

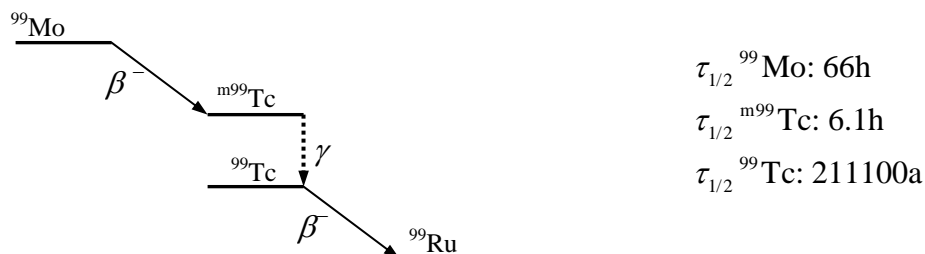
## Chimie Physique II CPH407

Examen périodique tenu le 15 octobre 2009.

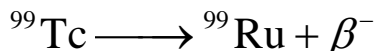
Durée 1h50.

Aucun matériel autorisé mis à part calculatrice.

1. Les isomères nucléaires sont des espèces atomiques possédant le même nombre de nucléons qu'un isotope stable, mais dont le noyau se trouve dans un état excité. La plupart des isomères nucléaires ont des temps de vie négligeables, par contre, certains peuvent exister sous une forme métastable. C'est le cas du technétium-99 qu'on retrouve sous deux formes, soit le  $^{m99}\text{Tc}$  et le  $^{99}\text{Tc}$ . La forme métastable du technétium,  $^{m99}\text{Tc}$ , subie une transition radiative vers le technétium-99 en émettant un rayonnement gamma ( $\gamma$ ) d'une énergie de 140keV. Cette particularité permet entre autre de l'utiliser comme traceur radioactif en médecine nucléaire et de capter ces photons très énergétiques à l'aide d'un détecteur à rayon X. Ensuite, le technétium-99 subie une décomposition  $\beta^-$  vers le ruthénium-99 qui est un isotope stable. Puisque le technétium n'existe pas à l'état naturel, la seule source de  $^{m99}\text{Tc}$  est issue de la décomposition  $\beta^-$  du molybdène-99 produit dans les réacteurs nucléaires par bombardement de neutrons sur l'uranium-235 enrichie. Voici un diagramme qui représente le passage du  $^{99}\text{Mo}$  vers le  $^{99}\text{Ru}$  et les temps de demi-vie des différentes réactions (Je tiens à remercier M. P.-A. Turgeon pour cette question):

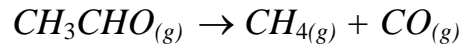


- (/5) Écrivez les équations de vitesse pour ces 4 isotopes.
- (/5) Déterminez les constantes de vitesse de chaque transition/décomposition.
- (/5) Exprimez la concentration de  $^{99}\text{Ru}$  en fonction de la concentration initiale de  $^{99}\text{Mo}$ . (Assumez que les concentrations initiales de  $^{m99}\text{Tc}$  et  $^{99}\text{Tc}$  sont nulles et que la transition radiative de l'état métastable à l'état fondamental du technétium-99 est instantanée).
- (/5) Déterminez le nombre de particules  $\beta^-$  émises par minute pour un échantillon de 10 grammes de  $^{99}\text{Tc}$  pur (masse molaire = 99g/mol).



- (/10) Vous avez trouvé un vieil échantillon de 10 grammes de technétium-99 qui a un taux d'émission de particules  $\beta$  de  $4 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ , déterminez l'âge de cet échantillon ainsi que sa composition massique en ruthénium-99 (et prouvez par le fait même l'existence des extra-terrestres).

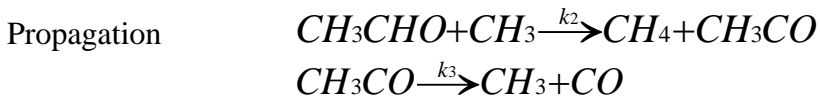
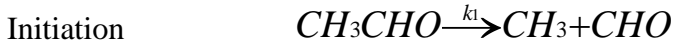
2. La réaction de pyrolyse de l'acétaldéhyde obéit à la relation stoechiométrique suivante:



et la méthode des vitesses initiales indique une loi de vitesse empirique de la forme :

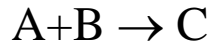
$$v = k[CH_3CHO]^{3/2}$$

Prouvez que le mécanisme de Rice-Herzfeld est consistant avec cette observation :

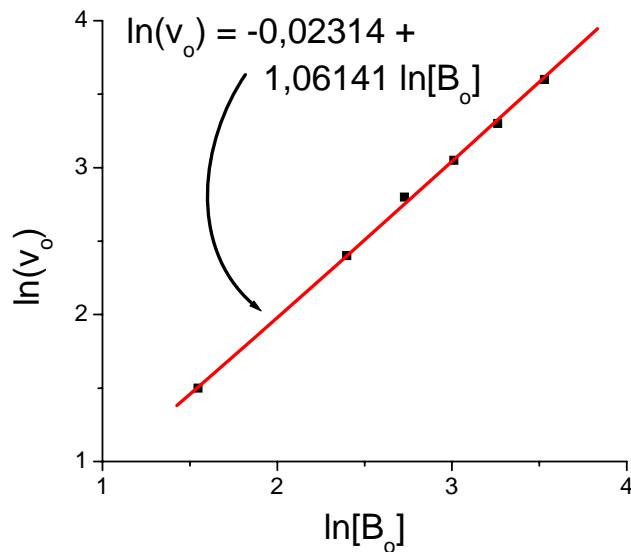
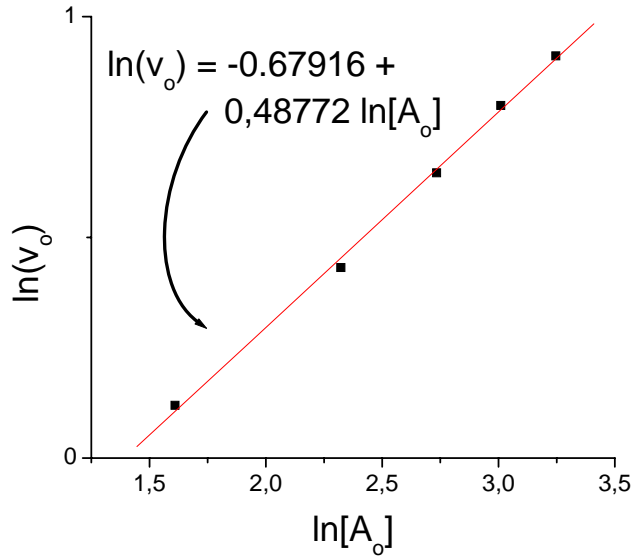


- (/5) Appliquez l'approximation de l'état stationnaire aux lois de vitesse différentielles pour les intermédiaires de réaction.
- (/5) Trouvez une expression pour la concentration du radical méthyle à l'état stationnaire.
- (/10) Dérivez la loi de vitesse pour l'apparition du produit  $CH_4$  et exprimez le coefficient de vitesse  $k_{\text{eff}}$  de la loi de vitesse empirique en terme des coefficients de vitesse des étapes élémentaires du mécanisme proposé. Comment pourriez-vous vérifier la validité de ce mécanisme?

3. On utilise la méthode des vitesses initiales pour obtenir la loi de vitesse de la réaction obéissant à la relation stochiométrique



On trace  $\ln(v_o)$  par rapport à  $\ln[A_o]$  (pour une valeur de  $[B_o]$  fixée) et  $\ln(v_o)$  par rapport à  $\ln[B_o]$  (pour une valeur de  $[A_o]$  fixée) et on obtient les dépendances suivantes :

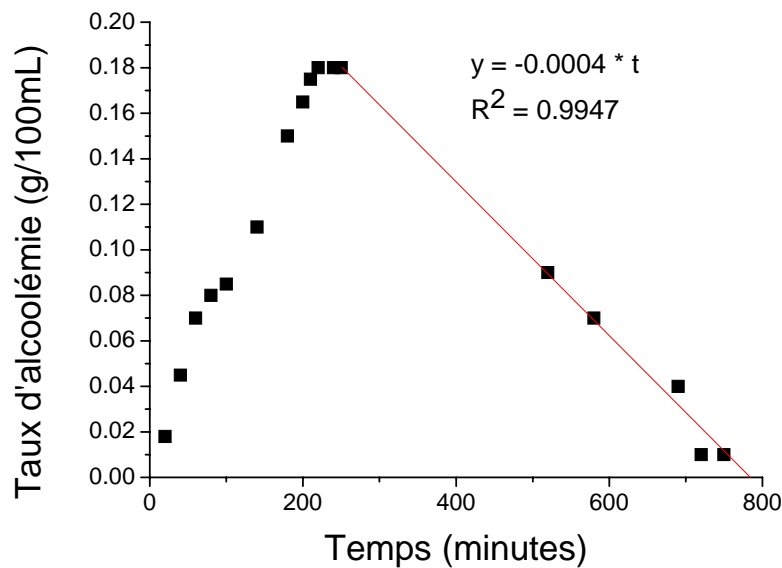


- (/5) Quelle est la loi de vitesse empirique pour cette réaction?
- (/10) Proposez un mécanisme de deux étapes élémentaires successives (la première étant réversible) dont la loi de vitesse (que vous devez démontrer) est cohérente avec celle élaborée ci-haut.

4. Un étudiant de pharmacocinétique a voulu vérifier l'affirmation suivante résumée du livre « Katzung & Trevor's Pharmacology Examination & Board Review » :

*L'enzyme ADH (alcool déshydrogenase), trouvée principalement dans le foie, est principalement responsable de la métabolisation des doses d'éthanol faible à modérée. À cause d'un approvisionnement limité de la coenzyme NAD (nicotinamide adénine dinucléotide), cet enzyme dégrade l'éthanol avec des cinétiques d'ordre zéro permettant une capacité métabolique maximale de 7-10 g/hr.*

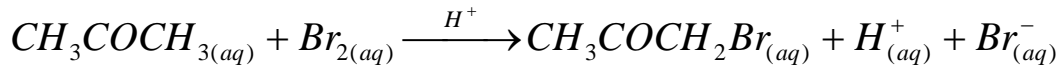
Lors d'une expérience effectuée sous étroite supervision médicale, un sujet s'est administré quelques doses contrôlées d'EtOH jugées physiologiquement bénignes par l'équipe de chercheurs sur une période de trois heures. Durant cette période, il fut observé qu'une dose de 12g d'éthanol augmentait son alcoolémie de 0.03g/100mL, c'est à dire 0.03 grammes d'éthanol/100mL de sang. Son alcoolémie a ensuite été mesurée continuellement à l'aide d'un alcootest certifié et calibré :



- (/5) Comment pouvez-vous conclure que les cinétiques de métabolisation de l'éthanol obéissent au comportement décrit dans le l'ouvrage de Katzung & Trevor?
- (/10) Vérifiez que le taux de métabolisation de l'individu correspond bien au taux métabolique maximal rapporté par ces auteurs.

Note : Je remercie le prof Claude Legault d'avoir porté à mon attention cette « expérience » pour le moins « intéressante » tirée du site <http://archive.tenderbutton.com>.

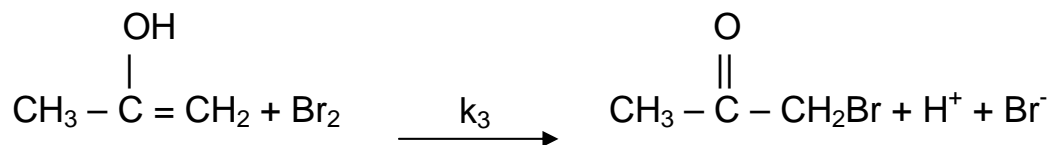
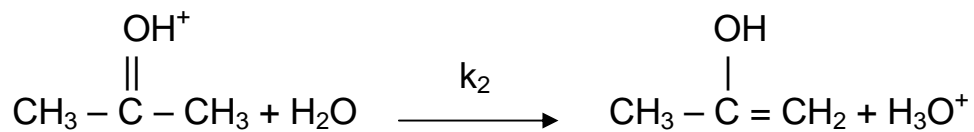
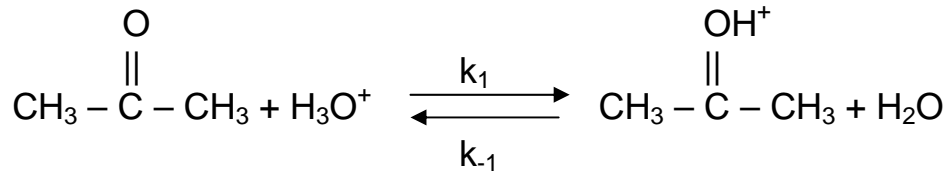
5. La bromation de l'acétone est effectuée par le biais d'un mécanisme de catalyse acide :



Le taux de disparition du brome moléculaire,  $-\text{d}[\text{Br}_2]/\text{dt}$ , a été mesuré expérimentalement en fonction de la concentration des réactifs et de celle du catalyseur :

Expérience	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]/\text{M}$	$[\text{Br}_2]/\text{M}$	$[\text{H}^+]/\text{M}$	$(-\text{d}[\text{Br}_2]/\text{dt})/\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$
#1	0.30	0.050	0.050	$5.7 \times 10^{-5}$
#2	0.30	0.10	0.050	$5.7 \times 10^{-5}$
#3	0.30	0.050	0.10	$1.2 \times 10^{-4}$
#4	0.40	0.050	0.20	$3.1 \times 10^{-4}$
#5	0.40	0.050	0.050	$7.6 \times 10^{-5}$

- a) (/5) Quelle est la loi de vitesse empirique pour cette réaction?
- b) (/5) Déterminez le coefficient de vitesse pour cette réaction et ses unités.
- c) (/10) Vérifiez que le mécanisme proposé suivant obéit bel et bien à la loi de vitesse empirique sachant que la première réaction est rapide et réversible, que la seconde réaction est lente et que la troisième est rapide :



## Équations

$$PV = nRT$$

Temps de demi vie:

$$\text{Ordre zéro : } t_{1/2} = [A_0]/2k$$

$$1^{\text{er}} \text{ ordre: } t_{1/2} = \ln 2/k$$

$$2^{\text{ième}} \text{ ordre : } t_{1/2} = (2k[A_0])^{-1}$$

## Constantes

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$R = 8.31 \text{ J/K}\cdot\text{mole}$$

$$= 1.986 \text{ J/K}\cdot\text{mole}$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

particules/mole

Pression atmosphérique au  
niveau de la mer = 101.3 kPa

## Transformées de Laplace

$$\mathcal{L}\left\{\frac{d[A(t)]}{dt}\right\} = s\mathcal{L}\{[A(t)]\} - [A_0]$$

$$\mathcal{L}\{k[A(t)]\} = k\mathcal{L}\{[A(t)]\}$$

$$\mathcal{L}\{1\} = \frac{1}{s} \text{ et } \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} = 1$$

$$\mathcal{L}\{e^{-kt}\} = \frac{1}{s+k} \text{ et } \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s+k}\right\} = e^{-kt}$$

## Intégrales

$$\int \frac{d\theta}{\theta} = \ln \theta$$

$$\int e^{-kt} = \frac{e^{-kt}}{-k}$$