

Avertissement I

Ce sujet comprend en annexe un document à rendre avec la composition. Attention, il ne pourra pas être délivré d'autre exemplaire de cette annexe.

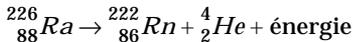
*Partie I - Marquage isotopique***Avertissement II**

Dans la partie I.A les désintégrations nucléaires sont écrites de façon simplifiée et la résolution des questions n'exige pas de connaissances particulières sur ces désintégrations.

I.A - Cinétique

I.A.1) L'activité d'une quantité donnée de nucléide est le nombre de désintégrations spontanées que présente cette quantité par seconde. Pour des raisons historiques cette activité se mesure en Curie (Ci). Un Ci correspond à $3,700 \times 10^{10}$ désintégrations par seconde.

Le Radium 226 se désintègre selon l'acte élémentaire :



La constante de vitesse de cette réaction est $k = 1,355 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$.

La masse molaire du radium 226 est $226,025 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le nombre d'Avogadro est $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Le symbole ${}^A_Z X$ représente un noyau de symbole X à Z protons et A nucléons.

Soit $P(t)$ la population d'un échantillon de Radium 226 à la date t et P_0 la population à $t = 0$. Cette population évolue suivant la loi : $P = P_0 e^{-kt}$.

- Établir l'expression de la loi d'évolution précédente.
- Évaluer l'activité d'un gramme de radium 226 en Curie. Quelle est la période T_{Ra} (ou demie-vie) du radium 226 ? Rappel : la période est la durée au bout de laquelle la population initiale a été divisée par deux.
- Selon vous quelle raison historique est à l'origine de l'unité Curie ?

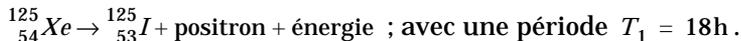
I.A.2) Le carbone 14 (${}^{14}\text{C}$) se décompose en azote 14 selon :



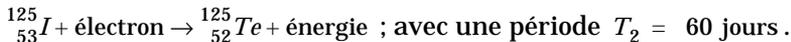
avec une période T_c de 5 730 ans. Sa masse molaire est $14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Quelle est l'activité en Curie d'un gramme de carbone 14 ?
- Présenter en quelques lignes une "utilisation" du carbone 14 dans un domaine scientifique distinct de la chimie.

I.A.3) L'iode $^{125}_{53}I$ est obtenu à partir du Xénon $^{125}_{54}Xe$ selon l'acte élémentaire suivant :



L'iode $^{125}_{53}I$ se décompose en tellure $^{125}_{52}Te$ par capture d'un électron par le noyau (capture électronique). L'acte élémentaire est le suivant :



a) Dans le passage du xénon $^{125}_{54}Xe$ au tellure $^{125}_{52}Te$, peut-on appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) à l'iode $^{125}_{53}I$? Justifier la réponse.

b) On dispose, à la date $t = 0$, d'un échantillon contenant uniquement une quantité N_0 de $^{125}_{54}Xe$. À l'aide d'approximations "grossières", établir à partir de quelle date t et pour quelle durée d l'échantillon renfermera au moins 90% d'iode $^{125}_{53}I$.

I.B - Synthèse organique de molécules marquées au carbone 14

Avertissement III

L'interprétation des spectres de RMN sera réalisée uniquement à l'aide de la notion de couplage. La connaissance des déplacements chimiques est inutile dans les situations rencontrées. L'énoncé ne comporte donc pas de table de déplacement chimique.

I.B.1) La source de carbone 14 est le carbonate de baryum BaC^*O_3 . Le carbone 14 est noté C^* .

a) On désire obtenir le dioxyde de carbone C^*O_2 à partir de BaC^*O_3 . Proposer un bilan chimique et un protocole expérimental succinct mais commenté (assorti éventuellement d'un schéma) pour cette transformation.

b) On transforme le dioxyde de carbone en méthanol C^*H_3OH . Proposer une synthèse de l'acide éthanoïque C^*H_3COOH à partir du méthanol marqué et de tous les réactifs souhaitables. Les mécanismes des réactions ne sont pas demandés.

c) Soit A l'éthanoate d'éthyle marqué : $C^*H_3COOC_2H_5$. Le spectre de RMN du proton de l'éthanoate d'éthyle marqué présente :

- un triplet d'intensité relative 3 à 1,25 ppm
- un singulet d'intensité relative 3 à 2,04 ppm
- un quadruplet d'intensité relative 2 à 4,13 ppm.

Justifier clairement ces trois signaux.

d) A présente un H (hydrogène) acide, justifier cela et indiquer l'hydrogène concerné.

e) Montrer que le dioxyde de carbone est un électrophile.

f) On traite A mole à mole par une base très forte puis par du dioxyde de carbone non marqué. Soit B le corps organique isolé en milieu acide. B est traité par de l'éthanol en milieu acide. On peut alors isoler C dont le spectre RMN présente les signaux suivants :

- un triplet d'intensité relative 3 à 1,3 ppm
- un singulet d'intensité relative 1 à 3,35 ppm
- un quadruplet d'intensité relative 2 à 4,22 ppm.

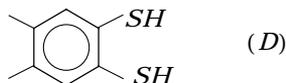
Représenter le composé C et le nommer.

g) Proposer un enchaînement de réactions et leurs mécanismes pour le passage de A à B puis pour le passage de B à C . Proposer une base qui pourrait être utilisée pour réagir sur A .

h) Quelle est l'activité en Ci par millimole du composé C ? (voir I.A.2-a).

I.B.2) Autre synthèse de C .

a) On traite, en milieu acide, le méthanal marqué H_2C^*O , par le dithiol D suivant :



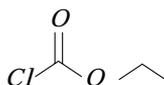
On obtient E :



Sachant que dans cette réaction le dithiol D se comporte comme un diol, proposer un mécanisme pour la formation de E .

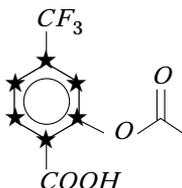
b) Les deux H (hydrogène) représentés dans E peuvent être arrachés, l'un après l'autre, par une base très forte comme le butyllithium. Représenter l'anion obtenu par arrachement du premier H . Cet anion est stabilisé grâce à la présence des atomes de soufre. Proposer une interprétation de cette stabilisation.

c) On traite E mole à mole par du butyllithium puis par du chlorométhanoate d'éthyle :



On réalise deux fois ce traitement. On isole alors un composé F qui conduit à D et C par hydrogénation sur nickel de Raney. Proposer un mécanisme pour le passage de E à F . Le chlorométhanoate est un réactif électrophile.

I.B.3) Le Trifusal est un médicament comparable à l'Aspirine. L'étude du métabolisme et de la pharmacocinétique de ce composé a nécessité la synthèse du Trifusal marqué au carbone 14 sur le cycle aromatique.

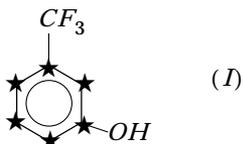


- a) Pourquoi ces études nécessitent-elles le marquage du cycle aromatique et non le marquage d'une des chaînes latérales ?
- b) Proposer, en indiquant les transformations envisagées et les corps intermédiaires formés, un passage du benzène marqué à l'iodobenzène G marqué.
- c) On transforme G en H :



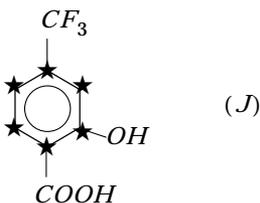
Quels effets le groupement CF_3 peut-il avoir sur l'activation et l'orientation d'une éventuelle substitution aromatique électrophile (SAE) sur le noyau aromatique ? Justifier les réponses.

- d) Proposer une suite de réactions pour passer du composé H au composé I . On indiquera les réactifs utilisés et les conditions opératoires. On donnera les équations bilans mais les mécanismes ne sont pas demandés.



- e) Montrer que la base conjuguée de I présente plusieurs sites nucléophiles.

f) À l'aide des questions I.B.1-f et I.B.1-g, proposer une succession de transformations pour obtenir J à partir de I .



g) Proposer une synthèse du Trifusol à partir de J .

h) Quelle est l'activité en Ci par millimole du Trifusol ? (voir I.A.2-a).

I.B.4) Évolution des composés marqués. Le marquage rend les composés intrinsèquement instables.

a) Le méthacrylate de méthyle (2-méthylprop-2-énoate de méthyle) se polymérise aisément. Quel(s) type(s) de polymérisation en chaîne peut-on utiliser avec ce monomère ?

b) On constate que le méthacrylate de méthyle marqué au carbone 14 se polymérise beaucoup plus rapidement à froid que le méthacrylate de méthyle non marqué. Proposer une interprétation.

Partie II - Analyse de quelques opérations courantes en travaux pratiques

II.A -

Le chlorure de sodium est parfois utilisé pour constituer des mélanges réfrigérants glace-sel. L'annexe 1 présente un réseau de diagrammes d'analyse thermique pour des mélanges eau- $NaCl$ de différentes fractions massiques en sel (masse de $NaCl$ /masse du mélange). Chaque courbe est obtenue en représentant l'évolution au cours du temps, lors d'un refroidissement isobare, de la température d'un système eau- $NaCl$, dont la fraction massique en $NaCl$ est indiquée en haut de la courbe.

II.A.1) Grâce à ce réseau, représenter à droite du réseau fourni en annexe le diagramme de cristallisation (binaire liquide-solide) isobare $T = f(w)$ (où w est la fraction massique de $NaCl$ dans le mélange) pour les mélanges eau- $NaCl$ de

fraction massique w comprise entre 0 et 0,25. (Échelle : 5 cm pour 10 K et 5 cm pour $w = 0,1$). Une justification très soignée du tracé est attendue.

II.A.2) Identifier clairement sur le diagramme précédent les différents domaines limités par les courbes sachant que l'eau et le chlorure de sodium forment un hydrate de formule $NaCl \cdot 2H_2O$.

II.A.3) Dans une enceinte supposée adiabatique et maintenue à pression atmosphérique, on introduit 95g de glace à $0^\circ C$ et 5g de $NaCl$ à $0^\circ C$. On observe une fusion partielle de la glace et la dissolution de $NaCl$ dans l'eau. Parmi les fonctions d'état suivantes : U, H, F, G, S , laquelle reste constante au cours de la fusion ? Pourquoi ?

II.A.4) En considérant que la capacité thermique à pression constante C_p du système est constante et vaut $500 J \cdot K^{-1}$, en négligeant l'enthalpie standard de dissolution de $NaCl$ dans l'eau et en considérant que l'enthalpie standard de fusion de la glace à $0^\circ C$ $\Delta H_{\text{fusion}}^\circ$ vaut $6 kJ \cdot mol^{-1}$, déterminer la relation littérale existant entre la température atteinte à l'équilibre dans le système et la masse de solution aqueuse obtenue puis la relation numérique $T = f(w)$ existant entre la température atteinte à l'équilibre et la fraction massique de $NaCl$ dans la phase liquide. $M_{H_2O} = 18 g \cdot mol^{-1}$.

II.A.5) En superposant le graphe de cette fonction $T = f(w)$ au diagramme de cristallisation précédemment établi, en déduire la température d'équilibre T_e du système, la fraction massique de $NaCl$ dans la phase liquide et la masse de glace fondue.

II.B -

L'influence de la présence de $NaCl$ sur la solubilité en phase aqueuse d'un composé est mise en évidence dans la manipulation décrite ci-dessous : dans deux ampoules à décanter (ampoule A et ampoule B), on introduit 100mL d'eau, 100mL d'éther et 3,45g d'acide 3-hydroxybenzoïque (0,025 mole). Dans l'ampoule B, on ajoute 10g de $NaCl$. Après agitation et décantation, la solution aqueuse de chacune des ampoules est progressivement versée dans 100mL d'une solution $0,005 mol \cdot L^{-1}$ de soude. Les variations du pH de la solution obtenue en fonction du volume de solution versé sont représentées en annexe.

II.B.1) Expliquer pourquoi l'acide 3-hydroxybenzoïque est un diacide. Justifier en particulier l'acidité du groupement phénolique (pK_a compris entre 9 et 10).

II.B.2) En supposant qu'une solution aqueuse $0,01 mol \cdot L^{-1}$ de cet acide est versée dans 100mL d'une solution $0,005 mol \cdot L^{-1}$ de soude, quelles réactions prépondérantes sont observées successivement ? Préciser les volumes limites de chaque séquence. Pour quelles valeurs de volume versé le pH de la solution est-il égal :

- au pK_a de la fonction phénol ?
- au pK_a de la fonction acide carboxylique ?

Votre réponse devra être justifiée très clairement.

II.B.3) Dans le cas précis de la manipulation étudiée, déduire des graphes proposés la concentration de l'acide 3-hydroxybenzoïque dans la solution aqueuse de l'ampoule A et dans celle de l'ampoule B.

II.B.4) En utilisant les résultats de l'expérience réalisée avec l'ampoule A, déterminer graphiquement les pK_a de l'acide 3-hydroxybenzoïque. Indiquer clairement sur la courbe fournie les points C et D utilisés pour déterminer ces pK_a .

II.B.5) Commenter la valeur du pH mesuré pour $v = 0\text{mL}$.

II.B.6) En notant C_a la concentration de l'acide dans la solution aqueuse et C_o la concentration de l'acide dans la phase organique, on appelle constante de partage de l'acide entre l'eau et l'éther le rapport :

$$K = \frac{C_a}{C_o}.$$

Calculer la valeur de K dans chacune des expériences précédentes. Proposer une explication qualitative à la différence observée.

II.B.7) Lors d'extractions liquide-liquide, le chlorure de sodium est parfois utilisé pour effectuer un relargage. Expliquer en quoi consiste cette opération et quel est son intérêt.

II.C -

Une autre opération fréquemment utilisée lors de la purification d'un produit réactionnel est la distillation fractionnée.

II.C.1) Représenter le schéma d'un montage utilisé pour effectuer une distillation fractionnée sous pression atmosphérique.

II.C.2) On considère les mélanges parfaits de deux corps A et B de températures d'ébullition sous P° égales à $T_A^{Eb} = 80^\circ\text{C}$ et $T_B^{Eb} = 120^\circ\text{C}$. Pour les mélanges binaires $A-B$, représenter sur votre copie l'allure du diagramme d'ébullition (binaire liquide-vapeur) sous P° , $T = f(x)$ où x représente la fraction molaire de B .

II.C.3) Soit un mélange liquide $A-B$ sous P° et $T = 20^\circ\text{C}$ de fraction molaire $x_B = 0,5$. Ce mélange est introduit dans le ballon du dispositif de distillation fractionnée décrit précédemment. Pour modéliser très simplement la distillation du mélange, nous supposons que le pouvoir séparateur (ou que le nombre de plateaux) de la colonne utilisée est infini (les produits parvenant en tête de colonne sont donc supposés purs) et que néanmoins, la quantité de matière (liquide et vapeur) contenue dans cette colonne au cours de la distillation est négligeable. On notera T_1 la température du liquide présent dans le bouilleur et

T_2 la température mesurée en tête de colonne. En justifiant le raisonnement à l'aide du diagramme d'ébullition précédemment tracé, représenter sur la copie l'allure des variations de T_1 et T_2 en fonction du temps au cours de la distillation (seules les représentations parfaitement compréhensibles seront acceptées). On distinguera en particulier clairement :

- la période précédant le début de l'ébullition
- la période séparant le début de l'ébullition de la fin de la séparation des deux corps A et B .

••• FIN •••

