un uretère et la distension des cavités rénales par l'urine ce qui peut provoquer de violentes douleurs. Un traitement médical des calculs rénaux consiste alors à administrer du citrate (Cit^{3-}) sous la forme de son sel de sodium (Na_3Cit). L'ion citrate forme un complexe soluble avec l'ion calcium, transformation chimique modélisée par l'équation :



dont la constante d'équilibre β vaut $5,0 \times 10^4$ à 37°C .

Enfin, le sang et l'urine sont assimilés à des solutions tampons de $\text{pH} = 7,4$.

Document 5 – $\text{p}K$ a associés à l'acide oxalique et à l'acide citrique à 37°C

acide	acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	acide citrique H_3Cit
$\text{p}K_a$	$\text{p}K_{a1} = 1,2$ $\text{p}K_{a2} = 4,3$	$\text{p}K_{a1} = 3,1$ $\text{p}K_{a2} = 4,8$ $\text{p}K_{a3} = 6,4$

Question ouverte : Déterminer la concentration en citrate de sodium qu'il est nécessaire d'atteindre dans l'urine à 37°C pour obtenir une concentration en ions oxalate égale à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On se place à la limite de disparition de l'oxalate de calcium. Détailler les **différentes étapes** du raisonnement et expliciter les éventuelles **hypothèses ou simplifications** faites en les justifiant.

Toute initiative cohérente sera valorisée.

Exercice 2 : étude d'un équilibre hétérogène

On se propose d'étudier l'équilibre hétérogène : $\text{C}_{(\text{solide})} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{gaz})}$; éventuellement en présence d'un gaz, le diazote, sans action sur les produits présents dans les conditions proposées, entre 700 et 1200K.

I Déterminer la variance du système, en l'absence de diazote. En déduire les conséquences pour le choix des facteurs d'équilibre dont les valeurs peuvent être fixées.

Même question en présence de diazote.

II. Le tableau ci-dessous donne les valeurs des entropies standard $S^\circ(298\text{K})$, des enthalpies standard de formation à 298K, $\Delta_f H^\circ(298\text{K})$ ainsi que celles des capacités calorifiques à pression constante C_p . On donne $R = 8,31\text{ JK}^{-1}$.

	C	CO ₂	CO
$S^\circ(298\text{K})\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	5,7	213,4	197,7
$\Delta_f H^\circ(298\text{K})\text{ kJmol}^{-1}$		-393,1	-110,4
$C_p\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	11,2	43,2	27,6

On négligera les variations de C_p en fonction de la température.

III1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298K de la réaction $\text{C}_{(\text{solide})} + \text{CO}_2_{(\text{gaz})} \rightarrow 2\text{CO}_{(\text{gaz})}$.

III2. Exprimer l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température.

Indication : $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \sum \bar{v}_i C_{p,i}^\circ$

III3. Déterminer l'enthalpie libre de réaction en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction et des pressions partielles des gaz. Que devient cette expression quand le système atteint l'équilibre?

III4. Calculer les expressions $\Delta_r H^\circ(T) = f(T)$ et $\ln K^\circ = g(T)$; K° étant la constante d'équilibre .

III. On étudie cet équilibre à la température $T = 1000\text{K}$.

Pour la suite on prendra $K^\circ(1000\text{K}) = 1,70$

III1. On mélange, à 1000K, sous une pression $P = 1\text{ atm}$, 0,05 mole de CO₂, 0,01 mole de CO et un excès de carbone. Déterminer la composition de la phase gazeuse à l'équilibre, lorsque le système évolue à température et pression constante.

III2. Reprendre la question précédente en ajoutant au mélange initial 0,2 mole de diazote.

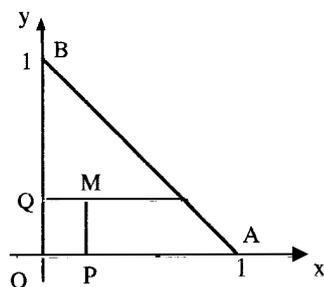
III3. Dans une enceinte vide, de volume invariable $V = 1\text{ litre}$ on introduit 0,05 mole de CO₂, 0,01 mole de CO et un excès de carbone de volume négligeable. On élève la température jusqu'à $T = 1000\text{K}$. Déterminer la composition de la phase gazeuse à l'équilibre, la température étant restée constante.

III4. Reprendre la question précédente en ajoutant au mélange initial 0,2 mole de diazote.

III5. Commenter le rôle de l'addition de diazote dans les questions 2) et 4).

III6. A quelle condition doit satisfaire la masse initiale de carbone dans la question 1) pour que l'équilibre étudié puisse avoir lieu?

IV. Lorsque la phase gazeuse est constituée de trois gaz on peut envisager une discussion d'un équilibre hétérogène à l'aide d'un diagramme triangulaire. Nous désignerons par x , y , z les fractions molaires respectives de CO_2 , de CO , de N_2 . On considère le triangle $A(1,0)$ $B(0,1)$ $O(0,0)$ du plan orthonormé xOy . Un mélange des trois gaz est représenté par un point de ce triangle rectangle isocèle.



IV1. Soit $OP = x$ et $OQ = y$ les coordonnées d'un point M représentant un mélange réactionnel x , y , z en présence de carbone en excès. Quel segment représente la fraction molaire z ?

IV2. Que représentent les points A , O , B ? Que représentent les points de OA , OB , AB ?

IV3. La température T et la pression P étant fixées, déterminer la relation entre x et y représentant les mélanges gazeux en équilibre avec un excès de carbone.

IV4. Remplir le tableau suivant relatif aux trois cas suivants : $K_p/P = 1$: $K_p/P = 4$: $K_p/P = 1/4$.

y	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1
$K^\circ P^\circ/P = 1$								
$K^\circ P^\circ/P = 4$								
$K^\circ P^\circ/P = 1/4$								

Représenter les trois courbes représentant les mélanges possibles en équilibre pour ces trois cas.

IV5. Soit un mélange initial représenté par le point $M_0(x_0, y_0, z_0)$ en présence d'un excès de carbone. Montrer qu'à température et pression constantes, le système évolue suivant une droite et que celle-ci passe par un point fixe ; lequel?

Représenter l'évolution des systèmes étudiés aux questions III1 et 2.

IV6. Le système peut évoluer soit dans le sens de formation de CO , soit dans le sens contraire suivant la position initiale du point M_0 par rapport à la courbe représentant le cas K_p/P envisagé : où doit se trouver M_0 pour observer une évolution vers CO ?

IV7. Etant donné un système en équilibre à T et P , montrer, à l'aide du graphique, l'évolution du système lorsque

–à T constante, on augmente la pression

–à P constante, on augmente la température.

IV8. On envisage des mélanges initiaux tels que le rapport y_0/x_0 soit constant à T et P constantes. Peut-on changer le sens d'évolution de la réaction en faisant varier la fraction molaire z_0 du diazote? Discuter et illustrer sur le triangle.

Exercice 3 : PROPRIÉTÉS ANTIOXYDANTES EN SOLUTION DES SUBSTANCES EXTRACTIBLES DU BOIS

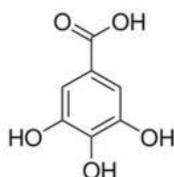
Les constituants principaux du bois sont la cellulose, l'hémicellulose et les lignines, la part de chacun dans la composition chimique du bois varie peu entre les essences et les différences de couleur du bois sont dues essentiellement à des substances secondaires. Ces constituants secondaires sont extractibles par des solvants organiques et sont connus sous le nom d'extractibles ou d'extraits. Le bois est de plus en plus utilisé dans l'habitat, en particulier pour des bardages pour lesquels se pose le problème du grisaillement et de leur dégradation. Le laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois (LERMAB) de l'Université de Nancy s'intéresse à ces problèmes, nous rapportons ici une de ses études (Diouf P. N., El Bakali I., Merlin A., Perrin D., *Annales des 6èmes journées scientifiques de la forêt et du bois*, Juin 2003).

Dosage des phénols dans les essences de bois

L'échantillon de bois analysé est broyé sous forme de sciure. Une masse $m = 8,00\text{g}$ de sciure est placée, à 100°C , sous une pression de 100bar, dans 10mL d'un mélange de méthanol et d'eau, pendant 10 minutes. On obtient une solution notée **B**.

L'extrait obtenu contient entre autres des polyphénols (composés présentant plusieurs cycles benzéniques substitués par au moins un groupe hydroxyle) dont on ne connaît pas la structure et la masse molaire exactes. On recherche la concentration en équivalent d'acide gallique (voir ci-après) par la méthode de Folin-Ciocalteu.

L'acide gallique a pour formule :



Principe de la méthode de Folin-Ciocalteu

Le réactif de Folin-Ciocalteu est une solution aqueuse d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$) d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PWO}_{40}$) et d'acide chlorhydrique. Il est de couleur jaune. Il oxyde les phénols, pour donner, après ajout d'une solution de carbonate de sodium qui rend le milieu basique, un mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}).

On mesure l'absorbance de la solution à une longueur d'onde de 765 nm.

Q1. On commence par réaliser une gamme de solutions d'acide gallique de concentrations connues entre 2 et $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (solutions-étalons) à partir d'une solution-mère à $0,200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Indiquer les opérations à réaliser et le matériel nécessaire pour obtenir 50,0 mL d'une solution de concentration $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q2. Pour chaque solution-étalon, on réalise les opérations suivantes :

- prélèvement de 1,0mL de solution-étalon;
- ajout de 5mL de réactif de Folin-Ciocalteu (préalablement dilué 10 fois) ;
- ajout, 10 min plus tard, de 4mL d'une solution de carbonate de sodium à $75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- chauffage au bain-marie à 50°C ;
- refroidissement dans l'eau froide pendant 10 min;
- mesure de l'absorbance à 765nm. Les résultats obtenus sont les suivants :

Concentration de la solution-étalon en mg .	2	4	10	20	40
Absorbance	0,025	0,051	0,127	0,254	0,508

Q2.1. Définir l'absorbance.

Q2.2. Indiquer comment on choisit la longueur d'onde utilisée pour l'analyse.

Q2.3. Préciser l'opération à réaliser avant les mesures d'absorbance.

Donner l'expression de l'absorbance en fonction des concentrations des solutés d'une solution et préciser les conditions de validité de cette loi que l'on nommera.

Q2.4. Exprimer littéralement la relation entre l'absorbance A et la concentration massique en acide gallique C_m . Valider la relation par une méthode graphique.

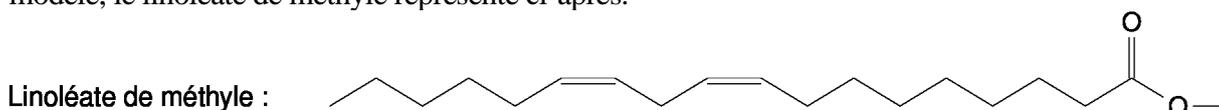
Q.3. On prélève exactement un dixième de la masse de la solution **B** d'extraits et on la dilue dans un volume $V_F = 1,00\text{L}$ d'eau, on obtient une solution **F**. On réalise sur cette solution les mêmes opérations que celles décrites pour chaque solution-étalon.

Pour du bois de noyer, on relève une absorbance $A_{\text{noyer}} = 0,318$.

En déduire la concentration massique équivalente en acide gallique de la solution **F**, puis la masse équivalente d'acide gallique pour l'échantillon de noyer exprimée en mg d'acide gallique par g de bois de noyer.

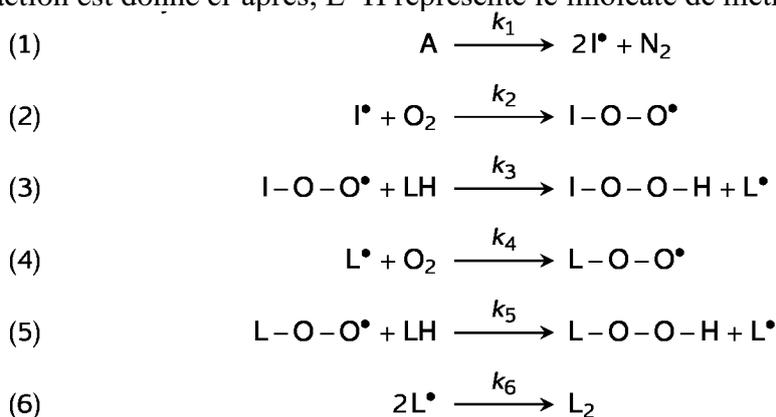
Mesure de l'activité antioxydante des substances extractibles

On recherche une corrélation entre la concentration en substances phénoliques dans le bois et la plus ou moins grande tenue dans le temps de la couleur naturelle du bois. Cette dégradation de la couleur pouvant être liée à l'oxydation des molécules responsables de la couleur, on étudie l'inhibition du phénomène dit d'autooxydation d'une molécule modèle, le linoléate de méthyle représenté ci-après.



Q4. Le linoléate de méthyle est très sensible à l'oxydation par O_2 en raison du groupe CH_2 situé entre les deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$. Au cours de la réaction, ce groupe CH_2 devient CHOOH . Cette réaction peut être accélérée en présence d'une très faible quantité d'un amorceur comme l'azobisisobutyronitrile (AIBN noté **A** dans la suite).

Le mécanisme de la réaction est donné ci-après, **L-H** représente le linoléate de méthyle.



Q4.1. Identifier les étapes de propagation et de terminaison de ce mécanisme.

Q4.2. Écrire l'équation de la réaction principale correspondant à ce mécanisme

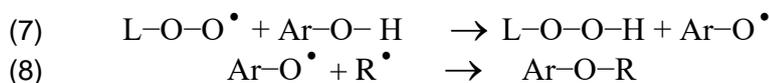
Q4.3. Sachant que les intermédiaires réactionnels sont très réactifs, proposer une hypothèse sur la concentration de ces intermédiaires. Dans ce cadre, établir d'une part la vitesse de disparition de **LH**, d'autre part la vitesse d'apparition de **L-O-O-H**, indiquer pourquoi ces deux vitesses sont différentes.

Q4.4. Dans le cas où les chaînes sont longues, montrer que la vitesse v de disparition de **LH** peut se mettre sous la forme :

$$v = k[\text{A}]^a[\text{O}_2]^b$$

Exprimer k en fonction des constantes de vitesse et donner les valeurs de a et b .

Q4.5. Lorsqu'un inhibiteur comme un composé phénolique (**Ar-O-H**) est ajouté au milieu, les étapes suivantes se produisent :



R^\bullet représente n'importe quel radical du milieu.

Expliquer qualitativement pourquoi cela correspond à une inhibition de l'oxydation de **LH**.

Q5. Pour étudier la cinétique de l'oxydation du linoléate de méthyle (**LH**) par le dioxygène, on réalise le dispositif

expérimental suivant. Dans une enceinte fermée et thermostatée ($T = 333\text{K}$), on introduit un volume $V_s = 4,0\text{ mL}$ d'une solution de LH à $0,4\text{ mol L}^{-1}$ dans le butan-1-ol, contenant de l'AIBN à la concentration $9 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$. Cette solution est surmontée d'un volume $V = 400\text{ mL}$ constant de dioxygène pur. Un tube capillaire relié à une pompe permet d'assurer que la solution est bien agitée et que la solution est constamment saturée en O_2 .

La pression initiale en O_2 est $P_i = 0,200\text{ bar}$.

On mesure l'abaissement de la pression de la phase gazeuse ($DP = P_i - P$) en fonction du temps (P pression de la phase gazeuse). Les conditions sont telles que l'on peut considérer que la phase gazeuse ne contient que du dioxygène.

Les réactions en jeu dans le processus étudié sont :



Q5.1. On suppose que la réaction (R1) est d'ordre 1 par rapport à O_2 , la vitesse de réaction ne dépendant pas des concentrations des espèces autres que celle de $\text{O}_{2(\text{dissous})}$. Exprimer la vitesse volumique de disparition de LH en fonction de la pression P en dioxygène dans la phase gazeuse et de toute autre grandeur utile et montrer que la loi de vitesse conduit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP}{dt} = -k' \cdot P \quad \text{avec} \quad k' = k \cdot \left(1 + \frac{V \cdot K^\circ \cdot P^\circ}{V_s \cdot c^\circ \cdot R \cdot T} \right) \quad \text{où } R \text{ est la constante des gaz parfaits, } P^\circ \text{ la pression}$$

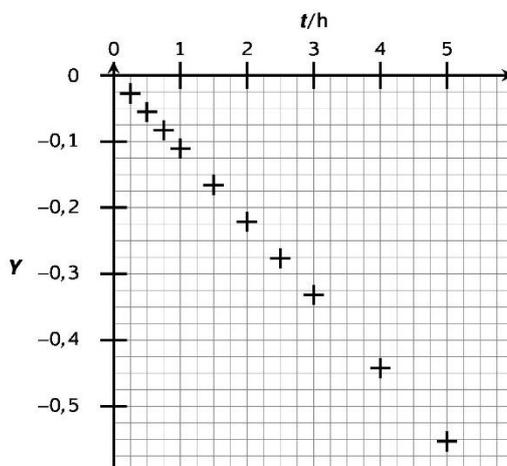
standard et $c^\circ = 1\text{ mol. L}^{-1}$ la concentration de référence.

Q5.2. Montrer que si l'hypothèse sur l'ordre 1 est vérifiée, alors $\ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_i}\right)$ est une fonction linéaire de t . On

donne le graphe donnant $Y = \ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_i}\right)$ en fonction de t . L'ordre 1 de la réaction est-il validé ? Si oui, en déduire les constantes k' et k .

Application numérique : $K^\circ = 1,2 \times 10^2$ et $R \cdot T = 2,8 \times 10^3\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (R est la constante des gaz parfaits)

Figure 3 - Représentation de $Y = \ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_i}\right) = f(t)$



Q5.3. Indiquer à quelle condition la loi de vitesse établie grâce à l'expérience étudiée est en accord avec le mécanisme réactionnel proposé.

Q6. L'expérience est maintenant refaite en ajoutant au milieu réactionnel une petite quantité ($0,15\text{g.L}^{-1}$) de substances extractibles de différents bois ou bien avec les mêmes extraits préalablement estérifiés par l'acide stéarique ($\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$).

On compare l'abaissement de la pression de dioxygène (ΔP) dans l'enceinte au bout d'un temps $t = 2,5\text{h}$. Les résultats obtenus pour les extraits de chêne sont les suivants :

	Sans extrait	Avec extractibles du chêne	Avec extractibles estérifiés du chêne
ΔP / [mbar]	48	15	42

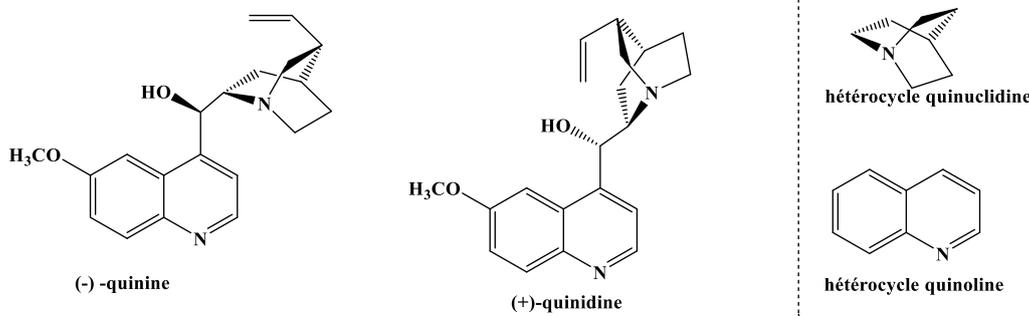
Q6.1. Indiquer si l'ajout d'extractibles du chêne a un effet inhibiteur sur l'oxydation du linoléate de méthyle.

Q6.2. On explique le phénomène d'inhibition par la grande stabilité du radical Ar-O^\bullet , expliquer cette stabilité dans le cas où Ar- est le groupe phényle (C_6H_5-).

Q6.3. Donner une interprétation de la modification du comportement de l'extrait après une estérification par l'acide stéarique.

Sujet facultatif : Propriétés physico-chimiques de la (-)-quinine et application aux dosages. (X , PC)

La (-)-quinine et la (+)-quinidine appartiennent à la famille des alcaloïdes et possèdent des propriétés thérapeutiques importantes. Leurs structures sont représentées sur la figure ci-dessous. Elles ont des propriétés basiques et sont constituées d'hétérocycles azotés : l'un de type quinoline portant un groupement méthoxy et l'autre de type quinuclidine portant un groupe fonctionnel vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Ces molécules sont stéréoisomères l'une de l'autre et leur relation est qualifiée de pseudo-énantiomérisme.



I. Solubilité

1. Expliquer en quoi la valeur de $\text{Log}P$ dont la définition est donnée en annexe 1 permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule selon le signe et la valeur absolue de $\text{Log}P$.
2. Interpréter la valeur de $\text{Log}P$ dans le cas de la (-)-quinine. Comparer cette valeur à celle de la (+)-quinidine et justifier.

II. Propriétés acido-basiques

La (-)-quinine est une dibase. La structure donnée en début d'énoncé correspond à la forme de la quinine la plus basique notée Q. Les autres formes sont notées QH^+ et QH_2^{2+} .

3. Représenter le diagramme de prédominance des différentes formes de la (-)-quinine en précisant la structure complète de chacune des formes et en vous appuyant sur les annexes 1 et 3.

4. (*) En vous appuyant sur les résultats de l'étude conformationnelle (questions 12 et 13) et l'annexe 1, expliquer pourquoi les valeurs de pK_{a1} pour la (+)-quinidine et la (-)-quinine sont identiques et pourquoi celles de pK_{a2} sont différentes.
5. Classer, en le justifiant, les valeurs de $LogP$ pour Q, QH^+ et QH_2^{2+} par ordre décroissant.

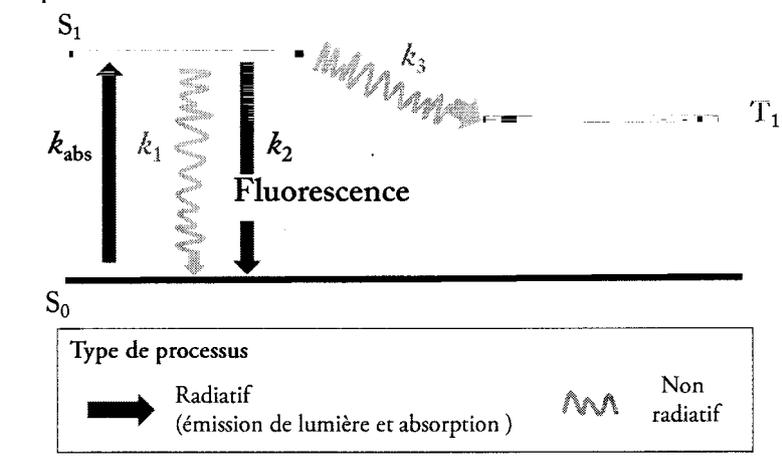
III. Propriétés photophysiques

Document 1 : Définitions sur la fluorescence

L'interaction de la lumière avec une molécule M dans son état fondamental (noté S_0) peut conduire au processus d'absorption de photons (de constante de vitesse k_{abs}). La molécule est alors excitée et atteint un état que l'on appelle S_1 . Elle est notée M^* . À partir de cet état, plusieurs processus de désexcitation peuvent avoir lieu :

- Retour à l'état fondamental S_0 par un processus non radiatif (flèche ondulée sur la figure ci-dessous) de constante de vitesse k_1 .
- Retour à l'état fondamental S_0 par un processus radiatif (flèche droite sur la figure ci-dessous) de constante de vitesse k_2 : il s'agit d'un phénomène appelé fluorescence.
- Passage sur un autre état excité noté T, selon un processus non radiatif de constante de vitesse k_3 .

Chaque processus est assimilé à un acte élémentaire de constante de vitesse k_i . Les processus de désexcitation de T, ne sont pas considérés ici.



On définit par ailleurs **l'intensité de fluorescence $I_f(t)$** comme la quantité de matière de photons (en mol) émise par unité de temps et par unité de volume de solution lors du processus de désexcitation radiative entre S_1 et S_0 (de constante de vitesse k_2). Le temps caractéristique de l'état S_1 est appelé temps de déclin t . Finalement, le rendement quantique de fluorescence ϕ_f , qui quantifie l'efficacité de la fluorescence à la suite de l'absorption d'un photon est défini comme :

$$\phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis par fluorescence}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3}$$

Comme vu en partie B.II, la (-)-quinine et la (+)-quinidine comportent plusieurs formes acidobasiques. Ces formes QH_2^{2+} , QH^+ et Q possèdent des rendements quantiques de fluorescence f_f respectifs de 0,55, 0,50 et 0,01. On considérera que ces rendements ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation.

a. Excitation stationnaire

Pour avoir accès expérimentalement au spectre d'émission et au rendement quantique dans un solvant donné et à une température donnée, on réalise une **excitation stationnaire** grâce à une source continue de lumière dont on fixe la longueur d'onde (appelée longueur d'onde d'excitation λ_{exc}). La quantité de matière de photons absorbés par unité de temps et de volume est noté I_{abs} . On considère dans le cas de l'excitation stationnaire que la quantité de molécules excitées est faible par rapport à la quantité de molécules en solution. Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} de 333 nm des différentes formes acido-basiques de la (-)-quinine en solution aqueuse sont donnés ci-dessous. Le spectre d'émission pour QH_2^{2+} est normalisé à 1 au maximum d'émission.

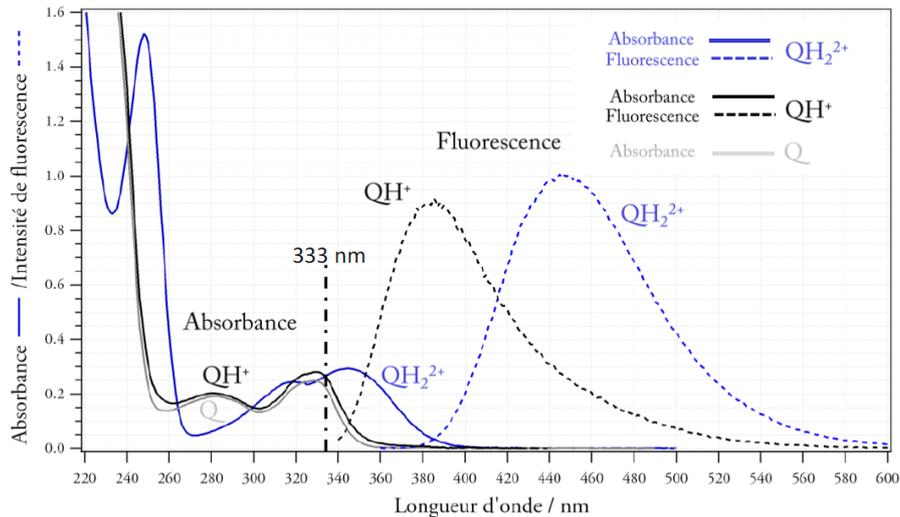


Figure 5 : Spectres d'absorption (en trait plein) et d'émission de fluorescence normalisés à 1 pour QH_2^{2+} (en pointillé) pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} de 333 nm des différentes formes de la (-)-quinine en solution aqueuse. Le spectre de fluorescence de Q n'est pas reporté car sa fluorescence est trop faible.

On s'intéresse dans un premier temps à la forme QH_2^{2+} en solution diluée. On notera $[\text{QH}_2^{2+}]$ et $[\text{QH}_2^{2+*}]$ les concentrations de (-)-quinine respectivement dans l'état fondamental et dans l'état excité.

6. Déterminer les deux expressions des intensités I_f et I_{abs} en fonction des constantes k_2 , k_{abs} , $[\text{QH}_2^{2+}]$ et $[\text{QH}_2^{2+*}]$.
7. Rappeler le principe et les hypothèses de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS). Justifier que l'AEQS peut s'appliquer à l'espèce QH_2^{2+*} .
8. Établir la relation entre $[\text{QH}_2^{2+}]$ et $[\text{QH}_2^{2+*}]$ en fonction de k_{abs} , k_1 , k_2 , k_3 .
9. (*) Montrer que : $I_f = \phi_f I_0 (1 - 10^{-A(\lambda_{\text{exc}})})$ avec ϕ_f le rendement quantique de fluorescence, I_f l'intensité de fluorescence, I_0 l'intensité incidente et $A(\lambda_{\text{exc}})$ l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation.
10. Montrer que les mesures de fluorescence stationnaire présentées sur la figure 5 permettent de retrouver le rapport entre les rendements quantiques de QH_2^{2+} et QH^+ issus des calculs théoriques donnés plus haut.

b. Excitation transitoire

Une excitation transitoire au moyen d'une impulsion laser permet d'avoir accès au temps caractéristique de déclin t pour un solvant donné et une température donnée. À un instant pris comme origine des temps ($t = 0$ s), une impulsion lumineuse de très courte durée, fait passer une concentration $[\text{QH}_2^{2+*}]_0$ de molécules QH_2^{2+} dans l'état excité S, par absorption d'un photon. La courbe de déclin correspondant à l'évolution temporelle de $\ln I_f$ pour QH_2^{2+} dans une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ est donnée sur la figure suivante :

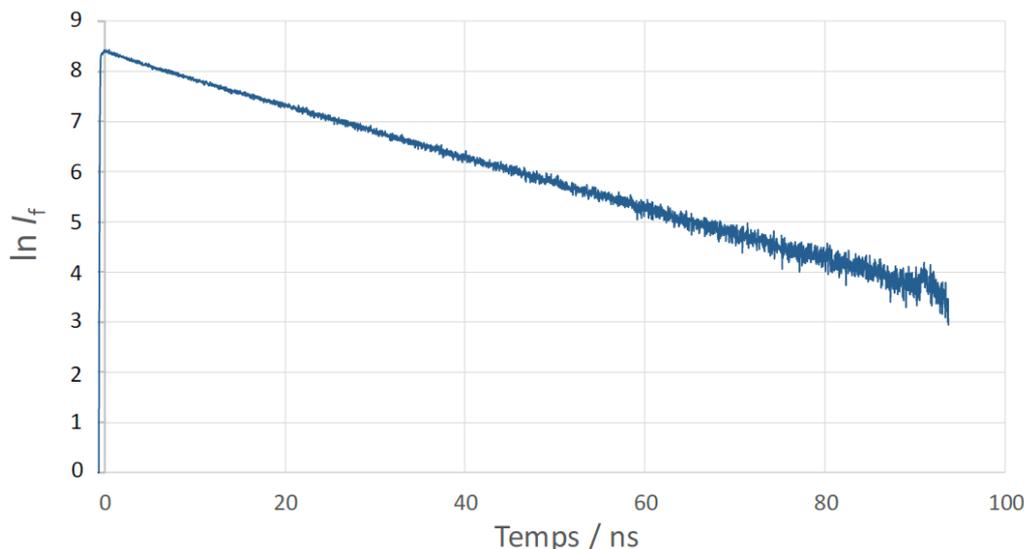


Figure 6 : Déclin de fluorescence de la forme QH_2^{2+} en solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

11. (*) Après avoir établi et résolu l'équation différentielle reliant $[\text{QH}_2^{2+*}]$ et k_1 , k_2 et k_3 , estimer la valeur expérimentale du temps de déclin t et la constante k_2 pour la forme QH_2^{2+} .

IV. Analyse quantitative de la (-)-quinine dans une boisson « Tonic »

Le protocole expérimental pour effectuer le dosage par étalonnage externe de la (-)-quinine dans une boisson « Tonic » est le suivant :

Préparer dans un premier temps une solution mère $S_{\text{mère}}$ de concentration en (-)-quinine $[\text{quinine}]_0$ de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Puis, à partir de celle-ci, réaliser 10 solutions filles (S_1 à S_{10}) de concentrations en (-)-quinine notées $[\text{quinine}]_i$ comprises entre $0,1 \times 10^{-6}$ et $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurer pour chaque solution S_1 à S_{10} l'intensité de fluorescence I_f à une longueur d'onde d'émission l_{em} de 445 nm en irradiant avec une longueur d'onde d'excitation l_{exc} égale à 345 nm. Pour chacune de ces solutions l'absorbance à 345 nm est inférieure à 0,1. Tracer la droite d'étalonnage $I_f(445 \text{ nm}) = f([\text{quinine}]_i)$. Mesurer, dans les mêmes conditions que les solutions filles, l'intensité de fluorescence d'une solution de la boisson « Tonic » préalablement diluée par 100. En déduire la concentration en (-)-quinine dans cette boisson. Les concentrations en (-)-quinine dans les boissons « Tonic » sont généralement comprises entre $1,5$ et $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

12. (*) Sachant que 10^x tend vers $1+x(\ln 10)$ lorsque x tend vers 0, montrer en utilisant la loi de Beer-Lambert et la réponse à la question 26 que les conditions expérimentales décrites dans le protocole ci-dessus, permettent de doser la concentration en (-)-quinine dans les boissons « Tonic ».
13. Justifier en vous appuyant sur les résultats des parties B.II et B.III.a les conditions opératoires choisies dans le protocole ci-dessus : dilution avec une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, choix de l_{exc} et de l_{em} .
14. Donner deux raisons permettant d'expliquer qu'il est préférable de diluer par 100 la boisson « Tonic ». Proposer en conséquence, pour la boisson « Tonic », un solvant de dilution adéquat et identifier le paramètre clé à bien contrôler.
15. Indiquer s'il est possible de réaliser un dosage par étalonnage externe en utilisant la valeur de t plutôt que I_f . Justifier.
16. L'intensité de fluorescence à 445 nm pour une boisson « Tonic » diluée par 100 est de 318 u.a. (unité arbitraire). Sachant que la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage à 445 nm sont respectivement de $1,37 \times 10^8 \text{ u.a.mol}^{-1} \cdot \text{L}$ et 18 u.a., en déduire une estimation de la concentration en (-)-quinine dans la boisson « Tonic » et discuter de la valeur obtenue.

V. Analyse quantitative de la riboflavine par inhibition de la fluorescence de la (-)-quinine

La riboflavine (ou vitamine B2), dont la structure est représentée ci-après, est essentielle à la croissance et au développement des cellules. Sa concentration dans le sang doit être contrôlée car la majeure partie de cette vitamine est excrétée dans l'urine. Cette molécule ne peut pas être synthétisée dans le corps humain. Elle doit donc provenir de sources alimentaires telles que le foie, le fromage, le lait, la viande, les œufs, le vin et le thé. Une carence en vitamine B2 peut entraîner des problèmes de santé qu'il est possible de traiter à l'aide de comprimés contenant une quantité contrôlée de riboflavine.

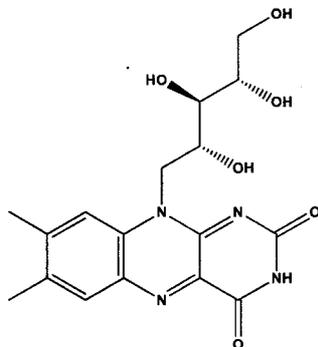


Figure 7 : Structure de la riboflavine (RF).

Pour quantifier la concentration en riboflavine, il est possible d'utiliser la (-)-quinine sous sa forme QH_2^{2+} . En effet, cette dernière peut, en milieu H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, s'associer avec n molécules de riboflavine pour former une espèce que l'on notera QRF. Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction suivante :



Elle conduit à une diminution d'intensité de fluorescence I_f de la (-)-quinine (inhibition) mais ne modifie pas le rendement quantique de celle-ci. L'analyse de cette inhibition permet d'avoir accès à la stœchiométrie de l'espèce QRF (nombre n de molécules de riboflavine RF interagissant avec la (-)-quinine) et aux données thermodynamiques relatives à sa formation (constante thermodynamique de formation K_f° , $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$). Les résultats issus de cette analyse pour une excitation stationnaire sont donnés sur la figure 8. Dans cette partie, les intensités de fluorescence à 450 nm en l'absence et en présence de riboflavine sont respectivement notées $I_{f,0}$ et $I_{f,RF}$. On considère également que le complexe n'émet pas de lumière à la longueur d'onde de 450 nm.

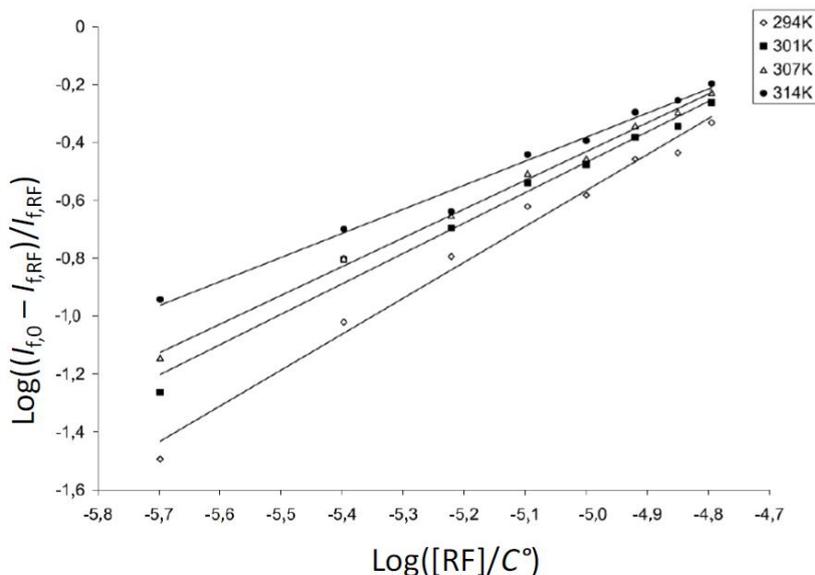


Figure 8 : Inhibition de la fluorescence de la (-)-quinine en fonction de [RF].

17. À l'équilibre du système, établir la relation liant la constante thermodynamique de formation K_f° et les concentrations à l'équilibre des espèces chimiques mises en jeu et de n .

18. (*) En s'appuyant sur l'expression de I_f établie précédemment, montrer qu'il est possible de déterminer

K_f° et n à partir de la figure 8. La concentration initiale en QH_2^{2+} est notée $[\text{QH}_2^{2+}]_0$.

19. Estimer la valeur de n et K_f° à 307 K.
20. Proposer le tracé d'une droite permettant d'avoir accès à $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à partir des résultats expérimentaux en précisant l'approximation utilisée.
21. On obtient des valeurs respectivement de $-131 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-340 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Interpréter le signe de ces grandeurs et indiquer l'information qu'apporte l'ordre de grandeur de $\Delta_r H^\circ$ sur la nature des interactions entre la quinine QH_2^{2+} et RF au sein de QRF.
22. (*) Montrer que les résultats expérimentaux de la Figure 8 sont en accord avec le signe de $\Delta_r H^\circ$.
23. (*) En s'appuyant sur le protocole expérimental du dosage de la (-)-quinine, proposer un protocole succinct pour déterminer la concentration en riboflavine d'un comprimé en utilisant de la (-)-quinine.

Annexe 1. Données physico-chimiques sur la (-)-quinine et la (+)-quinidine

	(-) quinine	(+) quinidine
Nom IUPAC	(R) -(6-méthoxyquinolin-4-yl) ((2S, 4S, 8R)-8-vinylquinuclidin-2-yl) méthanol	(S) -(6-méthoxyquinolin-4-yl) ((2R, 4S, 8R)-8-vinylquinuclidin-2-yl) méthanol
Masse molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	324	324
Température de fusion T_f ($^\circ\text{C}$)	170 -175	170 – 172
Masse volumique $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,2	1,2
Log P (*) à 25°C	3,44	3,44
pKa1 et pKa2 à 25°C	4,4 et 8,4	4,4 et 8,8

(*) Le Log P est une mesure de la solubilité différentielle d'espèces chimiques dans deux solvants (coefficient de partage entre une phase organique et une phase aqueuse). Le Log P est, en pratique, égal au logarithme de la constante de partage de l'espèce E entre une phase octanol et une phase eau : $\log \left(\frac{[E]_{\text{octanol}}}{[E]_{\text{eau}}} \right)$. Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. Des exemples de valeurs de LogP sont donnés : cyclohexane (3,4), toluène (2,7), benzène (1,94), éthanol (-3,2) et glucose (-3,3).

Annexe 3 : Tableau de pKa

Proline	$\text{R}_3\text{NH}^+ / \text{R}_3\text{N}$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$	Pyridine $\text{H}^+ /$ Pyridine	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
2,0 10,6	10 - 11	9,2	28	5,3	10,3