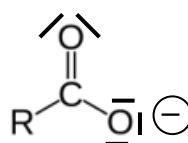
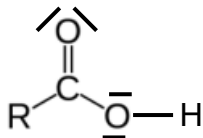


**EXERCICE C – DEGRADATION D'UN PRODUIT DE CONTRASTE (5 points)**

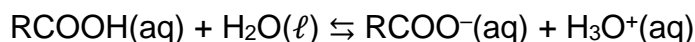
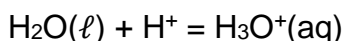
Mots-clés : Schéma de Lewis, réaction acide-base, vitesse volumique, Python

**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.



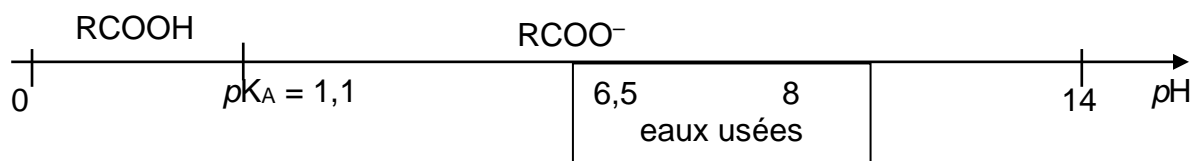
2. Établir l'équation de réaction acide-base de l'acide diatrizoïque avec l'eau. Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  du couple acide diatrizoïque / ion diatrizoate en fonction des concentrations à l'équilibre des espèces en solution.



$$K_A = \frac{\frac{[RCOO^-(aq)]_{\text{éq}}}{c^0} \cdot \frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}}{c^0}}{\frac{[RCOOH(aq)]_{\text{éq}}}{c^0}} \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{alors } K_A = \frac{[RCOO^-(aq)]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}}{[RCOOH(aq)]_{\text{éq}}}$$

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



Dans les eaux usées, comme  $pH > pK_A$ , la base  $RCOO^-$  prédomine par rapport à  $RCOOH$ .

**Seconde partie : cinétique de dégradation de produits de contraste**

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.

Pour une durée égale au temps de demi-réaction, l'avancement est égal à la moitié de sa valeur finale.

En supposant que la dégradation soit totale, pour  $t = t_{1/2}$  alors la concentration a été divisée par deux.

On cherche l'abscisse du point d'ordonnée  $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Pour l'acide diatrizoïque,  $t_{1/2} = 23 \text{ s}$ .

Pour l'acide iotalamique,  $t_{1/2} = 33 \text{ s}$ .

L'acide diatrizoïque se dégrade plus rapidement, en effet son temps de demi-réaction est plus court.

On s'intéresse dans un second temps à la dégradation de l'iopamidol en solution aqueuse. On note  $[\text{lop}](t)$  la concentration en iopamidol à la date  $t$ .

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

$$V = -\frac{d[\text{lop}](t)}{dt}.$$

Si la cinétique de dégradation est d'ordre 1 alors la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol peut s'écrire également :  $V = k \times [\text{lop}](t)$  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 :  $\frac{d[\text{lop}](t)}{dt} + k \cdot [\text{lop}](t) = 0$ .

$$V = -\frac{d[\text{lop}](t)}{dt} \text{ et } V = k \cdot [\text{lop}](t)$$

$$-\frac{d[\text{lop}](t)}{dt} = k \cdot [\text{lop}](t)$$

$$\text{Donc } \frac{d[\text{lop}](t)}{dt} + k \cdot [\text{lop}](t) = 0.$$

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  $[\text{lop}]_0$  et  $k$ .

Sur la figure 3, on constate que la courbe obtenue par modélisation est très proche des points expérimentaux. Ainsi le modèle choisi  $a \cdot \exp(-b \cdot x)$  convient bien.

Comme ce modèle correspond à la solution de l'équation différentielle  $[\text{lop}](t) = [\text{lop}]_0 \cdot e^{-(k \cdot t)}$  avec  $a = [\text{lop}]_0$  et  $-b = -k$  soit  $b = k$ , on en déduit que le modèle de cinétique d'ordre 1 est validé.

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

On cherche la date  $t_m$  pour laquelle  $c_{mlop} < 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Transformons cette concentration en masse de soluté en une concentration en quantité de soluté pour pouvoir exploiter la modélisation  $[\text{lop}](t) = [\text{lop}]_0 \cdot e^{-(k \cdot t)} = 9,70 \times e^{-(0,020 \cdot t)}$ .

$$[\text{lop}] = \frac{c_{mlop}}{M_{lop}}$$

$$[\text{lop}](t_m) = \frac{2,0 \times 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}}{777 \text{ g.mol}^{-1}} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 2,6 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$$

$$[\text{lop}](t_m) = 9,70 \times e^{-(0,020 \cdot t_m)}$$

$$2,6 = 9,70 \times e^{-(0,020 \cdot t)}$$

$$\ln\left(\frac{2,6}{9,70}\right) = (-0,020 \times t_m)$$

$$t_m = \frac{\ln\left(\frac{2,6}{9,70}\right)}{-0,020} = 66 \text{ s.}$$

On vérifie également cette valeur par lecture graphique sur la courbe de la figure 3.