

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).

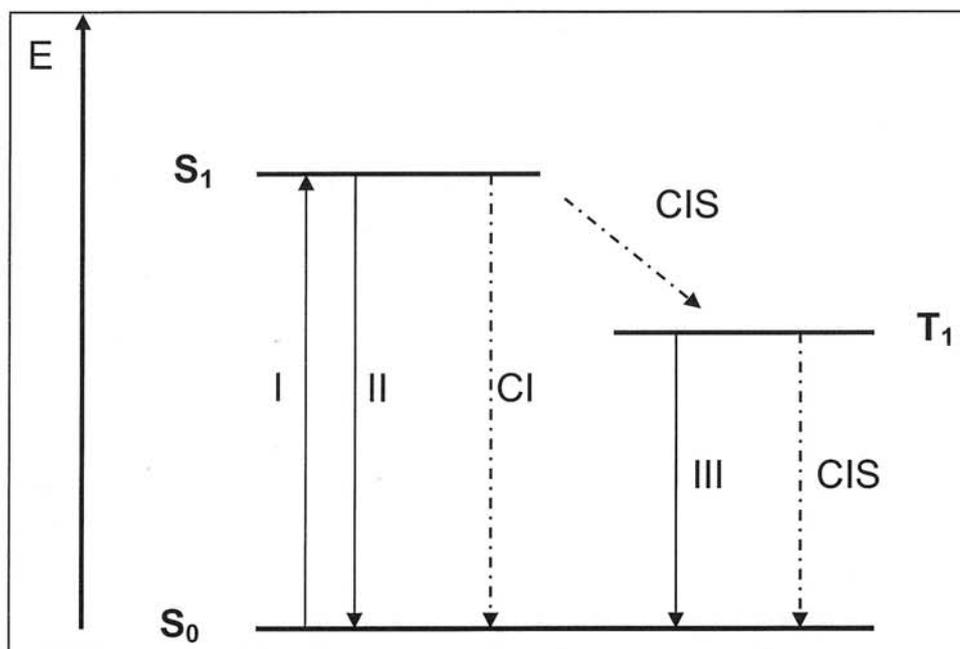


Figure 6. Diagramme de Perrin -Jablonski.

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.

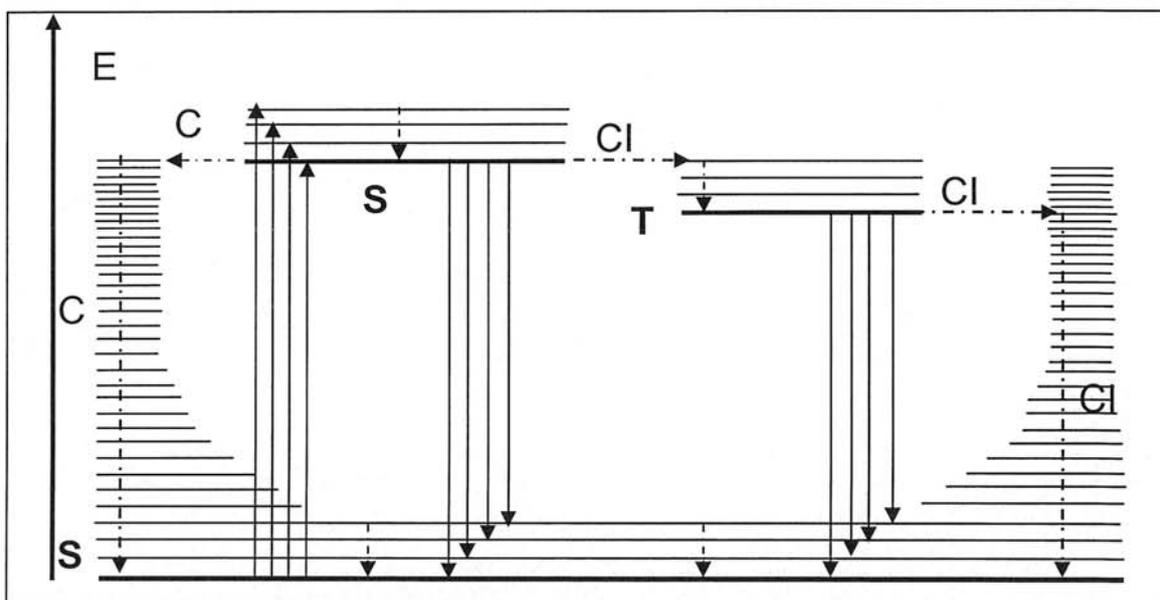


Figure 7. Diagramme de Perrin -Jablonski affiné.

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 :

$$A^i(\lambda) = \varepsilon_{\lambda}^i \cdot \ell \cdot c$$

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 $k_H = 779,3 \text{ bar.L.mol}^{-1}$ à 298 K.

La constante des gaz parfaits sera prise égale à $8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

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 (37°C). On donne l'enthalpie standard de solubilisation du dioxygène à 298 K : $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = -14,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

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 $16,0 \text{ kg.mol}^{-1}$ 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, $[\text{HbO}_2]$. 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.

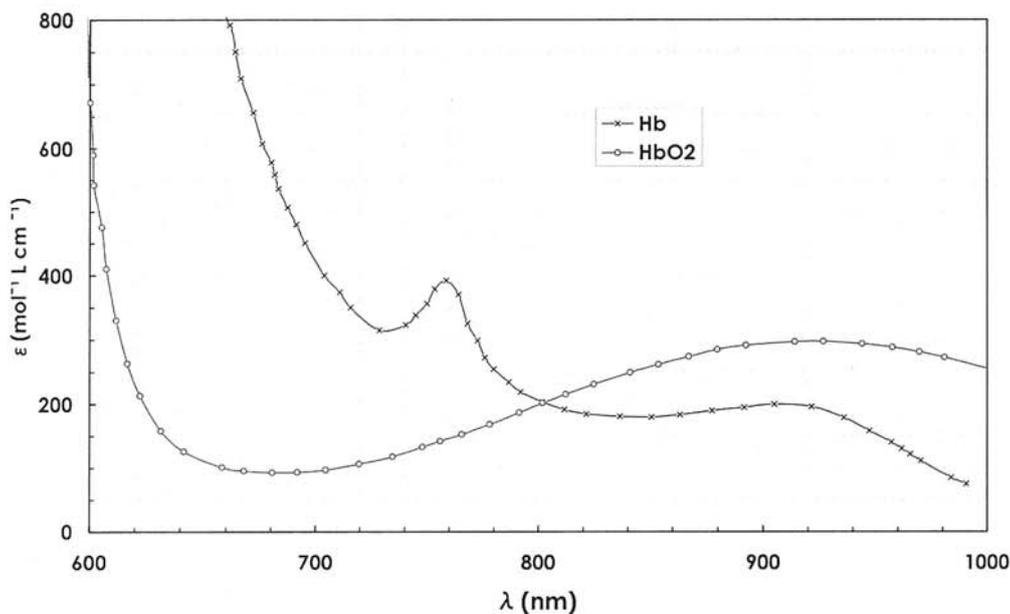


Figure 8. Spectres visibles et proche infra-rouge de Hb et HbO₂ (d'après B. L. Horecker).

B.III.3.a. Écrire les absorbances à deux longueurs d'onde en fonction des coefficients d'absorption molaires $\epsilon_i(\lambda)$ des espèces i (Hb et HbO₂).

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 HbO₂ absorbent dans le sang artériel.

$\lambda(\text{nm})$	660	940
$\varepsilon(\text{Hb})$	792	168
$\varepsilon(\text{HbO}_2)$	100	295
$\varepsilon(\text{MetHb})$	715	745
$\varepsilon(\text{HbCO})$	90	15

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

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 méthémoglobine (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 « impulsienne » 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 S₁. De telles molécules excitées seront notées M*. Les différentes voies de désactivation de l'état S₁ peuvent se résumer sur le diagramme suivant qui fait intervenir, pour chaque processus, une constante de vitesse :

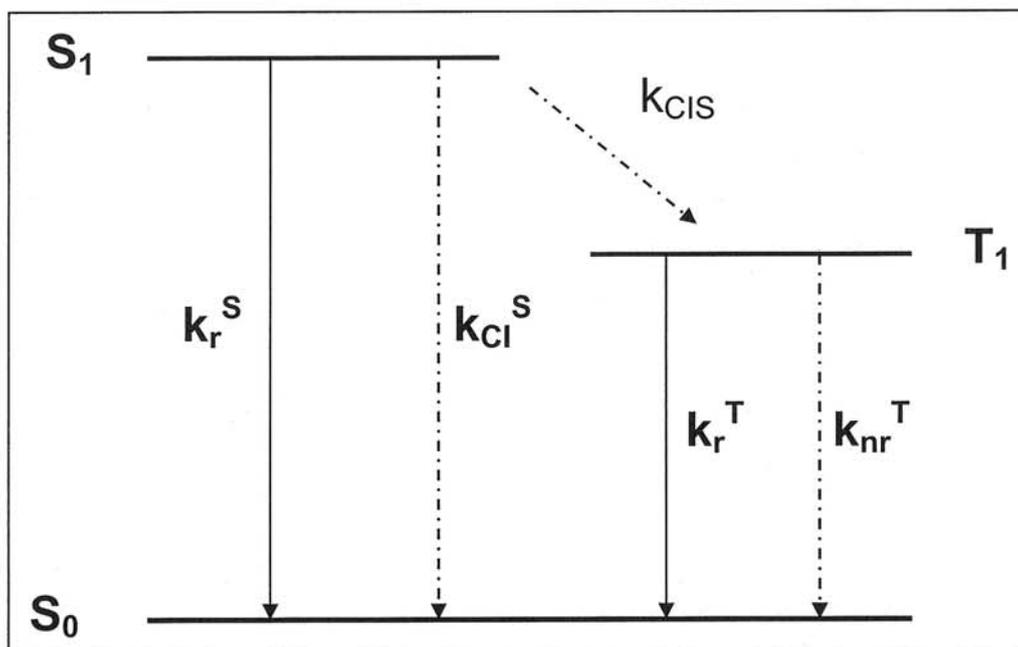


Figure 9. Diagramme de Perrin-Jablonski : notations cinétiques.

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.

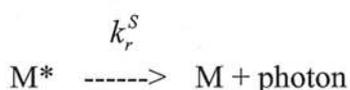
B.IV.1.b. Exprimer, en fonction de [M*], k_r^S et k_{nr}^S , la vitesse de disparition de M*.

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 :



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 $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 :

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

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.

Hydrocarbure polycyclique aromatique	Absorption			Fluorescence	
	λ (nm)	$\epsilon \cdot 10^4$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Seuil de détection ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	λ (nm)	Seuil de détection ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
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.

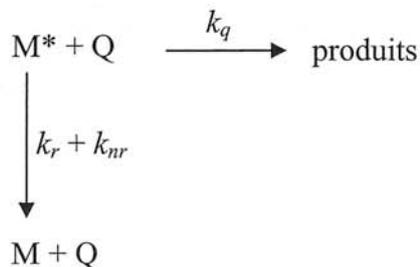
B.V.2. Conclure quant à la sensibilité de chacune de ces deux techniques d'analyse.

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. Établir 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. Établir 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	[β -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.