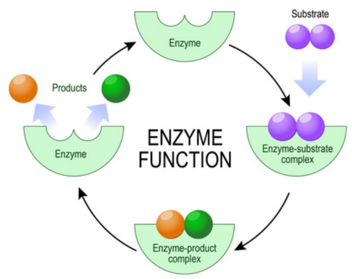
Mécanisme réactionnel



Corrigé de l'exercice 7

Exercice 7 : étude cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

1) On peut qualifier Ce^{3+} de produit inhibiteur de la réaction car au fur et à mesure du déroulement de la réaction, la vitesse diminue bien sûr parce que les réactifs disparaissent MAIS elle diminue encore plus vite à cause de Ce^{3+} car il apparaît au dénominateur de la loi de vitesse.

2) On peut appliquer l'AEQS à un intermédiaire réactionnel IR dès lors que celui-ci ne s'accumule pas dans le milieu parce qu'il est formé lentement et consommé ensuite rapidement. Ainsi, après une petite période d'induction (tout début de la réaction), alors IR se trouve en concentration faible et dans un état quasistationnaire : [IR] ≈ 0 et d[IR]/dt ≈ 0.

3) Appliquons l'AEQS à $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]$:

$$\boxed{\frac{d[Cr(Ox)_2(H_2O_2)]}{dt} = 0 = k_1.\left[Cr(Ox)_2(H_2O_2)^-\right]\left[Ce^{4+}\right] - k_{-1}.[Cr(Ox)_2(H_2O_2)]\left[Ce^{3+}\right] - k_2[Cr(Ox)_2(H_2O_2)]\left[Ce^{4+}\right]}$$

$$\boxed{[Cr(Ox)_2(H_2O_2)] = \frac{k_1.\left[Cr(Ox)_2(H_2O_2)^-\right]\left[Ce^{4+}\right]}{k_{-1}.\left[Ce^{3+}\right] + k_2\left[Ce^{4+}\right]}}$$

Et par suite, l'étape imposant sa vitesse :

$$v = \frac{d\left[Cr(Ox)_2(H_2O_2)^+\right]}{dt} = k_2\left[Ce^{4+}\right]\left[Cr(Ox)_2(H_2O_2)\right] = k_2\left[Ce^{4+}\right]\frac{k_1.\left[Cr(Ox)_2(H_2O_2)^-\right]\left[Ce^{4+}\right]}{k_{-1}.\left[Ce^{3+}\right]+k_2\left[Ce^{4+}\right]}$$

$$\boxed{v = \frac{d\left[Cr(Ox)_2(H_2O_2)^+\right]}{dt} = \frac{k_1.k_2.\left[Cr(Ox)_2(H_2O_2)^-\right]\left[Ce^{4+}\right]^2}{k_{-1}.\left[Ce^{3+}\right]+k_2\left[Ce^{4+}\right]}}$$

La loi de vitesse a bien la forme proposée et par identification :

$$\boxed{\begin{array}{c} k' = k_1.k_2 \\ k'' = k_{-1} \\ k''' = k_2 \end{array}}$$