★ ER ★ Loi d'Arrhénius

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

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

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

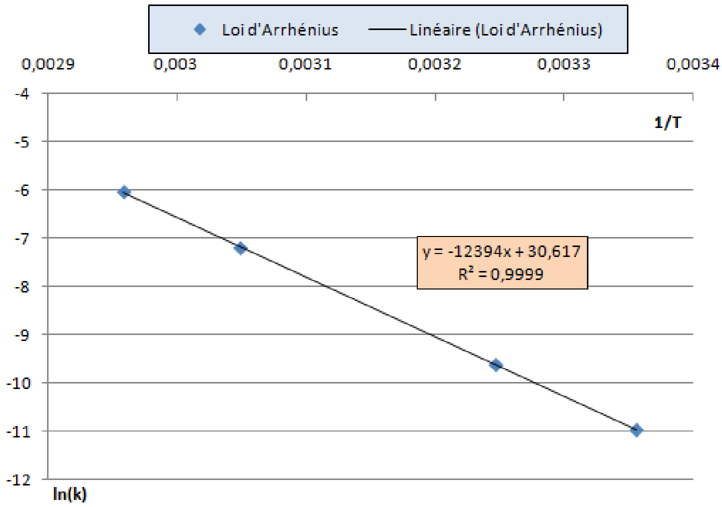
Q : Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Déduire de la loi d'Arrhénius le coefficient de température à $30°C$.

Solution

$\theta\ (°C)$	25	35	55	65
T (en K)	298	308	328	338
$1/T$	$0,0036$	$0,00325$	$0,00305$	$0,00296$
$k\ (s^{-1})$	$1,72.10^{-5}$	$6,65.10^{-5}$	75.10^{-5}	240.10^{-5}
$\ln(k)$	$-10,97$	$-9,62$	$-7,20$	$-6,03$

• La loi d'Arrhénius s'écrit :

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



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

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

On a donc : $y = a.x + b$
avec :

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

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 :

$$\boxed{a = -12,4.10^3\ K} \text{ et } \boxed{b = 30,6}$$

On en déduit : $\mathcal{E}_a = -R.a = -8,314 \times (-12,4.10^3) = 1,03.10^5\ J.mol^{-1}$

L'énergie d'activation vaut : $\boxed{\mathcal{E}_a = 103\ kJ.mol^{-1}}$
Retenir : pour $\mathcal{E}_a$, l'ordre de grandeur fréquent dans les exercices est de quelques dizaines de $kJ.mol^{-1}$.

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

> **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 $\theta = 30°C$ correspond à $T = 30 + 273 = 303\ K$, on a

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

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

> 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.