

# TD 3 — Corrigé

## 1 Entraînement — Application du cours

### 1.1 Dismutation des ions hypobromite

1. Par définition, la vitesse de disparition des ions hypobromite est :

$$v_{d, \text{BrO}^-} = -\frac{d[\text{BrO}^-]}{dt}.$$

La vitesse de formation vaut pour chacun des produits :

$$v_{f, \text{BrO}_3^-} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} \quad \text{et} \quad v_{f, \text{Br}^-} = \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}.$$

La vitesse volumique de la réaction a pour expression :

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}.$$

On en déduit :

$$v = \frac{1}{3} v_{d, \text{BrO}^-} = v_{f, \text{BrO}_3^-} = \frac{1}{2} v_{f, \text{Br}^-}.$$

2. Effectuons une analyse dimensionnelle de la loi de vitesse, écrite sous la forme :

$$v = k[\text{BrO}^-]^\alpha \quad \text{avec} \quad \alpha \text{ l'ordre de la réaction.}$$

On a :  $[v] = [k] [c]^\alpha$ , soit :

$$\left[ \frac{N}{L^3 \cdot T} \right] = \left[ \frac{L^3}{N \cdot T} \left( \frac{N}{L^3} \right)^\alpha \right],$$

d'où :

$$\left( \frac{N}{L^3} \right)^\alpha = \left( \frac{N}{L^3} \right)^2.$$

On en déduit  $\alpha = 2$  : l'unité de cette constante de vitesse ( $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est caractéristique d'une réaction **d'ordre 2**.

La loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{1}{3} \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = k[\text{BrO}^-]^2.$$

**! Attention**

Le nombre stœchiométrique relatif au réactif est égal à 3, ne pas oublier d'en tenir compte dans l'expression de  $v$ .

3. (a) Pour résoudre l'équation différentielle, on sépare les variables et on intègre :

$$-\frac{d[\text{BrO}^-]}{[\text{BrO}^-]^2} = 3k dt \Rightarrow \int_{[\text{BrO}^-]_0}^{[\text{BrO}^-]} \frac{d[\text{BrO}^-]}{[\text{BrO}^-]^2} = 3k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[\text{BrO}^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3kt.$$

Pour  $t = t_{1/2}$ , on a  $[\text{BrO}^-] = \frac{[\text{BrO}^-]_0}{2}$ , d'où :

$$t_{1/2} = \frac{1}{3k[\text{BrO}^-]_0}.$$

$$\text{AN } t_{1/2} = \frac{1}{3 \times 5,61 \cdot 10^{-2} \times 5,0 \cdot 10^{-2}} = \boxed{119 \text{ s}}.$$

- (b) À la date  $t = 3 \text{ min}$ , on a :

$$\frac{1}{[\text{BrO}^-]} = 3kt + \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} \Rightarrow [\text{BrO}^-] = \frac{1}{3kt + \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0}}.$$

$$\text{AN } [\text{BrO}^-] = \boxed{1,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

- (c) Lorsque 75 % des ions hypobromite ont été consommés, la concentration des ions  $\text{BrO}^-$  en solution vaut :

$$[\text{BrO}^-] = \frac{[\text{BrO}^-]_0}{4}.$$

Alors :

$$3kt = \frac{4}{[\text{BrO}^-]_0} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = \frac{3}{[\text{BrO}^-]_0} \Rightarrow t = \frac{1}{k \times [\text{BrO}^-]_0}.$$

$$\text{AN } t = \boxed{357 \text{ s}}.$$

## 1.2 Détermination d'une énergie d'activation

1. D'après la loi d'Arrhenius :  $k = A e^{-E_a/(RT)}$ , d'où  $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ .

Afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction en exploitant l'ensemble des valeurs du tableau, on trace la courbe  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Une régression linéaire donne une droite d'équation :

$$\ln k = -1,61 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{T} + 23,2$$

On en déduit :

$$E_a = 1,61 \cdot 10^4 \times 8,314 = \boxed{1,34 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

2. La valeur de  $k$  à 685 K peut être calculée à partir de l'expression de  $k$  écrite précédemment.

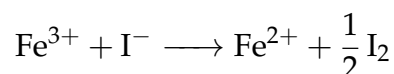
On trouve :

$$\boxed{k(685 \text{ K}) = 7,4 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

## 2 Exercices intermédiaires

### 2.1 Etude d'une oxydation (d'après Mines d'Albi)

1. La réaction d'oxydation étudiée est :



La vitesse  $v$  de la réaction est liée à la grandeur  $x$  par la relation :

$$v = -\frac{d(c_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

2. La vitesse de la réaction est liée aux concentrations des réactifs par la loi :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^a [\text{I}^-]^b$$

L'unité usuelle de la constante de vitesse est alors :

$$[k] = \text{mol}^{1-a-b} \cdot \text{L}^{a+b-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. La dilution permet de ralentir considérablement la vitesse de réaction et donc de bloquer le système dans l'état où il se trouve au moment de la dilution. Cela permet de prendre tout le temps nécessaire au dosage.
4. La grandeur  $x(t)/t$  est une approximation de la vitesse de réaction (approximation de la tangente, soit la vitesse, par la sécante). Cette grandeur diminue avec  $t$  car la vitesse décroît avec  $t$ , c'est-à-dire avec la diminution des concentrations des réactifs (sauf dans le cas très rare des réactions d'ordre zéro).

Le tracé de  $x(t)/t$  en fonction de  $t$  donne une droite (régression linéaire avec observation de la répartition aléatoire des résidus) d'ordonnée à l'origine  $2,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est l'estimation de la vitesse initiale.

5. Les trois premières expériences sont conduites à concentration constante en ions iodure. On constate que la multiplication par deux de la concentration initiale en ions ferrique se traduit par une multiplication par deux de la vitesse initiale : on en déduit que l'ordre en ions ferrique est égal à 1 ( $a = 1$ ).

Pour déterminer l'ordre  $b$ , on compare la vitesse initiale de l'expérience 1 avec celle de l'expérience 4 : la concentration en ions iodure est multipliée par trois et la concentration initiale en ions ferrique est identique dans les deux expériences. La vitesse passe de 5,7 à  $52 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , et est donc multipliée par 9, ie  $9 = 3^2$ . Ceci montre que l'ordre en ions iodure est deux :  $b = 2$ .

Ceci est confirmé par l'expérience 6 : la multiplication par 4 des deux concentrations initiales se traduit par la multiplication par  $354/5,7 = 62 \simeq 64 = 4^3$  : ce qui est bien compatible avec l'ordre 1 en fer(III) et l'ordre 2 en iodure.

6. Une méthode possible est le calcul systématique de :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 \cdot \frac{1}{[\text{I}^-]_0^2 [\text{Fe}^{3+}]_0}$$

ce qui donne une estimation de la constante  $k$  ; on prend ensuite la valeur moyenne des estimations :

| Expérience  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $10^{-5}k / \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 7,12 | 6,94 | 7,03 | 7,22 | 6,87 | 6,91 |

Ainsi :

$$k = 7,0 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

7. La loi de vitesse s'exprime en fonction de la concentration initiale  $c_0$  et du paramètre  $x$  selon :

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2(c_0 - x)^2 = k(c_0 - x)^4 \quad \text{soit} \quad \frac{dx}{(c_0 - x)^4} = -kdt$$

Ce qui donne par intégration :

$$\frac{1}{(c_0 - x)^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2}$$

Le temps de demi-réaction  $\tau$  correspond à  $x(\tau) = c_0/2$ , et donc :

$$\frac{4}{c_0^2} = 2k\tau + \frac{1}{c_0^2} \Rightarrow \tau = \frac{3}{2kc_0^2}$$

## 2.2 Décomposition thermique de l'éthanal

1. Établissons tout d'abord un tableau d'avancement relatif à la transformation :

| mol                    | $\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$ | $\text{CH}_4_{(g)}$ | $\text{CO}_{(g)}$ |
|------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------|
| $t = 0$                | $n_0$                         | 0                   | 0                 |
| $t$                    | $n_0 - \xi$                   | $\xi$               | $\xi$             |
| $t \rightarrow \infty$ | 0                             | $n_0$               | $n_0$             |

À  $t = 0$ , le système contient uniquement de l'éthanal. La pression totale est donc égale à la pression partielle en éthanal. D'après la loi des gaz parfaits :

$$n_0 = \frac{P_0 V}{RT} \quad \text{soit par AN : } n_0 = 3,72 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

*Attention aux unités !*

2. À  $t \rightarrow \infty$ , la réaction étant totale, on a :

$$P_\infty = \frac{2n_0 RT}{V} = 2P_0 \quad \Rightarrow \quad P_\infty = 566 \text{ hPa}$$

3. À une date quelconque  $t$ , d'après le tableau d'avancement :

$$P_{\text{eth}} = \frac{(n_0 - \xi)RT}{V}$$

D'autre part :

$$P = \frac{(n_0 + \xi)RT}{V} \Rightarrow \xi = \frac{V}{RT}(P - P_0)$$

En injectant dans l'expression de  $P_{\text{eth}}$  :

$$P_{\text{eth}} = P_0 - (P - P_0) = 2P_0 - P$$

4. La loi de vitesse s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{eth}]}{dt} = k \cdot [\text{eth}]^2$$

En notant  $[\text{eth}] = \frac{P_{\text{eth}}}{RT}$ , on a :

$$\frac{dP_{\text{eth}}}{dt} = -k \cdot \frac{P_{\text{eth}}^2}{RT^2}$$

5. Intégrons la loi de vitesse entre  $t = 0$  et  $t$  :

$$\begin{aligned} \int_{P_0}^{P_{\text{eth}}} \frac{dP_{\text{eth}}}{P_{\text{eth}}^2} &= -\frac{k}{RT^2} \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{P_{\text{eth}}} \Big|_{P_0}^{P_{\text{eth}}} = -\frac{k}{RT^2} t \\ \Rightarrow \quad \frac{1}{P_{\text{eth}}} &= \frac{1}{P_0} + \frac{k}{RT^2} t \quad \text{soit encore :} \quad \frac{1}{2P_0 - P} = \frac{1}{P_0} + \frac{k}{RT^2} t \end{aligned}$$

6. On utilise la méthode intégrale : on trace la courbe

$$\frac{1}{2P_0 - P} \quad \text{en fonction du temps}$$

Le tracé donne une droite, ce qui valide l'ordre 2. La pente obtenue par régression linéaire est :

$$\frac{k}{RT^2} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \Rightarrow \quad k = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{ou} \quad k = 2,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

*Attention aux unités !*

## 2.3 Temps de demi-réaction (d'après Mines PSI)

### 1. Cas de l'ordre 0

Par définition de la vitesse :

$$-r = \frac{d[A]}{dt} = k$$

On résout l'équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \Rightarrow [A](t) = -kt + [A]_0$$

Le temps de demi-réaction est défini par :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} + [A]_0 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

En adoptant la même méthode pour les ordres 1 et 2 :

| Ordre             | 0                      | 1                        | 2   |
|-------------------|------------------------|--------------------------|---|
| Définition de $r$ | $-r = \frac{d[A]}{dt}$ | $-r = \frac{d[A]}{dt}$   | $-r = \frac{d[A]}{dt}$                    |
| Loi horaire       | $[A](t) = -kt + [A]_0$ | $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ | $\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$ |
| $t_{1/2}$         | $\frac{[A]_0}{2k}$     | $\frac{\ln 2}{k}$        | $\frac{1}{k[A]_0}$                        |

Seule la réaction d'ordre 1 possède un temps de demi-réaction indépendant de la concentration initiale.

### 2. Première expérience

**a. Temps de demi-réaction** On est en dégénérescence de l'ordre :  $[HO^-]_0 \gg [RBr]_0$ , donc :

$$r \approx k[RBr]^a [HO^-]_0^b = k_{app}[RBr]^a \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[HO^-]_0^b$$

**b. Constante apparente de vitesse** À partir des données : - de 10 à 5 : 10 min - de 5 à 2,5 : 10 min - de 1,2 à 0,6 : 10 min

$\Rightarrow$  la réaction est d'ordre  $a = 1$  par rapport à RBr.

$$k_{app,1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{10} = 6,931 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

### 3. Seconde expérience

**a. Temps de demi-réaction** Même méthode, mais  $[HO^-]_0 = 0,50 \text{ mol.dm}^{-3}$ . On observe  $t_{1/2} = 20$  minutes :

$$k_{app,2} = \frac{\ln 2}{20} = 3,466 \cdot 10^{-2} \Rightarrow k_{app,2} \approx 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

**b. Mécanisme** On a :

$$\frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}} = \frac{k[\text{HO}^-]_1^b}{k[\text{HO}^-]_2^b} = \left( \frac{[\text{HO}^-]_1}{[\text{HO}^-]_2} \right)^b \Rightarrow b = \frac{\ln(k_{\text{app},1}/k_{\text{app},2})}{\ln([\text{HO}^-]_1/[\text{HO}^-]_2)}$$

**Application numérique :**

$$b = \frac{\ln(6,931 \cdot 10^{-2} / 3,466 \cdot 10^{-2})}{\ln(1,0/0,5)} = \frac{\ln(2)}{\ln(2)} = 0,9998 \approx 1$$

**Conclusion :** la réaction est d'ordre 1 en  $\text{HO}^-$ .  $\Rightarrow$  le mécanisme suivi est un  $\text{S}_{\text{N}2}$ .

## 2.4 Obtention du dibrome

### 1. Approximation

$$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll \frac{[\text{Br}^-]_0}{5} = \frac{0,143}{5} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{BrO}_3^-]_0 \ll \frac{[\text{H}^+]_0}{6} = 0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### Attention

**!! prendre en compte les nombres stœchiométriques !!**

Donc on peut considérer les concentrations en  $\text{H}^+$  et  $\text{Br}^-$  comme constantes pendant la réaction (dégénérescence de l'ordre).

### 2. Détermination de l'ordre partiel en $\text{BrO}_3^-$

La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = k_{\text{app}}[\text{BrO}_3^-]^p \quad \text{où} \quad k_{\text{app}} = k[\text{Br}^-]^q[\text{H}^+]^t$$

On suppose  $p = 1$ , alors :

$$v = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{BrO}_3^-]$$

C'est une équation différentielle du type :

$$[\text{BrO}_3^-] = Ae^{-kt}$$

Donc à  $t = 0$ ,  $[\text{BrO}_3^-] = [\text{BrO}_3^-]_0$  et  $[\text{BrO}_3^-](t) = [\text{BrO}_3^-]_0 e^{-kt}$

On vérifie cette affirmation en traçant  $\ln([\text{BrO}_3^-])$  en fonction du temps  $t$  : on obtient une droite de pente  $a = -3,97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et d'ordonnée à l'origine  $-6,9$  (ce qui correspond bien à  $\ln([\text{BrO}_3^-]_0)$ ).

Donc l'ordre 1 est confirmé.

### 3. Détermination des ordres partiels $q$ et $t$

La loi de vitesse générale :

$$v = k[\text{BrO}_3^-]^p[\text{Br}^-]^q[\text{H}^+]^t$$

À l'instant initial :

$$\ln v_0 = \ln k + p \ln[\text{BrO}_3^-]_0 + q \ln[\text{Br}^-]_0 + t \ln[\text{H}^+]_0$$

En considérant les entrées 1 et 2 du tableau :

$$\ln v_{01} - \ln v_{02} = q(\ln[\text{Br}^-]_1 - \ln[\text{Br}^-]_2)$$

Donc :

$$q = \frac{\ln v_{01} - \ln v_{02}}{\ln[\text{Br}^-]_1 - \ln[\text{Br}^-]_2} = 0,4 \quad (** \text{ erreur de mesure ? laissée égale à } 0,4 \text{ par défaut})$$

En considérant les entrées 2 et 3 :

$$\ln v_{03} - \ln v_{02} = t(\ln[\text{H}^+]_3 - \ln[\text{H}^+]_2) \Rightarrow t = 1,1$$

### 4. Calcul de la constante de vitesse

À partir de l'entrée 1 :

$$k = \frac{v_0}{[\text{BrO}_3^-]_0^1 \cdot [\text{Br}^-]_0^{0,4} \cdot [\text{H}^+]_0^{1,1}}$$

$$\Rightarrow k = \frac{4,8 \times 10^{-5}}{(0,136)^1 \cdot (0,108)^{0,4} \cdot (0,100)^{1,1}} = 0,011 \text{ L}^{1,5} \cdot \text{mol}^{-1,5} \cdot \text{s}^{-1}$$

#### Attention

**!! Bien vérifier l'unité de  $k$  en fonction des ordres !!**

## 2.5 l'équilibre chimique : un équilibre dynamique

### 1. Tableau d'avancement volumique de la réaction

|                             | A (aq)    | B (aq) | C (aq) |
|-----------------------------|-----------|--------|--------|
| État initial                | $a$       | —      | —      |
| État final ( $t = \infty$ ) | $a - x_e$ | $x_e$  | $x_e$  |



## 2. Vitesse à l'équilibre

À l'équilibre, le système n'évolue plus, donc la vitesse globale du processus est nulle. Cependant, l'équilibre résulte de deux processus inverses :

$$v = v'$$

## 3. Relation entre $K$ , $k$ et $k'$

On écrit :

$$v = k[A] \quad \text{et} \quad v' = k'[B][C]$$

À l'équilibre,  $v = v'$  donc :

$$k[A]_e = k'[B]_e[C]_e \Rightarrow \frac{[B]_e[C]_e}{[A]_e} = \frac{k}{k'} = K$$

## 4. Calculs numériques

Avec  $k = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $k' = 1 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , on a :

$$K = \frac{k}{k'} = 10^{-2}$$

D'après le tableau d'avancement :

$$K = \frac{x_e^2}{C_0 - x_e}$$

On résout l'équation :

$$x_e^2 + Kx_e - KC_0 = 0$$

Résolution numérique :

$$K = 10^{-2}, C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$x_e^2 + 10^{-2}x_e - 10^{-4} = 0$$

$$x_e = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{l'autre racine est négative, donc non retenue})$$

À l'équilibre :

$$[A]_e = 3.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [B]_e = [C]_e = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 3 Approfondissement — Résolution de problèmes

#### 3.1 Alcoolémie (résolution de problème)

Il est possible de scinder le problème en trois sous-problèmes distincts.

- Identifier que la concentration en alcool dans le sang est issue de deux phénomènes : l'apport depuis l'estomac et l'oxydation naturelle dans le sang ; modéliser la situation cinétique.
- Étudier la cinétique de la première étape (passage estomac  $\rightarrow$  sang).
- Étudier la cinétique de la deuxième étape (oxydation de l'éthanol dans le sang).

##### Étape 1 : modélisation de la situation cinétique

$$\frac{d[\text{alcool}]_{(\text{sang})}}{dt} = \frac{d(n_{\text{alcool}}(\text{estomac} \rightarrow \text{sang}))}{dt \cdot V_1} - \frac{d(n_{\text{alcool}}(\text{sang} \rightarrow \text{oxydation}))}{dt \cdot V_1}$$

##### Étape 2 : étude de la cinétique de la première étape (passage de l'alcool dans le sang)

On vérifie que la cinétique est décrite par une cinétique d'ordre 1 :

$$r_1 = -\frac{d[\text{alcool}]_{(\text{estomac})}}{dt} = k_1[\text{alcool}]_{(\text{estomac})}$$

Ceci est validé car le tracé de :

$$\ln \left( \frac{[\text{alcool}]_{(\text{estomac})}}{[\text{alcool}]_{0(\text{estomac})}} \right)$$

est bien une droite. L'opposé du coefficient directeur fournit la constante de vitesse  $k_1 = 0.17 \text{ min}^{-1}$ .

Dans la situation de l'automobiliste :

$$\frac{d(n_{\text{alcool}}(\text{estomac} \rightarrow \text{sang}))}{V_0 dt} = r_1 = k_1[\text{alcool}]_{(\text{estomac})}$$

##### Étape 3 : étude de la cinétique de la deuxième étape (oxydation de l'alcool dans le sang)

La vitesse s'écrit :

$$r_2 = -\frac{d[\text{alcool}]_{(\text{sang})}}{dt} = k_2$$

car la cinétique est manifestement d'ordre 0 (on repère une droite dans le document 2). Il vient :

$$k_2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

##### Étape 4 : traitement du problème modélisé

$$\frac{d[\text{alcool}]_{(\text{sang})}}{dt} = \frac{V_0}{V_1} r_1 - r_2$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{alcool}]_{(\text{sang})}}{dt} &= \frac{V_0}{V_1} k_1 [\text{alcool}]_{(\text{estomac})} - k_2 \\ &= \frac{V_0}{V_1} k_1 [\text{alcool}]_{0(\text{estomac})} e^{-k_1 t} - k_2\end{aligned}$$

L'intégration fournit :

$$[\text{alcool}]_{(\text{sang})} = \frac{V_0}{V_1} [\text{alcool}]_{0(\text{estomac})} (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$$

**Application numérique :**

$$V_0 = 0.6 \text{ L}, \quad V_1 = 40.0 \text{ L}, \quad [\text{alcool}]_0 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et on doit observer  $[\text{alcool}]_{(\text{sang})} < 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La courbe est tracée sur calculatrice et on observe qu'il y a d'abord croissance, passage par un maximum, puis décroissance. Évidemment il ne faut pas prendre la voiture pendant la phase de croissance (on se retrouverait en situation dangereuse rapidement), et il faut attendre que la phase de décroissance soit suffisamment avancée pour être sous le seuil légal autorisé. On trouve de l'ordre de 4,5 h.

Une autre méthode de résolution consiste à remarquer que les échelles de temps de l'absorption de l'alcool et de sa dégradation sont très différentes. Si on suppose l'absorption très rapide de l'alcool, la concentration en alcool dans le sang est presque égale à  $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Avec une décroissance de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , il faut une durée égale à :

$$\frac{(3,1) \cdot 10^{-2}}{4,2 \cdot 10^{-3}} = 4,5 \text{ h}$$