

ER Cinétique Chimique – Loi d'Arrhénius

La réaction $2N_2O_5 \xrightarrow{k} 4NO_2 + O_2$ est d'ordre 1. On mesure k pour différentes températures :

$\theta(^{\circ}C)$	25	35	55	65
$10^5 \cdot k (s^{-1})$	1,72	6,65	75	240

Déf : On appelle « coefficient de température » à la température T (en kelvin) le nombre sans dimension défini par : $\gamma = \frac{k(T+10)}{k(T)}$

Q : Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Dédurre de la loi d'Arrhénius le coefficient de température à $30^{\circ}C$.

Solution

$\theta (^{\circ}C)$	25	35	55	65
T (en K)	298	308	328	338
$1/T$	0,0036	0,00325	0,00305	0,00296
$k (s^{-1})$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$75 \cdot 10^{-5}$	$240 \cdot 10^{-5}$
$\ln(k)$	-10,97	-9,62	-7,20	-6,03

• La loi d'Arrhénius s'écrit :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)$$

Pour interpréter les résultats avec une régression linéaire, il faut linéariser :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{\mathcal{E}_a}{RT}$$

On a donc : $y = a \cdot x + b$
avec :

$$y = \ln(k) \quad a = -\frac{\mathcal{E}_a}{R} \quad x = \frac{1}{T}$$

Avec Excel (ou Regressi ou une calculatrice bien utilisée), on obtient le coefficient de régression linéaire : $r = -0,99996$
soit $R = r^2 = 0,99992$

La loi d'Arrhénius est bien vérifiée.

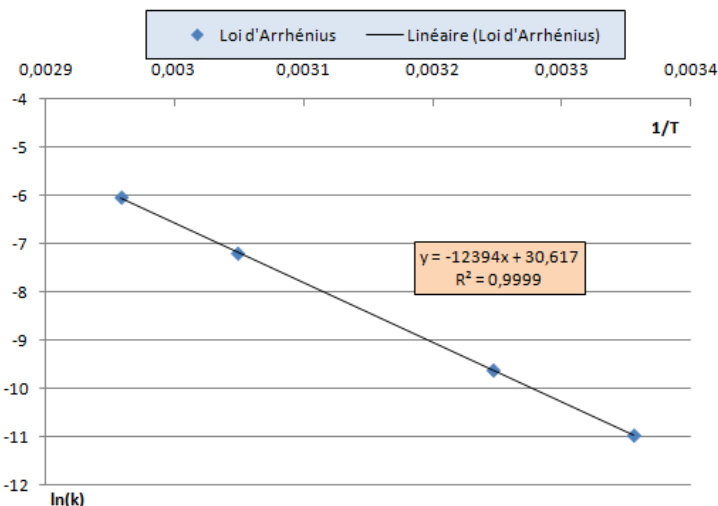
On a :

$$a = -12,4 \cdot 10^3 \text{ K} \quad \text{et} \quad b = 30,6$$

On en déduit : $\mathcal{E}_a = -R \cdot a = -8,314 \times (-12,4 \cdot 10^3) = 1,03 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'énergie d'activation vaut : $\mathcal{E}_a = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Retenir : pour \mathcal{E}_a , l'ordre de grandeur fréquent dans les exercices est de quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Le facteur de fréquence vaut : $A = 3,98.10^{30} \text{ s}^{-1}$.

Retenir : Les unités de A sont les mêmes que celles de k . Il n'y a pas d'ordre de grandeur à connaître a priori pour A .

- Puisque $\theta = 30^\circ\text{C}$ correspond à $T = 30 + 273 = 303 \text{ K}$, on a

$$\gamma = \frac{k(T+10)}{k(T)} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{R(T+10)}\right)}{A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)}$$

qui s'écrit :
$$\gamma = \frac{\exp\left(-\frac{103.10^3}{8,314 \times 313}\right)}{\exp\left(-\frac{103.10^3}{8,314 \times 303}\right)} = 3,7$$

Expérimentalement, on constate que pour une élévation de la température de 10°C , la vitesse est multipliée par 2 pour les réactions lentes. On retrouve bien cet ordre de grandeur dans l'exercice.