

**EPREUVE : Cinétique (sans document)**

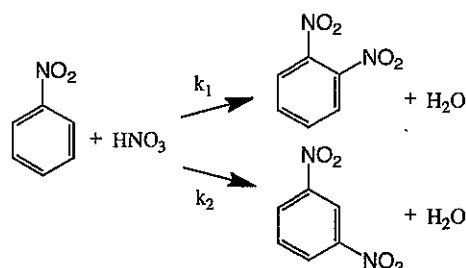
**Durée : 2 h**

**Calculatrices autorisées.**

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

**I- Nitration du mononitrobenzène (/8)**

A l'instant  $t = 0$ , on mélange 3 moles d'acide nitrique et 1 mole de mononitrobenzène. Le volume du mélange est de 1 litre. Deux réactions parallèles peuvent se produire :



Au bout de 20 minutes, la concentration en mononitrobenzène a diminué de 52 % ; il s'est formé 10 % d'orthodinitrobenzène (noté ci-après ortho) et 90 % de métadinitrobenzène (noté méta).

- 1- Etablir le tableau d'avancement.
- 2- Exprimer la vitesse de disparition du mononitrobenzène.
- 3- A partir de maintenant, nous considérerons que chaque réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

Exprimer les vitesses de formation ou de disparition des trois dérivés aromatiques.

- 4- Que peut-on dire du rapport  $(d[\text{méta}]/dt)/(d[\text{ortho}]/dt)$  ?
- 5- Que peut-on dire du rapport  $[\text{méta}]/[\text{ortho}]$  ?
- 6- Etablir l'équation différentielle reliant l'avancement de la réaction et le temps.
- 7- Résoudre cette équation différentielle.

On pourra utiliser le fait que  $1/[(a-x)(b-x)] = [1/(b-a)] [1/(a-x) - 1/(b-x)]$ .

- 8- Calculer  $k_1+k_2$ .
- 9- En déduire  $k_1$  et  $k_2$ .

## II- Autocatalyse, exemple de l'hydrolyse d'un ester (/10)

A- L'expérience montre que la réaction d'hydrolyse d'un ester est une réaction initialement très difficile, mais qu'elle est en fait catalysée par l'acide formé. Une telle réaction est appelée autocatalytique. L'étude faite dans un réacteur fermé, en présence d'un large excès d'eau, conduit alors à une expression de la vitesse de la réaction de la forme  $v = k [\text{ester}] [\text{acide}]$  avec  $[\text{ester}]$  et  $[\text{acide}]$  les concentrations respectives en ester et en acide et  $k$  la constante de vitesse spécifique de la réaction.

En fait une telle loi conduit à une vitesse initialement nulle. Cependant, la réaction non catalysée au départ fournit l'acide en quantité faible, mais suffisante, pour que la loi de vitesse associée à cette expression s'applique dès que des traces d'acide sont formées. C'est donc elle qui décrit la cinétique de la réaction au cours du temps.

- 1- Ecrire la réaction d'hydrolyse d'un ester.
- 2- Que signifie « réaction catalysée par l'acide formé » ?
- 3- Soit  $a$  la concentration initiale en ester et  $x$  celle de l'acide formé à l'instant  $t$ . Donner le tableau d'avancement, en faisant apparaître les quantités de matière et les concentrations.
- 4- Exprimer la vitesse  $v$  en fonction de  $x$ .
- 5- Montrer que  $v$  passe par un maximum à un instant  $t$  que l'on déterminera.
- 6- Indiquer en le justifiant, mais sans calcul, l'allure des courbes  $v = f(t)$  et  $x = f(t)$ , et représenter ces courbes sur une même figure.

B- Afin d'accélérer la réaction, on introduit dans le mélange initial une concentration  $b$  en acide.

- 1- Donner le nouveau tableau d'avancement en faisant apparaître les concentrations.
- 2- Exprimer  $v$ .
- 3- Quelle condition doit remplir  $b$  pour que la vitesse passe encore par un maximum ?
- 4- Etablir la variation de  $x$  en fonction de  $t$ .
- 5- Représenter sur une même figure les nouvelles courbes  $v = f(t)$  et  $x = f(t)$ .