

Problème N°1 : Etude de la combustion isobare du mélange air-carburant

Dans cette partie, on reprend l'étude du moteur à explosion et plus précisément celle de l'étape BC de combustion du mélange air-carburant.

Rappel : Le mélange gazeux est constitué de $n = 4.10^{-2}$ mol d'air et de $n' = 2.10^{-4}$ mol d'essence et se trouve alors dans les conditions $V_B = 0,125$ L ; $T_B = 673$ K ; $P_B = 18,4$ bar.

Le gaz subit alors la transformation : $B \rightarrow C$: une étincelle provoque la combustion isobare, instantanée, de toute l'essence ; cette évolution est également adiabatique pour l'ensemble du système réactif.

Remarque : la combustion étant en réalité isochore et non isobare, on ne s'étonnera pas de trouver une température T_C sensiblement différente de celle proposée dans le problème de physique.

Données : $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹

A 298 K

Composé	C ₈ H ₁₈ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	580	- 394	- 242
$C_{p,m}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	29	29	29

Les $C_{p,m}$, capacités thermiques molaires à pression constante, seront considérées indépendantes de la température.

Le carburant utilisé est de l'octane C₈H₁₈.

- 1** Ecrire et équilibrer la réaction de combustion d'une mole d'octane avec le dioxygène de l'air pour former CO₂(g) et H₂O(g).
- 2** Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.
- 3** Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de cette réaction à T_B .
- 4** L'air est composé, en pourcentage molaire, de 20 % de O₂ et de 80 % de N₂.
 - 4-a** Justifier que l'énergie thermique dégagée par la combustion de l'octane sert à chauffer les gaz de combustion de T_B à T_C .
 - 4-b** Faire un bilan – molaire - des espèces présentes en début puis en fin de combustion.
 - 4-c** Justifier la phrase : « Dans toute l'étude de ce modèle de moteur à explosion, on suppose constant le nombre total de moles gazeuses ».
 - 4-d** En déduire la température T_C en fin de combustion.

Problème N°2 : Boire ou conduire ...

Ce problème traite de la cinétique de dégradation de l'alcool dans l'organisme et de la détection d'alcool dans l'air expiré. Les différentes parties sont largement indépendantes : les 3 premières traitant de la cinétique, la 4^{ème} de la détection et d'oxydoréduction.

Un homme boit 66 cL d'une bière forte. L'objet des trois premières parties sera de savoir combien de temps il devra attendre avant de reprendre sa voiture sachant qu'en France il n'est autorisé à conduire que si la teneur en alcool de son sang est inférieure à 0,5 g.L⁻¹.

La cinétique de décomposition de l'alcool se fait en deux phases et peut être modélisée de la façon suivante :

1^{ère} phase : passage de l'alcool à travers la paroi stomacale dans le sang.

2^{ème} phase : oxydation de l'alcool dans le sang.

Nous allons étudier successivement ces deux phases avant d'en tirer les conclusions quant aux conseils à donner à notre automobiliste.

I- Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale

La réaction peut se modéliser de la façon suivante : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{estomac}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{sang}}$

On adopte les conventions suivantes :

- l'estomac est considéré comme un milieu réactionnel de volume constant V_1 égal pour chaque expérience au volume d'alcool absorbé.
- on note $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{estomac}}] = C_1 = C_0 - x$; (C_0 étant la concentration initiale, c'est à dire au moment de l'absorption).

On réalise l'expérience suivante : un homme boit 250 mL d'un apéritif contenant 1 mole d'éthanol. On mesure la concentration C_1 de l'éthanol dans l'estomac en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t en min	0	1,73	2,8	5,5	18	22
C_1 en mol.L ⁻¹	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

- I-1** Définir la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac. Cette vitesse sera notée v_1 .
- I-2** Montrer que v_1 suit une loi cinétique d'ordre 1. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 (sans oublier son unité !).
- I-3** Le sang et les autres liquides contenus dans le corps seront considérés comme un milieu réactionnel unique, dénommé « sang », de volume $V_2 = 40$ L constant pour toutes les expériences. Calculer la concentration C_2 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.
- I-4** Démontrer la relation existant entre la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac et la vitesse d'apparition, notée v , de l'alcool dans le sang en fonction de V_1 et V_2 .

II- Oxydation de l'alcool dans le sang

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

t en min	0	120	240	360	480	600	720
C_2 en mol.L ⁻¹	$5 \cdot 10^{-2}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-2}$	0

- II-1** Définir la vitesse d'oxydation de l'alcool dans le sang. Cette vitesse sera notée v_2 .
- II-2** Montrer que l'oxydation suit une loi cinétique d'ordre 0, c'est à dire que $v_2 = k_2$. Déterminer k_2 (avec son unité !).

III- Boire ou conduire ...

Pour déterminer le temps que la personne devra attendre avant de conduire, on est amené à étudier le phénomène absorption-oxydation de l'alcool dans son ensemble. On fait alors l'hypothèse simplificatrice que les lois de vitesse démontrées séparément restent valables.

- III-1** Calculer la concentration maximale, en mol.L⁻¹, tolérée en France de l'alcool dans le sang. (La masse molaire de l'éthanol vaut 46 g.mol⁻¹, et le taux maximal d'alcoolémie est fixé à 0,5 g.L⁻¹).
- III-2** Exprimer la vitesse d'apparition de l'alcool dans le sang, dC_2/dt , en fonction des vitesses v et v_2 puis en fonction de la concentration C_1 de l'alcool dans l'estomac au temps t , des constantes k_1 et k_2 , des volumes V_1 et V_2 .
- III-3** En déduire que $C_2 = C_0 V_1 / V_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$.

En buvant ses 2 bières à 8 % notre homme absorbe 66 cL et 0,9 mole d'alcool.

III-4-a Déterminer l'instant, $t_{\max}$, pour lequel la concentration en éthanol est maximale dans le sang.

III-4-b Calculer cette concentration. Peut-il conduire ? $C_2(t)$

III-4-c Le tracé de la courbe $C_2(t)$ a l'allure suivante :



On remarquera que au delà de $t_{\max}$ la courbe peut s'apparenter à une droite. Quelle est la pente de cette droite ? En déduire le temps au bout duquel notre homme pourra reprendre sa voiture.

IV- Contrôle d'Alcoolémie

Environ $\frac{1}{2}$ heure après avoir été consommé, l'alcool parvient dans l'intestin grêle où il passe dans le sang. Le cœur propulse le sang veineux vers les poumons pour qu'il s'y oxygène. Dans les alvéoles pulmonaires, les échanges gazeux s'effectuent : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air. L'air alvéolaire est environ 2100 fois moins concentré en alcool que le sang.

Dans les stations services ou en pharmacie, on peut acheter des alcootests jetables. Ils sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool. L'automobiliste souffle dans le ballon et fait passer l'air à travers le tube. Si la coloration verte dépasse le trait témoin sur le tube, le seuil toléré des $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ est dépassé.

Données :

Potentiel standard :

Couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$E^\circ \text{ (V)}$	1,33	0,19

Masse molaire :

Elément	C	H	O	Cr	K
$M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	12	1	16	52	39,1

Numéro atomique : Cr $Z = 24$

$$RT/F.\ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

IV-1 Ecrire l'équation de la réaction responsable du changement de couleur

IV-2 Quelle est l'espèce oxydée ? Quelle est l'espèce réduite ?

IV-3 Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter. (démonstration non exigée).

IV-4

IV-4-a Déterminer le nombre de moles d'alcool expiré par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de $0,5 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang.

IV-4-b En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des $0,5 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang.

IV-5 A propos du chrome

IV-5-a Quels sont les nombres d'oxydation du chrome dans les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} ?

IV-5-b Proposer une configuration électronique pour le chrome. Combien possède-t-il d'électrons de valence ?

IV-5-c Dans l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, les deux atomes de chrome ont le même environnement spatial et sont de plus reliés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. On a donc l'enchaînement « Cr-O-Cr ». Proposer une structure de Lewis pour l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

IV-5-d En utilisant la méthode V.S.E.P.R (ou théorie de Gillespie), proposer une géométrie pour chaque atome de chrome de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Représenter son environnement dans l'espace.

FIN DE L'EPREUVE