



1. Titrage des ions hypochlorite ClO^- présents dans l'eau d'une fosse de plongée

Afin de maintenir la qualité sanitaire de l'eau d'une fosse de plongée on y ajoute des ions hypochlorite ClO^- , il s'agit d'un oxydant puissant qui peut réagir avec des composés organiques et des micro-organismes afin de les détruire. La réglementation impose une concentration en « chlore actif » pour les piscines en France correspondant à une concentration d'ions hypochlorite comprise entre $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pour étudier les propriétés chimiques de l'eau d'une fosse de plongée et déterminer sa concentration en ions hypochlorite, on effectue un prélèvement. À l'aide d'une pipette jaugée, on prélève $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'eau d'une fosse de plongée que l'on place dans un bécher de 50 mL , on ajoute $1,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions iodure en excès et $1,0 \text{ mL}$ une solution d'acide sulfurique puis on agite. Le mélange obtenu, qui prend alors une teinte orange-brun, est appelé solution S.

Les couples mis en jeu sont $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$. Le diiode a une coloration orange-brun en solution aqueuse, c'est la seule espèce colorée dans la solution S.

➤ Masses molaires de l'oxygène et du chlore : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1. Justifier à l'aide des observations expérimentales le caractère oxydant de l'eau de la fosse de plongée.

1.2. Écrire la demi-équation électronique associée au couple de l'hypochlorite et justifier le rôle d'oxydant de cet ion.

1.3. Donner l'équation de la réaction modélisant la transformation intervenant entre les ions hypochlorite et les ions iodure.

1.4. Établir le tableau d'avancement de la réaction. Les ions iodure, $\text{I}^-(\text{aq})$, et oxoniums $\text{H}^+(\text{aq})$, sont en excès, l'eau est le solvant.

On considère dans la suite que tout le diiode dans la solution S provient de la réaction entre les ions hypochlorite et iodure et que la transformation est totale. Afin de déterminer l'avancement final x_f de cette réaction, on effectue un dosage par étalonnage du diiode dans la solution S. On réalise une série de mesure d'absorbance de solutions de concentrations connues en diiode, les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

concentration en diiode (mol.L^{-1})	$2,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$
absorbance A (à 475 nm)	0,016	0,041	0,10	0,22

On effectue une mesure d'absorbance pour la solution S, on obtient $A_S = 0,017$.

Modèle CCYC : ©DNE

Nom de famille (naissance) :

(Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

N° candidat : N° d'inscription :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

Né(e) le : / /



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

1.1

1.5. Déterminer la valeur de la concentration en diiode de la solution S. En déduire la valeur de la quantité de diiode, formée lors de la réaction entre les ions hypochlorite et iode, et que la valeur de l'avancement final x_f est voisine de $4,6 \times 10^{-7}$ mol.

1.6. En déduire la valeur de la concentration en moles en ions hypochlorites ClO^- dans l'eau de la fosse de plongée. Indiquer si cette eau est conforme la législation française.

2. La pratique de l'apnée au NEMO 33

Lors de la pratique de l'apnée, le plongeur inspire au maximum de sa capacité pulmonaire lorsqu'il se trouve à la surface puis bloque sa respiration. Au cours de la descente, la pression augmente et le volume pulmonaire diminue jusqu'à ce que la rigidité du thorax ne permette plus de réduire son volume : le volume pulmonaire est alors égal au volume résiduel. Au-delà de cette profondeur, du sang est aspiré puis retenu dans la circulation pulmonaire, remplissant ainsi les poumons. Ce phénomène, appelé « *blood shift* », permet aux poumons de résister à la compression, mais il peut aussi entraîner des troubles du rythme cardiaque.

La capacité maximale des poumons est d'environ 6 L. Le volume résiduel, c'est-à-dire le volume d'air contenu dans les poumons à la fin d'une expiration forcée, est d'environ 1,5 L.

Données :

- pression atmosphérique : $P_a = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- masse volumique de l'eau : $\rho_e = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$;
- valeur du champ de pesanteur : $g = 9,8 \text{ N.kg}^{-1}$;
- profondeur de NEMO 33 : $h = 35 \text{ m}$;
- la loi fondamentale de la statique des fluides reliant la différence de pression $p_A - p_B$ entre deux points A et B d'un fluide incompressible à ρ_e , g , et $z_A - z_B$; z_A et z_B étant les ordonnées des points A et B sur un axe des z orienté suivant la verticale ascendante s'écrit : $p_A - p_B = \rho_e g (z_B - z_A)$.

2.1. Décrire qualitativement comment évolue la pression lorsque le plongeur descend dans la fosse de plongée. Expliquer en quoi la loi fondamentale de la statique des fluides rend compte de cette évolution.

2.2. Énoncer la loi de Mariotte relative au produit de la pression P par le volume V d'un gaz pour une quantité de matière donnée et une température constante.

2.3. À l'aide des données, déterminer si le phénomène de « *blood shift* » risque d'apparaître lorsqu'un apnéiste, qui n'a pas expiré d'air au cours de sa plongée, atteint le fond de NEMO 33.

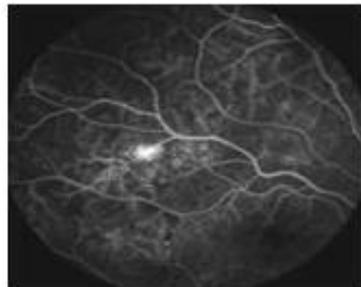
Le candidat est évalué sur ses capacités à concevoir et à mettre en œuvre une démarche de résolution. Toute prise d'initiative et toute tentative de résolution, même partielle sera valorisée.



PARTIE B

La fluorescence au service du diagnostic médical (10 points)

L'angiographie est une analyse médicale qui consiste à photographier les artères et les veines afin de déceler éventuellement des anomalies circulatoires telles que des lésions, des anévrismes, etc. Dans le cas particulier de l'angiographie rétinienne on injecte un colorant fluorescent tel que la fluorescéine au patient. Ce colorant est transporté dans tout le réseau artériel et veineux de la rétine. Des clichés sont pris au cours du temps et leur analyse permet d'établir le diagnostic. L'image ci-dessous est l'image obtenue suite à une angiographie rétinienne d'un patient diabétique. Elle révèle une rétinopathie qui se caractérise par l'existence d'une tâche blanche sur la rétine.



www.creteiloptalmo.fr/autres-pathologies/retinopathie-diabetique/

Les objectifs de cet exercice sont les suivants :

- comprendre l'origine physique du phénomène de fluorescence en étudiant l'expérience de Stokes ;
- l'étude du principe de photographie réalisée lors de l'angiographie ;
- l'analyse d'une solution de fluorescéine.

I. Origine physique du phénomène de fluorescence

Les travaux de nombreux scientifiques ont contribué à la compréhension de l'origine de la fluorescence ainsi qu'à son utilisation au quotidien dans la détection, les analyses et les diagnostics. Parmi ces scientifiques nous pouvons citer Sir Gabriel Stokes (1819-1903) dont l'expérience est décrite ci-dessous.

Modèle CCYC : ©DNE

Nom de famille (naissance) :

(Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

N° candidat : N° d'inscription :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

Né(e) le : / /



1.1

En 1852, Sir Georges Gabriel Stokes, professeur de mathématiques et de physique à l'université de Cambridge étudia les propriétés d'une solution de sulfate de quinine dont la surface est de couleur bleue lorsqu'elle est éclairée en lumière blanche...

L'expérience qu'il réalise consiste, dans un premier temps, à décomposer la lumière du Soleil par un prisme afin d'obtenir un spectre d'émission. Puis il éclaire la solution de sulfate de quinine avec les différentes parties du spectre obtenu en allant du rouge au violet. Il observe que la solution est traversée par la quasi-totalité de la lumière qu'elle reçoit, sans perturbation particulière, lorsque les radiations se situent entre le rouge et bleu du spectre. Par contre lorsque la solution est éclairée avec les rayonnements violets du spectre visible et au-delà c'est-à-dire dans l'ultraviolet, la solution émet une lumière de couleur bleue.

Cette dernière observation permet à Sir Stokes de prouver que l'émission bleutée observée provient d'une absorption de la lumière dans l'ultraviolet. Il aboutit à la conclusion selon laquelle : « **la longueur d'onde d'une lumière émise par une solution colorée sera supérieure à celle du rayonnement incident à l'origine de cette émission** » : c'est la loi de Stokes.

Texte Inspiré de « Lumière et Phosphorescence » de Bernard Valeur

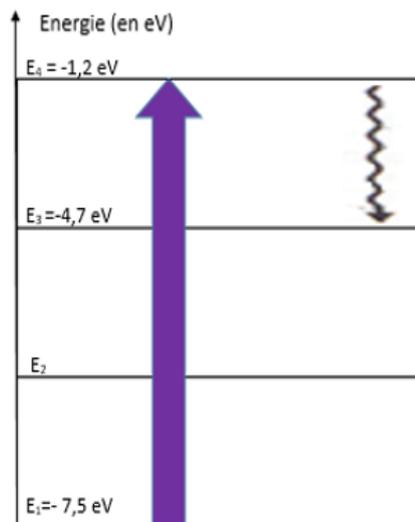
Données :

- Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s ;
- $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19}$ J ;
- la relation de Planck Einstein reliant ΔE , h , c et λ est supposée connue.
- Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski

Le diagramme ci-contre est une représentation simplifiée de la voie de désexcitation d'une molécule fluorescente après **absorption** d'un photon du niveau fondamental au deuxième niveau d'énergie électronique.

La désexcitation comporte deux phases :

- la première qui porte le nom de **processus de conversion interne** permet à la molécule de passer d'un niveau excité supérieur à un niveau excité intermédiaire inférieur. Au cours de cette étape il n'y a pas d'émission de photons mais il peut y avoir des transferts thermiques.
- la deuxième phase, **la fluorescence**, est le retour à l'état fondamental avec *émission d'un photon*.



1. D'après les conclusions de Sir Gabriel Stokes, quelle est l'origine de la couleur bleue fluorescente de la solution de quinine ?
2. À partir des mots soulignés dans le document présentant le diagramme simplifié de Perrin-Jablonski, compléter **l'annexe à rendre avec la copie**.



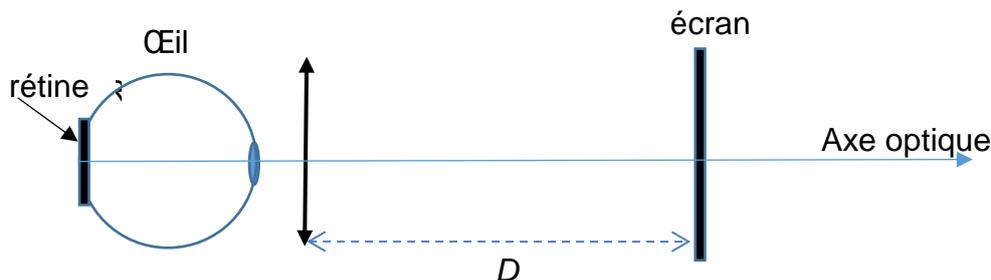
3. Proposer une explication, s'appuyant sur des calculs, permettant de justifier que les transitions représentées dans le diagramme simplifié de Perrin-Jablonski sont en accord avec la « loi de Stokes ».

II. Principes de la photographie réalisée lors de l'angiographie rétinienne

- L'appareil photographique utilisé pour l'angiographie peut être modélisé par :
- une lentille convergente de centre O, correspondant à l'objectif. Sa distance focale image est égale à $\overline{OF'} = f' = 60 \text{ mm}$;
 - un écran correspondant au capteur numérique de l'appareil photographique.

On suppose par la suite que l'objectif de l'appareil photographique est proche de l'œil au cours de cette analyse médicale comme le montre le schéma ci-dessous.

Schéma représentant l'expérience réalisée, sans souci d'échelle.



4. La tâche blanche présente sur la rétine est représentée par le segment AB. Son image sur l'écran est notée A'B'. Sachant que le grandissement de l'objectif de l'appareil photographique utilisé lors de cette analyse est $\gamma = \frac{A'B'}{AB} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = -1$, donner les caractéristiques de l'image de la tâche blanche formée sur le capteur numérique dans l'hypothèse où $\overline{AB} > 0$.
5. Exprimer, en fonction de f' et γ , la distance $\overline{OA'}$ pour laquelle l'image de la tâche blanche est nette sur le capteur de l'appareil photographique. Donner la valeur de la distance D et commenter la valeur obtenue.

III. Analyse de la solution de fluorescéine utilisée pour l'angiographie

La solution de fluorescéine utilisée lors de l'angiographie rétinienne doit avoir les caractéristiques suivantes :

- fluorescéine sodique : 10,00 g pour 100 mL de solution injectable ;
- une ampoule de 5 mL contient 0,5 g de fluorescéine sodique.

<http://agence-prd.ansm.sante.fr/php/ecodex/rcp/R0287916.htm>

Modèle CCYC : ©DNE

Nom de famille (naissance) :

(Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

N° candidat :

N° d'inscription :



Né(e) le :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

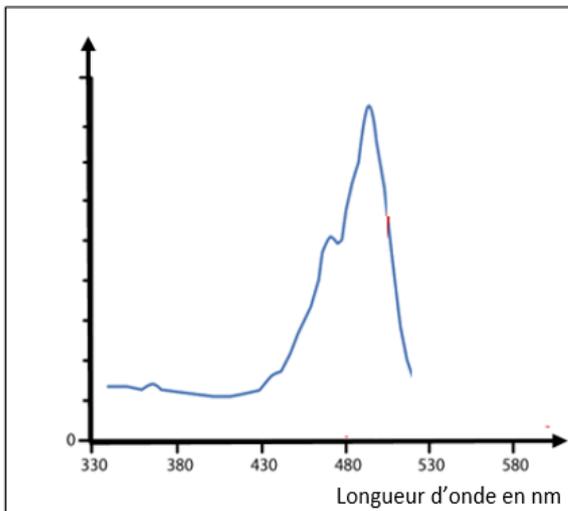
1.1

On souhaite vérifier la concentration en fluorescéine d'une solution commerciale afin de s'assurer qu'elle puisse être utilisée lors d'une angiographie rétinienne.

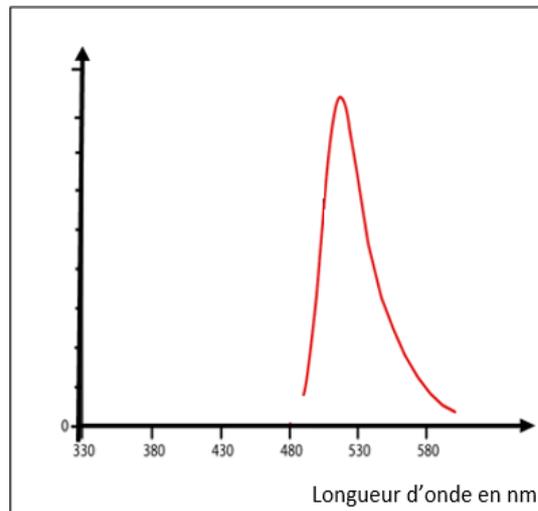
Données :

- Formule brute de la fluorescéine : $C_{20}H_{12}O_5$;
- Masses molaires atomiques :
 $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Spectres d'absorption et de fluorescence de la fluorescéine :

Spectre d'absorption de la fluorescéine



Spectre de fluorescence de la fluorescéine



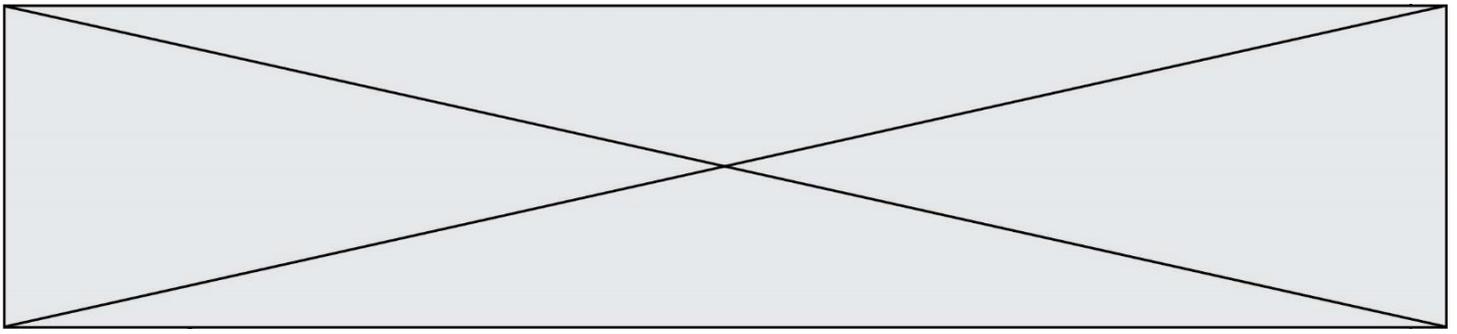
Pour simplifier leurs exploitations, ces spectres sont ramenés au même maximum.

6. Les spectres d'absorption et de fluorescence de la fluorescéine sont-ils en accord avec la loi de Stokes ? Justifier votre réponse.

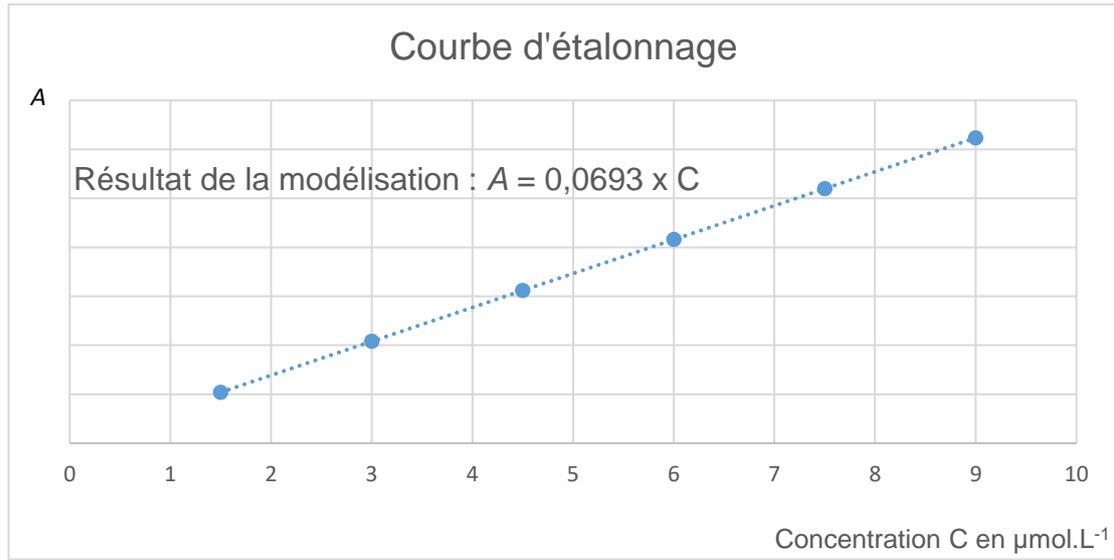
Pour déterminer la concentration en quantité de matière en fluorescéine de la solution commerciale, l'absorbance de plusieurs solutions de fluorescéine de concentrations en quantité de matière connues a été mesurée.

Les mesures ont permis d'obtenir les résultats suivants :

Concentration C de la solution en $\mu\text{mol. L}^{-1}$	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
Absorbance A de la solution	0,10	0,21	0,31	0,64	0,80	0,96



La courbe d'étalonnage représentant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en quantité de matière en fluorescéine est reproduite ci-dessous.



7. À quelle longueur d'onde doit-on se placer afin de réaliser les mesures décrites ? Justifier votre réponse.

Afin d'analyser la solution commerciale, il faut la diluer. On prépare ainsi une solution S_1 en diluant 30 000 fois la solution commerciale.

8. La valeur de l'absorbance de la solution S_1 mesurée étant de 0,67, déterminer la concentration en quantité de matière C de fluorescéine, contenue dans la solution commerciale.
9. L'incertitude-type sur la valeur de C est estimée à $\Delta C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ dans les conditions de l'expérience. Comparer la valeur expérimentale obtenue à la valeur retenue pour les angiographies rétiniennes. Conclure.

