

- La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.

I) SPECTROPHOTOMETRIE (12 points/50)

On réalise le dosage d'une solution de permanganate de potassium, de formule $K^+ + MnO_4^-$, par spectrophotométrie.

1) Comment choisit-on la longueur d'onde de travail ? Pourquoi ?

2) Le coefficient d'absorption linéique molaire, pour la longueur d'onde choisie, est $\epsilon = 216 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$.

La cuve utilisée a une épaisseur $l = 1 \text{ cm}$.

Une solution de permanganate de potassium de concentration molaire inconnue « c » possède, pour cette longueur d'onde, une absorbance $A = 0,540$.

a) Enoncer la loi de Beer-Lambert.

Préciser la signification de chaque terme et exprimer les unités dans le Système International.

b) Déterminer la concentration molaire « c » de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis sa concentration massique « c' » en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse molaire de $KMnO_4$: $158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Définir la transmittance T de la solution. Calculer sa valeur.

3) Une impureté, de coefficient d'absorption linéique molaire $\epsilon_i = 100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$, pour la longueur d'onde précédente, a été mélangée à la solution de permanganate de potassium dont l'absorbance vaut maintenant $A' = 0,544$.

Calculer la concentration molaire « c_i » de cette impureté.

II) RADIOACTIVITE DE L'OXYGENE 15 (13 points/50)

On mesure le débit sanguin cérébral d'un patient en lui injectant de l'eau marquée à l'oxygène $^{15}_8\text{O}$. L'oxygène 15 ayant une période radioactive $T = 2 \text{ min}$, on peut répéter les injections d'eau toutes les 20 minutes.

L'oxygène 15 est un émetteur de positons. Leur parcours dans les tissus biologiques est de l'ordre du millimètre : ils s'annihilent dès qu'ils rencontrent un électron en donnant deux photons gamma éjectés dans des sens opposés, à 180° l'un de l'autre. Une gamma-caméra spécifique enregistre le passage de ces paires de photons et reconstitue l'image du cerveau.

1) Indiquer à quel type de radioactivité (β^- , β^+ , α) correspond l'émission d'un positon par un noyau d'oxygène 15. Ecrire l'équation nucléaire correspondante en rappelant les lois de conservation utilisées et en précisant le nom de tous les corps produits.

2) Calculer la constante radioactive λ de l'oxygène 15 en min^{-1} , puis en s^{-1} (unité SI). L'activité initiale A_0 d'une injection est égale à $3,7 \cdot 10^7 \text{ Bq}$. Exprimer son activité $A(t)$ au bout d'un temps t exprimé en minutes. En déduire la valeur du rapport $A(20) / A_0$. Justifier que l'on puisse faire une nouvelle injection au bout du temps $t = 20 \text{ min}$.

3) En admettant que le volume V d'une injection d'activité initiale $A_0 = 3,7 \cdot 10^7 \text{ Bq}$ est égal à 5 cm^3 , calculer le nombre N_0 de noyaux radioactifs qu'elle contient initialement. En déduire, dans ce cas, la proportion de molécules d'eau marquées dans l'injection.

Données :

Éléments de la classification : ₅ B ; ₆ C ; ₇ N ; ₈ O ; ₉ F ; ₁₀ Ne ;

$\rho(\text{eau}) = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$;

Masse molaire de l'eau $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$;

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

On rappelle les relations $\lambda = \frac{hc}{T}$ et $N = \frac{A}{\lambda}$.

III) CHIMIE ORGANIQUE (13 points/50)

On considère le composé A : (Z) 3,4-diméthylpent-2-ène.

- 1) Donner la représentation semi-développée plane du composé A.
- 2) On fait réagir le bromure d'hydrogène, de formule HBr, en milieu acide sur A. On obtient deux produits B et C, B étant majoritaire.
 - 2.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - 2.2) Donner les noms et les formules semi-développées planes de B et C.
 - 2.3) Indiquer combien de stéréoisomères peut donner C.
- 3) Représenter le stéréoisomère (R) de B en rappelant les règles utilisées.
- 4) On réalise la réaction de C sur le magnésium dans l'éther anhydre. Il se forme le composé E. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 5) Le composé E réagit avec le propanal pour donner en deux étapes (la deuxième étape est une hydrolyse) le composé F.

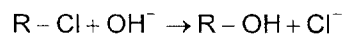
Ecrire les équations-bilans de ces deux étapes.

Déterminer la formule du composé F et donner son nom.

IV) CINETIQUE (12 points/50)

On étudie la réaction d'hydrolyse, en milieu basique, du 2-chloro-2-méthyl propane (ou chlorure de tertiobutyle) : $(\text{CH}_3)_3\text{-C-Cl}$, que l'on pourra noter R - Cl.

Les ions OH^- sont fournis par de la potasse (hydroxyde de potassium) de formule $\text{K}^+ + \text{OH}^-$.



La solution initiale contient $0,0510 \text{ mol.L}^{-1}$ de 2 - chloro - 2 - méthyl propane et $0,0510 \text{ mol.L}^{-1}$ de potasse $\text{K}^+ + \text{OH}^-$.

On détermine la concentration molaire, x, en mol.L^{-1} , de R - Cl restant à différents instants t.

t (heures)	0	0,5	1	2	4	6	8
x (mol.L^{-1})	0,0510	0,0474	0,0441	0,0381	0,0284	0,0213	0,0158

- 1) Vérifier (graphiquement ou par le calcul, au choix) que la réaction est du premier ordre.

On démontrera la relation utilisée.
- 2) Montrer que la constante de vitesse k vaut $0,146 \text{ h}^{-1}$.
- 3) Calculer le temps de demi-réaction. On démontrera la relation utilisée.
- 4) Combien s'est-il formé de ROH à l'instant t = 7 heures ?