

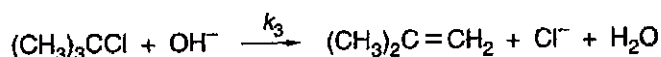
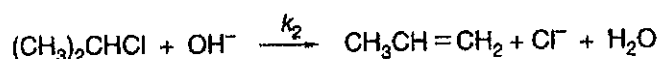
EPREUVE : Cinétique (sans document)

Durée : 2 h

**Remarque préalable : Pour l'ensemble des questions, vous justifierez vos réponses.**

### I- Compétition substitution-élimination (/8)

Dans un mélange eau-éthanol, on ajoute  $u$  moles de 2-chloropropane et  $w$  moles de 2-chloro-2-méthylpropane. Le volume total est égal à 1 litre. Il se produit les réactions suivantes :



On admettra que chaque réaction est d'ordre 1 par rapport au dérivé chloré.

a- Quelle est la condition pour que l'on puisse considérer des vitesses de réaction indépendantes de la concentration en soude ?

b- On mesure, à température constante, les concentrations en propan-2-ol et en ions chlorure en fonction du temps :

t en minutes	10	30	50	80	2000
[propan-2-ol] en mol.L <sup>-1</sup>	0,00264	0,00759	0,0121	0,0182	0,0614
[Cl <sup>-</sup> ] en mol.L <sup>-1</sup>	0,0227	0,065	0,103	0,155	0,500

A l'instant  $t = 0$ ,  $u_0 = 0,300$  en mol.L<sup>-1</sup> et  $w_0 = 0,200$  en mol.L<sup>-1</sup>. Au bout de 2000 min, il s'est formé 0,239 mole de propène.

Après 2000 min,

- que peut-on dire de l'avancement de la réaction ?
- calculer le rapport  $k_2/k_1$ .
- ce rapport varie-t-il avec  $t$  ?

c- Exprimer la vitesse de disparition du 2-chloropropane. En déduire la loi de vitesse.

d- Une résolution graphique conduit à  $k_1 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . En déduire  $k_2$ .

e- Exprimer la concentration en 2-méthylpropène en fonction de la concentration en ion chlorure et en propan-2-ol.

f- Exprimer la vitesse de disparition du 2-chloro-2-méthylpropane et la loi de vitesse associée.

g- En déduire, à partir des concentrations mesurées à un instant  $t$  donné, la valeur de  $k_3$ .

### II- Absorption de l'éthanol par l'homme (/12)

On s'intéresse aux effets de l'absorption de l'éthanol par l'homme. Ici l'estomac et l'intestin sont considérés comme un ensemble unique dénommé ci-après « estomac », de volume  $V_1$  égal au volume de liquide absorbé et constant pour une expérience donnée. Le sang et les autres liquides contenus dans le corps sont considérés comme un ensemble unique dénommé « sang », de volume  $V_2 = 40 \text{ L}$ , le même pour toutes les expériences.

Le phénomène peut alors se décomposer en trois étapes :

Etape 1- Un homme boit de l'éthanol. On admet que l'introduction du liquide dans l'estomac est instantanée et que la concentration  $y$  est uniforme.

Etape 2- L'estomac laisse passer sélectivement l'éthanol dans le sang. Bien que purement physique, ce processus peut se représenter par une loi du même type que celle de la cinétique chimique. D'autre part, la concentration de l'éthanol dans le sang est constamment uniforme.

Etape 3- Les enzymes présents dans le sang catalysent l'oxydation de l'éthanol.

**On étudiera les étapes 2 et 3 séparément, puis nous les combinerons**

1- Donner un schéma simple du système étudié faisant apparaître les constantes de vitesse spécifiques  $k_1$  pour le passage de l'éthanol du volume  $V_1$  au volume  $V_2$ , et  $k_2$  pour la réaction d'oxydation de l'éthanol.

2- Passage de l'éthanol à travers la paroi stomacale

Un homme boit un volume  $V_1 = 250$  mL d'une boisson contenant 1 mole d'éthanol. Les données regroupées dans le tableau 1 représentent la concentration  $C_1$  en éthanol dans l'estomac au cours du temps.

t en min	0	1,73	2,80	5,5	18,0	22,0
$C_1$ en mol.L <sup>-1</sup>	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

- La concentration  $C_1(t)$  obéit-elle à une loi d'ordre 1. Si oui, déterminer  $k_1$ .
- Exprimer la loi cinétique qui relie  $C_1$  et  $t$ , en fonction de la quantité  $n$  d'alcool ingéré, du volume  $V_1$  ingéré et de  $k_1$ .
- Exprimer la variation de quantité de matière en éthanol  $dn_2/dt$  dans le volume  $V_2$  en fonction de la variation de quantité de matière en éthanol  $dn_1/dt$  dans le volume  $V_1$ ,  $n_1$  et  $n_2$  étant les nombres de moles d'éthanol dans les volumes  $V_1$  et  $V_2$ .
- Exprimer la vitesse d'apparition de l'éthanol dans le sang  $dC_2/dt$  en fonction de  $dC_1/dt$ ,  $V_1$  et  $V_2$ , en supposant que l'organisme n'oxyde pas l'éthanol.

3-Oxydation de l'éthanol dans le sang

On injecte directement une certaine quantité d'éthanol dans le sang et on détermine sa concentration  $C_2$  en fonction du temps. Comme pour l'absorption, on suppose que l'injection est instantanée et que la concentration est uniforme dans tout le volume  $V_2$ . Les données expérimentales sont rassemblées dans le tableau 2.

t en min	0	120	240	360	480	600
$C_2$ en mol.L <sup>-1</sup>	0,05	0,0413	0,0326	0,0239	0,0152	0,0065

- Exprimer la vitesse d'oxydation de l'éthanol dans le sang en fonction de  $C_2$  et  $k_2$ .
- Calculer le rapport  $C_2 / t$ .
- Que constatez-vous ? En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de  $k_2$ .

4- Problème de l'automobiliste

Lorsque l'automobiliste ingère une boisson contenant de l'éthanol, il ne peut conduire que si la teneur en éthanol dans son sang est inférieure à une valeur limite de  $0,5$  g.L<sup>-1</sup>. On est donc amené à étudier le phénomène absorption-oxydation de l'éthanol dans son ensemble. Pour cela on fera l'hypothèse que les lois de vitesse étudiées séparément ci-dessus restent vérifiées. La concentration d'éthanol dans l'estomac évolue conformément à la loi donnée en 2a, tandis que la vitesse de variation de la concentration en éthanol dans le sang  $dC_2/dt$  est la somme des deux expressions précédemment (obtenues en 2d et 3).

Un automobiliste absorbe un volume  $V_1 = 600$  mL de boisson contenant  $n = 1,2$  mole d'éthanol à l'instant 0.

- Exprimer  $dC_2/dt$  en fonction de  $t$  et des données.
- Calculer  $dC_2/dt$  aux temps très courts.
- Retrouver la loi de vitesse qui lie  $C_2$  et  $t$ .
- Montrer que  $C_2$  passe par une valeur maximale  $C_{2m}$  que l'on déterminera, et calculer le temps  $t_m$  correspondant.
- Que devient  $dC_2/dt$  au bout de 30 min et au bout d'1 h ?
- Montrer qu'au bout d'un temps suffisant  $dC_2 \approx n/V_2 - k_2 t$ . Conclure

*me*