2022 Centres étrangers 1 Jour 1

EXERCICE C – DÉGRADATION D'UN PRODUIT DE CONTRASTE (5 points)

Afin d'améliorer l'interprétation d'une radiographie, des produits de contraste peuvent être administrés aux patients avant l'examen. Ces produits de contraste, non toxiques, une fois éliminés par l'organisme du patient, ne sont pas dégradés par la majorité des stations d'épuration. Pour éviter leur accumulation dans la nature, des chercheurs ont étudié la dégradation des produits de contraste sous l'effet du rayonnement ultraviolet.

Cet exercice traitera dans sa première partie des propriétés chimiques de l'un de ces produits de contraste (l'acide diatrizoïque) puis dans une seconde partie de la cinétique de dégradation de l'acide diatrizoïque et de deux autres produits de contraste (l'acide iotalamique et l'iopamidol) par action d'un rayonnement ultraviolet.

La formule topologique de l'acide diatrizoïque est donnée à la figure 1 ci-dessous.

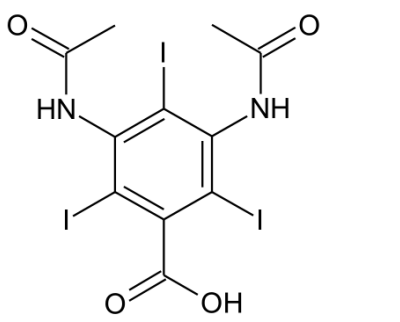


Figure 1. Acide diatrizoïque

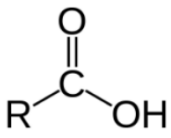


Figure1 bis. Notation simplifiée de l'acide diatrizoïque

Données :

- Masses molaires atomiques :

Élément	H	C	O
M (g·mol^{-1})	1,00	12,0	16,0

Première partie : propriétés chimiques de l'acide diatrizoïque

1. En utilisant la notation simplifiée de l'acide diatrizoïque, donnée figure 1 bis, représenter le schéma de Lewis de l'acide diatrizoïque et le schéma de Lewis de l'ion carboxylate correspondant.

Dans la suite de l'exercice, on utilisera, pour l'acide diatrizoïque et l'ion correspondant, les notations simplifiées RCOOH et $RCOO^-$.

2. Établir l'équation de réaction acide-base de l'acide diatrizoïque avec l'eau. Exprimer la constante d'acidité K_A du couple acide diatrizoïque / ion diatrizoate en fonction des concentrations à l'équilibre des espèces en solution.

3. Représenter le diagramme de prédominance du couple de l'acide diatrizoïque et identifier l'espèce prédominante dans les eaux usées.

Données :

- La valeur du pKa du couple acide diatrizoïque / ion diatrizoate est 1,1.
- La valeur du pH des eaux usées est comprise entre 6,5 et 8.

Seconde partie : cinétique de dégradation de produits de contraste

Sous l'effet du rayonnement ultraviolet, les produits de contraste sont dégradés. On s'intéresse à la cinétique de dégradation des trois produits de contraste : l'acide diatrizoïque, l'acide iotalamique et l'iopamidol, étudiée dans un article signé par *Allard S., Criquet J. et al.*

On s'intéresse dans un premier temps à la dégradation des acides diatrizoïque et iotalamique.

La figure 2 suivante représente la variation de concentration des acides diatrizoïque et iotalamique en solution aqueuse en fonction du temps.

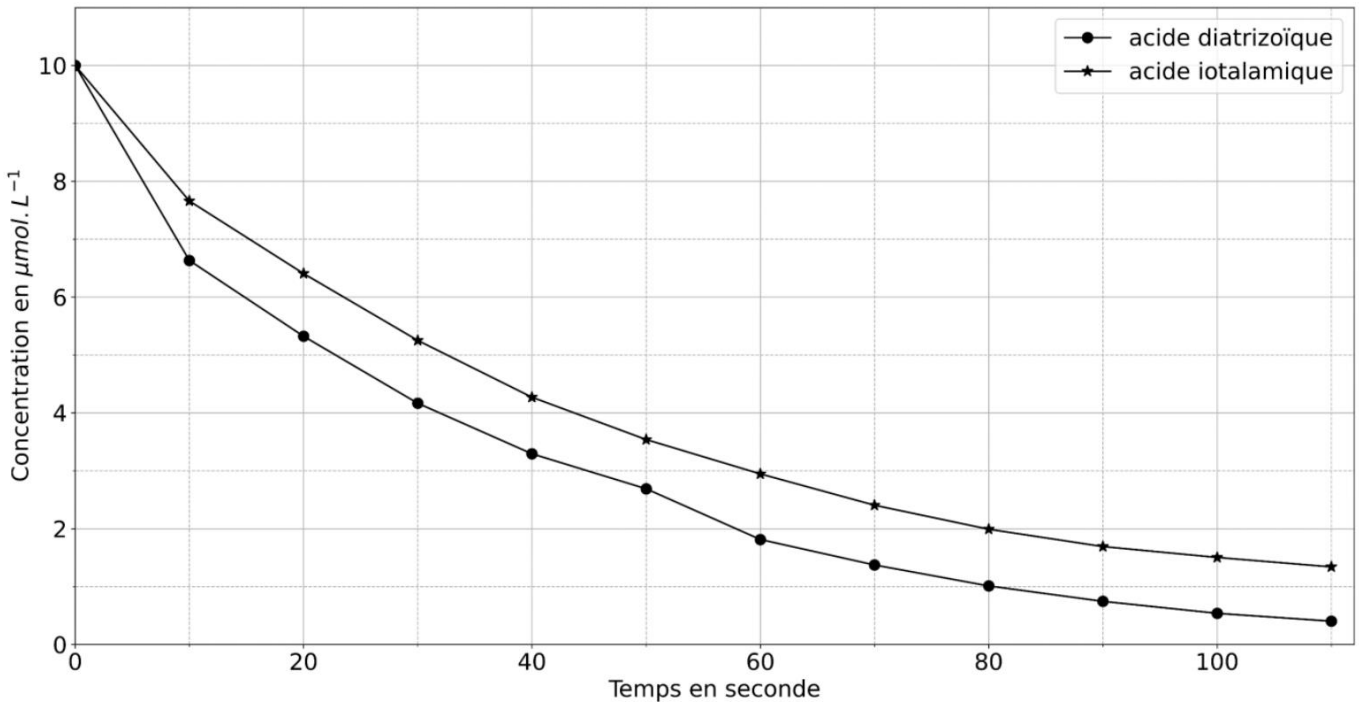


Figure 2. Cinétique de dégradation de deux produits de contraste
Source : Allard S., Criquet J. et al. Water Research. 2016

4. À l'aide de la figure 2, déterminer les valeurs des temps de demi-réaction pour les deux acides. Identifier le produit de contraste qui se dégrade le plus rapidement.

On s'intéresse dans un second temps à la dégradation de l'iopamidol en solution aqueuse. On note [Iop](t) la concentration en iopamidol à la date t.

5. Donner la définition de la vitesse volumique W de disparition de l'iopamidol en fonction de sa concentration [Iop](t).

Si la cinétique de dégradation est d'ordre 1 alors la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol peut s'écrire également : $V = k \times [\text{Iop}](t)$ où k est une constante positive.

6. En déduire que, dans ce cas, l'évolution temporelle de la concentration peut être modélisée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[\text{Iop}](t)}{dt} + k \times [\text{Iop}](t) = 0$$

À l'aide d'un programme Python (voir ci-dessous), les données de *Allard S., Criquet J. et al.* ont été modélisées en utilisant la solution de cette équation différentielle, qui est de la forme :

$$[\text{Iop}](t) = [\text{Iop}]_0 \times e^{-(k.t)}$$

Dans cette expression, $[\text{Iop}]_0$ est égale à [Iop]($t = 0$), concentration en iopamidol à la date $t = 0$.

Programme Python permettant de modéliser les données :

```
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit

#Données
temps = np.array([0,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110])
Iopamidol = np.array([10.0,7.74,6.22,5.24,4.36,3.67,2.98,2.43,1.99,1.66,1.39,1.11])

def  func(x, a, b):
     return a * np.exp(-b*x)            #modèle de notre fonction

#modélisation des données expérimentale par notre fonction
popt, pcov = curve_fit(func, temps, Iopamidol, bounds=(0, [15, 0.1]))
```

Les valeurs obtenues à l'aide du programme Python sont : a = 9,70 et b = 0,020.

7. À partir des données et de la courbe de modélisation représentée figure 3 ci-dessous, justifier que le modèle de la cinétique d'ordre 1 est validé. Relier les deux paramètres a et b du programme Python aux constantes $[Iop]_0$ et k.

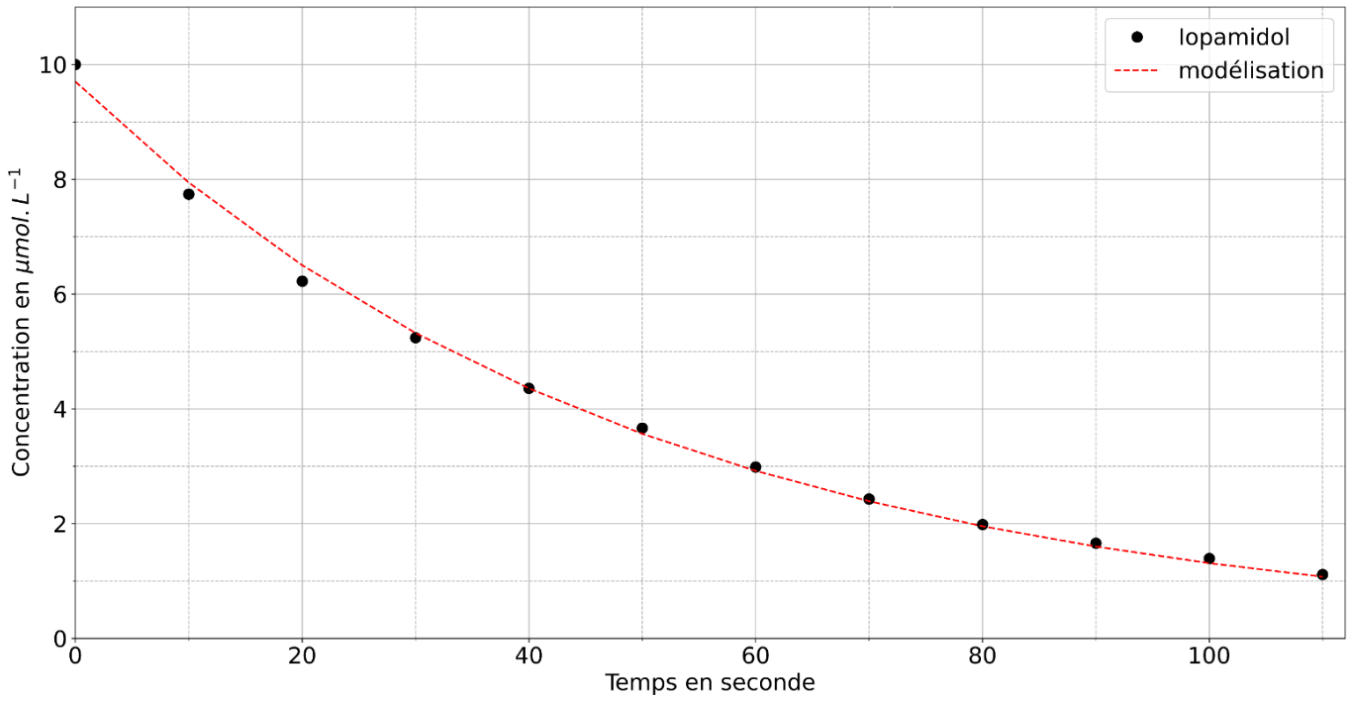


Figure 3 : Graphique représentant les données expérimentales et la modélisation pour une cinétique d'ordre 1

Un établissement de santé souhaite traiter ses eaux usées à l'aide de rayonnement ultraviolet identique à celui utilisé par les chercheurs pour limiter son rejet d'iopamidol. La valeur de la concentration initiale de ses eaux usées en Iopamidol $[Iop]_0$ est de 10,0 µmol·L^{-1}. Il souhaite ne pas dépasser une concentration en masse de 2,0 mg·L^{-1} pour l'eau traitée.

8. En précisant la méthode, déterminer la durée minimum t_m nécessaire du traitement.

Donnée : La valeur de la masse molaire de l'iopamidol est égale à 777 g·mol^{-1}.