Chapitre C2 – Évolution temporelle d'un système chimique ou Cinétique chimique.

MPSI 1, Lycée Saint-Louis

Anné scolaire 2026-2027

Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la dynamique des systèmes chimiques. Dans le chapitre précédent, on s'est intéressé à la thermodynamique chimique du système physico-chimique, à la description de l'état d'équilibre final et à la possibilité de la réaction dans l'état initial.

Ainsi, **le temps est la variable fondamentale de la cinétique chimique.**

Questions

- Les réactions chimiques sont-elles rapides ou lentes ?
- Comment accélérer ou ralentir les réactions chimiques ? Quels sont les facteurs influençant la cinétique chimique ?

Plus fondamentalement, l'étude de la cinétique chimique permet aux chimistes d'obtenir des informations sur les mécanismes des transformations.

Exemple d'expérience. Voir Youtube "Chap. 8, Cinétique chimique, expérience d'introduction"

Cadre

- On étudie le système fermé : il n'y a pas d'échange de matière entre le système chimique étudié et le milieu extérieur.
- Le système est supposé homogène, il comporte une seule phase (liquide, gaz ou solide).
- Le système est supposé uniforme, les variables intensives sont identiques en tout point du système. On pense plus particulièrement aux concentrations, à la température et à la pression.
- Le système est supposé n'être le siège que d'une seule réaction chimique, notée de manière générale :

$$\sum_{j_r=1}^{J_r} \alpha_{j_r} R_{j_r} \longrightarrow \sum_{j_p=1}^{J_p} \beta_{j_p} P_{j_p}$$

ou

$$0 \longrightarrow \sum_{i=1}^{I} \nu_i A_i.$$

Dans cette écriture,
* si A_i produit, $\nu_i = +\beta_{j_p}$
* si A_i réactif, $\nu_i = -\alpha_{j_r}$.

Ainsi ν_i coeff stoechiométrique algébrique
ptê >0, $=0$ ou <0.

Table des matières

I- Observation de cinétiques chimiques 2
1) Exemples . . . 2
2) Mesures de cinétique chimique . . . 3
3) Définitions . . . 4

II- Différentes lois de vitesse 6
1) Définitions . . . 6
2) Étude théorique . . . 6
3) Étude expérimentale : comment déterminer expérimentalement l'ordre d'une réaction ? . . . 8
4) et les autres réactions . . . 11

III- Les facteurs cinétiques : mise en évidence de l'influence de la température avec la loi d'Arrhenius 12

I- Observation de cinétiques chimiques

1) Exemples

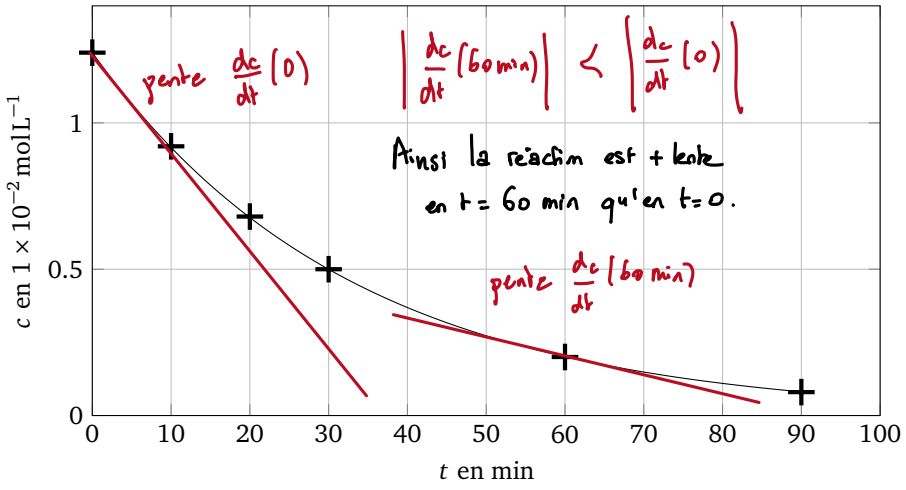
- Décomposition du peroxyde d'azote

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$$

On relève la concentration c en pentoxyde d'azote au cours du temps

Temps t (min)	0	10	20	30	60	90
c ($\times 1 \times 10^{-2}$ mol L^{-1})	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Schéma

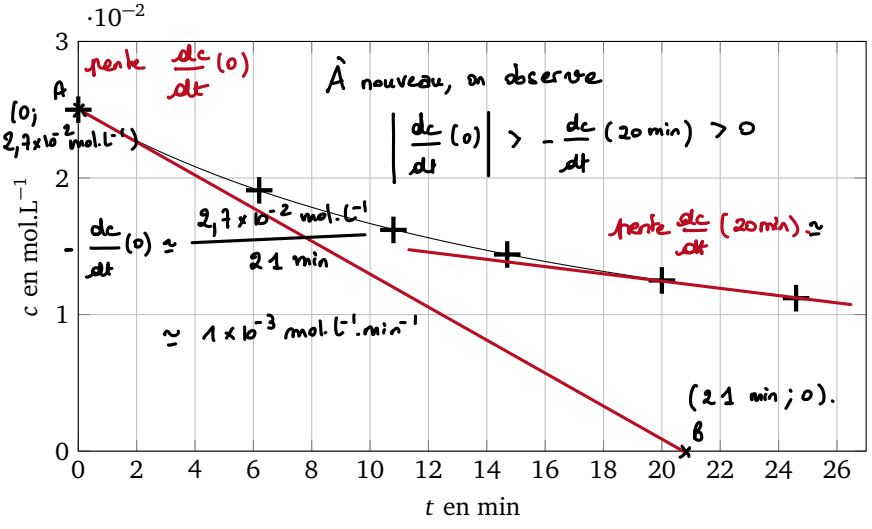


- Décomposition du bromure de nitrosyle

$$2\,NOBr(g) \longrightarrow N_2(g) + \frac{1}{2}\,Br_2(g)$$

Temps t (min)	0	6,2	10,8	14,7	20	24,6
Concentration c (en mol L^{-1})	0,0250	0,0201	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112

Schéma

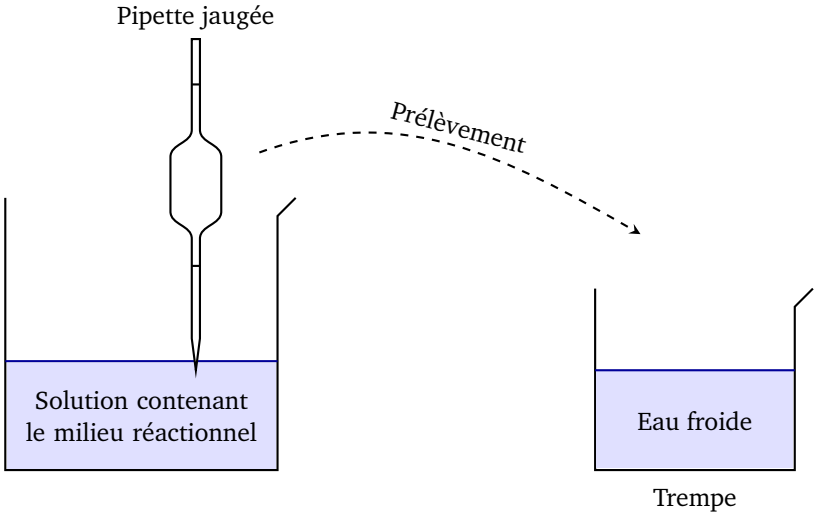


2) Mesures de cinétique chimique

On peut mesurer directement la concentration d'un produit ou d'un réactif en fonction du temps.

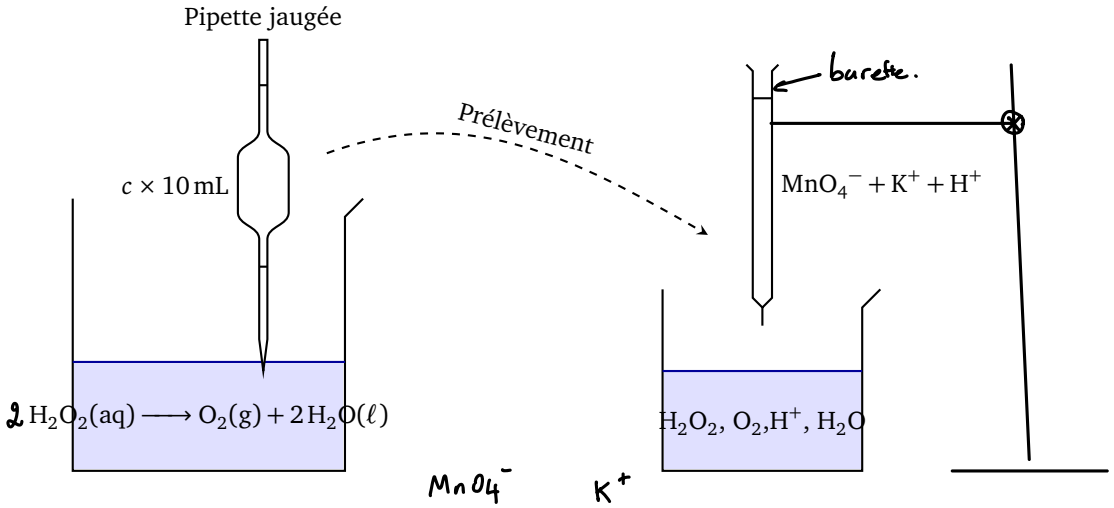
a. Méthode chimique

Pour cela, on peut adopter une **méthode chimique** qui consiste à réaliser un dosage à différents instants.



On prélève un petit volume de la solution réactionnelle puis on bloque la réaction en effectuant une trempe, par exemple avec de l'eau froide.

Par exemple, on peut suivre ainsi la dissolution de l'eau oxygénée.



On dose l'eau oxygénée par une solution de permanganate de potassium acidifiée.

$$\underbrace{2\,MnO_4^-}_{\text{violet}} + 6\,H^+ + 5\,H_2O_2 \longrightarrow \underbrace{2\,Mn^{2+}}_{\text{incolore}} + 8\,H_2O + 5\,O_2$$

eau oxygénée
peroxyde d'hydrogène

Pour que cela fonctionne, il faut que le temps au dosage soit négligeable devant le temps de la réaction :

$$2\,H_2O_2\,(aq) \longrightarrow O_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(\ell).$$

Avantage On accède directement à la concentration du réactif ou du produit dosé.

Inconvénients

- suivi délicat si certaines espèces de la cinétique ne sont pas dosables ;
- ne fonctionne que si la réaction est suffisamment lente.

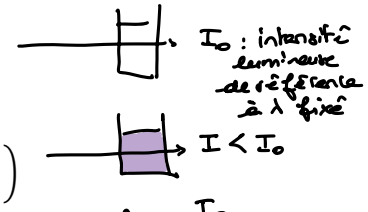
. On accède à la concentrat° qu'en certains instants, pas de suivi continu.

b. Méthodes physiques

Il existe aussi des **méthodes physiques** lorsqu'il existe une grandeur physique dont les variations sont liées aux variations de concentration.

Les grandeurs physiques mesurées sont par exemple :

- la pression totale pour les mélanges gazeux ;
- le pH pour des espèces acido-basiques ;
- la conductivité pour des espèces ioniques ;
- l'absorbance pour des espèces colorées :



$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

avec $\frac{I_0}{I} > 1$ donc $\log_{10}\frac{I_0}{I} > 0$.

$A = \varepsilon \ell c$ d'après la loi de Beer-Lambert en présence d'une seule espèce colorée de concentration c.

$A = \sum_i \varepsilon_i \ell c_i$ si plus espèces

Exemples

- Lors de la décomposition du peroxyde (pentoxyde) d'azote

	$N_2O_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\,NO_2(g)$	+	$\frac{1}{2}O_2(g)$	$n_{g,tot}$
EI	n_0		0		0	n_0
Eqcq	$n_0 - \xi$		2ξ		$\frac{1}{2}\xi$	$n_0 + \frac{3}{2}\xi$

On peut suivre la réaction par mesure de la pression totale. Dans le cadre de la loi des gaz parfaits

$$P_0 = \frac{n_0 R T_0}{V_0} \quad \text{et} \quad P(t) = \frac{\left(n_0 + \frac{3}{2}\xi\right) R T(t)}{V(t)}.$$

Ainsi à température et volume constants, $T(t) = T_0$ et $V(t) = V_0$,

$$\frac{P(t)}{P_0} = 1 + \frac{3\xi}{2n_0} \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{2n_0}{3}\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)$$

- Lors de la solvolyse du chlorure de tertiobutyle,

$$(CH_3)_3C{-}Cl\,(aq) + H_2O(\ell) \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

des ions,en particulier H^+, apparaissent. $pH = -\log\frac{[H_3O^+]}{c^\circ} = -\log\frac{[H^+]}{c^\circ}$

La conductivité et le pH de la solution vont donc évoluer au cours du temps. Ainsi, un suivi conductimétrique ou pHmétrique est possible.

- Dans la vidéo d'introduction, la réaction entre les ions permanganate, violets, et l'acide oxalique, incolore, n'aboutit qu'à des espèces incolores : (ion permanganate violet ; ion manganèse incolore ; dioxyde de carbone)

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2C_2O_4 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Un suivi spectrophotométrique est donc possible.

Avantages suivi en continu, facile à mettre en oeuvre car le milieu réactionnel n'est pas perturbé.

Inconvénient on n'accède pas directement aux concentrations.

3) Définitions

À la réaction

$$\sum_{j_r} \alpha_{j_r} R_{j_r} \longrightarrow \sum_{j_p} \beta_{j_p} P_{j_p}$$

On associe

la vitesse de disparition d'un réactif

$$v_{R_{j_r}} = -\frac{\mathrm{d}n_{R_{j_r}}}{\mathrm{d}t}.$$ s'exprimant en mol.s^{-1}.

Quand t augmente, $n_{R_{j_r}}$ diminue, donc

$$\frac{\mathrm{d}n_{R_{j_r}}}{\mathrm{d}t} < 0.$$

Le réactif disparaît or on veut que la vitesse de disparition soit positive d'où le signe $-$ dans la définition de la vitesse de disparition.

La vitesse de formation d'un produit est

$$v_{P_{j_p}} = +\frac{\mathrm{d}n_{P_{j_p}}}{\mathrm{d}t}.$$

C'est un peu pénible toutes ces définitions alors que toutes les quantités de matière sont reliées à l'avancement !
La vitesse d'avancement de la réaction est

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}.$$

Pour un réactif,

$$n_{R_{j_r}} = n^0_{R_{j_r}} - \alpha_{j_r}\xi \quad \text{d'où} \quad v_{R_j} = -\frac{\mathrm{d}n_{R_{j_r}}}{\mathrm{d}t} = +\alpha_{j_r}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}.$$

Pour un produit,

$$n_{P_{j_p}} = n^0_{P_{j_p}} + \beta_{j_p}\xi. \quad \text{d'où} \quad v_{P_{j_p}} = \frac{\mathrm{d}n_{P_{j_p}}}{\mathrm{d}t} = \beta_{j_p}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}.$$

On souhaite se ramener à une grandeur intensive qui permettrait de plus facilement comparer les cinétiques entre les différents systèmes.

Vitesse volumique d'une réaction

Pour une réaction chimique, la vitesse volumique de la réaction est

$$\boxed{v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}}$$

où V est le volume du système physico-chimique.

Elle s'exprime en :

$$[v] = \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

La vitesse volumique de réaction dépendant de ξ, ξ doit être défini en écrivant la réaction chimique et le tableau d'avancement.

Ainsi

$$\frac{\mathrm{d}[R_{j_r}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_{R_{j_r}}}{\mathrm{d}t} = -\alpha_{j_r}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = -\alpha_{j_r}v$$

et de même

$$\frac{\mathrm{d}[P_{j_p}]}{\mathrm{d}t} = +\beta_{j_p}v$$

Pour quantifier la durée d'une réaction, on définit aussi le temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, d'une réaction non renversable est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant R_{lim}.

$$\boxed{[R_{\text{lim}}](t_{1/2}) = \frac{[R_{\text{lim}}](t=0)}{2}}$$

Dans le cadre du programme de MPSI, on suppose ici les réactions comme totale.

II- Différentes lois de vitesse

1) Définitions

À la réaction $\sum_{j_r} \alpha_{j_r} R_{j_r} \longrightarrow \sum_{j_p} \beta_{j_p} P_{j_p}$, on associe la vitesse de réaction

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\alpha_{j_r}}\frac{\mathrm{d}[R_{j_r}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\beta_{j_p}}\frac{\mathrm{d}[P_{j_p}]}{\mathrm{d}t}.$$

On cherche alors la loi de vitesse, ie l'expression de la vitesse v en fonction des concentrations des espèces en solution.

Loi de vitesse

Pour la plupart des réactions chimiques (mais pas toutes), on peut écrire la vitesse volumique de réaction v sous la forme

$$\boxed{v = k\prod_{j_r}[R_{j_r}]^{m_{j_r}}}$$

où

- k est la **constante de vitesse** de la réaction dont la dimension est à déterminer au cas par cas.
- m_{j_r} est l'ordre partiel par rapport à R_j.
  Attention, m_{j_r}, l'ordre, n'a rien à voir avec le coefficient stoechiométrique α_{j_r}.
- $m_{\text{tot}} = \sum_{j_r} m_{j_r}$ est l'ordre global de la réaction.

Si la vitesse volumique de réaction v ne peut s'écrire sous la forme $v = k\prod_{j_r}[R_{j_r}]^{m_{j_r}}$, on dit que la réaction est sans ordre.

Cadre du programme

Dans le cadre du programme de MPSI, on se limite aux réactions d'ordre 0, 1 ou 2 et à un unique réactif.

2) Étude théorique

Cadre On étudie une réaction du type

$$\alpha \mathrm{A} \longrightarrow \ldots$$

Ordre 0

L'ordre 0 par définition signifie

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = k_0 \underbrace{[A]^0}_{=1}$$

v en $mol.L^{-1}.s^{-1}$

Ainsi k_0 s'exprime en $mol.L^{-1}.s^{-1}$

$$dim(k_0) = N.L^{-3}.T^{-1}$$

Exemple décomposition de l'iodure de phosphine :

$$2\,PH_3 \longrightarrow 2\,P + 3\,H_2.$$

Ordre 1

Par définition de l'ordre 1,

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = k_1 [A]^1 = k_1 [A]$$

Ainsi $$dim(k_1) = \frac{dim(v)}{dim([A])} = \frac{N.L^{-3}.T^{-1}}{N.L^{-3}} = T^{-1}$$

ie k_1 peut s'exprimer en s^{-1}, min^{-1}, ...

On veut $[A](t)$

$$(*)\quad \frac{d[A]}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_0 - \alpha\xi}{V}\right)}{dt} = -\alpha v = -\alpha k_1 [A]$$

On reconnaît une équation de relaxation -

En chimie, on l'intègre, on ne donne pas directement la solution.

Exemple pentoxyde d'azote.

Suite ordre 0

$$\alpha\, A \longrightarrow \dots$$

EI $\quad n_0$

Eqcq $\quad n_0 - \alpha\xi$

on sait v

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\left[\frac{n_0 - \alpha\xi}{V}\right]}{dt} = -\frac{\alpha}{V}\frac{d\xi}{dt} = -\alpha v$$

or pour un ordre 0, on a vu $v = k_0$.

ce qui donne $\frac{d[A]}{dt} = -\alpha k_0$. (*)

On veut $[A](t)$.

On intègre par rapport au temps entre $\tilde{t}=0$ et $\tilde{t}=t$.

ainsi $\boxed{[A](t) = [A]_0 - \alpha k_0 t}$

$t_{1/2}$? $t_{1/2}$ vérifie par définition

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha k_0 t_{1/2}.$$

$\left(+ \alpha k_0 t_{1/2} - \frac{[A]_0}{2}, \times \frac{1}{\alpha k_0} \right.$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k_0}}$$

Remarque : $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$.

$\frac{t_{1/2}}{[A]_0}$ est un rapport indépendant de la concentration initiale en A.

Suite ordre 1

$(*)/[A]$ donne $\dfrac{1}{[A]}\dfrac{d[A]}{dt} = -\alpha k_1$

$$\frac{d}{dt}\left(\ln\frac{[A]}{c_{ref}}\right) = \frac{1}{c_{ref}}\frac{d[A]}{dt}\frac{1}{\frac{[A]}{c_{ref}}} = \frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt}$$

ouF !!!

où c_{ref} est une concentration non nulle independante du tps.

On integre $\dfrac{1}{[A]}\dfrac{d[A]}{dt} = -\alpha k_1$ plr à $\tilde{t}$ entre $\tilde{t}=0$ et t

$$\int_{\tilde{t}=0}^{\tilde{t}=t} \frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{d\tilde{t}}\,d\tilde{t} = \int_0^t -\alpha k_1\,d\tilde{t}$$

Soit $\left[\ln\dfrac{[A]}{[A]_0}\right]_0^t = -\alpha k_1 t$

On a choisi $c_{ref} = [A]_0$ ici

$\ln\dfrac{[A]}{[A]_0} = -\alpha k_1 t$

$\exp(\,),\times[A]_0$

Finalement $\boxed{[A] = [A]_0\, e^{-\alpha k_1 t}}$

On reconnait comme tps de relaxation $\tau = 1/(\alpha k_1)$.

On veut $t_{1/2}$.

Par définition $t_{1/2}$ vérifie $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$.

En remplaçant ds $\ln\dfrac{[A]}{[A]_0} = -\alpha k_1 t$, on obtient

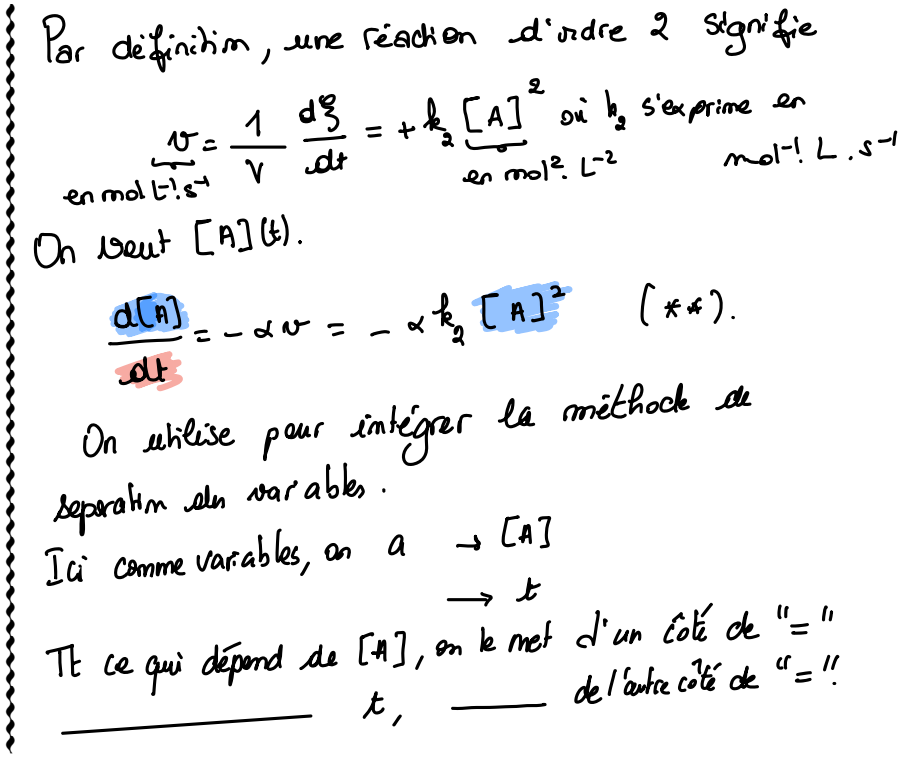
$\ln\dfrac{[A]_0/2}{[A]_0} = -\alpha k_1 t_{1/2}$.

$\times -\dfrac{1}{\alpha k_1}$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k_1}}$$

Remarque: $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en A.

Ordre 2



Exemple eau oxygénée.

3) Étude expérimentale : comment déterminer expérimentalement l'ordre d'une réaction ?

a. Méthode intégrale

On fait le suivi temporel d'une réaction à une seule concentration initiale $[A]_0$, puis on représente une fonction de $[A]$ en fonction de t de manière à ce que les points expérimentaux s'alignent de long d'une droite affine.

Si les points expérimentaux représentant $\begin{matrix}[A]\\ \ln([A]/c_{\text{ref}})\\ 1/[A]\end{matrix}$ en fonction de t s'alignent le long d'une droite, l'hypothèse d'ordre $\begin{matrix}0\\1\\2\end{matrix}$ est vérifiée.


On pensera bien à conclure.
"Les points sont alignés sur une droite donc l'hypothèse d'un ordre 0, 1 ou 2 est confirmée."

Application

Déterminer l'ordre des deux exemples donnés dans la partie précédente.

Suite ordre (2).

$$\left(\frac{d[A]}{dt} = -\alpha k_2 [A]^2\right) \times \frac{dt}{[A]^2} \quad \text{donne}$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k_2 \, dt$$

On intègre entre l'état initial $(\tilde{t}=0, [A]_0)$

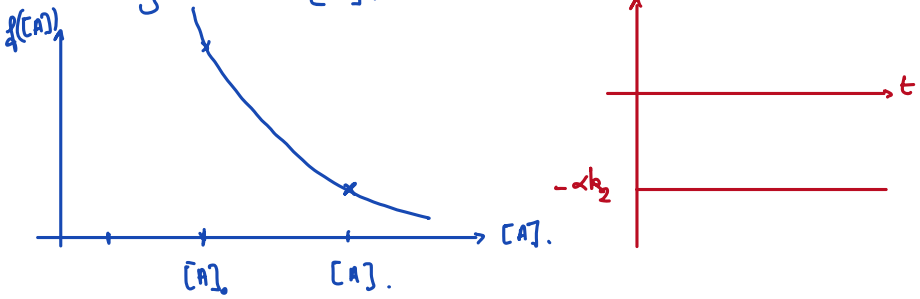
et l'état final $(\tilde{t}=t, [A])$.

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d\tilde{[A]}}{\tilde{[A]}^2} = \int_{t=0}^{t} -\alpha k_2 \, dt$$

$\tilde{[A]} = [A]$; $\tilde{[A]} = [A]_0$; $t=0$; t

→ on intègre p/r au tps car la largeur des petits rectangles est dt.

On intègre p/r à $[A]$ car la largeur des petits rectangle est $d[A]$.



$$\left[-\frac{1}{\tilde{[A]}}\right]_{[A]_0}^{[A]} = -\alpha k_2 t$$

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -\alpha k_2 t$$

$$+\frac{1}{[A]} + \alpha k_2 t \,, \quad (\;)^{-1}$$

$$\boxed{[A] = \frac{[A]_0}{1 + \alpha k_2 [A]_0 t}}$$

$t_{1/2}$? Par définition, $t_{1/2}$ vérifie $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$

On remplace dans $\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -\alpha k_2 t$

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{2}{[A]_0} = -\alpha k_2 t_{1/2}$$

soit $\boxed{t_{1/2} = 1/\left(\alpha k_2 [A]_0\right)}$

Remarque : $t_{1/2}$ est proportionnelle à $1/[A]_0$. donc $t_{1/2}[A]_0$ est indépendante de la concentration initiale en A.

b. Méthode des temps de demi-réaction

On mesure le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales $[A]_0$.

Si	$t_{1/2}/[A]_0$	est constant, alors ordre	0.
Si	$t_{1/2}$	est constant, alors ordre	1.
Si	$t_{1/2}[A]_0$	est constant, alors ordre	2.

c. Méthode différentielle

On sait que

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -\alpha v \qquad \text{et} \qquad v = k[A]^m.$$

Ainsi

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -\alpha k[A]^m.$$

Soit

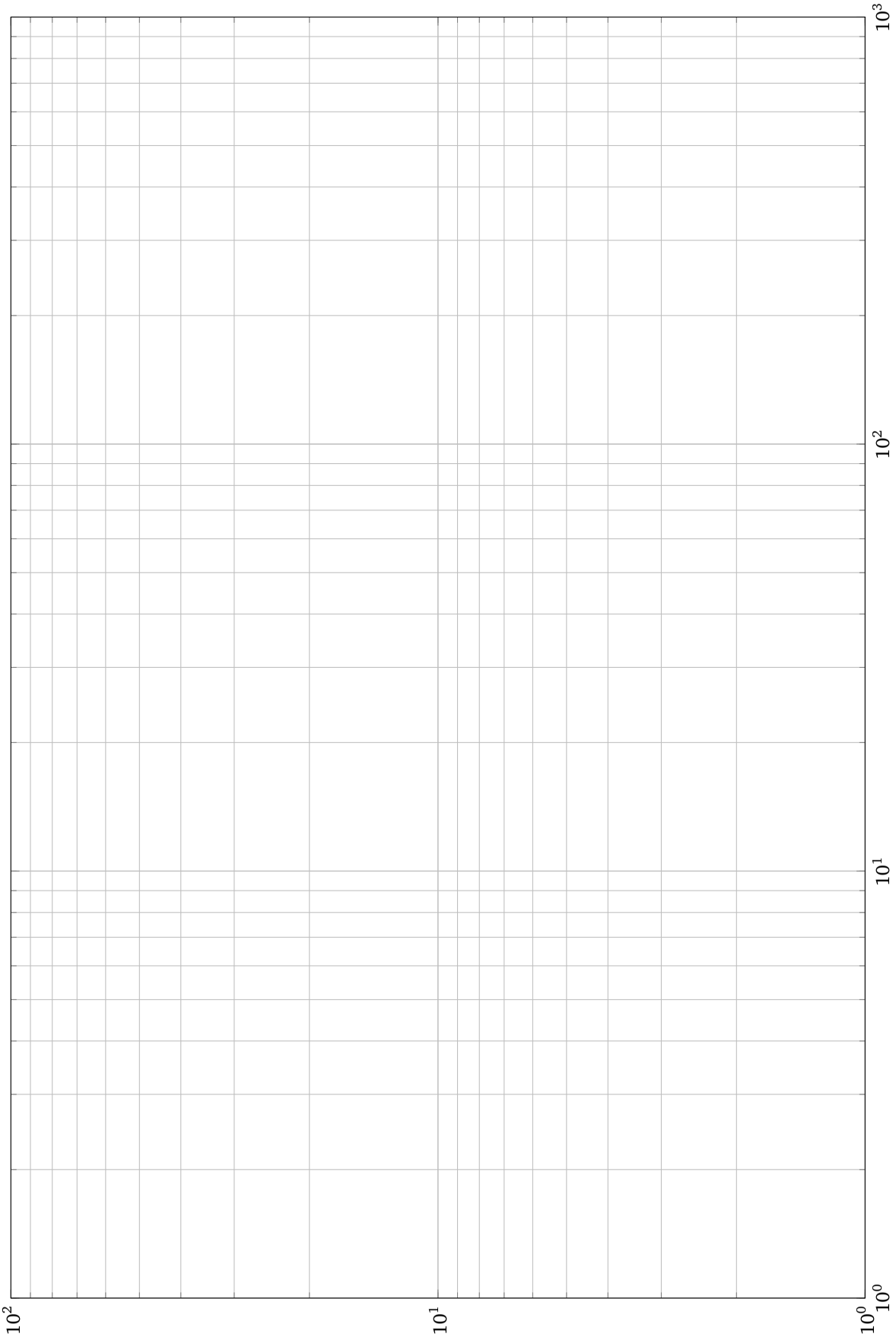
$$\underbrace{\log\left(\frac{-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}}{v_{\text{ref}}}\right)}_{Y} = \log\left(\frac{\alpha k c_{\text{ref}}^m}{v_{\text{ref}}}\right) + m\underbrace{\log\left(\frac{[A]}{c_{\text{ref}}}\right)}_{X}.$$

Ainsi, en traçant Y en fonction de X, ie $\log\left(\frac{-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}}{v_{\text{ref}}}\right)$ en fonction de $\log\left(\frac{[A]}{c_{\text{ref}}}\right)$, les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente m, l'ordre de la réaction par rapport à A.

Le papier logarithmique

On peut utiliser du papier logarithmique pour représenter les grandeurs sans calculer leurs logarithmes.

On rappelle $\log(10) = 1$ et $\log(2) \simeq 0{,}3$.


10^3
10^2
10^1
10^0
10^2
10^1
10^0
10^0

4) et les autres réactions

a. Dégénérescence de l'ordre

Exemple d'étude de l'érythtosine B L'érythrosine B est un colorant E127 qui se décolore en présence d'eau de Javel (principalement composée d'ions hypochlorite ClO^-).

- On suppose que
$$v = k[\text{E127}]^{m_1}[ClO^-]^{m_2} \quad \text{et} \quad n_{0,ClO^-} \gg n_{0,\text{E127}}.$$
Ainsi, même si n_{ClO^-} diminue, on peut considérer que
$$[ClO^-] \simeq [ClO^-]_0. \quad \text{d'où} \quad v \simeq \underbrace{k[ClO^-]_0^{m_2}}_{k_{app}}[\text{E127}]^{m_1}.$$
On revient au cas précédent, on mesure m_1 et k_{app}.
- On réitère l'expérience pour différentes concentrations intiales de ClO^-, mais toujours en large excès.
Le tracé et la dépendance de k_{app} en fonction de $[ClO^-]_0$ donnent l'ordre m_2.
On connaît alors m_1 et m_2.

Dans le cas d'une réaction à deux réactifs $\alpha_A A + \alpha_B B \longrightarrow \dots$
Si l'un des deux réactifs est en large excès, par exemple B, alors même si n_B diminue
$$[B] \simeq [B]_0.$$
Ainsi,
$$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} \simeq \underbrace{k[B]_0^{m_B}}_{k_{app}}[A]^{m_A}.$$
On parle de **dégénérescence de l'ordre** (pseudo-ordre).

b. Cas des coefficients stœchiométriques

Supposons :

	$\alpha_A A$	+	$\alpha_B B$	$\longrightarrow \dots$	et	$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B}$.
EI	$\alpha_A n_0$		$\alpha_B n_0$			
Eqcq	$\alpha_A(n_0 - \xi)$		$\alpha_B(n_0 - \xi)$			

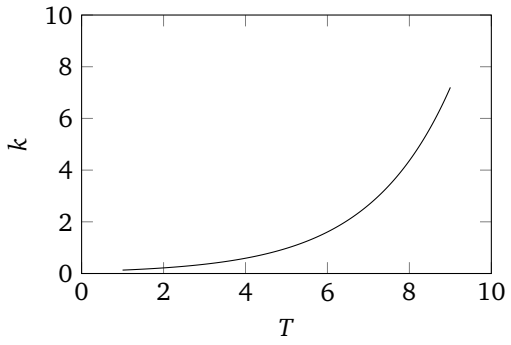
On en déduit qu'à n'importe quel instant,
$$\frac{[A]}{\alpha_A} = \frac{[B]}{\alpha_B}.$$
d'où
$$\frac{d[A]}{dt} = -\alpha_A v = -\alpha_A k[A]^{m_A}[B]^{m_B}.$$
En remplaçant $[B]$ par $\frac{\alpha_B}{\alpha_A}[A]$,
$$\frac{d[A]}{dt} = -\alpha_A k[A]^{m_A}\left(\frac{\alpha_B}{\alpha_A}\right)^{m_B}[A]^{m_B}.$$
soit
$$\boxed{\frac{d[A]}{dt} = -\alpha_A\left(\frac{\alpha_B}{\alpha_A}\right)^{m_B} k[A]^{m_A+m_B}}$$
De même,
$$\boxed{\frac{d[B]}{dt} = -\alpha_B\left(\frac{\alpha_A}{\alpha_B}\right)^{m_A} k[B]^{m_A+m_B}}$$
On est revenu au cas précédent !

III- Les facteurs cinétiques : mise en évidence de l'influence de la température avec la loi d'Arrhenius

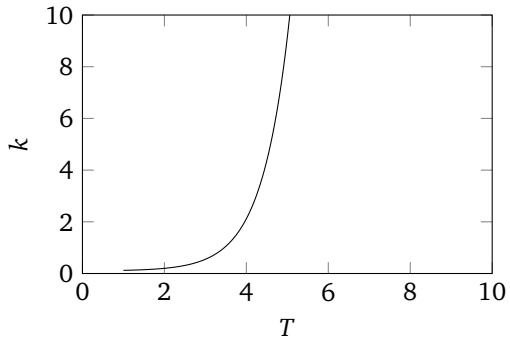
Il existe des facteurs cinétiques autre que la température. On peut citer la concentration, le(s) catalyseur(s), le solvant, la pression.

En général, la constante de vitesse k varie en fonction de la température T.

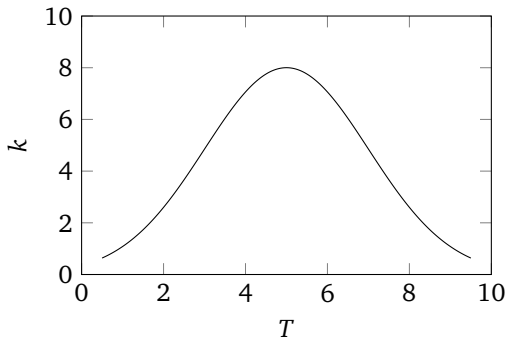
Le cas courant



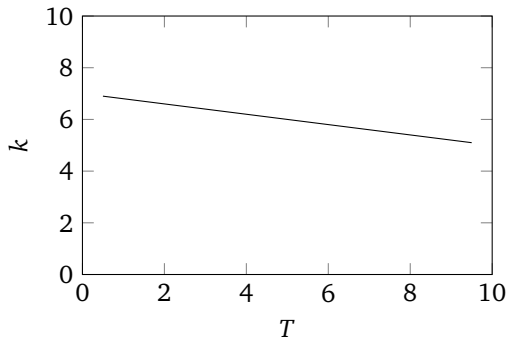
Explosion



Réaction avec enzyme détruite par T



Très rare



La loi d'Arrhenius

On suppose que dans le cas le plus courant, k suit la loi d'Arrhenius

$$\boxed{k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

où

- A est une constante indépendante de la température (qui dépend de chaque réaction),
- E_a est l'énergie d'activation s'exprimant en $\mathrm{J\,mol^{-1}}$,
- $R = 8{,}314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ est la constante des gaz parfaits
- et T est la température absolue s'exprimant en K.

On peut aussi l'écrire pour "faire disparaître" A

$$\ln(k_1/k_2) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

En dérivant

$$\frac{\mathrm{d}\ln(k/k_{\mathrm{ref}})}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Exemple

On étudie la vitesse de réaction

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g).$$

On mesure que la vitesse est multipliée par 2 lorsqu'on passe de 22,50 °C à 27,47 °C.
Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.