



Devoir Surveillé n° 1

le jeudi 12 octobre 2017

Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

- Les différents exercices sont indépendants ; ils peuvent être traités dans un ordre quelconque.
- Rendez des copies propres, lisibles, et dans lesquelles les numéros des questions seront bien reportés.
- Un résultat qui ne sera pas entouré ou souligné sera ignoré par le correcteur...**
- Il n'est pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie



Exercice 1 20 min

dégradation d'un agent thérapeutique, le DMPS.

Le 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonate de sodium ou DMPS est un chélateur capable de complexer certains métaux lourds dont le mercure. Dans plusieurs pays européens, il est utilisé lors de thérapie dite « par chélation » afin de traiter les intoxications chroniques ou aiguës notamment au mercure. Lors de ce traitement, le chélateur DMPS est soit injecté par intraveineuse, soit ingéré par voie orale. Cette thérapie par chélation est un procédé controversé.

Produit par la société pharmaceutique Heyl, le DMPS est utilisé notamment en Allemagne, aux Pays-Bas, en Belgique et en Suisse. Il n'est pas utilisé en France, n'y disposant pas d'une autorisation de mise sur le marché.

Dégradation du DMPS

En solution aqueuse, le DMPS est sensible à l'oxydation par le dioxygène et se dégrade plus ou moins lentement. Dans le tableau suivant, se trouve l'évolution temporelle de la concentration d'une solution aqueuse de DMPS au contact de l'air à pression atmosphérique, à une température fixée à 35°C et à un pH tamponné à 7,0. A l'état initial, la concentration vaut C₀ = 0,10 mmol/L.

Temps (h)	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
Concentration en DMPS (% C ₀)	100	87	75	63	43	28	19	11	6

On suppose que la réaction admet un ordre. Cette réaction peut s'écrire :



- 1) Ecrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.
- 2) La pression atmosphérique de l'air étant constante, on peut montrer que la concentration en O₂ dissous, [O₂], dans la solution aqueuse en cours de la réaction. Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?
- 3) Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
- 4) Calculer le temps de réaction pour lequel 99% du DMPS est dégradé. Conclure.

Pour information : la formule semi-développée du DMPS est donnée en figure 1 :

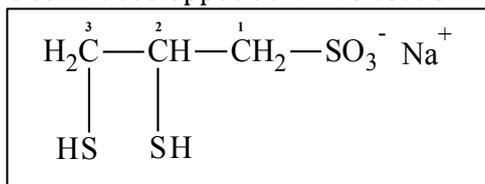


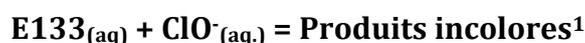
Figure 1 : Formule semi-développée du DMPS

Exercice 2 50 min

suivi de la décomposition du bleu brillant en présence d'hypochlorite de sodium.

L'eau de Javel est une solution à base d'ions hypochlorite ClO^- capable de décomposer de nombreuses substances organiques comme le bleu brillant (E133), colorant alimentaire fréquemment rencontré dans les boissons et les sucreries de couleur bleue.

La cinétique de la décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite d'équation :



est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On suppose que la vitesse de la réaction v peut se mettre sous la forme :

$$v = k \times [\text{E133}]^\alpha \times [\text{ClO}^-]^\beta$$

où α est l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133), β , l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite ClO^- et k la constante de vitesse de la réaction. Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égale à 298 K, milieu réactionnel homogène, réaction quantitative et volume constant.

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit qu'elle absorbe ces radiations.

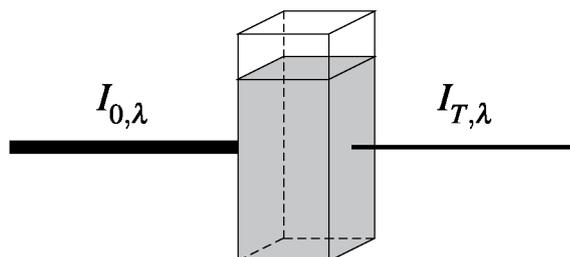


FIGURE 2 – Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité $I_{0,\lambda}$. Un faisceau transmis $I_{T,\lambda}$ en émerge. La longueur de la cuve l traversée est de 1 cm.

Suivi spectrophotométrique de la réaction

Un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité incidente

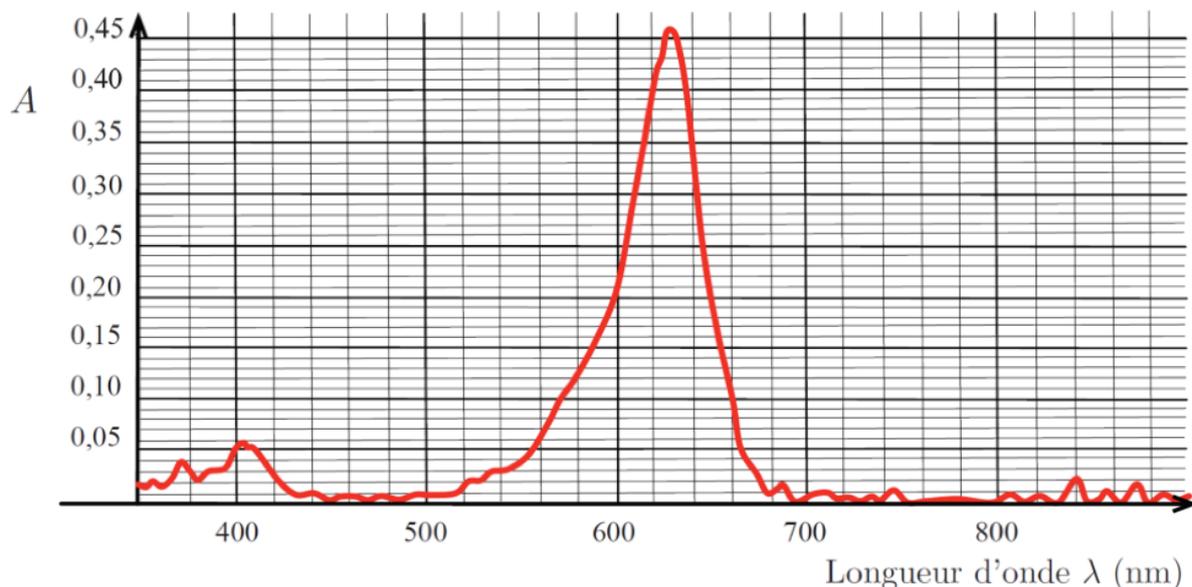
¹ Les produits ne sont pas bien identifiés d'après la littérature

$I_{0,\lambda}$ traverse une longueur l de solution limpide (phénomène de diffusion négligeable) placée dans une cuve (figure 2). Une partie de la radiation est absorbée par la solution, l'autre est transmise et son intensité est notée $I_{T,\lambda}$.

- 1) Définir l'absorbance A d'une solution à partir de $I_{0,\lambda}$ et de $I_{T,\lambda}$.
- 2) D'après le document 1, quelle longueur d'onde de travail λ faut-il choisir pour réaliser les mesures d'absorbance lors de la réalisation de la gamme de solutions étalons ? Quel lien existe-t-il entre cette longueur d'onde et la couleur d'une solution de bleu brillant ?

Document n° 1 - Spectre d'absorption du bleu brillant

La FIGURE 1 trace l'absorbance A du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde λ .



- 3) Le document 2 indique la série de solutions filles préparées. Détailler le protocole expérimental à mettre en place pour préparer, à partir de la solution mère de bleu brillant, un volume $V = 25,0$ mL d'une solution de bleu brillant de concentration molaire volumique $c = 1,89 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

Document n° 2 - Préparation de la gamme de la solution étalon de bleu brillant

Une gamme étalon est réalisée à partir d'une solution mère de bleu brillant commercial de concentration molaire volumique connue $c_0 = 4,72 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, des solutions filles sont préparées en utilisant une verrerie adaptée. On obtient alors une série de solutions de bleu brillant de concentrations c connues. L'absorbance A de chaque solution est mesurée dans une cuve en plastique de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde λ adaptée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau ci-dessous :

A	0	0,234	0,347	0,456	0,582
c (10⁻⁶ mol.L⁻¹)	0	1,89	2,83	3,78	4,72

TABLEAU 1 - Absorbances et concentrations des solutions

- 4) Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant les différents termes et leurs unités respectives. On supposera que cette loi est bien vérifiée avec les solutions filles, on ne tracera pas la courbe $A = f(c)$.
- 5) En quoi la spectrophotométrie est-elle une technique de choix pour le suivi de cette réaction?

Étude cinétique

Protocole expérimental

□ À l'instant $t = 0$ min, on place dans un bécher de 50 mL un volume $V_1 = 25,0$ mL d'une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire volumique $c_1 = 4,54 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et un volume $V_2 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$) de concentration molaire volumique $c_2 = 1,33 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- 6) Montrer que les conditions initiales utilisées vont permettre de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133). Dans quelle situation cinétique se trouve-t-on ?
- 7) Montrer alors que la vitesse de réaction v peut se mettre sous une forme simplifiée. On notera k_{app} la constante apparente de vitesse.

Étude expérimentale

Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous.

t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
A	0,58	0,27	0,13	0,06	0,03	0,00

TABLEAU 5 - Absorbance A mesurée à divers instants t.

- 8) Montrer que si la réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu brillant (E133), l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

Où A et A_0 représentent respectivement les valeurs de l'absorbance à l'instant t et à

l'instant initial $t = 0$ min. k_{app} est la constante apparente de vitesse de la réaction.

9) Déterminer la valeur de k_{app} à 298 K.

10) Afin de déterminer l'ordre partiel β , supposé non nul, par rapport aux ions hypochlorite ClO^- , on réalise le même protocole expérimental que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{ClO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$) de concentration molaire volumique $c_3 = 6,65 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

t (min)	2,5	5	7,5	10	12,5	15
A	0,38	0,27	0,19	0,13	0,09	0,06

TABLEAU 6 - Absorbance A à différents instants t.

11) Montrer alors que ces nouvelles conditions initiales s'avèrent suffisantes pour déterminer la valeur de l'ordre partiel β par rapport aux ions hypochlorite.

12) En déduire la valeur de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite. *On fera bien attention à l'unité de k.*

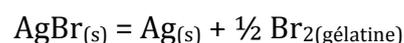
Exercice 3 : révélations sur la photo argentique

Une pellicule photographique est composée de cristaux photosensibles de bromure d'argent AgBr dispersés dans un liant, la gélatine, que nous assimilons à une solution aqueuse. Cette gélatine est insérée dans un support plastique en celluloïd.

*Nous nous intéresserons au procédé de développement du film, dans le cas de la **photo en noir et blanc**.*

Sauf pour la Question 2, les opérations se déroulent à la température de 298 K.

Au cours de l'exposition de la pellicule à la lumière, les photons atteignent des grains de bromure d'argent. Quelques ions bromure perdent un électron qui est alors "piégé" par un ion argent selon le bilan schématique suivant :



Apparaissent ainsi des agrégats d'une centaine d'atomes d'argent métallique de taille beaucoup trop petite pour que l'image soit visible : ils forment l'image latente (non visible).

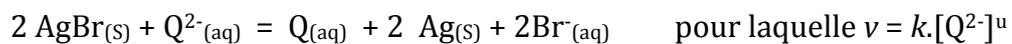
*Le **développement** consiste à rendre visible l'image latente en multipliant le nombre d'atomes d'argent par 10^{10} environ; il comporte deux étapes : d'abord la révélation, puis la fixation.*

La révélation conduit au négatif: le révélateur réduit préférentiellement les ions argent des grains qui ont été exposés à la lumière.

L'opération de fixage vise à rendre le négatif permanent.

Tout d'abord, nous étudions brièvement la révélation

L'étape de révélation met en jeu un composé organique, que nous noterons Q^{2-} , dont le nom est l'hydroquinone, c'est lui le révélateur. La réaction d'oxydo-réduction de la révélation est la suivante :



Cette réaction rédox est supposée d'ordre zéro.

- 1) Etablir l'expression de $[Q^{2-}]_{(t)}$ en fonction de $[Q^{2-}]_{(0)}$, de k et de t .
- 2) Cette réaction est accélérée quand la température augmente, la vitesse de réaction obéissant à la loi d'Arrhénius. Pour ce révélateur, il est recommandé de traiter le film 3 min à 298 K ou 8 min à 290 K afin d'obtenir des résultats identiques. En déduire une relation simple entre le temps de traitement " t " en minutes et la température absolue T du révélateur.
- 3) Evaluer la durée du traitement à 293 K.
- 4) Pourquoi cette opération doit-elle avoir une durée limitée ?

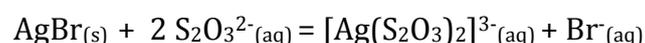
Afin de stabiliser le négatif et pour pouvoir l'exposer à la lumière du jour, on plonge la pellicule quelques minutes dans le fixateur.

Etude de l'opération de fixage

Le fixateur est préparé par dissolution de thiosulfate de sodium pentahydraté - dont la formule moléculaire est $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5 \text{H}_2\text{O})$ - dans de l'eau.

Ainsi, les cristaux de bromure d'argent non sensibilisés par la lumière sont éliminés grâce à une opération de rinçage, par formation de l'ion complexe dithiosulfatoargentate(I) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ qui passe en solution.

La réaction étudiée est alors la suivante :



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ=16$.

Dans l'industrie, 5 litres de solution de fixateur permettent de fixer 2000 films environ ; on suppose qu'il reste à traiter en moyenne 120 mg de bromure d'argent sur chaque film après révélation.

- 5) Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des activités des différents réactifs et produits.
- 6) Effectuer un tableau d'avancement en quantité de matière correspondant au traitement de 2000 films par 5 L de solution. L'avancement sera noté ξ .
- 7) Exprimer la constante d'équilibre K° en faisant apparaître ξ .
- 8) Calculer l'avancement à l'équilibre correspondant à la disparition totale de $\text{AgBr}_{(s)}$.
- 9) En reprenant la question 7, en déduire la quantité de matière minimale de thiosulfate de sodium à dissoudre dans les 5 L. Quelle masse de thiosulfate de sodium pentahydraté faut-il donc dissoudre dans 5 litres d'eau ?
- 10) Que se passe-t-il si l'on se trompe et si l'on pèse une masse 10 fois plus petite ? On décrira le mieux possible l'état final dans ce cas : phases, quantité de matière de chaque espèce.

Données numériques générales :

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1 ; O : 16 ; Na : 23 ; S : 32 ; Br : 80 ; Ag : 108 ;

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$