

1 Introduction

1.1 Réactions lentes et rapides

Certains systèmes atteignent l'état final au bout d'une durée très longue : on dit que la transformation associée est lente.

Exemple

Réactions rapides

- Précipitation du chlorure d'argent (vidéo 1).
- Réaction acido-basique entre les ions H_3O^+ et les ions HO^- (vidéo 1).

Réactions lentes

- Dismutation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide : apparition d'un trouble lié à la formation de soufre solide (quelques minutes, vidéo 1).
- Oxydation lente d'une lame de zinc par les ions cuivre (quelques heures, vidéo 2).
- La plupart des réactions se produisant sur une surface : altération des fruits (quelques jours), oxydation des métaux (quelques années ou décennies), ...
- Dégradation du méthane dans l'atmosphère (13 ans environ).
- Altération du béton (100 ans environ).
- Désintégrations radioactives (très variable).

Définition. Si la durée d'évolution d'un système est trop courte pour pouvoir être mesurée, la transformation est dite **rapide** (par rapport à l'outil de mesure). Dans le cas contraire, elle est dite **lente** et on peut mesurer la durée nécessaire à l'évolution du système.

1.2 Suivi d'une réaction en fonction du temps

1.2.1 Par spectrophotométrie

Les substances colorées absorbent certaines longueurs d'onde : ainsi, lorsqu'on les éclaire avec de la lumière blanche, la lumière qui nous parvient ne contient plus toutes les longueurs d'onde : elle apparaît colorée.

Exemple

- Les ions MnO_4^- absorbent le vert, la solution paraît alors violette (voir énoncé TP n°2 pour le cercle chromatique et la courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde).
- Le diiode absorbe le bleu (image 2), la solution nous paraît jaune. Plus la concentration est élevée, plus la couleur est prononcée (image 3).

Un **spectrophotomètre** permet de mesurer la proportion de l'intensité lumineuse absorbée, caractérisée par l'**absorbance** $A = \log(I_0/I)$. L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée (loi expérimentale de Beer-Lambert).

Bilan. Un suivi temporel de l'absorbance permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce colorée.

1.2.2 Par conductimétrie

Les ions conduisent le courant dans la solution. Un **conductimètre** permet de mesurer la conductivité d'une solution. Celle-ci est proportionnelle aux concentrations des ions en solutions (loi de Kohlrausch).

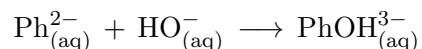
Bilan. Un suivi temporel de la conductivité permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce chargée.

1.2.3 Autres méthodes

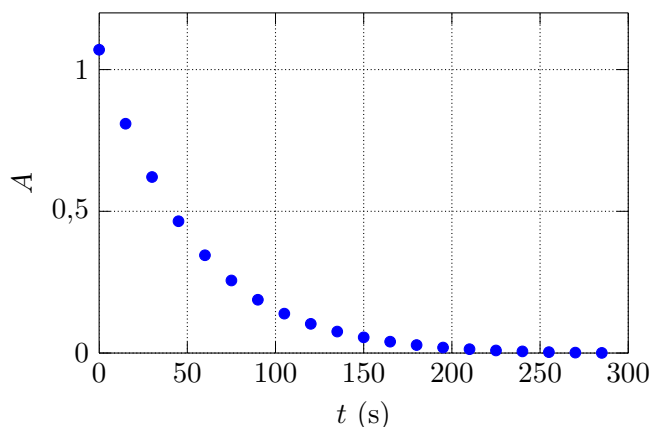
- Si des espèces gazeuses sont produites, on peut mesurer l'évolution de la pression en fonction du temps.
- On peut procéder à des titrages réguliers d'une partie du milieu réactionnel.

1.3 Exemple de suivi cinétique

Nous étudions la réaction :



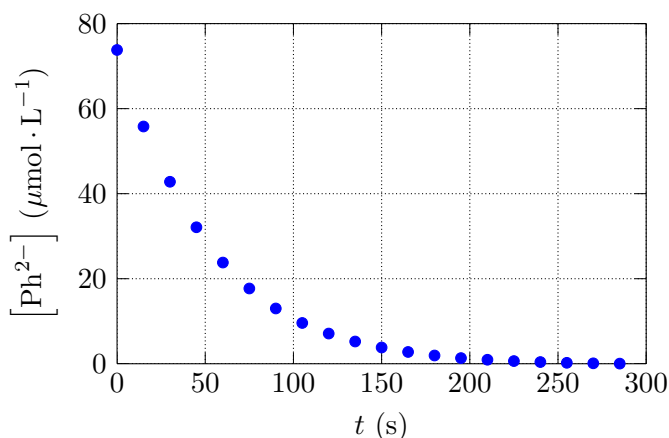
La phénolphtaléine Ph^{2-} est la seule espèce colorée. Elle présente un maximum d'absorption à $\lambda = 550 \text{ nm}$. On relève l'absorbance en fonction du temps à cette longueur d'onde :



Grâce à une courbe d'étalonnage effectuée à partir de solutions de concentrations connues, on obtient que :

$$[\text{Ph}^{2-}] = \frac{100}{1,45} A \quad (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

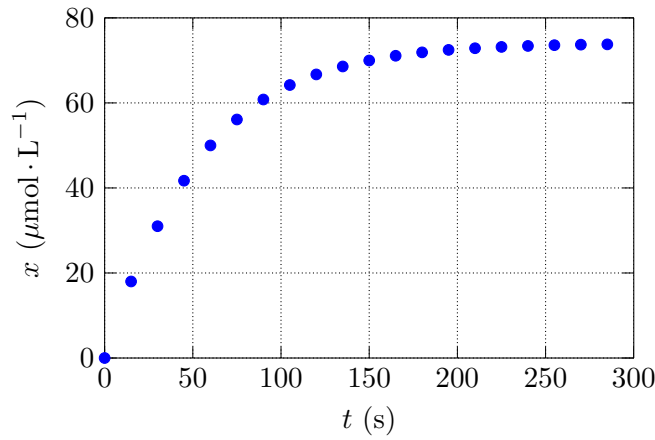
D'où le tracé $[\text{Ph}^{2-}]$ en fonction du temps :



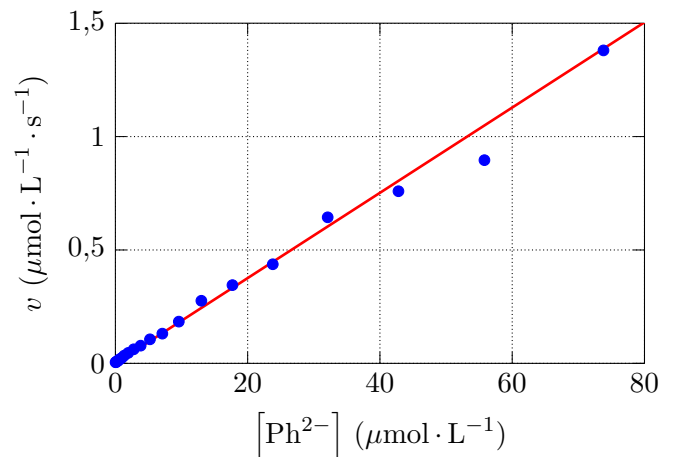
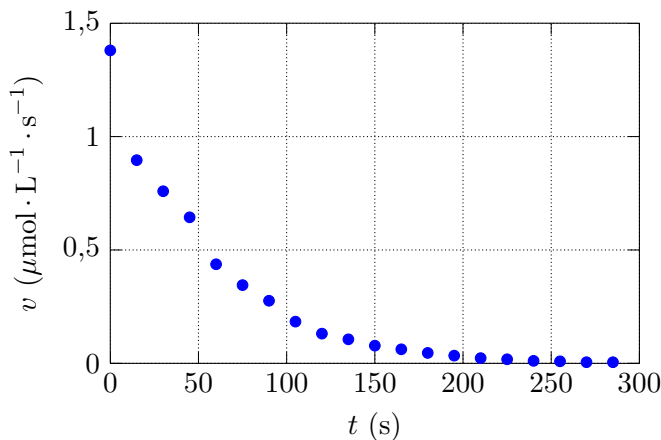
On réalise un tableau d'avancement :

Équation de la réaction	$\text{Ph}_{(\text{aq})}^{2-}$	+	$\text{HO}_{(\text{aq})}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{PhOH}_{(\text{aq})}^{3-}$
État initial	$[\text{Ph}^{2-}]_0$		$[\text{HO}^{-}]_0$		0
En cours de transformation	$[\text{Ph}^{2-}]_0 - x$		$[\text{HO}^{-}]_0 - x$		x

Du tableau, on tire $[\text{Ph}^{2-}] = [\text{Ph}^{2-}]_0 - x$ d'où $x = [\text{Ph}^{2-}]_0 - [\text{Ph}^{2-}]$. D'où la courbe ci-dessous :



On définit la vitesse de réaction $v = dx/dt$. On trace v en fonction du temps, puis en fonction de $[\text{Ph}^{2-}]$:



On constate que $v = k [\text{Ph}^{2-}]$, avec $k = 0,0188 \text{ s}^{-1}$. Si on répète l'expérience pour $[\text{HO}^{-}]_0 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a $k \approx 0,007 \text{ s}^{-1}$.

1.4 Facteurs cinétique

Observation expérimentale : Pour l'expérience ci-dessous, une augmentation de la concentration de soude accélère la réaction. Le temps de demi-réaction est de 38 s pour $[\text{HO}^{-}]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 1 min 30 s pour $[\text{HO}^{-}]_0 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Bilan. Plus la concentration est élevée, plus la réaction est rapide.

Pendant l'expérience avec le thiosulfate de sodium effectuée en TP, le trouble est suffisant pour cacher la croix à $t = 45 \text{ s}$ à $T = 33,7^\circ\text{C}$, et à $t = 2 \text{ min } 17 \text{ s}$ à $T = 18,6^\circ\text{C}$.

Bilan. Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide.

On peut comprendre cela avec la notion de **choc efficace**. Pour qu'une réaction ait lieu, il faut que deux molécules entrent en contact et ce avec suffisamment d'énergie. En effet, entre les réactifs et les produits, on forme un **intermédiaire réactionnel**, moins stable que les réactifs. Si l'énergie cinétique des réactifs est insuffisante, on ne peut pas former cet intermédiaire et donc les produits.

La vitesse de réaction dépend donc de la probabilité que deux molécules se choquent, et que ce choc soit efficace.

- Plus la concentration est élevée, plus la probabilité qu'un réactif entre en contact avec un autre est élevée.
- Plus la température est élevée, plus la vitesse des molécules est élevée : la fréquence des chocs augmente et la probabilité que ces chocs soient efficaces aussi.

Remarque. Beaucoup de réactions ne sont pas de simples collisions entre deux réactifs, mais sont une longue suite de processus et l'équation-bilan n'en est qu'une synthèse.

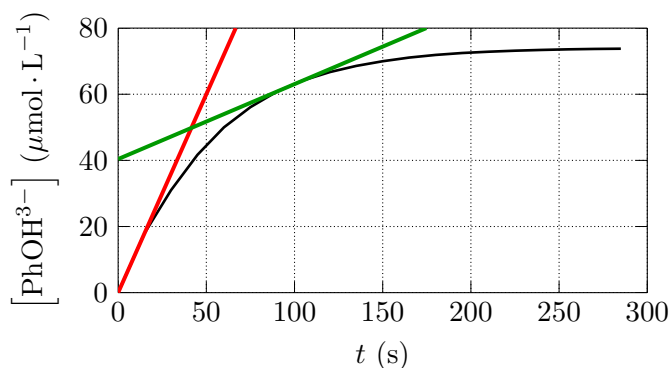
2 Vitesse de réaction

2.1 Vitesse de formation et de disparition d'une espèce

Vitesse de formation : La vitesse de formation du produit P est définie comme :

$$v_{f,P} = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

V désigne le volume du réacteur, n_P la quantité de matière de P et [P] sa concentration.



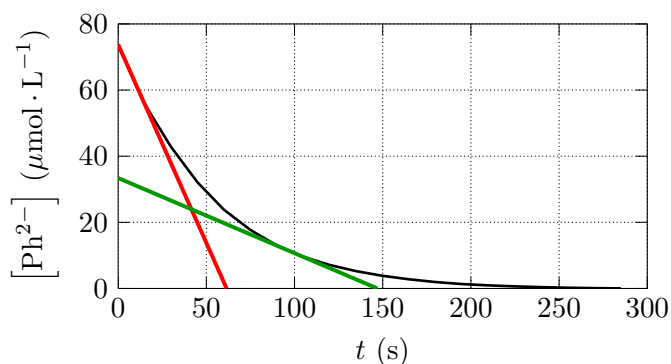
$$\begin{aligned} v_{f,\text{PhOH}^{3-}}(t=0) &= \frac{d[\text{PhOH}^{3-}]}{dt}(t=0) \\ &= \frac{80-0}{67-0} = 1,2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{f,\text{PhOH}^{3-}}(t=100 \text{ s}) &= \frac{80-40}{175-0} \\ &= 0,23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Vitesse de disparition d'un réactif : La vitesse de disparition du réactif R est définie comme :

$$v_{d,R} = -\frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} = -\frac{d[R]}{dt}$$

V désigne le volume du réacteur, n_R la quantité de matière de R et [R] sa concentration.



$$\begin{aligned} v_{d,\text{Ph}^{2-}}(t=0) &= -\frac{d[\text{Ph}^{2-}]}{dt}(t=0) \\ &= -\left(\frac{0-74}{62-0}\right) = 1,2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{d,\text{Ph}^{2-}}(t=100 \text{ s}) &= -\left(\frac{0-33,5}{145-0}\right) \\ &= 0,23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

2.2 Vitesse de réaction

On considère une **transformation chimique** que l'on peut modéliser avec une seule équation-bilan. Les quantités de matière des réactifs et des produits ne sont alors pas des quantités indépendantes : elles sont reliées entre elles grâce à l'**avancement**.

Équation de la réaction	$\text{Ph}_{(\text{aq})}^{2-}$	+	$\text{HO}_{(\text{aq})}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{PhOH}_{(\text{aq})}^{3-}$
État initial	$[\text{Ph}^{2-}]_0$		$[\text{HO}^{-}]_0$		0
En cours de transformation	$[\text{Ph}^{2-}]_0 - x$		$[\text{HO}^{-}]_0 - x$		x

Définition. On définit la **vitesse de réaction** comme :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

V désigne le volume du réacteur, ξ l'avancement molaire et x est l'avancement volumique. v s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

D'après les définitions des vitesses de formation/disparition et le tableau d'avancement :

$$v_{d,\text{Ph}^{2-}} = -\frac{d[\text{Ph}^{2-}]}{dt} = -\frac{d([\text{Ph}^{2-}]_0 - x)}{dt} = -0 + \frac{dx}{dt} = v$$

$$v_{f,\text{PhOH}^{3-}} = \frac{d[\text{PhOH}^{3-}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = v$$

Comme on l'a vu graphiquement, ces deux vitesses sont égales.

Cas général :

Équation de la réaction	$a A$	+	$b B$	$\longrightarrow$	$c C$	+	$d D$
État initial	c_A		c_B		c_C		c_D
En cours de transformation	$c_A - ax$		$c_B - bx$		$c_C + cx$		$c_D + dx$

$$v_{d,A} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(c_A - ax)}{dt} = -0 + a \frac{dx}{dt} = av$$

$$v_{f,C} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d(c_C + cx)}{dt} = c \frac{dx}{dt} = cv$$

Les vitesses de formations et de disparitions sont reliées à la vitesse de réaction via les coefficients stoechiométriques.

3 Influence de la concentration et ordre de réaction

3.1 Ordre de la réaction

On considère une réaction sous la forme $a A + b B \longrightarrow c C + d D$

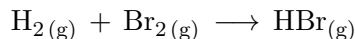
On constate que la vitesse d'une réaction peut fréquemment s'écrire sous la forme :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

- α et β désignent des nombres, en général entiers ou demi-entiers, nommés **ordres partiels** de la réaction (à ne pas confondre avec les coefficients stoechiométriques !);
- k désigne la constante de vitesse, son unité dépend de α et β ;
- la somme $\alpha + \beta$ est nommé **ordre global** de la réaction.

Remarque. Certaines réactions suivent des lois plus complexes. Citons comme exemple :

- la cinétique enzymatique (modèle de Michaelis) ;
- l'hydrogénation du dibrome en phase gaz :



La vitesse de réaction est :

$$v = \frac{k [\text{H}_2] \times [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Cette réaction est dite **sans ordre**.

3.2 Réaction chimique d'ordre 1 par rapport à un réactif unique

Hypothèse. On considère l'équation de réaction générale :



Où l'on peut écrire :

$$v = k [\text{A}]$$

La concentration initiale de l'espèce [A] est notée $[\text{A}]_0$.

Remarque. Unité de k : v s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et [A] en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: k s'exprime en $\boxed{\text{s}^{-1}}$

Objectif. Déterminer $[\text{A}](t)$. Pour commencer, exprimons la concentration en A en fonction de $[\text{A}]_0$, a et x :

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - ax$$

Donc :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = 0 - a \frac{dx}{dt} = -av$$

Or $v = k [\text{A}]$ donc on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} + ka [\text{A}] = 0$$

Résolution. La solution générale est :

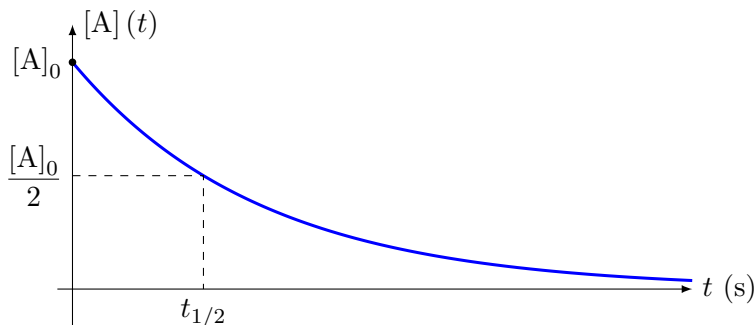
$$[\text{A}](t) = C \exp(-kat)$$

Donc :

$$[\text{A}](0) = C \exp(0) = C$$

Or on a noté $[\text{A}]_0$ la concentration initiale de A donc :

$$\boxed{[\text{A}](t) = [\text{A}]_0 \exp(-kat)}$$



La concentration diminue de façon exponentielle au fur et à mesure du temps. C'est le cas le plus fréquent.

Temps de demi-réaction.

Définition. On appelle temps de demi-réaction et on note $t_{1/2}$ le temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale.

Temps de demi-réaction : On se place dans le cas où A est le réactif limitant et la réaction est totale ainsi $x_f = x_{\max} = [A]_0/a$. Or par définition, $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$ donc :

$$[A](t_{1/2}) = [A]_0 - a \frac{x_{\max}}{2} = \frac{[A]_0}{2}$$

On retiendra donc que si la réaction est totale et que A est le réactif limitant :

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

Revenons au calcul du temps de demi-réaction dans le cas de l'ordre 1 :

$$[A]_0 \exp(-kat_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\exp(-kat_{1/2}) = \frac{1}{2}$$

$$-kat_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ka}$$

Cas particulier important : la désintégration radioactive. Tous les éléments radioactifs suivent une réaction d'ordre 1 : en effet, la désintégration d'un atome pendant un intervalle de temps donné est purement aléatoire : la probabilité dépend simplement de l'isotope en question. Ainsi, le nombre d'isotope radioactif $N(t)$ est :

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$$

La constante de vitesse est nommée dans ce cas **constante radioactive** et notée λ . On définit également la **demi-vie**, ou période radioactive T la durée nécessaire pour que la moitié des atomes se soient désintégrés :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

On définit enfin l'activité comme le nombre de désintégration par seconde. On peut la mesurer avec un compteur Geiger. Le nombre de désintégrations sur un intervalle Δt est aussi égale à $N(t) - N(t + \Delta t)$ ainsi :

$$A(t) = \frac{N(t) - N(t + \Delta t)}{\Delta t} = -\frac{dN}{dt}(t)$$

D'où :

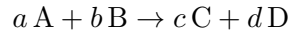
$$A(t) = \lambda N_0 \exp(-\lambda t) = A_0 \exp(-\lambda t)$$

Conséquences.

- ▷ L'activité radioactive d'un échantillon décroît exponentiellement : elle est divisée par 2 au bout de T , par 4 au bout de $2T$, par 8 au bout de $3T$ et ainsi de suite.
- ▷ La relation $A_0 = N_0\lambda$ permet la mesure de λ pour des isotopes peu radioactifs.
- ▷ Datation au carbone 14 : tous les organismes vivants échangent du carbone avec l'atmosphère : le carbone dans les tissus contient ainsi la même proportion de carbone 14 que celle de l'atmosphère. Cette proportion est constante tant que l'organisme est en vie. À sa mort, il cesse d'échanger l'élément carbone donc le carbone 14 n'est plus régénéré : sa quantité diminue exponentiellement. La mesure de l'activité radioactive d'un échantillon organique permet alors de déterminer l'âge de sa mort. La demi-vie du carbone 14 est de 5730 ans, on peut mesurer la quantité de carbone 14 pour des échantillons dont l'âge va jusqu'à environ 50 000 ans.

3.3 Réaction d'ordre 0 par rapport à A

Hypothèse. On considère l'équation de réaction générale :



Où l'on peut écrire :

$$v = k [A]^0 = k$$

La concentration initiale de l'espèce [A] est notée $[A]_0$.

Remarque. Unité de k : v s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ donc k s'exprime aussi en $\boxed{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$

Objectif. Déterminer $[A](t)$. On montre comme on l'a fait plus haut que :

$$\frac{d[A]}{dt} = -av$$

Or $v = k$ donc on obtient :

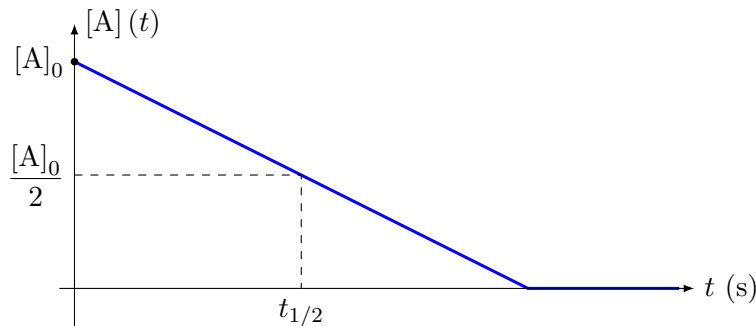
$$\frac{d[A]}{dt} = -ka$$

Résolution. On intègre directement :

$$[A](t) = C - kat$$

Donc $[A](0) = C - ka \times 0 = C$ ainsi $C = [A]_0$.

$$\boxed{[A](t) = [A]_0 - kat}$$



Dans ce cas, la concentration diminue linéairement avec le temps.

Exemple

C'est un cas rare mais on peut citer l'exemple de la décomposition de l'alcool dans le sang, de vitesse $v \approx 0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, vitesse qui dépend du sexe et du poids.

Temps de demi-réaction. On se place dans le cas où A est le réactif limitant et la réaction est totale. Comme on l'a vu plus haut :

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

Donc :

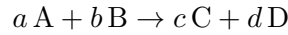
$$[A]_0 - kat_{1/2} = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{donc} \quad \frac{[A]_0}{2} = kat_{1/2}$$

Ainsi :

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

3.4 Réaction d'ordre 2 par rapport à A

Hypothèse. On considère l'équation de réaction générale :



Où l'on peut écrire :

$$v = k [A]^2$$

La concentration initiale de l'espèce [A] est notée $[A]_0$.

Remarque. Unité de k : v s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $[A]^2$ en $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ donc k s'exprime aussi en $\boxed{\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$

Objectif. Déterminer $[A](t)$. Là encore :

$$\frac{d[A]}{dt} = -av$$

Or $v = k [A]^2$ donc on obtient :

$$\frac{d[A]}{dt} = -ka [A]^2$$

Cette équation différentielle n'est pas linéaire. On peut cependant arriver à la résoudre.

Résolution. On écrit :

$$-\frac{1}{[A]^2} \frac{d[A]}{dt} = ka$$

On reconnaît la dérivée de la fonction inverse :

$$\left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{f'}{f^2}$$

Ainsi, on primitive :

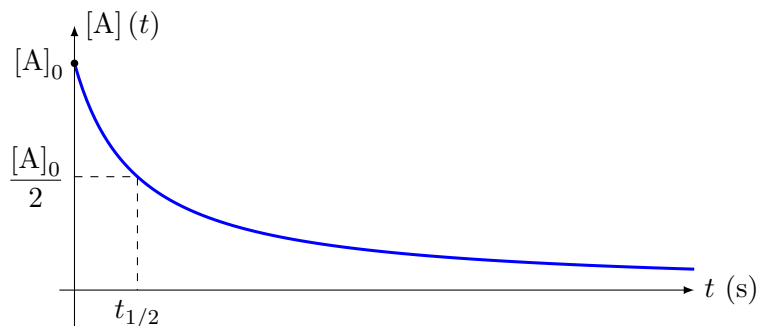
$$\frac{1}{[A](t)} = kat + C$$

Il est plus facile de chercher la valeur de C dès maintenant :

$$\frac{1}{[A]_0} = ka \times 0 + C = C \quad \text{donc} \quad \frac{1}{[A](t)} = kat + \frac{1}{[A]_0}$$

Finalement :

$$\boxed{[A](t) = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + kat}}$$



Temps de demi-réaction. On se place là encore dans le cas où A est le réactif limitant et la réaction est totale. Comme on l'a vu plus haut :

$$[A] \left(t_{1/2} \right) = \frac{[A]_0}{2}$$

Il est plus facile de partir de l'inverse :

$$\frac{1}{[A] \left(t_{1/2} \right)} = \frac{2}{[A]_0}$$

Donc :

$$\frac{1}{[A] \left(t_{1/2} \right)} - \frac{1}{[A]_0} = kat_{1/2} \quad , \quad \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kat_{1/2} \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{[A]_0} = kat_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka [A]_0}$$

3.5 Comment déterminer expérimentalement la loi cinétique ?

- **Méthode différentielle :** on peut déterminer v à partir de $[A]$ et tracer v en fonction de $[A]$.

C'est ce que l'on a fait en TP (n°15) : à partir de l'enregistrement de l'absorbance, on en a déduit la concentration du réactif coloré (la phénolphthaléine) puis, grâce à un bilan de matière, nous avons exprimé l'avancement puis la vitesse de réaction. Nous avons tracé le graphique $v = f \left([Ph^{2-}] \right)$.

- **Méthode intégrale :** à partir de données expérimentales, on détermine l'ordre de la réaction en faisant un ajustement des données expérimentales par les solutions trouvées ci-dessus. On retient celle qui correspond le mieux aux données.

C'est ce que l'on a fait en TP (n°16) : en faisant une hypothèse d'ordre global égal à 2, nous pouvons démontrer une relation affine entre $(\sigma(t) - \sigma(0)) / t$ et $\sigma(t)$. Nous avons vérifié expérimentalement que l'évolution de $(\sigma(t) - \sigma(0)) / t$ était bien affine en fonction de $\sigma(t)$.

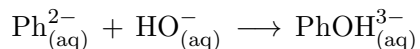
- **Méthode des temps de demi-réaction :** le principe est de réaliser plusieurs expériences en modifiant $[A]_0$. On relève à chaque fois le temps de demi-réaction (ou de façon plus générale un temps caractéristique).
 - si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 1.
 - si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 0.
 - si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 2.

3.6 Cas où la vitesse dépend de plusieurs concentrations

Comment déterminer les ordres de réaction et les constantes de vitesse ?

3.6.1 Dégénérescence de l'ordre (aussi appelée méthode d'isolement d'Ostwald)

En TP, nous avons étudié :



La vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v = k [HO^{-}]^{\alpha} [Ph^{2-}]^{\beta}$$

Pour déterminer β , nous avons introduit HO^{-} en très large excès (1 mol contre 70 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ainsi :

$$[HO^{-}] (t) \approx [HO^{-}]_0$$

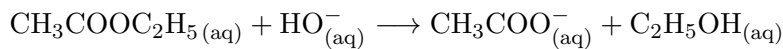
Et :

$$v = k [HO^{-}]_0^{\alpha} [Ph^{2-}]^{\beta}$$

On est rammené aux cas ci-dessus avec une constante de réaction égale à $k [HO^{-}]_0^{\alpha}$. En procédant à une deuxième expérience avec $[HO^{-}]_0$ différent, on peut déterminer k et α .

3.6.2 Réactions effectuées dans des conditions stoechiométriques

On considère la réaction que nous étudierons en TP :



La vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

On introduit les réactifs dans des proportions stoechiométriques :

Équation de la réaction	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq})$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$
État initial	c_0	c_0	0
En cours de transformation	$c_0 - x$	$c_0 - x$	x

La vitesse de réaction est :

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

Avec :

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = c_0 - x \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] = c_0 - x$$

Donc :

$$v = k (c_0 - x)^\alpha (c_0 - x)^\beta = k (c_0 - x)^{\alpha+\beta}$$

On se ramène ainsi à :

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^{\alpha+\beta} = k [\text{HO}^-]^{\alpha+\beta}$$

On peut éliminer un des deux réactifs de la loi de vitesse. Cette méthode permet de connaître l'ordre global $\alpha + \beta$ et la constante de vitesse k .

4 Influence de la température et loi empirique d'Arrhénius

Nous avons vu que :

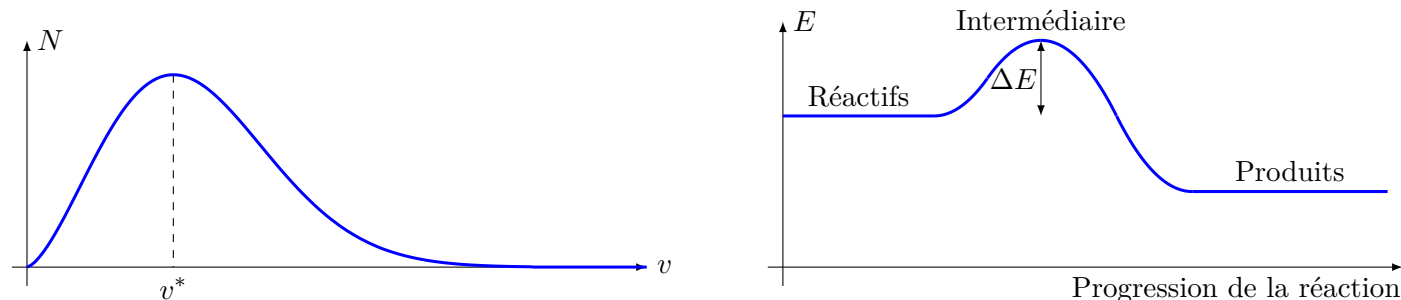
Bilan. Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide.

Loi empirique d'Arrhénius. La constante de vitesse d'une réaction chimique vérifie la loi empirique d'Arrhénius :

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

- A est un facteur pré-exponentiel, son unité est la même que k ;
- E_a est une grandeur positive nommée énergie d'activation, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- R est la constante des gaz parfaits, T la température en K.

Interprétation. Dans le milieu réactionnel, la distribution des vitesses est représentée ci-dessous, à gauche :



Seule une portion des molécules ont l'énergie cinétique pour pouvoir passer la barrière de potentiel nécessaire à la réaction (courbe de droite). Plus la température est élevée, plus la proportion de molécules pouvant passer cette barrière est élevée. E_a quantifie la hauteur de cette barrière de potentiel.

Application. Dans l'expérience avec le thiosulfate de sodium effectuée en TP, nous repérons visuellement le temps nécessaire pour former une certaine quantité de soufre, soit avoir consommé une certaine proportion du réactif. Ce temps est inversement proportionnel à la constante k . Donc :

$$\frac{t_t(T_2)}{t_t(T_1)} = \frac{k(T_1)}{k(T_2)}$$

Or, d'après la loi d'Arrhénius :

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

On isole E_a (on remet au même dénominateur la différence des inverses de température) :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{t_t(T_2)}{t_t(T_1)}\right)$$

Le trouble est suffisant pour cacher la croix à $t_t(T_2) = 45$ s à $T_2 = 33,7^\circ\text{C}$, et à $t_t(T_1) = 2$ min 17 s à $T_1 = 18,6^\circ\text{C}$.

Application numérique : $E_a = 55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si l'on dispose de davantage de mesures :

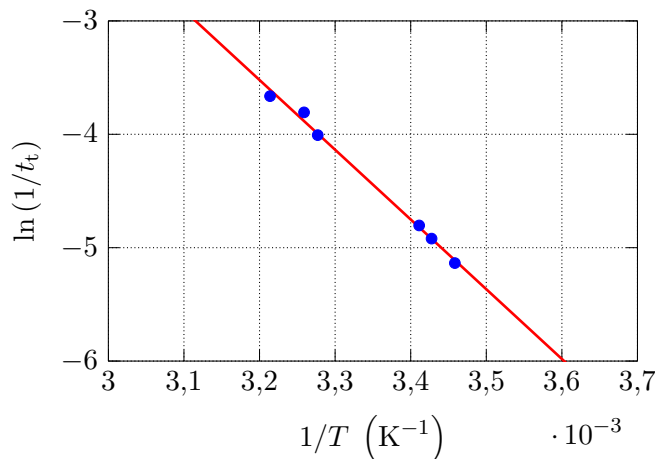
T ($^\circ\text{C}$)	16	18,6	20	32	33,7	38
t_t (s)	170	137	122	55	45	39

on trace $\ln(k)$ en fonction de $1/T$. En effet :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

On obtient une droite affine de pente $-E_a/R$. Nous l'avons fait ci-dessous. Le temps d'apparition du trouble t_t est proportionnel à $1/k$ ainsi :

$$\ln\left(\frac{B}{t_t}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{donc} \quad \ln\left(\frac{1}{t_t}\right) = \ln(A) - \ln(B) - \frac{E_a}{RT}$$



La pente est $-6,15 \times 10^3 \text{ K}$ soit $E_a = 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.