DM7 CORRECTION

$$[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^- + 2\,Ce^{4+} + 2\,H_2O \longrightarrow [Cr(Ox)(H_2O)_2]^+ + 2\,Ce^{3+} + 2\,CO_2$$

noté C^- noté C^+

C^-, Ce^{4+} et C^+ absorbent

$$\overset{\varepsilon_1}{\uparrow}C^- + 2\,\overset{\varepsilon_2}{\uparrow}Ce^{4+} + 2\,H_2O \longrightarrow \overset{\varepsilon_3}{\uparrow}C^+ + 2\,Ce^{3+} + 2\,CO_2$$

	C^-	Ce^{4+}		C^+	Ce^{3+}	CO_2	
$t=0$	C_0	$2C_0$		0	0	ϕ	$A_0 = C_0\ell(\varepsilon_1+2\varepsilon_2)$
t	C_0-x	$2C_0-2x$ $2(C_0-x)$		x	$2x$	$2x$	$A_t = (C_0-x)\ell\varepsilon_1 + 2(C_0-x)\ell\varepsilon_2 + x\varepsilon_3\ell$
t_f	0	0		C_0	$2C_0$	$2C_0$	$A_\infty = C_0\varepsilon_3\ell$

$$A_t = (C_0-x)\ell\varepsilon_1 + 2(C_0-x)\ell\varepsilon_2 + x\varepsilon_3\ell$$
$$= (C_0\ell\varepsilon_1 + 2C_0\ell\varepsilon_2) + x\ell(\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2)$$
$$A_t - A_0 = x\,\ell\,(\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2)$$

On cherche $\quad C_0\,\ell\,(\varepsilon_3-\varepsilon_1-2\varepsilon_2) = C_0\ell\varepsilon_3 - C_0\ell\varepsilon_1 - 2C_0\ell\varepsilon_2$
$$= A_\infty - A_0$$

Ainsi $\quad x = \dfrac{A_t - A_0}{\ell(\varepsilon_3-\varepsilon_1-2\varepsilon_2)}$ et $C_0 = \dfrac{A_\infty - A_0}{\ell(\varepsilon_3-\varepsilon_1-2\varepsilon_2)}$

$$\Rightarrow (C_0 - x) = \frac{1}{\ell(\varepsilon_3-\varepsilon_1-2\varepsilon_2)}\left(A_\infty - A_0 - (A_t - A_0)\right) = \frac{A_\infty - A_t}{\ell(\varepsilon_3-\varepsilon_1-2\varepsilon_2)}.$$

$$-\frac{d[C^-]}{dt} = k[C^-]^\alpha[Ce^{4+}]^\beta \quad \text{et} \quad [Ce^{4+}] = 2[C^-] \text{ à chaque instant}$$

$$\Longrightarrow -\frac{d[C^-]}{dt} = 2^\beta k[C^-]^{\alpha+\beta}$$

hyp : $\underline{\underline{\alpha+\beta=2}} \Longrightarrow -\dfrac{d[C^-]}{dt} = 2^\beta k[C^-]^2$

$$\Longrightarrow \frac{1}{[C^-]} - \frac{1}{[C^-]_0} = 2^\beta k.t$$

$$\Longrightarrow \frac{1}{C_0-x} - \frac{1}{C_0} = \underbrace{2^\beta k}_{k'}.t$$

$$\frac{C_0-(C_0-x)}{C_0(C_0-x)} = \frac{x}{C_0(C_0-x)} = k't \Leftrightarrow \underline{\underline{\frac{x}{C_0-x} = C_0k't}}.$$

or $\frac{x}{C_0 - x} = \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_t} = k't$.

Si $y = \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_t}$ est une fonction affine du temps, alors l'hypothèse

$\alpha + \beta = 2$ sera vérifiée.

On calcule $y = \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_t}$ $x = t$ $y = ax + b$

On trouve $r =$ $y = 2{,}773\,10^{-2}t - 6{,}788\,10^{-4}$

$r = 0{,}999 \Rightarrow$ l'hypothèse ordre 2 est vérifiée

pente $a = C_0 2^\beta k$ on suppose $\beta = 1$

$$k = \frac{a}{C_0 2} = \frac{2{,}773\,10^{-2}}{5\,10^{-3} \times 2} = 2{,}773 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

3°) a) Si $[Ce^{3+}] \nearrow$, $v \searrow \Rightarrow Ce^{3+}$ est un inhibiteur de la réaction

b) Pour appliquer l'AEQS à un IR, il faut qu'il soit formé difficilement et consommé facilement $k_{formation} \ll k_{consommation}$.

c). Méca :

$C^- + Ce^{4+} \rightleftharpoons C + Ce^{3+}$ $v_1 = k_1 [C^-][Ce^{4+}]$; $v_{-1} = k_{-1}[C][Ce^{3+}]$

$C + Ce^{4+} \longrightarrow C^+ + Ce^{3+} + 2\,CO_2$ $v_2 = k_2 [C][Ce^{4+}]$

$C^+ + 2\,H_2O \longrightarrow Cr(Ox)(H_2O)_4^+$.

AEQS sur C : $\frac{d[C]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \Longleftrightarrow v_1 = v_{-1} + v_2$

et $v_R = \frac{d[C^+]}{dt} = v_2 = k_2 [C][Ce^{4+}]$

$k_1 [C^-][Ce^{4+}] = [C]\left(k_{-1}[Ce^{3+}] + k_2 [Ce^{4+}]\right) \Longrightarrow [C] = \frac{k_1 [C^-][Ce^{4+}]}{k_{-1}[Ce^{3+}] + k_2[Ce^{4+}]}$

$v_R = \frac{k_2 k_1 [Ce^{4+}]^2 [C^-]}{k_{-1}[Ce^{3+}] + k_2 [Ce^{4+}]}$ On a donc $k' = k_2 k_1$

$k'' = k_{-1}$

$k''' = k_2$