

EXERCICE 1 :

L'estomac et l'intestin sont considérés comme un ensemble unique dénommé « estomac », de volume V_1 constant égal au volume de liquide absorbé pour une expérience donnée. Le sang et les autres liquides contenus dans le corps sont considérés comme un ensemble unique dénommé « sang » de volume $V_2 = 40$ L constant pour toutes les expériences.

On peut décomposer le problème en trois étapes :

Etape 1 : Un homme boit de l'alcool, on admet que l'introduction du liquide est instantanée et que la concentration dans l'estomac est uniforme.

Etape 2 : L'estomac laisse passer sélectivement l'alcool dans le sang. Ce processus peut se représenter par une loi mathématique du même type que celui d'une cinétique chimique. On admettra que la concentration de l'alcool dans le sang est toujours uniforme.

Etape 3 : Les enzymes, catalyseurs biologiques, permettent l'oxydation de l'alcool.

A. Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale

Un homme boit 250 mL de liquide contenant 1 mole d'éthanol. Les données regroupées dans le tableau ci-dessous représentent la concentration en alcool ($a-x$) en fonction du temps.

t (min)	0	1,73	2,80	5,50	18,0	22,0
a-x (mol.L ⁻¹)	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

- Définir la vitesse v_1 de disparition de l'alcool dans l'estomac.
- Déterminer l'ordre de la loi de vitesse de cette disparition et la valeur de la constante de vitesse k_1 .
- Calculer la concentration y de l'alcool dans le sang à $t = 18$ min dans le cas où on admet qu'aucune oxydation de l'alcool ne s'est produite.
- Etablir la relation entre la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac et la vitesse d'apparition v' de l'alcool dans le sang en fonction des volumes V_1 et V_2 .

B. Oxydation de l'alcool dans le sang

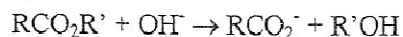
On injecte directement une certaine quantité d'alcool dans le sang et on détermine la concentration y en fonction du temps. On suppose que l'injection est instantanée et que la concentration de l'alcool dans le sang est uniforme.

t (heures)	0	2	4	6	8	10
y (en 10 ⁻² mol.L ⁻¹)	5,00	4,13	3,26	2,39	1,52	0,65

- Définir la vitesse v_2 d'oxydation de l'alcool dans le sang.
- Déterminer l'ordre de la loi de vitesse de l'oxydation, ainsi que la constante de vitesse k_2 .

EXERCICE 2 :

On considère la réaction de saponification de l'ester $\text{RCO}_2\text{R}'$ suivante:



La solution initiale est équimolaire en ester et en ions OH^- . On dose toutes les minutes 10cm^3 de solution par HCl à $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.l}^{-1}$. On note les volumes équivalents de HCl nécessaires à chaque dosage. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous:

temps t en minutes	3	4	5	6
V_e équivalent de HCl en cm^3	14,8	13,66	12,66	11,8

1) On suppose que la vitesse de cette réaction est d'ordre 2. Etablir la loi de vitesse donnant la concentration $[\text{OH}^-]_t$ à l'instant t en OH^- en fonction de la constante de vitesse k et de la concentration $[\text{OH}^-]_0$ en OH^- à l'instant t=0.

2) Montrer que la loi précédente s'exprime simplement en fonction des volumes équivalents V_e à l'instant t et V_{e0} à l'instant t=0.

3) Vérifier graphiquement l'hypothèse d'un ordre 2 pour cette réaction et en déduire la valeur de la constante de vitesse k en précisant son unité, ainsi que la valeur de $[\text{OH}^-]_0$.

EXERCICE 3 :

A 25°C , on réalise en milieu acide, le mélange d'une solution aqueuse d'acide oxalique $(\text{CO}_2\text{H})_2$, de concentration $c_1=0,2 \text{ mol/L}$ et d'une solution à $c_2=0,01 \text{ mol/L}$ en ion dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

1) Ecrire l'équation de la réaction lente, en milieu acide.

2) Le mélange étant fait à t=0s, on dose à l'instant t les ions dichromate restants de la façon suivante :

On prélève un volume v constant, faible devant le volume V_T du mélange, de façon à pouvoir considérer que V_T reste constant au cours du temps, et on ajoute à ce volume v de l'iodure de potassium KI en excès.

a) Ecrire l'équation de la réaction instantanée.

b) Le diiode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (V_{eq} est le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé pour obtenir l'équivalence)

t en min	0	8	17	33	43.5	70.5
V_{eq} en cm^3	31.3	21.7	14.45	6.95	4.25	1.25

3) a) On peut considérer que la concentration en acide oxalique reste pratiquement constante pendant l'expérience. Justifier. Quel nom porte cette technique ?

b) Montrer que $V_{eq}(t)$ est proportionnel à $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_t$.

c) Déduire de ce qui précède que la réaction de l'acide oxalique sur l'ion dichromate est une réaction d'ordre un par rapport à l'ion dichromate, et calculer la constante de vitesse k.

4) En laissant inchangée la concentration initiale de l'ion dichromate, mais en modifiant celle de l'acide oxalique, on obtient les valeurs suivantes de k :

$(\text{CO}_2\text{H})_2 \text{ mol/L}$	0.20	0.15	0.10	0.05
k en min^{-1}		0.0211	0.00736	0.000971

Déduire l'ordre partiel par rapport à l'acide oxalique.

On donne les couples rédox : $\text{CO}_2/(\text{CO}_2\text{H})_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, I_2/I^- , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$