Réac° Fe(+III) sur Sn(+II). (CCS1)

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

$$v = k\,[Fe^{3+}]^{\alpha}\,[Sn^{2+}]^{\beta}$$

1). Excès de Fe^{3+} : $[Fe^{3+}](t) \simeq [Fe^{3+}]_0$ dégénérescence de l'ordre

$\boxed{v = k_{app}\,[Sn^{2+}]^{\beta}}$ avec $k_{app} = k\,[Fe^{3+}]_0$.

τ indpt de $[Sn^{2+}]_0$ ssi $\beta = 1$ car $\dfrac{d[Sn^{2+}]}{dt} + k_{app}\cdot[Sn^{2+}] = 0$

$\Rightarrow [Sn^{2+}] = [Sn^{2+}]_0\,e^{-k_{app}t}$

$\Rightarrow [Sn^{2+}](\tau) = [Sn^{2+}]_0\,e^{-k_{app}\tau} = \dfrac{[Sn^{2+}]_0}{2}$

$\Leftrightarrow \boxed{k_{app}\cdot\tau = \ln 2}$ indpt de $[Sn^{2+}]_0$

contrairem^t aux cas où $\beta = 0$ ou $2 \rightarrow \tau \searrow$ avec $[Sn^{2+}]_0$

$\tau \nearrow$ avec $[Sn^{2+}]_0$

$[Sn^{2+}] = -kt + [Sn^{2+}]_0$

$\dfrac{[Sn^{2+}]_0}{2} = k\tau$

2) CI stoechiométriques $[Fe^{3+}]_0 = 2\cdot[Sn^{2+}]_0$

$\Rightarrow \forall t \quad [Fe^{3+}](t) = 2\,[Sn^{2+}](t)$

$\Rightarrow \boxed{v = k\,[Fe^{3+}]^{\alpha}\cdot\dfrac{[Fe^{3+}]}{2} = \dfrac{k}{2}\,[Fe^{3+}]^{\alpha+1}}$ avec $\alpha+1 \neq 1$ puisque τ dépend de $C_0 = [Fe^{3+}]_0$ $\Leftrightarrow \alpha \neq 0$

a) on a $\dfrac{1}{\cancel{2}}\dfrac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -\dfrac{k}{\cancel{2}}\,[Fe^{3+}]^{\alpha+1}$ séparate des variables

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]^{\alpha+1}} = -k\,dt$$

$$\Rightarrow \int_{C_0}^{[Fe^{3+}](t)} d\left(\frac{[Fe^{3+}]^{-\alpha}}{-\alpha}\right) = \int_0^t -d(kt) \Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{[Fe^{3+}](t)^{\alpha}} - \frac{1}{C_0^{\alpha}} = kt\cdot\alpha}$$

on a $\dfrac{1}{[Fe^{3+}](\tau)^{\alpha}} - \dfrac{1}{C_0^{\alpha}} = \alpha k\tau \Leftrightarrow \dfrac{2^{\alpha}}{C_0^{\alpha}} - \dfrac{1}{C_0^{\alpha}} = \alpha k\tau \Leftrightarrow \boxed{\tau = \dfrac{1}{\alpha k\,C_0^{\alpha}}(2^{\alpha}-1)}$

b) $C_0 \rightarrow \tau$

$C_0' = 2C_0 \rightarrow \tau' = \dfrac{\tau}{4}$

$\boxed{\tau' = \dfrac{(2^{\alpha}-1)}{\alpha k\cdot 2^{\alpha}\cdot C_0^{\alpha}}} = \dfrac{\tau}{2^{\alpha}} = \dfrac{\tau}{4} \Leftrightarrow \boxed{\alpha = 2} \rightarrow$ ordre global $= 3$.

3). $k = A\exp\left(-\dfrac{E_A}{RT}\right)$ loi d'Arrhénius on a $\begin{cases} k_2 = Ae^{-E_A/RT_2} \\ k_3 = Ae^{-E_A/RT_3} \end{cases} \Rightarrow \dfrac{k_2}{k_3} = \exp\left(\dfrac{E_A}{R}\left(\dfrac{1}{T_3} - \dfrac{1}{T_2}\right)\right)$

$\Leftrightarrow \boxed{E_A = \dfrac{R}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}}\cdot\ln\left(\dfrac{k_2}{k_3}\right)}$