

## Devoir maison de chimie n°3

**Dégradation d'un polluant en milieu aquatique**

Il est important pour les industries chimiques de limiter au mieux leur impact sur l'environnement au sein duquel elles sont implantées. À cet égard, la connaissance de la toxicité des substances pouvant être rejetées accidentellement dans la nature est bien évidemment cruciale, mais il est également primordial de pouvoir prévoir le devenir de ces molécules au cours du temps.

**Système modèle**

Dans le cadre de ce problème, nous nous intéresserons à un polluant modèle, l'ADNP (acétate de 2,4-dinitrophényle, figure 13a). En effet, ce produit est toxique pour les organismes aquatiques ( $CL_{50} = 1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour les truites arc-en-ciel), mais il peut être dégradé en DNP (2,4-dinitrophénol, figure 13b), dont la toxicité est moindre. Le temps de demi-vie de l'ADNP dépend cependant grandement des conditions environnementales (température, pH...). Le but de ce problème est d'exploiter des résultats expérimentaux pour déterminer quelques caractéristiques de la dégradation de l'ADNP.

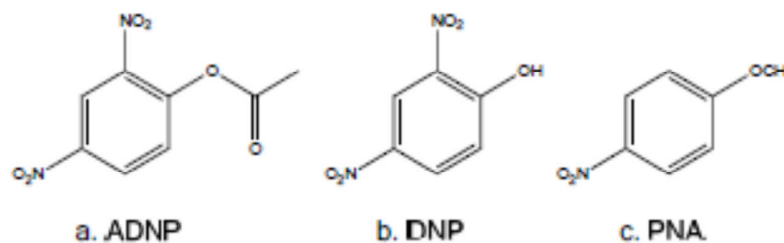


FIGURE 13 – Représentation topologique des molécules étudiées.

Dans l'eau, trois réactions peuvent être envisagées pour rendre compte de la dégradation de l'ADNP, selon qu'elle fait intervenir un ion oxonium,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , une molécule d'eau,  $\text{H}_2\text{O}$ , ou un ion hydroxyde,  $\text{HO}^-$ . Ainsi, on écrira la constante de vitesse apparente de la réaction  $k$  telle que :

$$k = k_H[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{OH}}[\text{HO}^-]$$

où  $k_H$  est la constante de la réaction impliquant un ion oxonium,  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  la constante de la réaction impliquant une molécule d'eau et  $k_{\text{OH}}$  la constante de la réaction impliquant un ion hydroxyde.  $k_H, k_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $k_{\text{OH}}$  ne dépendent que de la température.

On peut alors écrire :

$$v = k \cdot [\text{ADNP}]$$

1. Donner l'expression de la vitesse de disparition de l'ADNP et son lien avec la vitesse de réaction.
2. Cette réaction admet-elle un ordre à pH variable ? ou à pH fixé ?

À température constante et égale à  $25^\circ\text{C}$ , l'expérience de dégradation de l'ADNP est conduite à différents pH. Les variations du logarithme de la constante de vitesse de la réaction en fonction du pH sont mesurées et représentées sur la figure 18.

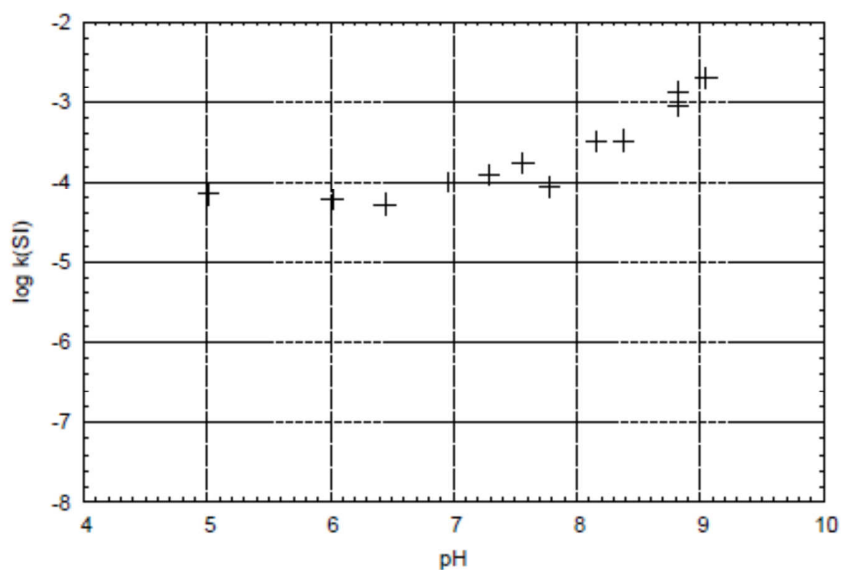


FIGURE 18 – Logarithme de la constante de vitesse de la transformation en fonction du pH, à  $\theta = 25$  °C.

Pour un pH supérieur à 8,0, on peut considérer que  $k_{OH}[HO^-] \gg k_{H_2O}$

3. Dédurre de la figure 18 la valeur de  $k_{OH}$  à 25°C. Commenter la précision de la valeur obtenue. Selon vous, pourquoi aucune valeur n'est-elle fournie pour un pH supérieur à 9 ?

Les mesures précédentes sont effectuées à différentes températures entre 15 °C et 47 °C. Les données correspondantes sont rassemblées dans le tableau 3.

TABLEAU 3 – Constante de vitesse  $k_{HO}$  mesurée à différentes températures.

$\theta / ^\circ\text{C}$	14,9	19,3	28,9	38,0	45,9
$k_{HO} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	67	94	169	213	324

4. Quelle est la loi qui régit les variations de la constante de vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température (loi à énoncer)? Calculer la ou les grandeurs cinétiques que vous pouvez déterminer à partir des données du tableau 3 en expliquant votre démarche.

Données à 25°C :

- Constante d'autoprotolyse de l'eau  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- $[H_3O^+].[HO^-] = K_e$
- $pH = -\log[H_3O^+]$
- Constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$