

I. Etude cinétique de l'hydrolyse d'une molécule lacrymale

A. Hydrolyse en milieu basique

1. Ordre de la réaction.

Si la réaction est d'ordre 0, la courbe de $[RCl]$ en fonction du temps est une droite décroissante.

Si la réaction est d'ordre 1, la courbe de $\ln[RCl]$ en fonction du temps est une droite décroissante

Si la réaction est d'ordre 2, la courbe de $1/[RCl]$ en fonction du temps est une droite croissante

D'après le document de l'annexe 1, seul le graphique n°3 représente une droite croissante donc la réaction est d'ordre 2.

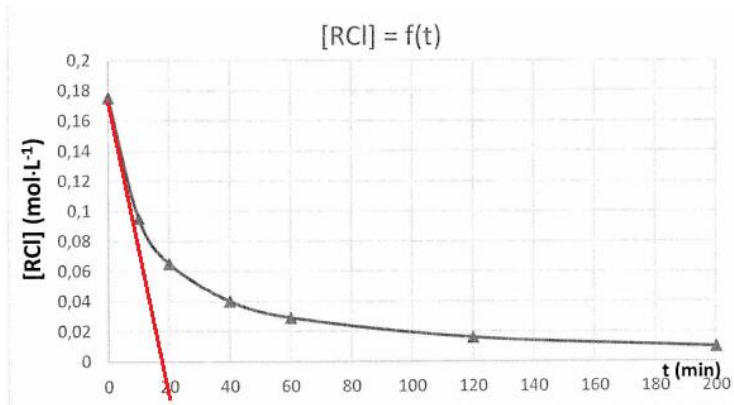
2. Détermination de la constante de vitesse

La pente de la droite du graphique n°3 correspond à la constante de vitesse. On détermine donc le coefficient directeur (pente) de cette droite en choisissant deux points appartenant à la droite. Les deux points sont les suivants : A (0 min ; 5,7 L.mol⁻¹) et B (200 min ; 102 L.mol⁻¹)

$$k = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{102 - 5,7}{200 - 0} = 0,48 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3. Détermination de la vitesse de la réaction à l'instant $t = 0$

Pour déterminer cette vitesse de réaction, il faut tracer la tangente à la courbe à $t = 0$ min. La pente de la tangente en ce point donne la valeur de la vitesse de réaction à l'instant $t = 0$ min.



4. Instant pour lequel la vitesse de la réaction est maximale.

La vitesse de la réaction est maximale pour $t = 0$ min. En effet, c'est pour ce point que la pente de la tangente est maximale donc la vitesse de la réaction sera maximale pour ce point.

5. Expression de la vitesse de réaction.

Sachant que la réaction est d'ordre 1 par rapport au chloroéthane et d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde, on a la relation :

$$v = [RCl][OH^-] = [RCl][OH^-]$$

6. Facteurs cinétiques susceptibles de modifier la vitesse de réaction.

Les trois facteurs susceptibles de modifier la vitesse de réaction sont :

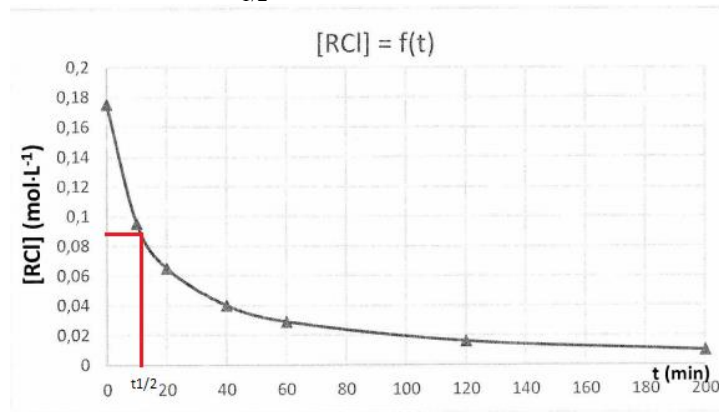
- La température
- La présence d'un catalyseur
- La concentration des réactifs

7. Définition et estimation du temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle la concentration du réactif limitant $[R]$ a atteint la moitié de sa valeur initiale. Pour déterminer graphiquement le temps de demi-réaction, on calcule la moitié de la concentration initiale en chloroéthane.

$$\frac{[RCl]_0}{2} = \frac{17,5 \times 10^{-2}}{2} = 8,75 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

A partir de la courbe, on détermine la valeur du temps pour cette concentration. La valeur du temps correspond au temps de demi-réaction : $t_{1/2} = 11 \text{ min}$



B. Influence du milieu réactionnel

8. Intérêt de réaliser l'hydrolyse en milieu basique.

L'hydrolyse en milieu basique est beaucoup plus rapide. En effet, en milieu basique, le temps de demi-réaction est de 11 min alors qu'en milieu neutre, le temps de demi-réaction est de 38 jours.

9. Ecriture de la loi d'Arrhenius sous une autre forme.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{donc} \quad \ln(k) = \ln Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln(k) = \ln(A) + \frac{-E_a}{RT} = \frac{-E_a}{RT} + \ln(A)$$

10. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du chloroéthane en milieu neutre.

D'après l'expression précédente, le coefficient directeur de la droite correspond à :

$$\frac{-E_a}{R}$$

En effet, la droite est du type :

$$\ln(k) = a \times \frac{1}{T} + b$$

On a donc :

$$a = \frac{-E_a}{R} \quad \text{donc} \quad E_a = -a \times R = -(-9,6 \times 10^3) \times 8,31 = 7,98 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1} = 79,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

11. Cohérence de la valeur de l'énergie d'activation en milieu basique et en milieu neutre.

L'énergie d'activation de l'hydrolyse basique est plus petite que celle de l'hydrolyse neutre. D'après la loi d'Arrhenius (fonction exponentielle décroissante), la constante de vitesse de l'hydrolyse basique sera plus grande que celle de l'hydrolyse neutre. Donc la vitesse de réaction de l'hydrolyse basique sera plus grande que celle de l'hydrolyse neutre. Ceci est cohérent avec la question 8.

II. Synthèse du phénaglycodol

A. Etape 1 de la synthèse du phénylglycodol

1. Formule brute de l'autre produit formé lors de l'étape (1)

Il s'agit du chlorure d'hydrogène HCl

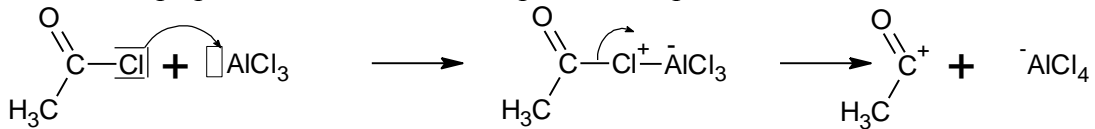
2. Type et nature de la réaction modélisant l'étape (1)

Il s'agit d'une substitution électrophile.

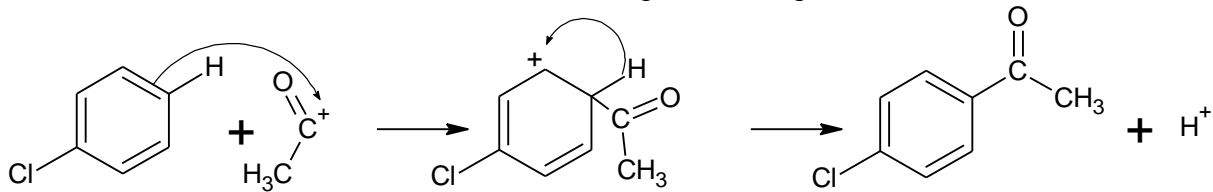
3. Nom du catalyseur pouvant être utilisé dans cette étape et équation de l'étape permettant de former l'espèce électrophile.

Le catalyseur utilisé est un acide de Lewis comme AlCl_3 .

L'équation de l'étape permettant de former l'espèce électrophile est :

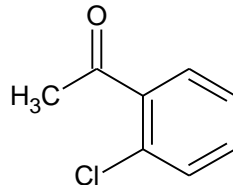


4. Mécanisme réactionnel de la réaction entre l'espèce électrophile et le chlorobenzène.



5. Formule semi-développée de l'isomère de A.

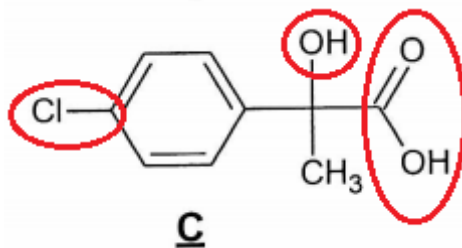
La formule semi-développée de l'isomère de A est :



La position d'une 2^{ème} substitution par rapport à l'atome de chlore est la position ortho.

B. Etape (3) et (4) de la synthèse du phénaglycodol.

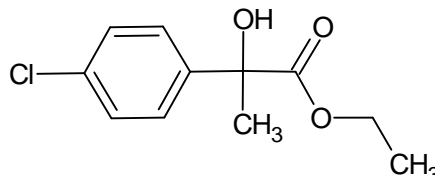
6. Groupes caractéristiques du composé C et familles fonctionnelles correspondantes.



- Le groupement hydroxyle OH correspond à la famille des alcools.
- Le groupement carboxyle COOH correspond à la famille des acides carboxyliques.
- Le groupement Chloro Cl correspond à la famille des dérivés monohalogénés.

7. Formule semi-développée du composé D et autre produit formé.

La formule semi-développée de D est :

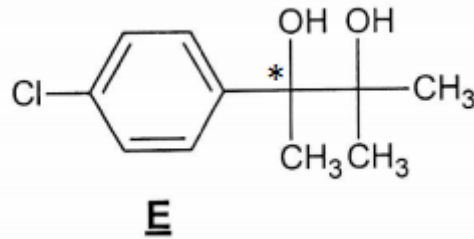


L'autre produit formé est l'eau.

8. Nom de la réaction et caractéristiques associées à cette transformation
 Il s'agit d'une réaction d'estérification. C'est une réaction lente et limitée.

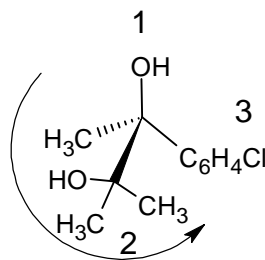
C. Etude de la molécule phénaglycodol

9. Atome de carbone asymétrique.



La molécule E ne possède qu'un seul carbone asymétrique noté C*. En effet, ce carbone est relié à quatre atomes ou groupement d'atomes différents.

10. Représentation en perspective de Cram du stéréoisomère S du phénaglycodol.



D'après les règles CIP, OH > C₆H₄Cl > C₃H₇O. On passe de 1 à 3 dans le sens inverse des aiguilles d'une montre donc il s'agit de l'isomère S.

III. Etude d'un isotope du Xénon

A. Etude énergétique de la désintégration.

1. Composition du noyau de Xénon 133.

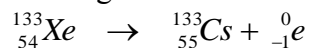
Pour ce noyau, Z = 54 donc le noyau possède 54 protons et A = 133 donc le noyau possède 133 nucléons c'est-à-dire 133-54 neutrons soit 79 neutrons.

2. Nature de la particule émise et symbole

Le Xénon 133 est un émetteur β⁻ donc la particule émise est un électron et son symbole est : ${}^0_{-1}e$

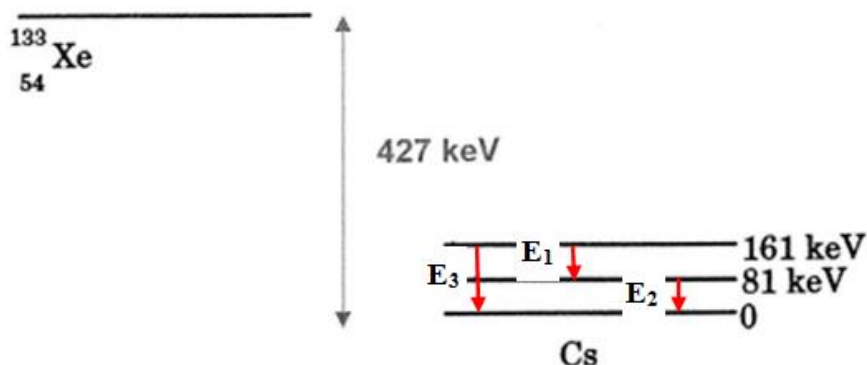
3. Equation de la réaction de désintégration d'un noyau de Xénon 133 et lois utilisées.

L'équation de désintégration est :



Les lois utilisées sont les lois de conservation du nombre de masse et du nombre de charges.

4. Transitions nucléaires correspondant aux trois énergies.



5. Calcul de la longueur d'onde du photon émis d'énergie E_1 .

$$E_1 = \frac{hc}{\lambda_1} \quad \text{donc} \quad \lambda_1 = \frac{hc}{E_1} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 2,9979 \times 10^8}{80 \times 1,602 \times 10^{-16}} = 1,55 \times 10^{-11} \text{ m}$$

6. Détermination de l'énergie maximale de la particule émise.

L'énergie du noyau de Xénon est de 427 keV et celui du noyau de Césium est de 161 keV donc l'énergie maximale de la particule émise sera de :

$$E_{\max} = 427 - 161 = 266 \text{ keV}$$

B. Décroissance radioactive

7. Définition de la demi-vie d'un noyau radioactif.

La demi-vie d'un noyau radioactif correspond au temps au bout duquel la moitié des noyaux initialement présents dans un échantillon se sont désintégrés.

8. Expression de la loi de décroissance radioactive et valeur de la constante de désintégration radioactive.

La loi de décroissance radioactive a pour expression :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

La valeur de la constante de désintégration radioactive :

$$\text{à } t = t_{1/2}, N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}$$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \quad \text{donc} \quad \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}} \quad \text{d'où} \quad \ln \frac{1}{2} = \ln e^{-\lambda t_{1/2}}$$

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2} \quad \text{donc} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5,25 \times 24 \times 3600} = 1,53 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

9. Détermination du nombre de noyaux à $t = 0$.

On a la relation :

$$A = \lambda N \quad \text{donc} \quad N = \frac{A}{\lambda} = \frac{3,7 \times 10^8}{1,53 \times 10^{-6}} = 2,4 \times 10^{14} \text{ noyaux}$$

10. Détermination du nombre de noyaux restants à $t = 8,0$ heures.

On a la relation :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} = 2,4 \times 10^{14} e^{-1,53 \times 10^{-6} \times 8 \times 3600} = 2,3 \times 10^{14} \text{ noyaux}$$

C. Radioprotection

11. Définition du becquerel.

1 becquerel correspond à une désintégration par seconde.

12. Calcul du nombre de noyaux de Xénon qui se sont désintégrés pendant 8,0 h.

L'activité de la source est de $1,0 \times 10^{12}$ Bq. Donc il y a $1,0 \times 10^{12}$ noyaux de Xénon 133 qui se désintègrent pendant 1 s. Donc pendant 8,0 h, on a :

$$N = 1,0 \times 10^{12} \times 8 \times 3600 = 2,9 \times 10^{16} \text{ noyaux}$$

13. Détermination de l'énergie absorbée par le corps de l'employé.

Chaque photons a une énergie de 81 keV et chaque désintégration est accompagnée d'une émission de photon. L'énergie émise par l'ensemble des photons sera de :

$$E = 2,9 \times 10^{16} \times 81 \times 1,602 \times 10^{-16} = 376,31 \text{ J}$$

La personne absorbe 5% de cette énergie donc l'énergie reçue sera de :

$$E = 376,31 \times \frac{5}{100} = 19 \text{ J}$$

14. Détermination de la dose absorbée par l'employé.

D'après l'énoncé, la dose absorbée correspond au rapport de l'énergie absorbée par la masse de la matière exposée. Donc on a la relation :

$$D = \frac{E}{m} = \frac{19}{60} = 0,32 \text{ J.kg}^{-1} = 0,32 \text{ Gy}$$

15. Comparaison de la dose absorbée par l'employée à celle de la radioactivité naturelle.

D'après l'énoncé, la dose horaire absorbée moyenne reçue en France due à la radioactivité naturelle est de 1670 nGy. Donc, pour 8 heures cela correspond à une dose absorbée de :

$$D_{\text{naturelle}} = 1670 \times 8 = 13360 \text{ nGy} = 13,4 \text{ } \mu\text{Gy}$$

On effectue le rapport entre ces deux doses :

$$\frac{D}{D_{\text{naturelle}}} = \frac{0,32}{13,4 \times 10^{-6}} = 24000$$

La dose reçue par l'employé est environ 24000 fois plus grande que celle reçue lors de la radioactivité naturelle. L'employé a donc absorbé une dose trop importante et cela peut comporter un risque pour sa santé.