

I.A. Cinétique.

1) a) Désintégration : acte élémentaire monomoléculaire $-\frac{dP}{dt} = k.P$,
d'où, par intégration $P = P_0 \cdot e^{-kt}$.

b) $m = 1,00$ g de radium contient $P_0 = \frac{m \cdot N_A}{M(\text{Ra})} = \frac{1,00 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{226,025} = 2,664 \cdot 10^{21}$ atomes

Leur activité est : $A = k \cdot P_0 = 3,610 \cdot 10^{10}$ désintégrations $\text{s}^{-1} = \frac{3,610 \cdot 10^{10}}{3,700 \cdot 10^{10}} = \mathbf{0,976 \text{ Ci}}$.

La période radioactive est $T = \frac{\ln 2}{k} = 5,115 \cdot 10^{10} \text{ s} = \mathbf{1620 \text{ ans}}$.

c) L'origine du nom de cette unité est liée aux travaux de Pierre et Marie Curie.

2) a) $= 4,30 \cdot 10^{22}$ atomes ; $A = \mathbf{4,46 \text{ Ci}}$.

b) Utilisation du carbone 14 pour la datation d'objets anciens contenant du carbone.

3) a) $T_2 > T_1$, $k_2 < k_1$: l'iode 125 est formé beaucoup plus facilement qu'il ne disparaît ; l'AEQS ne peut lui être appliqué.

$k_1 = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$; $k_2 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

$$-\frac{dn(\text{Xe})}{dt} = k_1 \cdot n(\text{Xe}) ; \quad -\frac{dn(\text{I})}{dt} = k_1 \cdot n(\text{Xe}) - k_2 \cdot n(\text{I}) ; \quad \frac{dn(\text{Te})}{dt} = k_2 \cdot n(\text{I}).$$

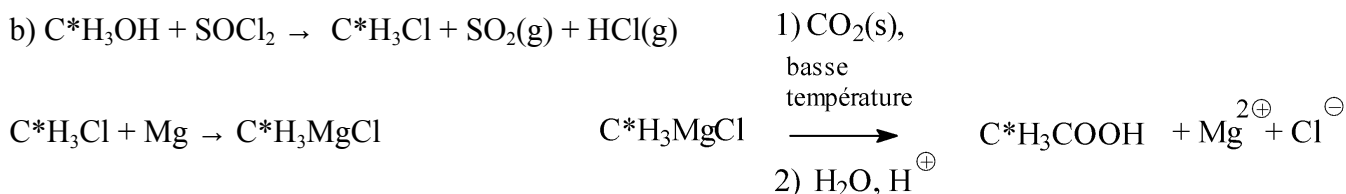
$$n_0 = n(\text{Xe}) + n(\text{I}) + n(\text{Te}) ; n(\text{Xe}) = n_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

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

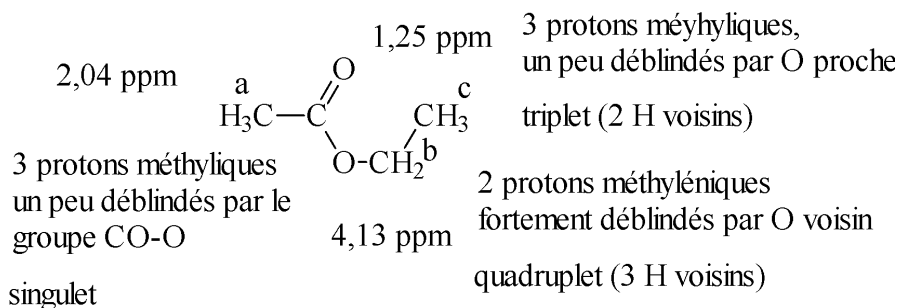
1) a) $\text{BaC}^*\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{BaO}(\text{s}) + \text{C}^*\text{O}_2(\text{g})$. Chauffer et pomper.

Ou $\text{BaC}^*\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + \text{C}^*\text{O}_2(\text{g})$. Attaque par l'acide chlorhydrique (ampoule de coulée isobare) dans un ballon relié à un flacon (sur une cuve à eau).

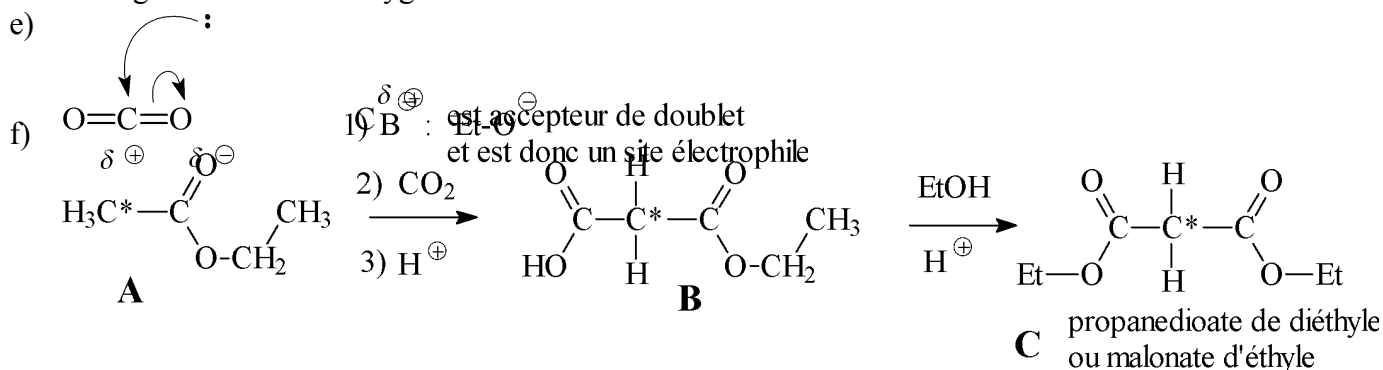
b) $\text{C}^*\text{H}_3\text{OH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{C}^*\text{H}_3\text{Cl} + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$



c)

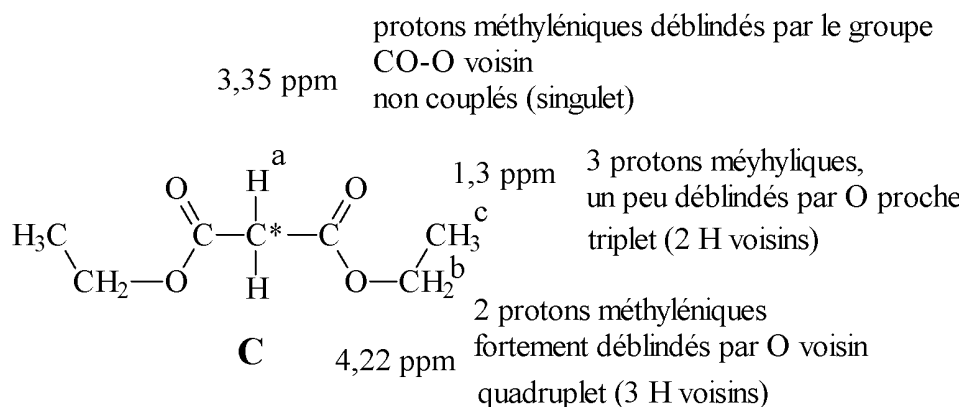


d) H acide porté par C en α du groupe C=O. Stabilisation de l'anion base conjuguée par délocalisation de la charge sur l'atome d'oxygène.



Spectre de RMN et identification du composé **C**.

A noter la structure symétrique et les nombres relatifs de protons, faisant apparaître les protons méthyléniques portés par C* pour une intensité relative de 1.



g) Formation de l'ion énolate de l'ester ; réaction électrophile sur le dioxyde de carbone donnant un carboxylate transformé en groupe carboxyle en milieu acide.

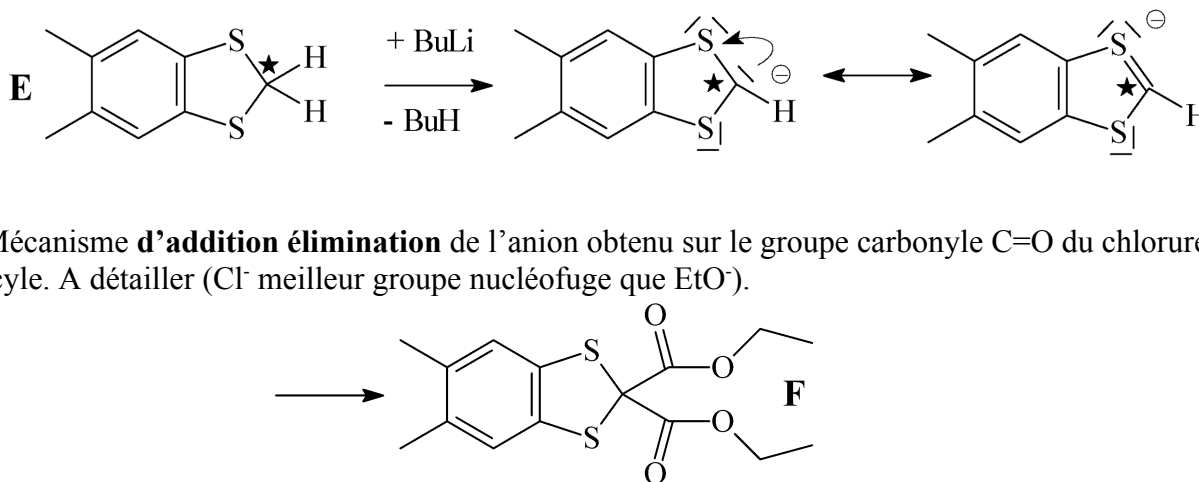
Estérification par l'éthanol en milieu acide. Voir cours pour le mécanisme.

h) $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol de C* a une activité $A = k_C \cdot n(\text{C}) \cdot N_A = 1,00 \cdot 10^{-3} \cdot 3,83 \cdot 10^{-12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$

$$= \frac{2,3 \cdot 10^9}{3,700 \cdot 10^{10}} = \mathbf{62,4 \text{ mCi.}}$$

I.B. 2) a) Protection du dithiol par le méthanal comme pour un diol. Voir cours.

b) L'anion obtenu est stabilisé par l'atome de soufre électronégatif et polarisable et par recouvrement entre l'orbitale $2p$ de l'atome de carbone et l'orbitale $3d$ de l'atome de soufre, tout ceci conduisant à atténuer la charge $-e$ sur l'atome de carbone.

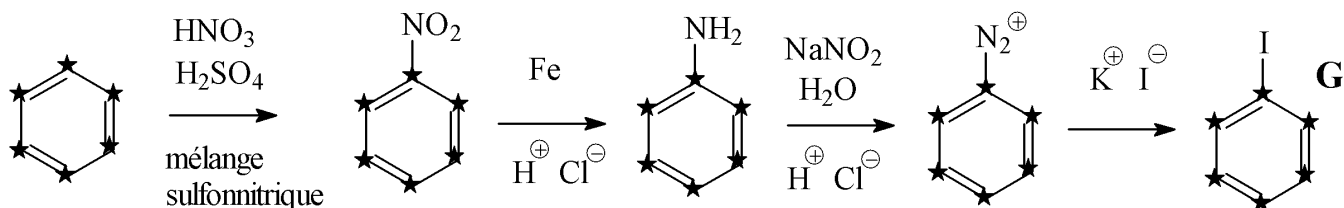


c) Mécanisme d'addition élimination de l'anion obtenu sur le groupe carbonyle C=O du chlorure d'acyle. A détailler (Cl^- meilleur groupe nucléofuge que EtO^-).

L'hydrogénation sur nickel de Raney remplace les liaisons C*-S par des liaisons C*-H.

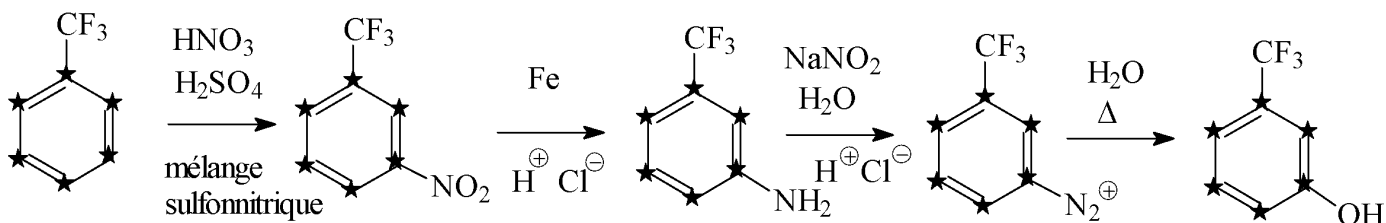
I.B. 3) a) Le cycle aromatique est en général inaltéré dans les transformations chimiques (très stable), donc lors du métabolisme du médicament. C'est par lui que le devenir du médicament sera suivi.

b) Mononitration contrôlée, réduction par le fer en milieu acide en aniline (en fait ion anilinium en milieu acide), diazotation et action de l'iodure de potassium sur l'ion benzènediazonium formé donnant l'iodobenzène (réaction de Sandmeyer).

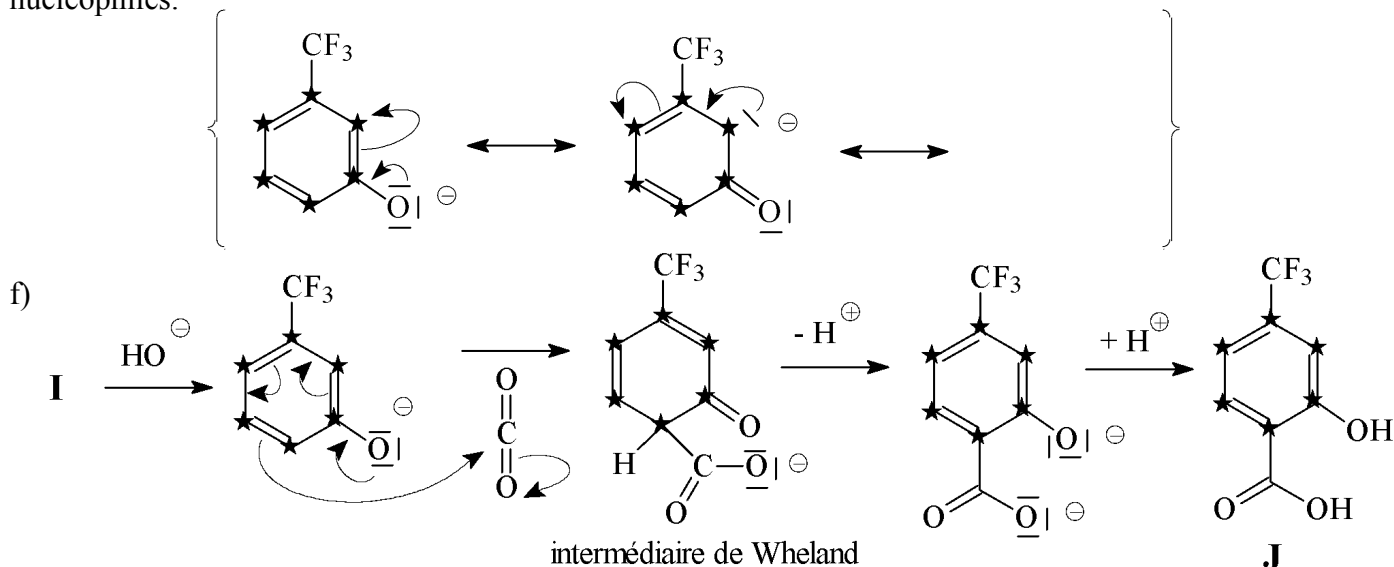


c) $-\text{CF}_3$ a un effet inductif attracteur $-I$. Il aura donc un effet désactivant et orienteur *mé*ta pour une nouvelle substitution électrophile.

d) Mononitration contrôlée, en *mé*ta du groupe CF_3 , réduction par le fer en milieu acide en groupe amino (protoné en fait en milieu acide), diazotation et chauffage de l'ion benzènediazonium formé donnant le groupe hydroxyle (réaction de type Sandmeyer).



e) En plus de l'atome d'oxygène porteur d'une charge négative, les sites *o* et *p* du groupe $-\text{O}^-$ sont nucléophiles.



Remarque : CO_2 n'est pas l'espèce prédominante à pH voisin de 10, permettant d'obtenir l'ion phénolate.

g) Obtention de l'ester par un chlorure d'acyle (ici chlorure d'éthanoyle) ou un anhydride d'acide. L'estérification d'un phénol par un acide carboxylique est très peu favorable à l'ester.

h) 1,00 mmol de Trifusal contient 6,00 mmol de C^* , soit une **activité de 0,37 Ci**.

I.B. 4) a) Le méthacrylate de méthyle peut donner une polymérisation anionique ou radicalaire.

b) Le méthacrylate de méthyle marqué au carbone 14 est intrinsèquement instable, il se décompose en générant des radicaux du fait des électrons émis. Ces radicaux favorisent des réactions de polymérisation.