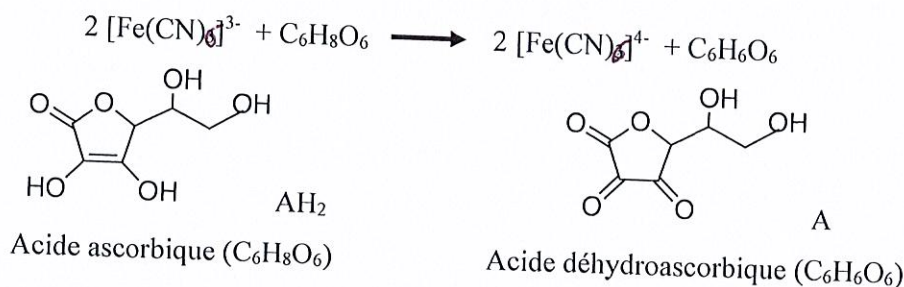


EPREUVE : Cinétique (sans document)  
 Durée : 2 h

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

**I- Réduction de l'hexacyanoferrate (III) par l'acide ascorbique (/8)**

L'équation-bilan de la réaction est :



On mélange 20 mL d'une solution contenant l'acide ascorbique ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ) avec 20 mL d'une solution contenant l'hexacyanoferrate (III) ( $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ )

- 1) Exprimer la vitesse de disparition des réactifs en fonction de la constante de vitesse spécifique  $k$  de la réaction.
- 2) Expliquer pourquoi la vitesse de la réaction peut être facilement suivie par spectroscopie d'absorption dans le visible.
- 3) On note  $D_0$  et  $D$  les absorbances du milieu réactionnel respectivement à  $t = 0$  et à  $t$ .
  - a- Exprimer  $D/D_0$  en fonction des concentrations en hexacyanoferrate(III) à  $t = 0$  et à  $t$ .
  - b- Exprimer  $D/D_0$  en fonction des concentrations en acide ascorbique à  $t = 0$  et à  $t$ . Justifier
- 4) La molécularité de l'étape cinétiquement déterminante vaut 2 et implique les deux réactifs.
  - a- Exprimer la vitesse de disparition de l'acide ascorbique dans cette étape.
  - b- Retrouver la loi cinétique qui relie la concentration en acide ascorbique et le temps.
  - c- Exprimer le rapport  $D_0/D$  en fonction du temps.
- 5) A partir des données expérimentales ci-dessous, déterminer  $k$ .

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7
D	0,500	0,484	0,435	0,404	0,374	0,347	0,324	0,303

**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.



### Nous étudierons les étapes 2 et 3 séparément, puis 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  $(C_2(t) - C_2(t = 0)) / t$ . Que constatez-vous ?
- Que vaut alors  $dC_2(t)/dt$  ? 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.