A propos du marquage isotopique

Bac S 2005 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Donner la composition du noyau de l'isotope 18 du fluor.

Pour ${}^{18}_{9}\mathrm{F}$: $Z = 9$ et $A = 18$, donc $A - Z = 18 - 9 = 9$.

Le noyau de fluor 18 contient 9 protons et 9 neutrons.

PIÈGE
La question porte sur le noyau : ne pas citer les électrons. Le nombre du haut, A, compte tous les nucléons, pas les seuls neutrons.

1.1.2 En appliquant les lois de conservation, déterminer Z et A. La désintégration est-elle de type α, β^- ou β^+ ?

${}^{18}_{9}\mathrm{F} \longrightarrow {}^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{A}_{Z}\mathrm{X}$

Conservation du nombre de nucléons : $18 = 18 + A$, donc $A = 0$.

Conservation du nombre de charge : $9 = 8 + Z$, donc $Z = 1$.

La particule ${}^{0}_{1}\mathrm{e}$ est un positon.

$A = 0$ et $Z = 1$: émission d'un positon, la désintégration est de type β^+.

COMPRENDRE
Une désintégration α émet un noyau d'hélium ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$; une désintégration β^- émet un électron ${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$. Ici un proton du noyau s'est transformé en neutron.

1.2.1 Donner la définition du temps de demi-vie radioactive.

Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux radioactifs initialement présents dans l'échantillon s'est désintégrée : $N(t_{1/2}) = \dfrac{N_0}{2}$.

PIÈGE
Au bout de deux demi-vies il reste un quart des noyaux, et non zéro : la décroissance est exponentielle, pas linéaire.

1.2.2 Par une analyse dimensionnelle, déterminer l'unité de λ dans le système international, puis choisir son ordre de grandeur parmi 10^{-4}, 10^{-3} et 10^{-2}.

Données utiles $t_{1/2} = 110$ min ; $\ln 2 = 6{,}9 \times 10^{-1}$

$\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$. Le nombre $\ln 2$ est sans dimension et $t_{1/2}$ est une durée, donc $[\lambda] = \mathrm{T}^{-1}$: λ s'exprime en s^{-1}.

$t_{1/2} = 110 \times 60 = 6{,}6 \times 10^{3}$ s, d'où

$$\lambda = \frac{6{,}9 \times 10^{-1}}{6{,}6 \times 10^{3}} \approx 1 \times 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$$

λ est en s^{-1} et son ordre de grandeur est $10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$.

PIÈGE
Laisser la demi-vie en minutes donne $6 \times 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$ et conduit à choisir 10^{-2}. L'unité SI de temps est la seconde.

MÉTHODE
Sans calculatrice, on écrit chaque nombre en notation scientifique : $6{,}9 \div 6{,}6 \approx 1$ et $10^{-1} \div 10^{3} = 10^{-4}$.

1.3.1 Rappeler l'expression de $N(t)$, montrer que l'activité s'écrit $A = A_0\, e^{-\lambda t}$ et exprimer A_0 en fonction de λ et N_0.

Loi de décroissance : $N(t) = N_0\, e^{-\lambda t}$.

$$A = -\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -N_0 \times (-\lambda)\, e^{-\lambda t} = \lambda N_0\, e^{-\lambda t}$$

Cette expression est bien de la forme $A_0\, e^{-\lambda t}$.

$A = A_0\, e^{-\lambda t}$ avec $A_0 = \lambda N_0$

COMPRENDRE
On retient $A(t) = \lambda\, N(t)$ à chaque instant : activité et nombre de noyaux sont proportionnels et décroissent avec la même demi-vie.

1.3.2 Calculer le nombre de noyaux de fluor 18 présents dans la dose de traceur au moment de son injection.

Données utiles $A = 260$ MBq à l'injection ; $1\ \text{MBq} = 10^6$ Bq ; $\lambda = 1 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$

À chaque instant $A = \lambda N$ (1.3.1), donc $N = \dfrac{A}{\lambda}$.

$$N = \frac{260 \times 10^6}{1 \times 10^{-4}} = 2{,}6 \times 10^{12}$$

$N = 2{,}6 \times 10^{12}$ noyaux, soit environ 3×10^{12} noyaux.

PIÈGE
L'activité doit être en becquerels (désintégrations par seconde) puisque λ est en s^{-1} : oublier le facteur 10^6 fausse le résultat d'un facteur un million.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : λ n'en a qu'un, le résultat n'est donc sûr qu'à un chiffre près (3×10^{12}). On garde $2{,}6 \times 10^{12}$ comme valeur intermédiaire.

1.3.3 À l'aide de la figure 2, déterminer l'heure de fabrication de la dose D1, puis l'heure du deuxième examen (injection de la dose D2).

Données utiles injection de D1 à 9 h 00 ; activité à l'injection : 260 MBq ; $t = 0$ à la fabrication

Chaque dose est injectée lorsque son activité vaut 260 MBq. On trace l'horizontale $A = 260$ MBq sur la figure 2.

Elle coupe la courbe D1 à $t = 60$ min : la dose D1 a été fabriquée 60 min avant 9 h 00, soit à 8 h 00.

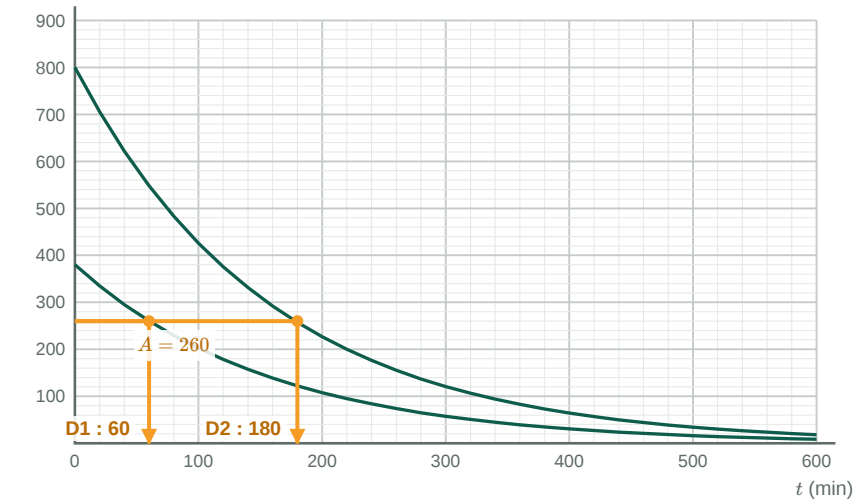
Elle coupe la courbe D2 à $t = 180$ min : la dose D2 est injectée 180 min après 8 h 00, soit à 11 h 00.

Remarque : les deux courbes ne partent pas de la même activité (environ 380 MBq et 800 MBq), ce qui contredit l'énoncé, qui annonce le même nombre N_0 de noyaux.

Fabrication à 8 h 00 ; deuxième examen à 11 h 00.

PIÈGE
L'axe des abscisses est gradué en minutes depuis la fabrication, pas en heures de la journée : il faut convertir 60 min et 180 min, puis les rapporter à 9 h 00.

COMPRENDRE
Comme $A_0 = \lambda N_0$, deux doses de même N_0 auraient la même courbe. La dose D2 contient en réalité environ deux fois plus de noyaux, ce qui permet de l'injecter une demi-vie (110 min) plus tard.



1.3.3 · Figure 2 de l'annexe complétée : lecture des dates où $A = 260$ MBq

1.3.4 Calculer l'ordre de grandeur, en heures, du temps nécessaire après l'injection pour que l'activité soit 100 fois plus faible qu'au moment de l'injection.

Données utiles $\lambda = 1 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$; $\ln(100) = 4{,}6$; $\dfrac{4{,}6}{3{,}6} = 1{,}3$

On note Δt la durée écoulée depuis l'injection et A_i l'activité à l'injection : $A = A_i\, e^{-\lambda \Delta t}$.

On cherche Δt tel que $A = \dfrac{A_i}{100}$: $\quad e^{-\lambda \Delta t} = \dfrac{1}{100}$, soit $-\lambda\, \Delta t = -\ln(100)$.

$$\Delta t = \frac{\ln(100)}{\lambda} = \frac{4{,}6}{1 \times 10^{-4}} = 4{,}6 \times 10^{4}\ \text{s}$$

$$\Delta t = \frac{4{,}6 \times 10^{4}}{3{,}6 \times 10^{3}} = 1{,}3 \times 10^{1}\ \text{h}$$

$\Delta t \approx 13$ h, soit un ordre de grandeur de 10 h.

COMPRENDRE
Cette durée ne dépend pas de l'activité de départ. Elle vaut environ 7 demi-vies ($2^7 = 128$) : le soir même, le patient n'est presque plus radioactif, c'est l'intérêt d'une demi-vie courte.

MÉTHODE
Pour isoler une durée placée en exposant, on applique le logarithme népérien aux deux membres : $\ln(e^x) = x$ et $\ln\left(\dfrac{1}{a}\right) = -\ln a$.

1.4.1 Montrer que la relation de récurrence s'écrit $A(t_{n+1}) = (1 - \lambda\, \Delta t)\, A(t_n)$.

L'équation différentielle donne $\dfrac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -\lambda A$. Avec $\dfrac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\Delta A}{\Delta t}$, à la date t_n : $\quad \Delta A(t_n) = -\lambda\, A(t_n)\, \Delta t$.

On reporte dans $A(t_{n+1}) = A(t_n) + \Delta A(t_n)$:

$A(t_{n+1}) = A(t_n) - \lambda\, \Delta t\, A(t_n)$

$A(t_{n+1}) = (1 - \lambda\, \Delta t)\, A(t_n)$

COMPRENDRE
La méthode d'Euler remplace la courbe, entre deux dates voisines, par sa tangente. Chaque valeur est la précédente multipliée par le même facteur $1 - \lambda\, \Delta t$: c'est une suite géométrique.

1.4.2 Calculer en MBq l'activité $A(t_1)$ à $t_1 = 100$ s et $A(t_2)$ à $t_2 = 200$ s, puis vérifier ces résultats sur la courbe de la figure 3.

Données utiles $A_0 = 800$ MBq ; $\Delta t = 100$ s ; $\lambda \approx 1 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$

$1 - \lambda\, \Delta t = 1 - 1 \times 10^{-4} \times 100 = 0{,}99$

$A(t_1) = 0{,}99 \times A_0 = 800 - 0{,}01 \times 800 = 800 - 8 = 792$ MBq

$A(t_2) = 0{,}99 \times A(t_1) = 792 - 7{,}92 = 784{,}08 \approx 784$ MBq

Sur la figure 3, les points d'abscisses 100 s et 200 s ont pour ordonnées environ 792 MBq et 784 MBq : les valeurs calculées sont en accord avec la courbe expérimentale.

$A(t_1) = 792$ MBq et $A(t_2) \approx 784$ MBq, valeurs confirmées par la figure 3.

PIÈGE
$A(t_2)$ se calcule à partir de $A(t_1)$, pas de A_0 : retrancher deux fois 8 MBq donne aussi 784 ici, mais l'écart grandit à chaque pas.

MÉTHODE
Sans calculatrice, multiplier par 0,99 revient à retrancher 1 % : on calcule 1 % de la valeur, puis on soustrait.

1.4.3 Quels sont l'intérêt et l'inconvénient du choix d'un pas de résolution $\Delta t = 1$ s dans cet exemple ?

Intérêt : avec un pas cent fois plus petit, l'approximation $\dfrac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\Delta A}{\Delta t}$ est bien meilleure ; les valeurs calculées sont plus proches de la courbe réelle.

Inconvénient : le nombre de calculs est multiplié par 100. Il faut 200 étapes pour atteindre $t_2 = 200$ s et 1200 pour couvrir les vingt minutes de la figure 3.

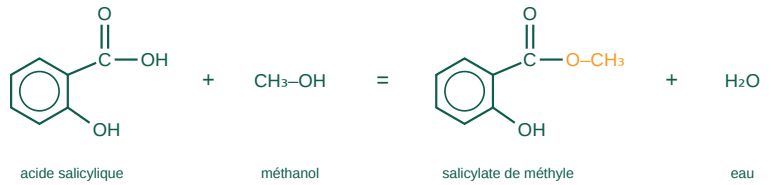
Pas de 1 s : résultat plus précis, mais calculs beaucoup plus nombreux.

COMPRENDRE
Ici le pas de 100 s est déjà très petit devant la demi-vie (6600 s) : la courbe est presque une droite sur cette durée, le gain de précision serait donc minime.

2.1.1 Écrire l'équation de la réaction modélisant la synthèse du salicylate de méthyle.

L'acide salicylique réagit par son groupe carboxyle $-COOH$ avec le méthanol :

$$HO-C_6H_4-COOH + CH_3-OH = HO-C_6H_4-COO-CH_3 + H_2O$$



2.1.1 · Équation de la synthèse en formules semi-développées (en orange : le groupe apporté par le méthanol)

PIÈGE
Le groupe $-OH$ porté par le cycle n'est pas modifié : seul le groupe carboxyle réagit avec l'alcool. Ne pas oublier la molécule d'eau parmi les produits.

2.1.2 Nommer cette réaction et donner ses caractéristiques.

Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour former un ester et de l'eau.

C'est une estérification : réaction lente et limitée (non totale, elle conduit à un état d'équilibre).

COMPRENDRE
Elle est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester. C'est pourquoi l'équation s'écrit avec le signe « = » (ou une double flèche).

2.1.3 Préciser le rôle joué par l'acide sulfurique lors de cette réaction.

L'acide sulfurique est un catalyseur : il augmente la vitesse de la réaction sans figurer dans l'équation et sans modifier l'état final.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur augmente le rendement. Il permet d'atteindre plus vite le même état d'équilibre, pas un avancement final plus grand.

2.1.4 Indiquer la fonction des tubes 1 et 2 de la figure 4 en précisant le sens de circulation du fluide. Quel est l'intérêt de ce montage ?

Les tubes 1 et 2 alimentent le réfrigérant à boules en eau froide : l'eau entre par le tube 2 (en bas) et ressort par le tube 1 (en haut).

Intérêt du chauffage à reflux : la température élevée accélère la réaction ; les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon, il n'y a donc pas de perte de matière.

Tube 2 : arrivée d'eau ; tube 1 : sortie d'eau. Le montage permet de chauffer sans perdre de réactifs ni de produits.

COMPRENDRE
L'eau entre par le bas pour que le réfrigérant reste entièrement rempli. Avec une arrivée par le haut, l'eau s'écoulerait sans remplir la double paroi et le refroidissement serait mauvais.

2.1.5 Quel est le réactif limitant ? Pourquoi n'a-t-on pas introduit les réactifs dans les proportions stœchiométriques ?

Données utiles $m_1 = 69$ g d'acide salicylique, $M_1 = 138\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $m_2 = 32$ g de méthanol, $M_2 = 32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{69}{138} = 0{,}50$ mol d'acide salicylique

$n_2 = \dfrac{m_2}{M_2} = \dfrac{32}{32} = 1{,}0$ mol de méthanol

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : si l'acide était limitant, $x_{max} = 0{,}50$ mol ; si le méthanol l'était, $x_{max} = 1{,}0$ mol. La plus petite valeur est celle de l'acide.

Le méthanol est donc en excès : cet excès déplace l'équilibre dans le sens direct, ce qui augmente le rendement de la synthèse par rapport à l'acide salicylique.

Réactif limitant : l'acide salicylique ($0{,}50$ mol contre $1{,}0$ mol).
L'excès de méthanol améliore le rendement.

COMPRENDRE
Pour un mélange stœchiométrique d'acide et d'alcool primaire, le rendement plafonne vers 67 %. On met en excès le réactif le moins coûteux, ici le méthanol.

2.2 Choisir l'hypothèse de rupture des liaisons en accord avec les observations expérimentales et justifier.

Observation : l'oxygène marqué O^* de l'alcool se retrouve dans l'ester et pas dans l'eau.

Hypothèse 1 : la liaison $\text{R}-\text{O}^*$ de l'alcool est rompue ; le groupe O^*H se lierait au H libéré par l'acide et l'eau formée serait marquée. C'est contraire à l'observation.

Hypothèse 2 : la liaison O^*-H de l'alcool et la liaison $\text{C}-\text{OH}$ de l'acide sont rompues. Le groupe $\text{R}-\text{O}^*$ se fixe sur le carbone de l'acide : O^* est dans l'ester. L'eau se forme avec le groupe $-\text{OH}$ de l'acide et le H de l'alcool : elle n'est pas marquée.

L'hypothèse 2 est la bonne : l'oxygène de l'eau provient de l'acide, celui de la liaison ester provient de l'alcool.

MÉTHODE
Pour exploiter un marquage isotopique, on suit l'atome marqué : on recense les fragments créés par chaque rupture, on les recombine, puis on regarde quel produit contient l'atome marqué.