Dégradation d'un produit de contraste

Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 1 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 À partir de la notation simplifiée de la figure 1 bis, représenter le schéma de Lewis de l'acide diatrizoïque et celui de l'ion carboxylate correspondant.

Chaque atome d'oxygène doit être entouré de quatre doublets (règle de l'octet).

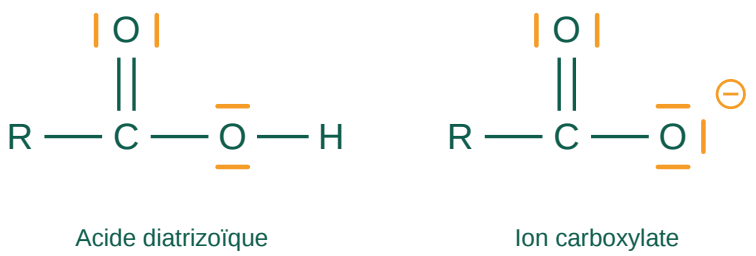
Dans l'acide, l'oxygène doublement lié et celui du groupe $\mathrm{O{-}H}$ engagent deux doublets liants : ils portent chacun deux doublets non liants.

L'ion carboxylate s'obtient en retirant l'ion $\mathrm{H^+}$: l'oxygène qui était lié à H garde le doublet de la liaison rompue. Il n'a plus qu'un doublet liant, porte trois doublets non liants et la charge négative.

Schémas de Lewis ci-dessous : deux doublets non liants sur chaque O de RCOOH ; trois doublets non liants et la charge $-$ sur l'oxygène simplement lié de $\mathrm{RCOO^-}$.

PIÈGE
Oublier les doublets non liants des oxygènes, ou placer la charge négative sur le carbone. La charge se place sur l'oxygène qui a perdu son hydrogène.

MÉTHODE
Vérifier chaque oxygène : doublets liants + doublets non liants = 4. Un oxygène à une seule liaison et trois doublets non liants porte une charge $-$.



Acide diatrizoïque — Ion carboxylate

1 · Schémas de Lewis de l'acide (à gauche) et de l'ion carboxylate (à droite) ; doublets non liants et charge en orange

2 Établir l'équation de la réaction acide-base de l'acide diatrizoïque avec l'eau, puis exprimer la constante d'acidité K_A du couple en fonction des concentrations à l'équilibre.

L'acide RCOOH cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau, base du couple $\mathrm{H_3O^+}$ / $\mathrm{H_2O}$:

$$\mathrm{RCOOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons RCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

La constante d'acidité est la constante d'équilibre de cette réaction ; l'eau, solvant, n'y figure pas :

$$K_A = \frac{[\mathrm{RCOO^-}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{RCOOH}]_{\text{éq}} \times c^\circ} \text{ avec } c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

PIÈGE
Faire apparaître $[\mathrm{H_2O}]$ dans K_A, ou inverser le quotient : les produits (base et $\mathrm{H_3O^+}$) sont au numérateur.

COMPRENDRE
c° rend K_A sans unité. La double flèche traduit un équilibre : la transformation n'est pas supposée totale.

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

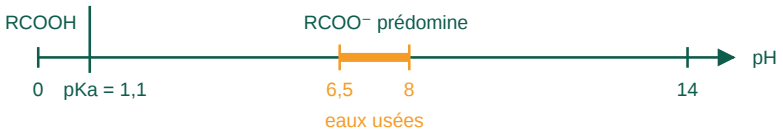
Données utiles $pK_A = 1{,}1$; pH des eaux usées compris entre 6,5 et 8

L'acide $RCOOH$ prédomine pour $pH < pK_A$, sa base conjuguée $RCOO^-$ pour $pH > pK_A$ (diagramme ci-dessous).

Dans les eaux usées, $6{,}5 \leqslant pH \leqslant 8$: le pH est toujours supérieur à $pK_A = 1{,}1$.

L'espèce prédominante dans les eaux usées est l'ion diatrizoate $RCOO^-$.

COMPRENDRE
Avec un écart de plus de 5 unités entre pH et pK_A, la forme acide est totalement négligeable : c'est l'ion, très soluble, qui se retrouve dans les eaux.



3 · Diagramme de prédominance du couple acide diatrizoïque / ion diatrizoate ; en orange, le domaine de pH des eaux usées

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

Données utiles concentration initiale des deux acides : $10\ \mu mol \cdot L^{-1}$ (figure 2)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.

En considérant la dégradation totale, à $t_{1/2}$ la concentration de l'acide vaut la moitié de sa valeur initiale, soit $\frac{10}{2} = 5{,}0\ \mu mol \cdot L^{-1}$.

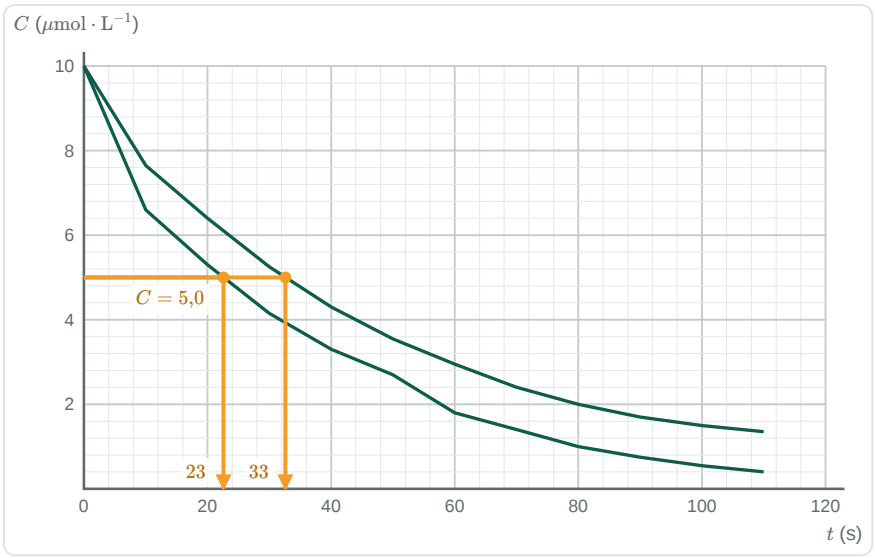
On lit sur la figure 2 l'abscisse du point d'ordonnée $5{,}0\ \mu mol \cdot L^{-1}$ de chaque courbe :

- acide diatrizoïque : $t_{1/2} \approx 23$ s ;
- acide iotalamique : $t_{1/2} \approx 33$ s.

$t_{1/2} \approx 23$ s (diatrizoïque) et $t_{1/2} \approx 33$ s (iotalamique) : l'acide diatrizoïque, de temps de demi-réaction le plus court, se dégrade le plus rapidement.

PIÈGE
Lire la date où la concentration s'annule puis la diviser par deux. Le temps de demi-réaction se lit à la moitié de la concentration initiale, pas à la moitié de la durée totale.

COMPRENDRE
Une lecture graphique donne ici deux chiffres significatifs, à 1 ou 2 s près : toute valeur voisine, justifiée par un tracé, est acceptée.



4 · Figure 2 du sujet avec les lectures : courbe du bas, acide diatrizoïque ; courbe du haut, acide iotalamique

5 Donner la définition de la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol en fonction de sa concentration $[\text{Iop}](t)$.

La vitesse volumique de disparition d'un réactif est l'opposé de la dérivée de sa concentration par rapport au temps :

$$V = -\frac{\text{d}[\text{Iop}](t)}{\text{d}t}$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ ». La concentration du réactif diminue, sa dérivée est négative : le signe moins rend la vitesse positive.

COMPRENDRE
Graphiquement, V est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{Iop}](t)$; elle s'exprime ici en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

6 En déduire que, pour une cinétique d'ordre 1, la concentration vérifie l'équation différentielle $\frac{\text{d}[\text{Iop}](t)}{\text{d}t} + k \times [\text{Iop}](t) = 0$.

Données utiles ordre 1 : $V = k \times [\text{Iop}](t)$; définition de V (Q5)

On égale les deux expressions de la vitesse volumique de disparition :

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

En regroupant les termes dans le même membre :

$$\frac{\text{d}[\text{Iop}](t)}{\text{d}t} + k \times [\text{Iop}](t) = 0$$, ce qui est bien l'équation attendue.

MÉTHODE
Équation $y' + ky = 0$: les solutions sont $y(t) = y(0)\,\text{e}^{-kt}$. On le vérifie en dérivant : $y' = -k\,y$.

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

Données utiles valeurs renvoyées par le programme : $a = 9{,}70$ et $b = 0{,}020$; solution : $[\text{Iop}](t) = [\text{Iop}]_0 \times \text{e}^{-kt}$

Le programme ajuste aux mesures la fonction `a * np.exp(-b*x)`, où `x` est le temps : c'est la forme de la solution de l'équation différentielle d'ordre 1.

Sur la figure 3, la courbe modélisée passe par les points expérimentaux ou très près d'eux, sur toute la durée de l'expérience : le modèle d'ordre 1 est validé.

Par identification avec $[\text{Iop}](t) = [\text{Iop}]_0 \times \text{e}^{-kt}$:

$a = [\text{Iop}]_0 = 9{,}70\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $b = k = 0{,}020\ \text{s}^{-1}$

PIÈGE
Donner a et b sans unité. Le temps est en secondes et la concentration en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: k est en s^{-1}.

COMPRENDRE
Le modèle donne $9{,}70$ à $t = 0$ alors que la mesure vaut $10{,}0$: un ajustement cherche le meilleur accord global, il ne passe pas forcément par le premier point.

8 En précisant la méthode, déterminer la durée minimum t_m du traitement pour que l'eau traitée ne dépasse pas la concentration en masse fixée.

Données utiles $[\text{Iop}]_0 = 10{,}0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{m,\max} = 2{,}0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $M = 777\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $k = 0{,}020\ \text{s}^{-1}$ (Q7)

Méthode : convertir la concentration en masse limite en concentration en quantité de matière, puis chercher la date à laquelle le modèle d'ordre 1 atteint cette valeur.

Concentration limite :

$$[\text{Iop}]_{\max} = \frac{C_{m,\max}}{M} = \frac{2{,}0\times10^{-3}}{777} = 2{,}57\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

soit $[\text{Iop}]_{\max} = 2{,}57\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le rayonnement est identique : k garde la même valeur. À la date t_m : $[\text{Iop}]_0 \times \text{e}^{-k\,t_m} = [\text{Iop}]_{\max}$, donc

$$t_m = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{[\text{Iop}]_0}{[\text{Iop}]_{\max}}\right) = \frac{1}{0{,}020}\times\ln\left(\frac{10{,}0}{2{,}57}\right) = 67{,}9\ \text{s}$$

$t_m \approx 68$ s : le traitement doit durer au moins 68 s.

PIÈGE

Comparer directement $2{,}0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ aux concentrations en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Convertir d'abord, en gardant les milligrammes en grammes : $2{,}0\times10^{-3}\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE

Avec le paramètre $a = 9{,}70$ à la place de $10{,}0$, on obtient 66 s : même ordre de grandeur. La figure 3 confirme : la courbe passe à $2{,}6\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entre 60 s et 70 s.

MÉTHODE

Pour isoler t dans une exponentielle : isoler e^{-kt}, puis prendre le logarithme népérien des deux membres. Deux chiffres significatifs, comme $2{,}0$ et $0{,}020$.

À LA CALCULATRICE

