

Cinétique

I₅₅.

On s'intéresse aux effets de l'absorption d'éthanol par l'homme.

Nous adopterons le modèle suivant :

– l'estomac et l'intestin sont considérés comme un ensemble unique dénommé « 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 $V_2 = 40$ L, le même pour toutes les expériences.

Le phénomène peut alors se décomposer en trois étapes :

Étape 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 ;

Étape 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 celles de la cinétique chimique. D'autre part, la concentration de l'éthanol dans le sang est constamment uniforme ;

Étape 3. – Les enzymes (catalyseurs biologiques) présents dans le sang permettent l'oxydation de l'éthanol.

On se propose tout d'abord d'étudier les étapes 2 et 3 séparément.

1. Passage de l'éthanol à travers la paroi stomacale

Un homme boit $V_1 = 250$ cm³ d'un liquide contenant $n = 1$ mole d'éthanol. Les données regroupées dans le tableau I représentent la concentration en éthanol dans son estomac au cours du temps.

Tableau I

t en min	0	1,73	2,80	5,50	18,0	22,0
c_1 en mol/L	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

a. Rechercher si $c_1(t)$ obéit à une loi du type $-dc_1/dt = k_1 c_1^m$; si tel est le cas, déterminer m et k_1 .

b. Exprimer $c_1(t)$ en fonction de la quantité n d'éthanol ingéré, du volume V_1 ingéré et de k_1 .

c. Exprimer la vitesse d'apparition de l'éthanol dans le sang dc_2/dt en fonction de V_1 , V_2 et dc_1/dt , en supposant que l'organisme n'oxyde pas l'éthanol.

2. Oxydation de l'éthanol dans le sang.

On injecte directement une certaine quantité d'éthanol dans le sang et on en détermine sa concentration c_2 en fonction du temps (on supposera, comme pour l'absorption, que l'injection est instantanée et que la concentration est uniforme). Les données expérimentales sont présentées dans le tableau II.

Tableau II

t en min	0	120	240	360	480	600	720
c_2 en mol/L	0,0500	0,0413	0,0326	0,0239	0,0152	0,0065	0,0000

a. Définir la vitesse d'oxydation de l'éthanol dans le sang.

b. Déterminer la loi de vitesse de l'oxydation (ordre) et la valeur de la constante de vitesse k_2 (avec son unité).

3. Problème de l'automobiliste.

Lorsqu'un automobiliste boit de l'éthanol, il ne peut conduire que si la teneur en éthanol de son sang est inférieure à $c_{2lim} = 1,09 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (0,5 g.L⁻¹). 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 restent vérifiées. La concentration d'éthanol dans l'estomac évolue conformément à la loi de la question 1, tandis que la vitesse de variation de la concentration d'éthanol dans le sang dc_2/dt est la somme des deux expressions obtenues dans les deux questions précédentes.

Un conducteur absorbe $V_1 = 600$ cm³ de liquide contenant $n = 1,2$ mole d'éthanol à l'instant 0.

a. Exprimer dc_2/dt en fonction de t et des données.

b. Calculer numériquement dc_2/dt tout de suite après l'instant 0.

c. Cette vitesse est positive ; si le résultat du calcul numérique avait été négatif, comment aurait-il fallu l'interpréter ?

d. Exprimer c_2 en fonction de t et des paramètres du problème.

e. Montrer que c_2 passe par un maximum et calculer l'instant t_m de ce maximum.

f. Calculer la valeur c_{2m} de ce maximum.

g. Montrer qu'au bout d'un temps suffisant $c_2 \approx n/V_2 - k_2 t$.

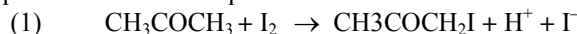
h. Justifier par une explication qualitative cette expression de c_2 .

i. Jusque quand cette expression reste-t-elle valable ? Que se passe-t-il après ?

j. Quand l'automobiliste peut-il reprendre la route ?

I₅₆. Etude cinétique de l'action du diiode sur la propanone en milieu acide.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'équation bilan



Le but est de déterminer les ordres partiels α , β et γ par rapport à la propanone CH_3COCH_3 , aux ions H^+ , et au diiode dans l'équation de vitesse :

$$v = k.[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha.[\text{H}^+]^\beta.[\text{I}_2]^\gamma$$

La consommation de I_2 au cours du temps est suivie par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 350\text{nm}$, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du diiode. De plus à cette longueur d'onde on pourra considérer que le diiode est la seule espèce absorbante. Les solutions étudiées étant peu concentrées en diiode, la loi de Beer-Lambert peut être appliquée : $A = \varepsilon.[\text{I}_2].l$ avec,

- A : absorbance de la solution ;
- ε : coefficient d'absorption molaire du diiode à $\lambda = 350\text{ nm}$;
- l : longueur de la cuve.

L'étude de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

- la réaction est totale ;
- la température est constante $\theta = 25^\circ\text{C}$ et le volume du milieu réactionnel est constant ;
- on note $[\text{P}]_0$, $[\text{H}^+]_0$, $[\text{I}_2]_0$ les concentrations initiales en propanone, en ions H^+ et en diiode.

On réalise successivement plusieurs expériences avec des conditions initiales différentes.

Expérience n°1 :

Conditions : $[\text{P}]_0 = 0,8\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,02\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2]_0 = 4.10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$

Temps (secondes)	25	50	100	150	200
Absorbance A	1,17	1,02	0,7	0,39	0,07

Expérience n°2 :

Conditions : $[\text{P}]_0 = 0,8\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,01\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2]_0 = 4.10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$

On obtient alors les résultats suivants : $A = A_{02} - Y_2t$ avec $A_{02} = 1,37$ et $Y_2 = 3,2.10^{-3}\text{ s}^{-1}$

Expérience n°3 :

Conditions : $[\text{P}]_0 = 0,4\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,02\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2]_0 = 4.10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$

On obtient alors les résultats suivants : $A = A_{03} - Y_3t$ avec $A_{03} = 1,35$ et $Y_3 = 3,1.10^{-3}\text{ s}^{-1}$

1 a) Quelle simplification apporte le choix des concentrations initiales utilisées ? Montrer que pour une expérience

donnée $-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{app}[\text{I}_2]^\gamma$ et exprimer la constante apparente k_{app} de vitesse en fonction de k et de certaines des concentrations initiales.

1 b) Montrer que les résultats de l'expérience n°1 sont en accord avec une loi $A = A_{01} - Y_1t$ et déterminer les valeurs numériques de Y_1 et de A_{01} . En déduire l'ordre par rapport au diiode et une expression de k_{app} en fonction de A_0 , Y , et $[\text{I}_2]_0$.

1 c) Déterminer les ordres partiels α et β

1 d) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction à 25°C .

2) Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



On notera P la propanone et P^+ l'ion $\text{CH}_3\text{-COH}^+\text{-CH}_3$.

Etablir la loi de vitesse découlant de ce mécanisme. Est-elle en accord avec la loi expérimentale ?

3) On aurait aussi pu suivre l'évolution de la réaction (1) en prélevant à divers instants une fraction du mélange et en y dosant I_2 par volumétrie (c'est-à-dire uniquement par des mesures de volume, sans utiliser d'appareil tel pHmètre, conductimètre, spectrophotomètre...).

3 a) Citer un réactif couramment utilisé au laboratoire pour doser I_2 .

3 b) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage correspondante.

3 c) Préciser comment se fait la détection de l'équivalence.

3 d) Pourquoi la méthode par spectrophotométrie est-elle mieux adaptée que la méthode volumétrique ? (pensez aux concentrations avec lesquelles vous avez fait des travaux pratiques)

III₃₀. Étude de l'addition de Br_2 sur un alcène.

On notera schématiquement la réaction $\text{Alc} + \text{Br}_2 \rightarrow \dots$

Mode opératoire : Les quatre expériences désignées par A_1 , A_2 , A_3 et A_4 sont réalisées dans des réacteurs protégés de la lumière et maintenus à 25°C . Ils contiennent au départ de l'alcène dans du chloroforme. On ajoute en une seule fois du dibrome en solution dans du chloroforme de façon à obtenir des concentrations initiales en alcène et en dibrome, notées $[\text{Alc}]_0$ et $[\text{Br}_2]_0$. La réaction démarre instantanément et on suit l'évolution de la concentration en dibrome par spectrophotométrie. Les résultats cinétiques sont consignés dans les tableaux suivants :

Tableau 1 : expérience A₁

Conditions	[Alc] ₀ = 3 · 10 ⁻² mol · L ⁻¹		[Br ₂] ₀ = 3 · 10 ⁻⁴ mol · L ⁻¹					
t (min)	0	1	5	10	20	40	60	120
[Br ₂] · 10 ⁴ (mol · L ⁻¹)	3	2,96	2,80	2,62	2,29	1,75	1,33	0,594

Tableau 2 : expérience A₂

Conditions	[Alc] ₀ = 6 · 10 ⁻² mol/L	[Br ₂] ₀ = 3 · 10 ⁻⁴ mol/L
	les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience A ₁ , mais le temps de demi-réaction a pour valeur t _{1/2} = 25,6 min	

Tableau 3 : expérience A₃

Conditions	[Alc] ₀ = 1,2 mol · L ⁻¹		[Br ₂] ₀ = 6 · 10 ⁻² mol · L ⁻¹				
t (s)	0	30	60	120	180	240	360
[Br ₂] · 10 ² (mol · L ⁻¹)	6	4,2	3,2	2,2	1,67	1,35	0,97

Tableau 4 : expérience A₄

Conditions	[Alc] ₀ = 2,4 mol/L	[Br ₂] ₀ = 6 · 10 ⁻² mol/L
	les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience A ₃ , mais le temps de demi-réaction a pour valeur t _{1/2} = 35 s	

1) Dédurre de ces quatre expériences les expressions des lois de vitesse :

a) v₁ correspondant aux expériences A₁ et A₂,

b) v₂ correspondant aux expériences A₃ et A₄.

Préciser dans chaque cas les unités des constantes de vitesse, l'unité de temps étant la minute.

2) Pour des concentrations intermédiaires en dibrome, le suivi de la même réaction, menée dans le chloroforme avec les concentrations initiales suivantes : [Alc]₀ = 8 · 10⁻² mol · L⁻¹ et [Br₂]₀ = 4 · 10⁻² mol · L⁻¹, montre que la vitesse de réaction varie au cours du temps de la façon suivante en même temps que la concentration de dibrome Br₂ :

Tableau 5

[Br ₂] · 10 ² (mol · L ⁻¹)	4	3	2	1
v · 10 ³ (mol · L ⁻¹ · min ⁻¹)	2,5	1,44	0,71	0,247

Retrouve-t-on à partir de ces résultats les valeurs des constantes de vitesses k₁ et k₂ obtenues dans la partie 1 ? Pour répondre, on pourra étudier $\frac{v}{[Br_2][Alc]}$ en fonction de [Br₂].

3) Comment interpréter la loi de cinétique trouvée en terme de mécanisme ?

IV₆₂. Cinétique de l'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée (inspiré de banque PT IIB 2003).

L'eau oxygénée H₂O₂ oxyde les ions iodures en diiode en milieu acide selon une réaction lente et totale d'équation bilan : H₂O₂ + 2 I⁻ + 2 H⁺ → I₂ + 2 H₂O.

On réalise l'expérience suivante à 22 °C : dans un erlenmeyer, on introduit 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 6 · 10⁻² mol · L⁻¹, 200 mL d'acide sulfurique à 0,5 mol · L⁻¹ et 1 mL d'empois d'amidon. On ajoute 1 mL d'une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ à 1 mol · L⁻¹, contenue dans une burette. On déclenche le chronomètre, à l'instant t = 0, où on ajoute dans l'erlenmeyer 10 mL d'une solution d'eau oxygénée à 0,5 mol · L⁻¹.

On note l'instant t₁ où une coloration bleue apparaît et on ajoute alors rapidement 1 mL d'une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ à 1 mol · L⁻¹. On repère ensuite l'instant t₂ où la coloration bleue réapparaît, on ajoute alors rapidement 1 mL de thiosulfate, et ainsi de suite.

Les dates t où l'on a versé à la burette le volume V sont les suivantes :

V (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8
t (s)	t ₁ = 50	t ₂ = 100	160	222	301	402	532	740

1) Quel est l'intérêt de l'empois d'amidon ?

2) On note V_{total} le volume dans l'erlenmeyer, a l'ordre partiel de la réaction par rapport à H₂O₂, b son ordre partiel par rapport à I⁻, c son ordre partiel par rapport à H⁺ et k sa constante de vitesse. Exprimer la vitesse de disparition de l'eau oxygénée $-\frac{1}{V_{total}} \frac{d(n(H_2O_2))}{dt}$ en fonction de ces notations et des concentrations de ces trois entités. Pourquoi

défini-t-on la vitesse par cette expression plutôt que par $-\frac{d[H_2O_2]}{dt}$?

3) Que peut-on dire de la quantité d'acide sulfurique ? Que devient alors l'expression de la vitesse ?

4) La réaction de réduction du diiode par le thiosulfate I₂ + 2 S₂O₃²⁻ → 2 I⁻ + S₄O₆²⁻ est une réaction rapide et totale. La concentration en ions iodures varie-t-elle dans l'erlenmeyer tant qu'il reste du thiosulfate ? Dans ces conditions, comment s'exprime la vitesse de disparition de l'eau oxygénée ? On notera k_{app} la constante apparente de vitesse.

5) Déterminer n(H₂O₂) fonction du temps en supposant a = 1 et en négligeant la variation de V_{total}.

6) Etablir la relation entre le volume V de thiosulfate versé et la quantité de matière n₀(H₂O₂) - n(H₂O₂) d'eau oxygénée ayant disparu à l'instant t.

7) Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 . Déterminer la constante apparente de vitesse. Préciser son unité.

8) Déterminer le temps de demi réaction.

9) Si on refait la même expérience en utilisant une solution d'iodure de potassium à $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de demi réaction est doublé. Que peut-on en déduire ?

10) Si on refait la même expérience en utilisant une solution d'acide sulfurique à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de demi réaction est doublé. Que peut-on en déduire ?

11) A 2°C , le temps de demi réaction est multiplié par 4. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Réponses

I. 1.a) $m = 1$; $k_1 = 0,167 \text{ min}^{-1}$; 1.b) $c_1 = \frac{n}{V_1} \exp(-k_1 t)$; 1.c) $\frac{dc_2}{dt} = -\frac{V_1}{V_2} \frac{dc_1}{dt}$; 2.a) $v_2 = -\frac{dc_2}{dt}$; 2.b) ordre 0 ; $k_2 = 7,25 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$; 3.a) $\frac{dc_2}{dt} = \frac{nk_1}{V_2} \exp(-k_1 t) - k_2$; 3.b) $\left. \frac{dc_2}{dt} \right|_{t=0} = 0,00494 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 3.c) $dc_2/dt = 0$; 3.d) $c_2 = \frac{n}{V_2} [1 - \exp(-k_1 t)] - k_2 t$; 3.e) D'après 3.a, $\frac{dc_2}{dt} = \frac{nk_1}{V_2} \exp(-k_1 t) - k_2 > 0$ si $t < t_m = -\frac{1}{k_1} \ln \frac{k_2 V_2}{nk_1} = -\frac{1}{0,167} \ln \frac{7,25 \cdot 10^{-5} \times 40}{1,2 \times 0,167}$, soit $t_m = 25,4 \text{ min}$; 3.f) $c_{2m} = 0,0277 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 3.i) $c_2 \geq 0$; jusqu'à $t = \frac{n}{k_2 V_2} = 414 \text{ min}$; 3.j) $t > 263 \text{ min}$.

II. **1 a)** dégénérescence de l'ordre en I_2 ; $k_{app} = k[P]_0^\alpha [H^+]_0^\beta$; **1 b)** $A_{01} = 1,33$ et $Y_1 = 6,29 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $\gamma = 0$; $k_{app} = \frac{Y[I_2]_0}{A_0}$; **1 c)** $\beta = 1$; $\alpha = 1$; **1 d)** $k = 1,166 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; **2)** $v = k_2 K_1^0 [H^+] [P]$ en accord avec la loi expérimentale ; **3 a)** $S_2O_3^{2-}$; **3 b)** $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$; **3 c)** l'empois d'amidon qui prend une couleur bleue intense en présence de diiode ; **3 d)** concentration en diiode très faible.

III. **1.a)** ; cinétique d'ordre 1 par rapport au temps, avec $k_1' = 0,0135 \text{ min}^{-1}$; $v = k_1 [Alc][Br_2]$; $k_1 = \frac{k_1'}{a_0} = 0,45 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; **1.b)** cinétique d'ordre 2 par rapport au temps, avec $k_2' = 0,24$; $v = k_2 [Alc]^2 [Br_2]$; $k_2 = \frac{k_2'}{a_0} = 12 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$; **2)** $v = k_1 [Alc][Br_2] + k_2 [Alc]^2 [Br_2]$; $k_1 = 0,40 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $k_2 = 9,6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$; **3)** deux mécanismes de réaction fonctionnant en parallèle.

IV. 1) l'empois d'amidon donne avec le diiode une couleur bleue intense ; 2) le volume varie ; 3) dégénérescence de l'ordre ; 4) non ; $v = k_{app} [H_2O_2]^a$ où $k_{app} = k [I^-]^b [H^+]^c$; 5) $n(H_2O_2) = n_0 (H_2O_2) \exp(-k_{app} t)$; 6) $n_0 (H_2O_2) - n(H_2O_2) = Vc(S_2O_3^{2-})/2 = V/2$ si les quantités sont exprimées en millimoles et les volumes en millilitres ; 7) $k_{app} = 0,002236 \text{ s}^{-1}$; 8) $t_{1/2} = \ln 2 / k_{app} = 310 \text{ s}$; 9) $b = 1$; 10) $c = 1$; 11)

$$E_a = R \frac{\ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = 47 \text{ kJ/mol}.$$

Corrigé

I.

1.a) Plusieurs argumentations sont possibles pour montrer que la cinétique est d'ordre 1, que sa constante de vitesse est $k_1 = 0,167 \text{ min}^{-1}$ et que la loi de vitesse est $-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1$:

- tracer le graphe de $\ln c_1(t)$, constater que c'est une droite de pente $-0,167$ et en déduire :

$$\ln c_1 = -k_1 t + \text{cte} \quad \frac{d \ln c_1}{dt} = \frac{1}{c_1} \frac{dc_1}{dt} = -k_1 \quad -\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1 ;$$

- faire la régression linéaire $\ln c_1 = -0,1672t + 1,388$ ($R^2 = 0,999974$) ;

- vérifier la constance de $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_1(0)}{c_1(t)}$:

t en min	0	1,73	2,80	5,50	18,0	22,0
c ₁ en mol/L	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1
$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_1(0)}{c_1(t)}$		0,1663	0,1679	0,1666	0,1664	0,1677

1.b) $-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1 \Rightarrow c_1 = A \exp(-k_1 t) \quad c_1(0) = \frac{n}{V_1} = A \quad c_1 = \frac{n}{V_1} \exp(-k_1 t)$.

1.c) L'éthanol se conserve : $V_1 c_1(t) + V_2 c_2(t) = n \Rightarrow \frac{dc_2}{dt} = -\frac{V_1}{V_2} \frac{dc_1}{dt}$.

2.a) $v_2 = -\frac{dc_2}{dt}$

2.b) Plusieurs argumentations sont possibles pour montrer que la cinétique est d'ordre 0, que sa constante de vitesse est $k_2 = 7,25 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ et que la loi de vitesse est $\frac{dc_2}{dt} = -k_2$:

- tracer le graphe de $c_2(t)$, constater que c'est une droite de pente $-7,25 \cdot 10^{-5}$; il y a un piège, le dernier point correspond à une région où $c_2(t) = 0$ et n'est pas aligné avec les précédents ;

- faire une régression linéaire (sans le dernier point) $c_2 = -7,25 \cdot 10^{-5} t + 0,05$ ($R^2 = 1$) ;

- vérifier la constance de $k_2 = \frac{c_2(0) - c_2(t)}{t} = 7,25 \cdot 10^{-5}$, rigoureusement vérifiée (sauf pour le dernier point).

3.a) $\frac{dc_2}{dt} = -\frac{V_1}{V_2} \frac{dc_1}{dt} - k_2$. Or la concentration d'éthanol dans l'estomac n'est pas affectée par ce qui se passe dans

le sang : $c_1 = \frac{n}{V_1} \exp(-k_1 t)$. D'où $\frac{dc_2}{dt} = \frac{nk_1}{V_2} \exp(-k_1 t) - k_2$.

3.b) $\left. \frac{dc_2}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1,2 \times 0,167}{40} - 7,25 \cdot 10^{-5} = 0,00494 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.c) Comme la concentration initiale est nulle et comme une concentration ne peut être négative, en réalité $dc_2/dt = 0$: l'éthanol aussitôt passé dans le sang est oxydé ; il y aurait un effet de seuil : si la concentration d'éthanol dans l'estomac est trop faible, on ne ressentirait pas ses effets.

3.d) En intégrant l'expression de 3.a et en tenant compte de $c_2(0) = 0$, $c_2 = \frac{n}{V_2} [1 - \exp(-k_1 t)] - k_2 t$

3.e) D'après 3.a, $\frac{dc_2}{dt} = \frac{nk_1}{V_2} \exp(-k_1 t) - k_2 > 0$ si $t < t_m = -\frac{1}{k_1} \ln \frac{k_2 V_2}{nk_1} = -\frac{1}{0,167} \ln \frac{7,25 \cdot 10^{-5} \times 40}{1,2 \times 0,167}$, soit

$t_m = 25,4 \text{ min}$.

3.f) $c_{2m} = \frac{n}{V_2} - \frac{k_2}{k_1} \left(1 + \ln \frac{nk_1}{k_2 V_2} \right) = \frac{1,2}{40} - \frac{7,25 \cdot 10^{-5}}{0,167} \left(1 + \ln \frac{1,2 \times 0,167}{7,25 \cdot 10^{-5} \times 40} \right)$, soit $c_{2m} = 0,0277 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.g) La première cinétique est plus "rapide" que la seconde; au bout de 30 minutes, $\exp(-k_1 t) = 0,006$, qui est assez petit pour être négligé ; alors $c_2 \simeq n/V_2 - k_2 t$.

3.h) Cela signifie que tout se passe comme si l'éthanol était passé instantanément dans le sang et qu'ensuite c_2 variait uniquement à cause de l'oxydation de l'éthanol.

3.i) Cette expression n'est valable que si $c_2 \geq 0$, donc jusqu'à $t = \frac{n}{k_2 V_2} = \frac{1,2}{7,25 \cdot 10^{-5} \times 40} = 414 \text{ min}$.

3.j) L'automobiliste peut repartir si $c_2 < c_{2\text{lim}}$, soit $t > \frac{1}{k_2} \left(\frac{n}{V_2} - c_{2\text{lim}} \right) = \frac{1}{7,25 \cdot 10^{-5}} \left(\frac{1,2}{40} - 0,0109 \right) = \boxed{263 \text{ min}}$.

II. Etude cinétique de l'action du diiode sur la propanone en milieu acide.

1 a) Comme la concentration en diiode est petite par rapport à celle en propanone et en ion H^+ , les concentrations en propanone et en ion H^+ varient peu au cours du temps ; on peut avec une bonne approximation les supposer constantes (dégénérescence de l'ordre). D'où :

$$v \simeq k_{app} [I_2]^\gamma \quad k_{app} = k [P]_0^\alpha [H^+]_0^\beta$$

1 b) Le tracé de A(t) (à faire effectivement) donne une droite, avec $A_{01} = 1,33$ et $Y_1 = 6,29 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On obtient aussi ces valeurs par régression linéaire, dont le coefficient de détermination est $r^2 = 0,999946$. On peut aussi calculer

numériquement la pente et observer qu'elle est constante. Donc $v = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d(A/\varepsilon l)}{dt} = Y/\varepsilon l$ ne dépend pas de $[I_2]$ bien que cette concentration varie au cours du temps. La réaction est donc d'ordre 0 par rapport au diiode.

Comme $[I_2]_0 = \frac{A_0}{\varepsilon l}$, $k_{app} = v = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{Y}{\varepsilon l} = \frac{Y[I_2]_0}{A_0}$.

1 c) A l'aide des expériences 1 et 2 : $\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{6,29}{3,2} = \frac{k_{app1}}{k_{app2}} = \left(\frac{[H^+]_{01}}{[H^+]_{02}} \right)^\beta = \left(\frac{0,02}{0,01} \right)^\beta = 2^\beta$. Donc $\beta = 1$.

A l'aide des expériences 1 et 3 : $\frac{Y_1}{Y_3} = \frac{6,29}{3,1} = \frac{k_{app1}}{k_{app3}} = \left(\frac{[P]_{01}}{[P]_{03}} \right)^\alpha = \left(\frac{0,8}{0,4} \right)^\alpha = 2^\alpha$. Donc $\alpha = 1$.

1 d) Détermination de la constante de vitesse :

On a vu que : $Y = k_{app} \varepsilon l$ et on sait d'autre part que $A_0 = \varepsilon l [I_2]_0$.

Donc, pour chacune des trois expériences, on peut écrire $k_{app} = \frac{Y [I_2]_0}{A_0} = k [P]_0 [H^+]_0$, soit : $k = \frac{Y [I_2]_0}{[P]_0 [H^+]_0 A_0}$.

Expérience n° 1 : $k = \frac{6,29 \cdot 10^{-5} \times 4 \cdot 10^{-5}}{0,8 \times 0,02 \times 1,33} = 1,182 \cdot 10^{-5}$

Expérience n° 2 : $k = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \times 4 \cdot 10^{-5}}{0,8 \times 0,01 \times 1,37} = 1,168 \cdot 10^{-5}$

Expérience n° 3 : $k = \frac{3,1 \cdot 10^{-3} \times 4 \cdot 10^{-5}}{0,4 \times 0,02 \times 1,35} = 1,148 \cdot 10^{-5}$

D'où en moyenne : $k = 1,166 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

2) Etude du mécanisme :

Appliquons l'AEQS à l'énol : $0 \simeq \frac{d[CH_2 = COH - CH_3]}{dt} = v_2 - v_3$

C'est l'étape lente qui détermine la vitesse de la réaction : $v = \frac{d[I^-]}{dt} = v_3 = v_2 = k_2 [P^+]$.

Or, comme la première réaction est un équilibre thermodynamique rapidement établi et peu perturbé par la deuxième

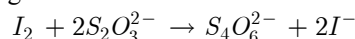
réaction : $\frac{[P^+]}{[H^+][P]} = K_1^0$.

Donc, $v = k_2 K_1^0 [H^+][P]$, ce qui est en accord avec la loi expérimentale observée.

3) Dosage volumétrique de I_2

3 a) I_2 est un oxydant que l'on peut réduire à l'aide d'un réducteur. Le réducteur usuellement utilisé en iodométrie est l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ intervenant dans le couple rédox : $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ (l'ion $S_4O_6^{2-}$ est l'ion tétrathionate)

3 b) L'équation bilan de la réaction du dosage est :



3 c) L'équivalence est détectée à l'aide d'empois d'amidon (ou de thiodène) qui prend une couleur bleue intense en présence de diiode. A la fin du dosage, quand le diiode disparaît, la couleur bleue disparaît brusquement.

3 d) La concentration en diiode, $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, est ici très faible, donc le dosage volumétrique est plus malaisé, car les impuretés apportées par les prélèvements peuvent ne pas être négligeables. On dose habituellement par volumétrie plutôt 0,1 à 0,001 mol/L.

III.

Notons $a = [Alc]$, $a_0 = [Alc]_0$, $b = [Br_2]$ et $b_0 = [Br_2]_0$. Dans les quatre expériences, $a_0 \gg b_0$, donc $a \simeq a_0$; seul varie sensiblement au cours du temps b . Cherchons l'ordre par rapport au temps et la constante apparente de vitesse k' .

1.a) Dans l'expérience A₁, $\frac{1}{t} \ln \frac{b_0}{b}$ est sensiblement constant ; il vaut :

0,01342 0,0138 0,01354 0,0135 0,01347 0,01356 0,0135.

Posons $k_1' = 0,0135 \text{ min}^{-1}$; $v_1 = -\frac{db}{dt} = k_1'b$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1'} = 51 \text{ min}$.

Comparons l'expérience A2 à l'expérience A1 : $t_{1/2}$ est divisé par 2 quand a_0 est doublé, donc k_1' est proportionnel à a . La loi est donc $v = k_1ab$ où $k_1 = \frac{k_1'}{a_0} = \frac{0,0135}{3 \cdot 10^{-2}} = 0,45 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.b) Dans l'expérience A3, $\frac{1}{t} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{b_0} \right)$ est sensiblement constant ; il vaut :

0,238 0,243 0,24 0,24 0,239 0,24.

Posons $k_2' = 0,24$; $v_2 = -\frac{db}{dt} = k_2'b^2$ $t_{1/2} = \frac{1}{k_2'b_0} = \frac{1}{0,24 \times 0,06} = 69,4 \text{ s}$.

Comparons l'expérience A4 à l'expérience A3 : $t_{1/2}$ est divisé par 2 quand a_0 est doublé, donc k_2' est proportionnel à a . La loi est donc $v = k_2ab^2$ où $k_2 = \frac{k_2'}{a_0} = \frac{0,24}{1,2} = 0,2 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 12 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

2) D'après les coefficients stœchiométriques, $a_0 - a = b_0 - b$, d'où :

b	0,04	0,03	0,02	0,01
a	0,08	0,07	0,06	0,05
v/ab	0,781	0,686	0,591	0,494

Une régression linéaire donne, avec le coefficient de corrélation 0,999987, $v/ab = 9,56b + 0,399$, d'où la loi $v = k_1ab + k_2ab^2$ $k_1 = 0,40 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $k_2 = 9,6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les valeurs de ces constantes de vitesse sont comparables à celles trouvées à la question 1 ; elles en diffèrent de 10 à 20 %.

3) La réaction ne vérifie pas la règle de Van't Hoff, donc ne se produit pas telle quelle. On peut envisager deux mécanismes de réaction fonctionnant en parallèle, l'un avec la vitesse $v_1 = k_1ab$, l'autre avec la vitesse $v_2 = k_2ab^2$. Si ces mécanismes n'ont pas d'intermédiaires communs, la quantité de réactifs consommés étant la somme des quantités consommées par chaque mécanisme, $v = v_1 + v_2$.

Remarque : les résultats expérimentaux vérifient à la perfection les lois annoncées, bien que ces lois soient incompatibles. On est tenté d'en conclure au truquage.

IV.

1) L'empois d'amidon réagit avec le diiode en donnant un complexe de couleur bleue très intense, qui permet de détecter l'apparition du diiode, alors que sa concentration est encore très faible ; sans empois d'amidon on ne verrait la coloration jaune du diiode que quand sa concentration serait suffisante.

2) La vitesse de réaction est de la forme $v = k(H_2O_2)^a [I^-]^b [H^+]^c$.

L'expression proposée est préférable parce que le volume total varie au cours de l'expérience à cause de l'introduction d'un volume de 1 mL de solution de thiosulfate, ce qui provoque une variation de concentration qui n'est pas due à la réaction.

3) Il y a un grand excès d'acide sulfurique, donc pour une même expérience, la vitesse varie au cours du temps selon $v = k'(H_2O_2)^a [I^-]^b$ où $k' = k[H^+]^c$.

4) Aussitôt oxydé, I^- est réduit par le thiosulfate, donc $[I^-]$ reste constant au cours du temps. D'où

$v = k_{app} [H_2O_2]^a$ où $k_{app} = k[I^-]^b [H^+]^c$.

5) Si $v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{app} [H_2O_2]$, $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \exp(-k_{app}t)$, soit

$n(H_2O_2) = n_0 (H_2O_2) \exp(-k_{app}t)$.

6) D'après les coefficients stœchiométriques, la quantité d'eau oxygénée disparue est égale à celle de diiode mis en jeu, qui est la moitié de la quantité de thiosulfate disparue : $n_0 (H_2O_2) - n(H_2O_2) = \frac{1}{2} Vc(S_2O_3^{2-}) = V/2$ si les quantités sont exprimées en millimoles et les volumes en millilitres.

7) $n_0 (H_2O_2) = 10 \times 0,5 = 5 \text{ mmol}$. Il faut vérifier $5 - V/2 = 5 \exp(-k_{app}t)$. Calculons $-\frac{1}{t} \ln(1 - V/10)$. Il vaut pour les valeurs du tableau : 0,00211 ; 0,00223 ; 0,00223 ; 0,0023 ; 0,0023 ; 0,00228 ; 0,00226 ; 0,00217 . Ces résultats étant remarquablement constants, la loi est vérifiée et $k_{app} = 0,002236 \text{ s}^{-1}$ (moyenne des résultats).

$$8) t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} = \frac{\ln 2}{0,002236} = 310 \text{ s}.$$

On peut aussi remarquer que $t_{1/2}$ correspond à $V = 5 \text{ mL}$, soit $t_{1/2} = 301 \text{ s}$.

9) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$. Si on divise par 2 $[I^-]$, $t_{1/2}$ est doublé donc k_{app} est divisé par 2, donc k_{app} est proportionnel à $[I^-]$: $b = 1$.

10) De même, si on divise par 2 la concentration en acide sulfurique, $[H^+]$ est approximativement divisé par 2, $t_{1/2}$ est doublé donc k_{app} est divisé par 2, donc k_{app} est proportionnel à $[H^+]$: $c = 1$.

11) Comme $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$, si le temps de demi réaction est multiplié par 4, la constante de vitesse est divisée par 4 :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

$$E_a = R \frac{\ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = 8,314 \frac{\ln 4}{1/275 - 1/295} = 46,75 \text{ kJ/mol}$$