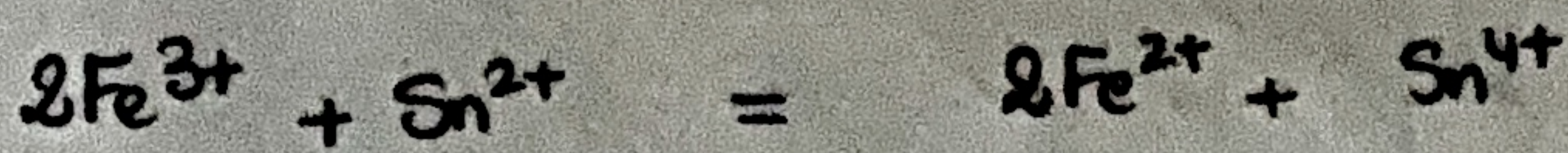


Réaction Fe(+III) sur Sn(+II). (CCS1)



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

1) Excès de Fe<sup>3+</sup> :  $[\text{Fe}^{3+}](t) \approx [\text{Fe}^{3+}]_0$  dégénérescence de l'ordre

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

$\tau$  indépendant de  $[\text{Sn}^{2+}]_0$  ssi  $\beta = 1$  car

$$\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} + k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}] = 0$$

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

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

$$\Leftrightarrow k_{\text{app}} \cdot \tau = \beta \ln 2$$

indép. de  $[\text{Sn}^{2+}]_0$

contrairement aux cas où  $\beta = 0$  or  $2 \rightarrow \tau$  ↓ avec  $[\text{Sn}^{2+}]_0$   
 $\tau$  ↑ avec  $[\text{Sn}^{2+}]_0$   
 $[\text{Sn}^{2+}] = -k t + [\text{Sn}^{2+}]_0$   
 $\frac{[\text{Sn}^{2+}]_0}{2} = k \tau$

2) Clé stoichiométriques  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]_0$

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

$$\Rightarrow v = k [\text{Fe}^{3+}]^\alpha \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2} = \frac{k}{2} [\text{Fe}^{3+}]^{\alpha+1}$$

avec  $\frac{\alpha+1}{2} \neq 1$  puisque  $\tau$  dépend de  $C_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0$   
 $\Leftrightarrow \alpha \neq 0$

a) on a  $\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = -\frac{k}{2} [\text{Fe}^{3+}]^{\alpha+1}$  ) séparation des variables

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

$$\rightarrow \int_{C_0}^{[\text{Fe}^{3+}](t)} d \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]^{-\alpha}}{-\alpha} \right) = \int_0^t -d(k t)$$

$$\Leftrightarrow \left| \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}(t)]^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} = k t \cdot \alpha \right.$$

$$\text{on a } \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}(\tau)]^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} = \alpha k \tau \Leftrightarrow \frac{2^\alpha}{C_0^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} = \alpha k \tau \Leftrightarrow \left| \tau = \frac{1}{\alpha k C_0^\alpha} (2^\alpha - 1) \right.$$

b)  $C_0 \rightarrow \tau$

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

$$\left| \tau' = \frac{(2^\alpha - 1)}{\alpha k \cdot 2^\alpha \cdot C_0^\alpha} = \frac{\tau}{2^\alpha} = \frac{\tau}{4} \Leftrightarrow \alpha = 2 \rightarrow \text{ordre global} = 3. \right.$$

3)  $k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$  loi d'Arrhenius

on a  $\begin{cases} k_2 = A e^{-E_A/RT_2} \\ k_3 = A e^{-E_A/RT_3} \end{cases} \Rightarrow \frac{k_2}{k_3} = \exp\left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$

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