Chapitre 3 — Cinétique chimique macroscopique

Table des matières

1	Obs	erver l'évolution temporelle d'une transformation	2
	1.1	Vitesses instantanées de formation et de disparition	2
	1.2	Vitesse de réaction	3
	1.3	Interprétation graphique	7
2	Lois	de vitesse et facteurs cinétiques : de quoi dépend la vitesse de réaction?	11
	2.1	Concentrations : Forme empirique d'une loi de vitesse	11
	2.2	Température — Loi d'Arrhenius	12
	2.3	Autres facteurs cinétiques	13
	2.4	Interprétation microscopique	15
3	Dét	ermination expérimentale d'une loi de vitesse	20
	3.1	Méthodes expérimentales de suivi (mesure de concentration)	20
	3.2	Cas d'un seul réactif	22
	3.3	Cas d'une réaction faisant intervenir plusieurs réactifs	27
	3.4	Méthodes de traitement des données expérimentales	28
	3.5	Méthodes différentielles : exploitation de $v=f(t)$ ou de v_0	28
	3.6	Méthodes intégrales : exploitation de $[A] = f(t)$ ou de $t_{1/2} \ldots \ldots \ldots$	32
	37	Récapitulatif	36

Chapitre 3 — Cinétique chimique macroscopique

« La chimie est hantée par le temps : temps de réaction, temps d'attente, temps d'échec ou de résurrection. »

Bensaude Vincent & Stengers — Histoire de la Chimie (1993)

Dans les chapitres précédents, nous avons concentré notre attention sur les **états** d'un système chimique : l'état initial et l'état final. La thermodynamique nous a permis de dire « si » une transformation est possible et dans quel sens elle tend spontanément. Mais elle reste muette sur deux aspects essentiels : **à quelle vitesse** cette transformation s'effectue, et **par quel chemin** elle se réalise.

Le **temps**, ignoré en thermodynamique classique, devient ici une **variable centrale**. Étudier la cinétique chimique, c'est réintégrer le temps dans notre compréhension des phénomènes : non plus comme simple paramètre, mais comme acteur. À travers lui, la transformation cesse d'être une abstraction : elle devient un **processus**.

₩ Problème

Pourquoi certaines réactions sont-elles lentes ou rapides? Peut-on modifier (ralentir ou accélérer) les processus chimiques? La chimie n'est pas seulement science des états d'équilibre, mais aussi science des devenirs, et de leur temporalité.

- Une **pomme qui brunit** à l'air libre : oxydation progressive, visible à l'œil nu.
- La **cuisson** d'un œuf : transformation contrôlée de protéines sous l'effet de la chaleur.
- La **décomposition** d'un médicament à la chaleur ou à la lumière : question cruciale en pharmacie.
- La **formation de la rouille**, ou au contraire la **combustion d'un aérosol**, rapide, violente.
- En biologie, les **réactions enzymatiques** dont la vitesse conditionne l'équilibre du vivant.
- En industrie, la synthèse de l'ammoniac ou des polymères, où **maîtriser la ciné-tique**, c'est optimiser rendement, sécurité, coût énergétique.

L'intérêt de la cinétique chimique est donc double :

— Un **intérêt pratique** : connaître l'évolution temporelle d'un système chimique, c'est pouvoir en prévoir la durée, adapter les conditions expérimentales ou industrielles, et agir sur les facteurs qui influencent la vitesse.

 Un intérêt théorique : la loi de vitesse, fruit de l'observation, devient un indice sur le mécanisme réactionnel — ce qui se passe réellement entre les particules, au-delà de l'équation bilan.

Ainsi, la cinétique constitue l'un des outils les plus puissants du chimiste pour **penser la transformation**, non comme un simple passage d'un état à un autre, mais comme un **cheminement structuré dans le temps**, parfois rapide, parfois lent, souvent instructif.

Objectifs:

- Décrire l'évolution temporelle d'un système chimique macroscopique
- Définir la vitesse d'une réaction et savoir l'exprimer expérimentalement
- Identifier et utiliser les lois de vitesse et les ordres de réaction
- Mettre en œuvre les méthodes de détermination expérimentale d'une loi de vitesse
- Interpréter l'effet de la température via la loi d'Arrhenius

1 Observer l'évolution temporelle d'une transformation

1.1 Vitesses instantanées de formation et de disparition

Observation

Réaction de décoloration du permanganate

On prépare une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- (de couleur violette) et des ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ en milieu acide. Lorsqu'on les mélange, on observe progressivement une perte de couleur : la solution violette devient incolore.

Ce phénomène ne se produit pas instantanément, mais **au cours du temps** : on observe ainsi une *transformation chimique évolutive*. Cela invite à se poser plusieurs questions :

- Comment décrire l'évolution temporelle de cette transformation?
- Peut-on mesurer la vitesse à laquelle la couleur disparaît?
- Quelle information chimique tire-t-on de cette observation?

Remarque

La perte de la coloration violette du permanganate est un indicateur visuel précieux, exploité pour réaliser un *suivi cinétique*. On peut, par exemple, enregistrer l'absorbance de la solution à l'aide d'un spectrophotomètre pour quantifier la concentration en ions MnO_4^- au cours du temps.

La transformation mise en jeu est modélisée par l'équation-bilan suivante :

$$2\,MnO_4{}^-\left(aq\right) + 5\,C_2O_4{}^{2-}\left(aq\right) + 16\,H^+\left(aq\right) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}\left(aq\right) + 10\,CO_2\left(g\right) + 8\,H_2O\left(l\right)$$

Elle traduit la disparition progressive des réactifs (MnO_4^- et $C_2O_4^{2-}$) et la formation de produits (Mn^{2+} , CO_2 et H_2O), selon des proportions fixées par les coefficients stœchiométriques.

Vitesse instantanée de formation d'un produit

Dans la transformation chimique suivante :

$$2 \, \text{MnO}_4^- + 5 \, \text{C}_2 \text{O}_4^{2-} + 16 \, \text{H}^+ \rightarrow 2 \, \text{Mn}^{2+} + 10 \, \text{CO}_2 + 8 \, \text{H}_2 \text{O}$$

on peut suivre la formation d'un des produits : le dioxyde de carbone CO_2 . Celui-ci s'échappe sous forme gazeuse, ce qui rend possible sa mesure dans un dispositif expérimental.

Si l'on note $n_{CO_2}(t)$ la quantité de matière de dioxyde de carbone présente dans le système à l'instant t, on définit la **vitesse de formation** de ce produit par la dérivée temporelle :

$$v_{\text{CO}_2}(t) = \frac{\mathrm{d}n_{\text{CO}_2}(t)}{\mathrm{d}t}$$

La vitesse ainsi définie s'exprime en mol \cdot s⁻¹.

Vitesse instantanée de disparition d'un réactif

Dans la même transformation, les ions permanganate MnO₄⁻ sont consommés au cours du temps. Leur quantité de matière diminue progressivement jusqu'à disparition complète du réactif.

On définit alors la **vitesse de disparition** de ce réactif comme la dérivée négative de sa quantité de matière par rapport au temps :

$$v_{\text{MnO}_4^-}(t) = -\frac{dn_{\text{MnO}_4^-}(t)}{dt}$$

Le signe « - » permet d'obtenir une valeur positive pour la vitesse, bien que la quantité de matière décroisse. Comme précédemment, l'unité de cette grandeur est mol \cdot s⁻¹.

? À vous de jouer

Exprimez, à l'aide des définitions précédentes, les vitesses d'apparition ou de disparition des autres espèces mises en jeu dans la réaction suivante :

$$2\,MnO_{4}^{\,-}\left(aq\right) + 5\,C_{2}O_{4}^{\,2-}\left(aq\right) + 16\,H^{+}\left(aq\right) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}\left(aq\right) + 10\,CO_{2}\left(g\right) + 8\,H_{2}O\left(l\right)$$

1.2 Vitesse de réaction

Les définitions précédentes correspondent bien à une réalité physique mais présentent deux inconvénients que nous allons corriger ici :

— Avec ces définitions, la transformation chimique n'a alors pas une seule vitesse, mais autant de vitesses qu'il y a d'espèces suivies. Or, toutes ces espèces participent à une même réaction chimique, selon des proportions définies par les coefficients stœchiométriques. Il serait plus utile de définir une valeur unique de la vitesse pour la réaction. Mais laquelle? — Il est peu pratique de travailler avec des quantités de matière, car celles-ci dépendent du volume total du système. Cela rend difficile toute comparaison entre deux expériences de volumes différents.

Vers une vitesse de réaction unique

Jusqu'ici, nous avons défini les vitesses d'évolution d'une transformation chimique à partir de la disparition ou de l'apparition d'une espèce donnée :

- $v_{\mathrm{MnO_4}^-}(t)$ mesure la vitesse de disparition des ions permanganate;
- $v_{\text{CO}_2}(t)$ mesure la vitesse de formation du dioxyde de carbone;
- et ainsi de suite pour les autres réactifs ou produits.

Comme nous l'avons remarqué plus haut, cela est peu pratique. Nous allons chercher à relier ces différentes vitesses partielles à une **vitesse unique de la réaction** elle-même, qui représenterait le rythme global de la transformation.

Cette vitesse globale devra:

- être cohérente avec toutes les vitesses individuelles;
- prendre en compte les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique;
- être positive dans le sens direct de la transformation.

Examinons le tableau d'avancement de la transformation entre un état initial quelconque et l'état à un instant t :

Ce tableau d'avancement met en évidence que, au cours du temps, les quantités de matière des réactifs et des produits évoluent proportionnellement à une même grandeur : l'**avancement de la réaction**, noté $\xi(t)$.

Il devient alors naturel de définir une **vitesse unique de réaction**, qui mesure l'évolution temporelle de l'avancement :

$$v(t) = \frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t}$$

Cette grandeur (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) est appelée *vitesse de réaction* : elle permet d'unifier l'évolution de toutes les espèces participant à la transformation.

Chaque vitesse partielle peut alors s'exprimer en fonction de v(t) et du coefficient stœchiométrique algébrique v_i associé à l'espèce considérée :

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \nu_i \cdot v(t)$$

Nous avons donc une définition claire de la **vitesse de réaction en quantité de matière** pour n'importe quelle transformation chimique modélisée par une équation-bilan algébrique de la forme :

$$\sum_{i} \nu_i \, \mathbf{A}_i = 0$$

où v_i est le coefficient stæchiométrique algébrique de l'espèce A_i , c'est-à-dire :

$$\nu_i = \begin{cases} < 0 & \text{si } A_i \text{ est un réactif} \\ > 0 & \text{si } A_i \text{ est un produit} \end{cases}$$

Alors, on définit la vitesse extensive de la réaction par :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}_i}(t)}{\mathrm{d}t}$$

Cette expression permet de rendre compte, de manière unifiée, de l'apparition (produit) ou de la disparition (réactif) de toute espèce chimique. Elle a ainsi la dimension d'une quantité de matière par unité de temps ($\operatorname{mol} \cdot \operatorname{s}^{-1}$).

? À vous de jouer

Vérifiez que cette définition générale est compatible avec la réaction étudiée (réduction du permanganate) pour n'importe quelle espèce chimique impliquée. On ne considèrera que deux espèces :

- Calculer la vitesse à partir de la quantité CO₂ (produit),
- vitesse de disparition de MnO₄ (réactif).

Que se passe-t-il au niveau du **signe** dans chaque cas? Que peut-on dire de l'expression obtenue?

Des vitesses exprimées par unité de volume

Les vitesses d'apparition ou de disparition d'une espèce chimique ont jusqu'ici été exprimées en mol \cdot s⁻¹, à partir des quantités de matière $n_i(t)$. Nous devons encore la corriger pour obtenir une définition enfin réellement utilisable! En effet, travailler en quantité de matière présente les inconvénients suivants :

- Dans la majorité des cas expérimentaux, on travaille en solution. Les quantités de matière ne sont pas mesurées directement : c'est la **concentration molaire** [X](t) (en mol · L⁻¹) qui est accessible.
- Par ailleurs, les quantités de matière dépendent du volume total du système. Cela rend difficile toute comparaison entre deux expériences de volumes différents. Une même transformation dans un bécher de 50 mL ou dans une cuve de 5 L ne produira pas les mêmes quantités, mais pourra avoir la *même évolution cinétique par unité de volume*.

Pour mieux comprendre

Pour obtenir des grandeurs indépendantes de l'échelle du système et accessibles expérimentalement, on travaille donc en **vitesse volumique** : c'est-à-dire une vitesse ramenée à une unité de volume.

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t}$$

Définition

Considérons une transformation chimique modélisée par une équation-bilan algébrique de la forme :

$$\sum_{i} \nu_i \, \mathbf{A}_i = 0$$

où v_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i , c'est-à-dire :

$$\nu_i = \begin{cases} < 0 & \text{si A}_i \text{ est un réactif} \\ > 0 & \text{si A}_i \text{ est un produit} \end{cases}$$

L'avancement de la réaction, noté $\xi(t)$, rend compte de la progression globale de la transformation. Il permet d'écrire, pour chaque espèce :

$$n_i(t) = n_{0,i} + \nu_i \, \xi(t)$$

On définit alors la **vitesse volumique de réaction** comme la dérivée temporelle de l'avancement :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t}$$

Si V désigne le volume du système (supposé constant), on peut déterminer la **vitesse volumique de réaction** à partir de n'importe quelle espèce chimique impliquée A_i par :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{v_i} \cdot \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}_i}(t)}{\mathrm{d}t}$$

Pour un réacteur fermé (volume constant) :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d(\frac{n_{A_i}(t)}{V})}{dt} = \frac{d[A_i](t)}{dt}$$

Que l'on écrira le plus souvent, pour simplifier :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t}$$

C'est une grandeur unique, exprimée en mol· L^{-1} · s^{-1} , qui caractérise le rythme global de la transformation.

1.3 Interprétation graphique

On étudie la cinétique de la décomposition du pentoxyde de diazote en phase gazeuse selon la réaction :

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

L'expérience est réalisée à température constante $T=318\,\mathrm{K}$, et la concentration de $\mathrm{N}_2\mathrm{O}_5$ est suivie en fonction du temps. Les données expérimentales sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Temps t (s)	$[N_2O_5]$ (mol·L ⁻¹)
0	1.63×10^{-2}
400	1.36×10^{-2}
800	1.14×10^{-2}
1200	0.93×10^{-2}
1600	0.78×10^{-2}
2000	0.64×10^{-2}
2400	0.53×10^{-2}
2800	0.43×10^{-2}
3200	0.35×10^{-2}

A partir de ces données nous allons d'abord indiquer comment faire une représentation graphique par des moyens programmatiques, puis montrer comment on peut modéliser via un script Python (bonne alternative au tableur excel).

Pour la représentation graphique on utilise la bibliothèque matplotlib :

```
import numpy as np
   import matplotlib.pyplot as plt
2
3
   # Données expérimentales (temps en secondes, concentration en mol/L)
   temps = np.array([0, 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400, 2800, 3200])
5
   concentration = np.array([1.63e-2, 1.36e-2, 1.14e-2, 0.93e-2, 0.78e-2,
   0.64e-2, 0.53e-2, 0.43e-2, 0.35e-2)
7
8
   # Tracé des points expérimentaux uniquement
   plt.figure(figsize=(8, 5))
10
   plt.plot(temps, concentration, 'o', color='blue', label='[N205] expérimentale')
11
   plt.title("Évolution de la concentration de N2O5 au cours du temps")
12
   plt.xlabel("Temps (s)")
   plt.ylabel("[N205] (mol/L)")
14
   plt.grid(True)
15
   plt.legend()
   plt.tight_layout()
17
   plt.show()
```

Ce qui donne :

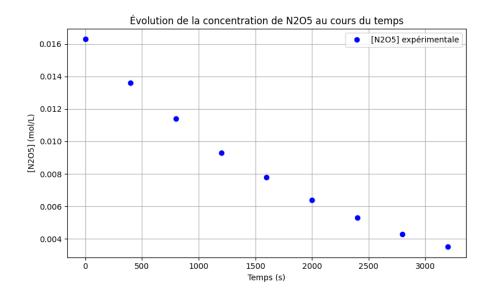


FIGURE 1 – Concentration en fonction du temps

La vitesse de disparition de N_2O_5 à un instant donné correspond à la pente de la tangente à la courbe $[N_2O_5](t)$ en ce point (au signe près). Plus cette tangente est inclinée (c'est-à-dire plus sa pente est grande en valeur absolue), plus la réaction est rapide à cet instant :

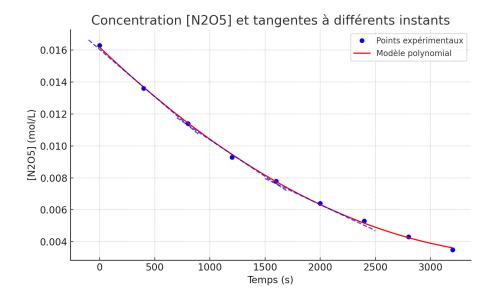


FIGURE 2 – Interprétation graphique de la vitesse de disparition

>_ Coin du hacker

Modélisation de données expérimentales avec Python Le module Numpy (Numerical Python) est une bibliothèque essentielle pour la manipulation efficace de grandes quantités de données numériques. Il permet de modéliser, ajuster et analyser les données expérimentales. Sa combinaison avec matplotlib et scipy forme la base de l'outillage scientifique en Python et offre différentes possibilités :

- manipuler des tableaux de données numériques,
- effectuer une régression linéaire ou polynomiale,
- obtenir des grandeurs statistiques associées à la qualité du modèle,
- estimer les écarts-types sur les paramètres ajustés.

Régression linéaire : consiste à ajuster un modèle y = ax + b aux données expérimentales.

```
coeffs = np.polyfit(x, y, 1) # degré 1 pour linéaire
a, b = coeffs
```

Régression polynomiale: np.polyfit permet aussi un ajustement polynomial en modifiant le degré: coeffs_poly = np.polyfit(x, y, 2)

Analyse du modèle : On peut quantifier la qualité d'un ajustement à l'aide du coefficient de détermination R^2 , l'estimation des incertitudes sur les coefficients ajustés, etc

Dans notre exemple, nous modélisons les données avec une regression polynomiale :

```
import numpy as np
1
            import matplotlib.pyplot as plt
2
3
            # Données expérimentales
            t = np.array([...])
                                           # temps en secondes
5
            C = np.array([...])
                                         # concentrations
6
            # Ajustement polynômial
8
            coeffs = np.polyfit(t, C, deg=2) # degré 2 ici
9
            poly = np.poly1d(coeffs)
10
11
            # Courbe ajustée
12
            t_{lisse} = np.linspace(min(t), max(t), 300)
13
            C_modele = poly(t_lisse)
            # Tracé
            plt.plot(t, C, 'o', label='Données expérimentales')
17
            plt.plot(t_lisse, C_modele, '-', label='Modèle polynôme degré 2')
18
            plt.xlabel("Temps (s)")
19
            plt.ylabel("Concentration (mol/L)")
            plt.legend()
21
            plt.grid(True)
22
            plt.show()
```

On obtient:

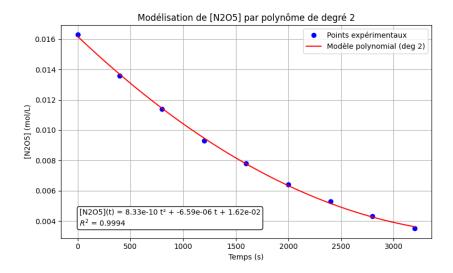


FIGURE 3 – Modélistion polynomiale

La valeur de la concentration modélisée nous permet de déterminer la vitesse instantanée de réaction :

$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt}$$
 car le coefficient stœchiométrique est 2.

D'après l'ajustement précédent, on a :
$$C(t) = 8.33 \times 10^{-10} t^2 - 6.59 \times 10^{-6} t + 1.618 \times 10^{-2}$$

Alors : $v(t) = -8.33 \times 10^{-10} t + 3.30 \times 10^{-6}$

À partir de la modélisation polynômiale de la concentration de N_2O_5 , on obtient une expression explicite de la vitesse instantanée de réaction sous la forme : $v(t) = v_0 - at$

Cette fonction affine du temps révèle plusieurs traits caractéristiques :

- La **vitesse décroît au cours du temps**, ce qui traduit un ralentissement progressif de la réaction, en accord avec l'observation que la concentration du réactif diminue.
- Le modèle ajusté permet de calculer une **vitesse instantanée** pour n'importe quel instant *t*, dans la limite de validité des données expérimentales.
- La vitesse devient nulle si l'on prolonge la courbe au-delà de l'intervalle expérimental : ce comportement, bien que purement mathématique, anticipe le fait qu'une transformation chimique tend vers un état final où la réaction cesse.

Remarque

Nous avons jusqu'ici déterminé la vitesse à partir de la courbe $[N_2O_5](t)$, sans en chercher la loi générale. Dans la section suivante, nous verrons comment cette vitesse dépend de la concentration elle-même, à travers ce que l'on appelle la *loi de vitesse*. Cela nous amènera à introduire la notion essentielle d'**ordre de réaction**.

2 Lois de vitesse et facteurs cinétiques : de quoi dépend la vitesse de réaction ?

2.1 Concentrations: Forme empirique d'une loi de vitesse

La **loi de vitesse** d'une transformation chimique est une relation fonctionnelle reliant la vitesse de réaction à la concentration des réactifs (et éventuellement des produits), à température constante. Elle est généralement déterminée de manière expérimentale.

耳 À retenir

Considérons une transformation chimique modélisée par l'équation :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

où A et B désignent deux réactifs en phase homogène. La loi de vitesse s'écrit alors, de manière empirique :

$$v = k(T) \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

où:

- v est la vitesse volumique de réaction (en mol·L⁻¹·s⁻¹),
- k(T) est la constante de vitesse (fonction de la température),
- α et β sont les **ordres partiels** de la réaction vis-à-vis de A et B, déterminés expérimentalement,
- $\alpha + \beta$ est l'**ordre global** de la réaction.

Attention

Les ordres partiels α et β ne coïncident pas nécessairement avec les coefficients stœchiométriques a et b. Une confusion fréquente consiste à les assimiler par défaut.

Remarque

Cette loi est dite *empirique* car elle est établie à partir de mesures expérimentales, sans présumer du mécanisme réactionnel sous-jacent.

On voit donc que si la réaction admet un ordre, sa vitesse sera une fonction croissante de sa concentration. Dans le cas de la décomposition du pentoxyde de diazote, étudié plus haut, nous avons vu que la vitesse décroît à mesure que la réaction avance : cela en est une illustration.

2.2 Température — Loi d'Arrhenius

Parmi ces paramètres, la **température** joue un rôle particulièrement déterminant, car elle agit directement sur la valeur de la constante de vitesse *k*. C'est ce que décrit la **loi d'Arrhenius**.

L'annexe A relate l'histoire du groupe des "ionistes" (Ostwald, van't Hoff, Arrhénius) qui ont révolutionné la chimie à la fin du XIX^e siècle, avec l'idée de la **dissociation électrolytique**. Selon cette théorie, certaines substances dissoutes dans l'eau se séparent spontanément en ions. Ce concept, introduit initialement par Arrhénius en 1884 l'amène à s'intéresser à un facteur important mais encore énigmatique à l'époque : la température. Cela devient pour lui une obsession, une idée fixe : pourquoi la vitesse des réactions chimiques augmente-telle si fortement avec la température, bien plus que ce que la théorie classique des collisions moléculaires le permet?

Dans son célèbre article de 1889, Arrhénius démarre par une étude cinétique très classique, celle de l'inversion du saccharose catalysée par des acides. Il montre que l'accélération observée avec l'augmentation de la température ne peut pas être expliquée uniquement par l'agitation moléculaire. Il imagine alors une hypothèse radicale : pour réagir, les molécules doivent d'abord franchir une mystérieuse « barrière énergétique », un seuil invisible qui sépare l'état initial des produits formés. Seules certaines d'entre elles peuvent franchir ce "passage" car elles sont spécialement activées par l'énergie thermique. Ce concept est nommé par Arrhénius « molécule activée », et préfigure ce que nous appellerons bien plus tard **l'état de transition**.

Mais l'idée seule ne suffit pas. Il faut convaincre. En 1889, Arrhénius publie son fameux article, soutenu mais aussi challengé par Ostwald et van't Hoff. Il y formule une équation simple qui décrit la dépendance de k à la température :

🕇 À retenir

Equation d'Arrhénius

$$k(T) = A e^{-E_a/(RT)}$$

où:

- k(T) est la constante de vitesse à la température T (en K);
- A est le **facteur préexponentiel**, souvent interprété comme une fréquence de collisions efficaces (en $(\text{mol/L})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$);
- E_a est l'énergie d'activation (en J·mol⁻¹;
- R est la constante des gaz parfaits $(8.314 \, \mathrm{J \cdot mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1})$.

Exploitation graphique On peut linéariser la loi d'Arrhenius en prenant le logarithme népérien :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ainsi, un tracé de $\ln k$ en fonction de 1/T donne une droite :

- de pente $-E_a/R$;
- d'ordonnée à l'origine ln *A*.

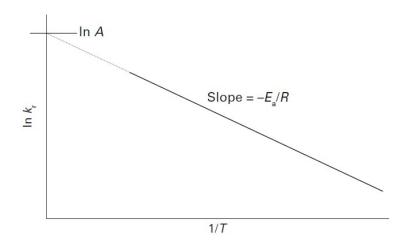


FIGURE 4 -

? À vous de jouer

La décomposition de N_2O_5 en NO_2 et O_2 est une réaction d'ordre un. Elle est suivie à différentes températures et les constantes de vitesse mesurées sont portées dans la table :

	25	35	45	55	65
$k ext{ (s}^{-1})$	$3,38 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-3}$	4.87×10^{-3}

Déterminer les valeurs de E_a et A pour cette réaction.

Réponse:

$$E_a = 103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad A = 4.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

2.3 Autres facteurs cinétiques

En plus de la température et des concentrations, beaucoup d'autres paramètres expérimentaux peuvent influencer significativement la vitesse d'une réaction. Leur maîtrise est essentielle aussi bien en laboratoire qu'en milieu industriel.

Présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur

Un catalyseur est généralement utilisé pour accélérer un processus chimique — ou tout simplement le rendre possible — sans pour autant agir sur l'équilibre (la constante ne change pas). Un inhibiteur a le rôle opposé : il permet de bloquer des réactions indésirables (par exemple, un conservateur alimentaire va freiner les phénomènes d'altération des aliments, un agent antirouille prévient l'apparition de la corrosion).

Définition

Un catalyseur est une espèce chimique qui :

- accélère la vitesse d'une réaction;
- intervient dans le mécanisme réactionnel;
- est régénérée à la fin de la transformation.

Son action se traduit par une modification du mécanisme, et donc une diminution de l'énergie d'activation E_a . La constante de vitesse k est ainsi plus élevée à température constante.

A Attention

Un catalyseur peut être très efficace en faible quantité (quantité dite *catalytique*) car il est régénéré à chaque fois qu'il a exercé son action. Il n'apparaît donc pas dans l'équation de réaction.

Il n'affecte ni le rendement final, ni l'enthalpie de réaction, ni l'état d'équilibre chimique. Il agit uniquement sur la vitesse.

Observation

Sans catalyseur, un grand nombre de réactions n'auraient tout simplement pas lieu!

- La vie, la respiration, la digestion, la photosynthèse ... La plupart des mécanismes biologiques sont des transformations catalysées par des molécules complexes appelées enzymes.
- La cuisson du pain, catalysée par les levures.
- La destruction de certains polluants dans les pots d'échappement des voitures (pots catalytiques), qui utilisent des complexes métalliques (platine, palladium, rhodium) comme catalyseurs.

État physique du système

La vitesse d'une réaction peut dépendre de l'état d'agrégation des réactifs :

- les réactions homogènes (en solution) dépendent principalement des concentrations et de la diffusion;
- les réactions hétérogènes (solide/liquide, gaz/solide...) sont souvent limitées par la surface de contact entre les phases.

Observation

Ces phénomènes d'activation cinétique par division de la matière sont très connus et font même partie de notre vie quotidienne :

- Café moulu vs. en grains : avez-vous essayé de mettre les grains de café directement dans l'eau chaude? Le café moulu libère plus rapidement ses arômes dans l'eau chaude grâce à une surface de contact bien plus grande.
- **Viande hachée vs. entière** : la cuisson et la digestion de la viande hachée sont plus rapides en raison d'une meilleure accessibilité des enzymes ou de la chaleur.
- **Comprimé effervescent entier vs. écrasé** : un comprimé écrasé réagit plus vite dans l'eau car les réactions se produisent à la surface.
- **Compostage de feuilles** : les feuilles broyées se décomposent plus vite que les feuilles entières grâce à une meilleure action des micro-organismes.
- Réaction entre un métal et un acide : Plus le solide est finement divisé, plus la réaction produit rapidement des bulles de CO₂, car plus de surface est exposée à l'acide.
- Explosion de poussières (farine, sucre, métaux) : en suspension dans l'air, les fines particules réagissent brutalement en présence d'une flamme à cause de leur surface totale énorme. De manière générale, le simple stockage de poudres en milieu industriel constitue un danger, et est à l'origine de nombreux accidents.
- **Dissolution du sel ou du sucre dans un liquide** : les cristaux fins ou pulvérisés se dissolvent bien plus rapidement.

Solvant et agitation

Le choix du solvant peut influencer :

- la solubilité des réactifs;
- la stabilité des espèces intermédiaires ou des états de transition;
- la polarité du milieu (notamment pour les réactions ioniques).

L'agitation permet d'homogénéiser le système, d'améliorer le contact entre les réactifs, et de réduire les limitations dues au transport de matière.

Observation

Agiter une bouteille de soda : cela accélère la libération du CO_2 dissous \rightarrow agitation = augmentation du contact gaz/liquide.

2.4 Interprétation microscopique

Lorsqu'Arrhénius propose sa relation et le concept d'énergie d'activation, il propose en réalité une nouvelle manière manière de se représenter le déroulement d'une transformation

chimique **au niveau microscopique**. Une réaction chimique n'est plus une simple collision aléatoire de particules : elle est désormais un **acte élémentaire** précis, qui n'aboutira à une transformation que si la barrière énergétique a été franchie.

Or, jusqu'ici nous nous sommes cantonnés à la description macroscopique au moyen d'équations de réactions. Lorsqu'on veut décrire la transformation chimique au niveau plus intime de l'acte moléculaire, il nous faut décomposer la notion de réaction chimique en succession d'actes élémentaires qui modélisent ce qui se passe au niveau microscopique.

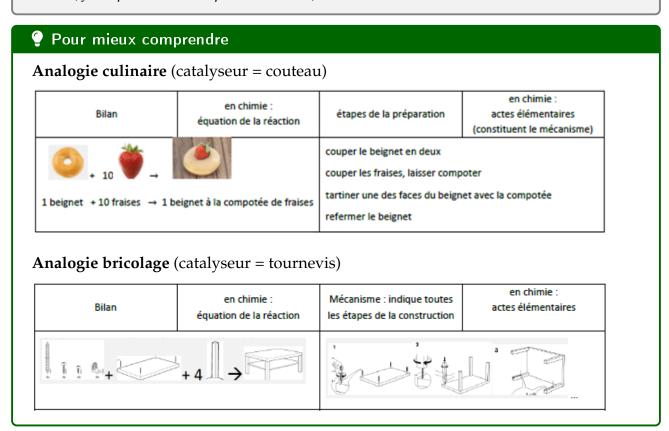
Définition

Une **réaction chimique** est décrite par une *équation de réaction* qui rend compte au niveau macroscopique de la conservation de la matière.

Un **acte élémentaire** modélise à l'échelle microscopique une étape indivisible de cette transformation : il correspond à un *événement moléculaire unique*.

Remarque

Une réaction peut se décomposer en plusieurs actes élémentaires successifs, formant un *mécanisme réactionnel*. L'analyse détaillée de ces mécanismes sera étudiée ultérieurement (*cf. chapitres de cinétique moléculaire*).



Dans le modèle dit de **la théorie des collisions**, la transformation chimique est initiée par une rencontre entre réactifs. Toutefois, *toutes les collisions ne conduisent pas à une réaction* :

— Les entités doivent se **rencontrer selon une orientation géométrique adéquate** (facteur

stérique);

— L'énergie relative des réactifs doit dépasser un seuil, appelé **énergie d'activation**, notée E_a .

Définition

Un **choc efficace** est une collision entre réactifs qui conduit effectivement à la transformation chimique : il suppose à la fois une orientation favorable et une énergie suffisante.

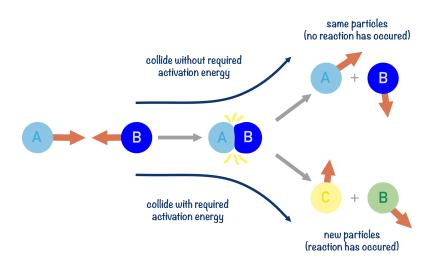


FIGURE 5 – Chocs efficaces ou non efficaces

Ce processus peut être représenté par un **profil énergétique** de la réaction : une courbe décrivant l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction d'un *paramètre de réaction* (ou *coordonnée de réaction*) :

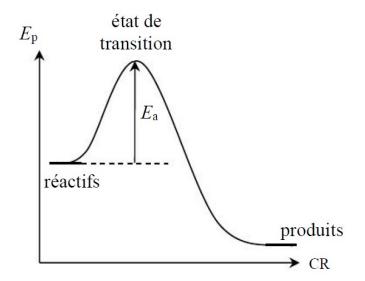


FIGURE 6 – Profil énergétique d'un acte élémentaire

Le sommet de cette courbe correspond à l'état de transition, configuration instable et transitoire que le système doit atteindre pour que la réaction ait lieu.

Remarque

Dans le cas d'une réaction élémentaire (une seule étape), les ordres partiels coïncident avec les coefficients stœchiométriques des réactifs.



Pour qu'un bracelet slap (ces bracelets rigides qui s'enroulent autour du poignet quand on les frappe) change de forme, il faut d'abord lui transmettre une impulsion suffisante : une petite tape rapide. Cette tape correspond à l'énergie d'activation.

De même, une réaction chimique ne peut avoir lieu que si les entités disposent, au moment de la collision, d'une énergie minimale : c'est cette barrière qu'elles doivent franchir pour atteindre l'état de transition.

- **Sans cette énergie**, rien ne se passe : le bracelet reste droit, les réactifs restent inchangés.
- Avec suffisamment d'énergie, la transformation est enclenchée : le bracelet s'enroule, les produits se forment.

Influence de la concentration et de la température

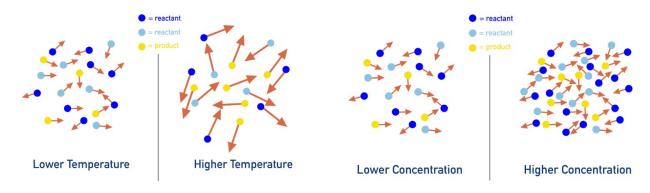


FIGURE 7 – Influence de la température

FIGURE 8 – Influence de la concentration

Une augmentation de la température augmente l'énergie cinétique des entités (molécules par exemple) donc le nombre de collisions (la fréquence des chocs est plus grande). Par ailleurs,

l'augmentation de l'énergie augmente la violence des chocs, et donc la probabilité de chocs efficaces.

De même, une plus grande concentration de réactifs augmente la probabilité de rencontre entre molécules.

Action d'un catalyseur

À l'échelle microscopique, un catalyseur agit en proposant une nouvelle voie réactionnelle, appelée **voie catalytique**, qui diffère de la transformation directe entre les réactifs et les produits. Cette voie alternative comporte un ou plusieurs états intermédiaires, mais présente surtout une **barrière énergétique plus basse** : l'énergie d'activation est diminuée.

Concrètement, cela signifie que :

- Le catalyseur interagit d'abord avec un ou plusieurs réactifs pour former un ou plusieurs *intermédiaires activés*.
- Ces intermédiaires se transforment ensuite en produits, en régénérant le catalyseur à la fin du processus.

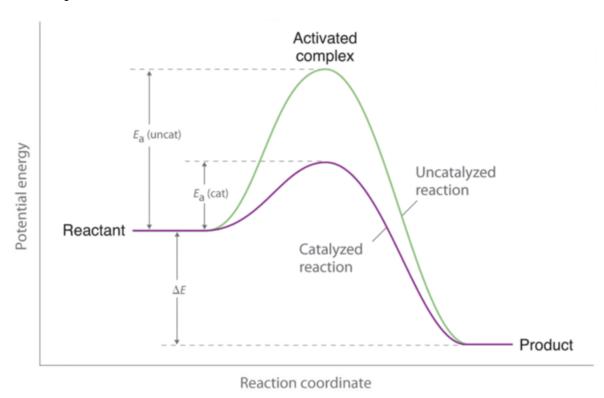


FIGURE 9 – Abaissement de l'énergie d'activation par un catalyseur

Le catalyseur **n'apparaît pas dans le bilan final** de la réaction : il est consommé puis reformé à chaque cycle catalytique. Son rôle essentiel est donc de **faciliter** la réaction sans être modifié de façon permanente.

3 Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

3.1 Méthodes expérimentales de suivi (mesure de concentration)

L'étude expérimentale d'une cinétique chimique repose sur la capacité à suivre l'évolution de la concentration d'une espèce chimique du milieu réactionnel au cours du temps. Il est généralement suffisant d'en suivre une seule, *judicieusement choisie*, car les concentrations des autres espèces peuvent être déduites à l'aide du tableau d'avancement et de l'équation-bilan : la connaissance de la concentration $[A_i](t)$ d'une espèce donnée permet ainsi de déterminer l'avancement $\xi(t)$, puis de reconstituer l'évolution de toutes les espèces mises en jeu.

Le choix de l'espèce à suivre dépend avant tout de la **faisabilité expérimentale** : l'expérimentateur privilégie celle dont la détection est la plus simple, la plus sensible et la plus fiable avec les moyens disponibles. On distingue pour cela deux grandes catégories de méthodes analytiques : les **méthodes physiques** (spectrophotométrie, conductimétrie...) et les **méthodes chimiques** (titrages, prélèvements, etc.).

Remarque

Une caractéristique essentielle des méthodes utilisées est qu'elles doivent être suffisamment rapides pour ne pas perturber la cinétique de la réaction étudiée. De plus, la vitesse d'une réaction dépend souvent fortement de la température : il est donc indispensable de maintenir la température du système constante pendant toute la durée de la mesure, d'autant plus si la grandeur physique suivie (comme la conductivité) dépend elle-même de cette température, ou si la réaction libère ou absorbe de la chaleur.

Methodes physiques de suivi cinétique

Les méthodes physiques reposent sur la mesure d'une propriété optique, électrique ou magnétique du système, qui dépend directement de la concentration d'une espèce présente. Elles permettent un suivi rapide, continu et non destructif de la réaction.

Spectrophotométrie C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées. Elle s'applique lorsque l'une des espèces mises en jeu (réactif ou produit) absorbe la lumière à une longueur d'onde donnée λ .

L'intensité lumineuse transmise par la solution est reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la **loi de Beer-Lambert** :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \, \ell \, [A]$$

où:

- A_{λ} est l'absorbance (sans unité) à la longueur d'onde λ ;
- ε_{λ} est le coefficient d'absorption molaire (en L·mol⁻¹·cm⁻¹);
- ℓ est le chemin optique (épaisseur de la cuve, en cm);
- [A] est la concentration molaire de l'espèce absorbante (en mol \cdot L⁻¹).

Cette méthode est très sensible et permet de suivre précisément l'évolution de [A](t) au cours du temps.

Polarimétrie La polarimétrie permet de suivre une transformation dans laquelle intervient au moins une espèce **optiquement active**. On mesure alors l'angle α de rotation du plan de polarisation de la lumière, qui est relié à la concentration par la **loi de Biot** :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda} \cdot c_{\mathbf{m}} \cdot \ell$$

où:

- $[\alpha]_{\lambda}$ est le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce (en ° · dm⁻¹·g⁻¹·cm³), dépendant de la température et de la longueur d'onde (souvent 589.3 nm, raie D du sodium);
- $c_{\rm m}$ est la concentration massique (en g/cm³);
- ℓ est la longueur du tube polarisant (en dm).

Cette méthode est très utile pour les réactions faisant intervenir des sucres ou des acides aminés.

Conductimétrie Certaines réactions modifient la nature ou la concentration des ions en solution, qui sont les porteurs de courant dans un solvant comme l'eau. On peut alors suivre l'évolution de la conductivité κ du milieu à l'aide d'une cellule conductimétrique.

Exemple: l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane:

$$(CH_3)_3CCl + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-$$

s'accompagne de la formation de deux ions : H^+ et Cl^- , ce qui provoque une augmentation nette de la conductivité du milieu. Le suivi de $\kappa(t)$ permet alors de tracer l'évolution de la réaction.

i Remarque

La conductivité dépend elle-même de la température : un bon contrôle thermique du système est donc indispensable pour garantir la précision des mesures.

Methodes chimiques de suivi cinétique

Les méthodes chimiques consistent à **prélever** à intervalles de temps réguliers un échantillon du milieu réactionnel, puis à doser une espèce du mélange pour en déterminer la concentration à l'instant du prélèvement. Le dosage est réalisé à l'aide d'une méthode analytique adaptée : titrage acido-basique, d'oxydoréduction, par complexation ou par précipitation.

Ce type de méthode permet une **détermination absolue** des concentrations, sans besoin d'étalonnage préalable, contrairement à la majorité des méthodes physiques.

Principe À chaque date t_i , on prélève un petit volume de la solution, que l'on soumet à un dosage immédiat. Cette méthode est dite **destructive** : chaque dosage nécessite un échantillon distinct. Le résultat donne la concentration $[A](t_i)$ d'une espèce choisie, permettant ensuite de remonter à l'avancement $\xi(t_i)$.

Problèmes liés à la poursuite de la réaction Un enjeu crucial est que la réaction ne doit pas se poursuivre entre le prélèvement et la fin du dosage. Pour cela, on applique une **trempe chimique**, destinée à arrêter ou à ralentir fortement la réaction dès le prélèvement. Plusieurs techniques sont utilisées :

- **Refroidissement brutal** : immersion immédiate de l'échantillon dans un bain glacé pour figer la réaction (ex : réactions à chaud suivies à température ambiante).
- **Dilution rapide** : l'ajout d'un grand volume de solvant diminue les concentrations et ralentit la réaction (particulièrement utile pour les réactions d'ordre 2).
- **Blocage chimique** : ajout d'un réactif qui supprime un catalyseur ou modifie le pH pour stopper une réaction acido-basique.

Exemple On peut suivre la cinétique de l'hydrolyse acide du saccharose en dosant la quantité de glucose formé. Le dosage est réalisé par une réaction d'oxydoréduction utilisant la liqueur de Fehling (cuivre(II) réduit en cuivre(I)) après arrêt de la réaction par refroidissement.

Avantages et inconvénients

— Avantages :

- Permet d'accéder directement aux concentrations absolues;
- Applicable à un grand nombre de réactions, y compris sans espèce détectable optiquement.

— Inconvénients :

- Méthode longue, destructrice, souvent fastidieuse à automatiser;
- Risque d'erreurs si la réaction n'est pas parfaitement figée;
- Moins adaptée aux réactions très rapides.

Remarque

Les méthodes chimiques sont souvent utilisées lorsqu'aucune méthode physique appropriée n'est disponible, ou en complément pour étalonner ou valider un suivi optique.

3.2 Cas d'un seul réactif

Les lois de vitesse sont des équations différentielles que l'on peut intégrer afin de prédire comment évoluent les concentrations des réactifs et des produits au cours du temps. Même les lois de vitesse les plus complexes peuvent être intégrées à l'aide d'outils numériques. Toutefois, dans un certain nombre de cas simples, des solutions analytiques — appelées lois de vitesse intégrées — peuvent être obtenues facilement, et se révèlent extrêmement utiles.

Le cas le plus simple possible est celui des réactions faisant intervenir un seul réactif A :

$$A \longrightarrow P$$

Ordre 0

Une réaction est dite d'ordre zéro si sa vitesse est indépendante de la concentration du réactif. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k$$
 Forme différentielle — Ordre 0 (3.1)

où k est la constante de vitesse, exprimée en mol·L $^{-1}$ ·s $^{-1}$. Cette équation différentielle peut être intégrée directement :

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \mathrm{d}[A] = -k \int_0^t \mathrm{d}t$$

ce qui donne, après intégration :

$$[A](t) = [A]_0 - kt$$
 Forme intégrale — Ordre 0 (3.2)

Cette expression montre que la concentration décroît linéairement avec le temps : le graphique de [A](t) en fonction de t est une droite de pente -k et d'ordonnée à l'origine $[A]_0$. La réaction atteint sa fin (c'est-à-dire lorsque [A](t)=0) au temps $t=[A]_0/k$. On dit alors que la réaction a atteint son « temps de disparition ».

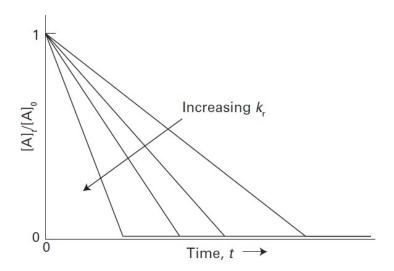


FIGURE 10 – Cinétique d'ordre 0

Remarque

Cette relation est typiquement observée dans des réactions catalytiques où le site catalytique est saturé, rendant la vitesse indépendante de la concentration du substrat.

Ordre 1

Une réaction est dite d'ordre un si sa vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k[A]$$
 Forme différentielle — Ordre 1 (3.3)

où k est la constante de vitesse, en ${\bf s}^{-1}$. Il s'agit d'une équation différentielle à variables séparables :

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

L'intégration donne :

$$\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -kt$$
Forme intégrale — Ordre 1 (3.4)

ou, sous une forme équivalente :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

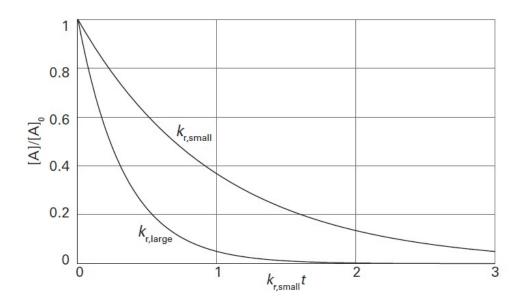


FIGURE 11 – Cinétique d'ordre 1

Remarque

De la rigueur mathématique de la séparation des variables

Les lois de vitesse différentielles utilisées en cinétique chimique peuvent être rigoureusement résolues par des méthodes d'analyse mathématique, à condition de respecter certains cadres théoriques. Ici, la fonction f([A]) = -k[A] est continue et lipschitzienne, ce qui permet d'employer cette méthode (théorème de Cauchy-Lipschitz).

Les méthodes souvent utilisées en chimie — séparation de variables, intégration directe — sont donc justifiées a posteriori par les théorèmes fondamentaux de l'analyse, même si elles sont appliquées sans preuve complète dans le cadre du cours.

Le graphique de ln[A] en fonction de t est une droite de pente -k. Cette relation est très fréquemment rencontrée pour des réactions élémentaires monomoléculaires, telles que des décompositions thermiques ou des processus de désintégration radioactive.

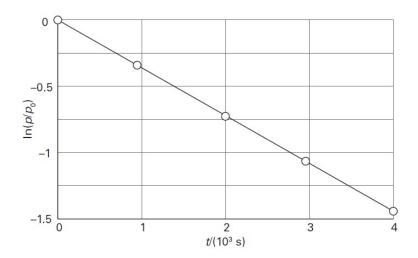


FIGURE 12 – Détermination de k pour une cinétique d'ordre 1

Définition

On appelle **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent :

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

On peut déterminer $t_{1/2}$ en substituant dans l'expression exponentielle :

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

On remarque que, pour une réaction d'ordre un, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

Ordre 2

Une réaction est dite d'ordre deux si la vitesse est proportionnelle au carré de la concentration d'un seul réactif, ou au produit des concentrations de deux réactifs distincts. Dans notre cas :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k[A]^2$$
 Forme différentielle — Ordre 2 (3.5)

on a une équation différentielle à variables séparables :

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

ce qui donne, après intégration :

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$
 Forme intégrale — Ordre 2 (3.6)

Cette relation montre que le graphique de 1/[A] en fonction du temps est une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$.

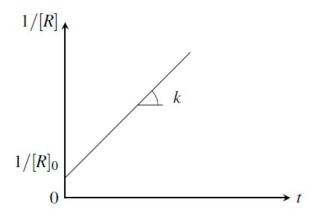


FIGURE 13 – Cinétique d'ordre 2

Le temps de demi-réaction est obtenu en posant $[A](t_{1/2})=[A]_0/2$, ce qui conduit à :

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

D'où:

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

On observe que, contrairement à la réaction d'ordre un, le temps de demi-réaction dépend ici de la concentration initiale.

Ordre n>2

En pratique, on se limite généralement aux cas précédents : n=0,1 ou 2. On traite rarement des ordres supérieurs, mais la méthode reste la même que précédemment et conduit au résultat :

$$k_r t = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$$

3.3 Cas d'une réaction faisant intervenir plusieurs réactifs

Nous étudions la réaction suivante (on procède par itération si plus de réactifs) :

$$a A + b B \longrightarrow P$$

La loi de vitesse s'écrit : $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

Ces réactions sont plus complexes à traiter, mais on peut se ramener à la situation précédente en choisissant les conditions expérimentales selon l'information que l'on recherche :

- **Détermination de l'ordre global** : réactifs dans les proportions stœchimoétriques.
- **Détermination des ordres partiels** : réactifs en large excès, sauf un. C'est la méthode dite de **dégénerescence de l'ordre**

Proportions stœchiométriques

A t=0 on a : $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$

Et à tout instant $t : \frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$

La loi de vitesse s'écrit:

$$v = k[A]^{\alpha} \cdot \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta} [A]^{\beta} = k' \cdot [A]^{\alpha + \beta}$$

Et on se ramène aux calculs de la section précédente pour déterminer l'ordre global $\alpha + \beta$.

Dégénerescence de l'ordre

Dans certaines conditions expérimentales, la concentration de l'un des réactifs est maintenue **quasi constante**, typiquement lorsqu'il est en large excès. Supposons ici que $[B] \gg [A]$. On peut alors approximer $[B](t) \approx [B]_0$, et la loi de vitesse devient :

$$v = k_{\text{app}}[A]^{\alpha}$$
 avec $k_{\text{app}} = k[B]_0^{\beta}$

On observe alors une **cinétique d'ordre** α **apparent**, bien que la réaction soit fondamentalement d'ordre $\alpha + \beta$. L'ordre mesuré expérimentalement est dit *dégénéré* car il dépend des conditions initiales.

3.4 Méthodes de traitement des données expérimentales

Dans la pratique on cherche à déterminer si la réaction admet un ordre, et dans l'affirmative :

- l'ordre global,
- les ordres partiels par rapport à chaque réactif,
- la constante de vitesse de la réaction.

Pour une réaction qui n'a encore jamais été étudiée, la valeur éventuelle de l'ordre global est *a priori* totalement inconnue. Il existe deux grands types de déterminations :

- Les méthodes intégrales qui reposent sur la courbe [A] = f(t), déduite par intégration de la loi de vitesse basée sur les lois cinétiques établies dans la partie précédente. Ces méthodes nécessitent de faire préalablement des hypothèses sur les ordres. Elles peuvent donc compléter ou valider une première détermination rapide.
- Les méthodes différentielles basées sur la dérivation par rapport au temps des concentrations mesurées pour obtenir v=f(t). Ces méthodes peuvent s'avérer plus longues mais fournissent les grandeurs cinétiques sans nécessiter d'hypothèse préalable.

3.5 Méthodes différentielles : exploitation de v = f(t) ou de v_0

Méthode des vitesses instantanées

Cette méthode est utilisée lorsque l'on n'a a priori aucun renseignement sur la réaction. Elle repose sur l'exploitation directe de la courbe [A](t) obtenue expérimentalement. Elle consiste à calculer, pour plusieurs instants t, la **vitesse instantanée** v(t), c'est-à-dire la déri-vée $-\frac{\mathrm{d}[A](t)}{\mathrm{d}t}$, puis à analyser la dépendance de v(t) vis-à-vis de [A](t).

Point Méthode

- 1. Dérivation de [A](t). Plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre à partir des données et des outils numériques : dérivation graphique, dérivation d'un ajustement lissé (après modélisation).
- 2. On trace $\ln v(t)$ en fonction de $\ln[A](t)$.
- 3. Si la loi est de type $v(t) = k [A]^m$, le tracé (ou la modélisation numérique) donne une droite de pente m (ordre partiel apparent) et d'ordonnée à l'origine $\ln k$:

$$lnv = lnk + m \cdot ln[A]$$

Avantages

- Méthode directe, applicable à tout instant de la réaction;
- Permet de détecter une éventuelle variation du comportement cinétique au cours du temps.

Inconvénients

- Moins précise si les données sont bruitées : la dérivation accentue les erreurs expérimentales;
- Nécessite un ajustement préalable si la courbe [A](t) est irrégulière.

' Classique à maîtriser

La décomposition du violet cristallisé (V^+) dans une solution contenant un large excès d'hydroxyde de sodium est une réaction étudiée classiquement par spectrophotométrie UV-Visible. L'équation globale de la réaction s'écrit :

$$V^{+}\left(aq\right) +OH^{-}\left(aq\right) \longrightarrow Produits\,incolores$$

Le cristal violet est un colorant de teinte violette dont l'absorbance maximale est mesurée à $\lambda=590$ nm. Son coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est $\varepsilon=8.0\times10^4~{\rm L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}}$. La cuve utilisée a une épaisseur de l=1.0 cm.

Un suivi cinétique a été réalisé en mesurant l'absorbance A(t) de la solution à intervalles réguliers. Le tableau suivant donne les valeurs mesurées :

t (s)
 40
 90
 140
 190
 240
 290
 350
 400
 450
 600

$$[V^+]$$
 (×10⁻⁵ mol·L⁻¹)
 2,14
 1,77
 1,47
 1,23
 1,03
 0,87
 0,71
 0,60
 0,51
 0,33

Travail demandé

- 1. Indiquer, en justifiant, la loi de vitesse effective simplifiée à considérer.
- 2. Justifier la pertinence de la spectrophotométrie comme méthode de suivi. Indiquer la relation entre l'absorbance et la concentration.
- 3. (**Dérivation Méthode 1**) Estimer la dérivée temporelle calculer des valeurs approchées des vitesses aux différentes dates selon :

$$\frac{d[A]}{dt}\Big|_{t=t_i} \approx \frac{[A]_{i+1} - [A]_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$

- 4. (Dérivation Méthode 2) Ajuster les données expérimentales à un polynôme de degré 2 par la méthode des moindres carrés. Dérive analytiquement ce modèle, ce qui donne une expression de la vitesse en tout point t. Avantage : cette méthode permet d'atténuer les effets du bruit et de donner une estimation régulière de la vitesse. Elle est particulièrement adaptée si les données présentent une courbure douce et régulière.
- 5. En déduire l'ordre partiel probable par rapport au cristal violet et estimer la constante de vitesse apparente. Exprimer les résultats avec leur incertitude pour un intervalle de confiance de 95 % (loi normale).

Correction

1. Dans les conditions expérimentales, la solution contient un **large excès d'ions hydroxyde**, donc leur concentration reste quasi constante au cours du temps. On considère donc que

la concentration en OH⁻ est constante. On peut alors écrire la loi de vitesse :

$$v = k[V^+]^{\alpha}[OH^-]^{\beta}$$

et la simplifier en:

$$v = k_{\text{app}}[V^+]^{\alpha}$$
 avec $k_{\text{app}} = k[OH^-]^{\beta}$

On parle alors de **loi de vitesse apparente** : la réaction est d'ordre effectif m vis-à-vis de V^+ , l'ordre n vis-à-vis de OH^- étant **dégénéré** (absorbé dans la constante k_{app}).

Conclusion : dans ces conditions, on peut étudier la cinétique comme si la réaction ne dépendait que de la concentration en V^+ , avec une loi de vitesse apparente :

$$v = k_{\rm app}[V^+]^{\alpha}$$

2. Le cristal violet est un composé coloré qui présente une forte absorption dans le visible (maximum d'absorbance à $\lambda = 590\,\mathrm{nm}$). Le suivi de la réaction est donc possible par spectrophotométrie UV-Visible, une technique non destructive, rapide et sensible. Selon la **loi de Beer-Lambert**, la relation entre l'absorbance A de la solution et la concentration C du soluté absorbant est donnée par :

$$A(t) = \varepsilon l \left[V^+ \right](t)$$

où:

- ε est le coefficient d'absorption molaire du cristal violet à $\lambda = 590$ nm,
- -l = 1.0 cm est l'épaisseur de la cuve,
- $[V^+](t)$ est la concentration à l'instant t.
- 3. On souhaite estimer la vitesse de disparition de V⁺ à partir des données expérimentales, en utilisant une **dérivation numérique par différences finies centrées**. Cette méthode d'ordre 2 fournit une bonne approximation locale de la dérivée, tout en réduisant les effets du bruit. On applique la formule à chaque point t_i sauf aux extrémités (où une dérivée avant/arrière serait nécessaire). Par exemple :

$$\left. \frac{\mathrm{d}[\mathrm{V}^+]}{\mathrm{d}t} \right|_{t=140\,\mathrm{s}} \approx \frac{1,23-1,77}{190-90} = \frac{-0,54}{100} = -5,4 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

On répète ce calcul pour chaque point intermédiaire du tableau. Ce qui donne :

t (s)	40	90	140	190	240	290	350	400	450	600
$[V^+]$ (mol · L ⁻¹)	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$0.87 \cdot 10^{-5}$	$0.71 \cdot 10^{-5}$	$0,60 \cdot 10^{-5}$	$0,51 \cdot 10^{-5}$	$0,33 \cdot 10^{-5}$
$v(t) \text{ (mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$	_	$-6,7 \cdot 10^{-8}$	$-5,4\cdot 10^{-8}$	$-4,4 \cdot 10^{-8}$	$-3,6 \cdot 10^{-8}$	$-3,2\cdot 10^{-8}$	$-2,7 \cdot 10^{-8}$	$-2,0\cdot 10^{-8}$	$-1.4 \cdot 10^{-8}$	_

TABLE 1 – Estimation de la vitesse par dérivation centrée

4. On ajuste les données expérimentales par un polynôme de degré 2 :

$$[V^+](t) \approx P(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

Le modèle ajusté ici est :

$$P(t) = a_2 t^2 + a_1 t + a_0$$
 avec $a_2 = 5.08 \times 10^{-11}$, $a_1 = -2.47 \times 10^{-8}$, $a_0 = 2.32 \times 10^{-5}$

On dérive analytiquement le modèle :

$$v(t) = \frac{d[V^+]}{dt} = P'(t) = 2a_2t + a_1$$

Cette expression permet de calculer la vitesse de disparition à tout instant t. Voici les résultats obtenus :

t (s)	40	90	140	190	240	290	350	400	450	600
$[V^+]$ (mol · L ⁻¹)	2,14 <i>e</i> -5	1,77e-5	1,47e-5	1,23 <i>e</i> -5	1,03e-5	8,70 <i>e</i> -6	7,10 <i>e</i> -6	6,00e-6	5,10 <i>e</i> -6	3,30 <i>e</i> -6
$v(t) \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	-6,27e-8	-5,70e-8	-5,13e-8	-4,55e-8	-3,98e-8	-3,41e-8	-2,72e-8	-2,15e-8	-1,58e-8	1,38e-9

TABLE 2 – Vitesses estimées par modélisation polynomiale de degré 2 (format horizontal)

5. Pour déterminer l'ordre partiel α de la réaction vis-à-vis de V⁺, on exploite la relation suivante :

$$v(t) = k_{\text{app}}[V^+]^{\alpha} \quad \Rightarrow \quad \ln v(t) = \ln k_{\text{app}} + \alpha \ln[V^+]$$

On trace donc $\ln v(t)$ en fonction de $\ln[V^+](t)$. La pente de la droite donne α , et l'ordonnée à l'origine donne $\ln k_{\rm app}$.

L'ajustement linéaire donne :

- Avec la première méthode de dérivation : $\alpha = (1,21\pm0,12)$ et $k = (3,45\pm0,17)\times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,
- Avec la deuxième méthode de dérivation : $\alpha = (1,04\pm0,19)$ et $k = (3,29\pm0,30)\times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

On peut conclure à un ordre 1 par rapport à V^+ et une constante de vitesse apparente déterminée avec une bonne précision.

Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température : dans chacune d'elles, on étudie l'évolution de la concentration [A] à partir d'une concentration initiale, $[A]_0$ connue. On en déduit la valeur de la vitesse initiale v_0 en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe [A](t). À partir de diverses valeurs de $[A]_0$ on obtient diverses valeurs de v_0 .

Or par hypothèse, $v_0 = k \cdot [A]_0^{\alpha}$. En traçant $\ln v_0 = \ln k + \alpha \cdot \ln[A]_0$ on obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln k$.

Remarque

Notons que cette méthode permet de déterminer **l'ordre initial** de la réaction et **pas son ordre courant**; il faut ensuite vérifier si ces deux notions coïncident. Cette méthode consiste à mesurer la **vitesse initiale** v_0 de la réaction, c'est-à-dire la vitesse à l'instant t=0, pour différentes conditions initiales de concentrations des réactifs. Cette vitesse correspond à la pente de la tangente à la courbe [A](t) à l'origine.

3.6 Méthodes intégrales : exploitation de [A] = f(t) ou de $t_{1/2}$

On utilise les formes intégrales des lois de vitesse déterminées à la section 3.2. On fait une hypothèse sur l'ordre et on intègre la loi de vitesse pour prévoir [A] = f(t), puis on compare les résultats expérimentaux à la prévision. Il s'agit d'une méthode **hypothético-déductive**.

Méthode graphique (dite "méthode intégrale")

Point Méthode

- 1. On se place expérimentalement dans des conditions permettant de se ramener au cas à un seul réactif A (dégénérescence de l'ordre, proportions stœchiométriques).
- 2. On suppose que la vitesse suit une loi de la forme $v(t) = k[A]^{\alpha}$, en faisant une hypothèse sur la valeur de $\alpha : \alpha = 0, 1, 2 \dots$
- 3. On intègre alors l'équation différentielle pour obtenir une relation entre [A](t) et t. On en déduit le tracé à réaliser à partir des données : **on choisit les grandeurs** à tracer de manière à conduire à un tracé linéaire.

Ordre n	Loi de vitesse intégrée	Tracé linéaire	Pente (valeur de k)
0	$[A](t) = [A]_0 - kt$	[A] vs t	-k
1	$\ln[\mathbf{A}](t) = \ln[\mathbf{A}]_0 - kt$	ln[A] vs t	-k
2	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	1/[A] vs t	+k
$n \neq 1$	$[A]^{1-n} = [A_0]^{1-n} + (n-1)kt$	$[A]^{1-n}$ vs t	(n-1)k

4. Vérification de la linéarité :

- Le nuage de points doit être aligné;
- L'ajustement linéaire (régression) peut être utilisé pour quantifier la qualité du modèle (coefficient R^2 proche de 1).
- Possibilité également d'analyser les *résidus* ou la variance dans des méthodes d'analyse plus avancées (p-value, Fisher, etc.).

Remarque

Quelques remarques sur la méthode intégrale

- n>2 rare (pour un ordre partiel) : dans la pratique, l'étude des lois de vitesse s'arrête presque toujours aux ordres 0, 1 ou 2. Les ordres supérieurs sont rarement rencontrés.
- Cette méthodes supposent que l'on connaisse a priori la forme de la loi de vitesse.
 Elles ne permettent donc pas de tester directement un ordre inconnu, mais plutôt de vérifier une hypothèse.
- La réaction ne suit pas une loi de vitesse simple (ordre fractionnaire ou complexe); dans ce cas, la méthode intégrale n'est pas utilisable.
- Cette méthode permet de visualiser rapidement si un ordre cinétique est compatible avec les données; mais il est souvent utile de combiner cette méthode avec la méthode des vitesses initiales ou la méthode différentielle pour confirmer les résultats obtenus.

' Classique à maîtriser

On veut étudier la cinétique de la réaction suivante, l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle par la soude :

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

L'étude se fait à température ambiante et le suivi de la cinétique est fait par pH-métrie. L'objectif est de déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde et La constante de vitesse. Pour cela on introduit dans un bécher 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol \cdot L⁻¹ et 90 mL d'eau déminéralisée.

À l'instant t = 0, on introduit dans la solution 1 mL d'éthanoate d'éthyle et on mesure le pH à des intervalles de temps réguliers (14 secondes). On obtient les résultats suivants :

t (s)	0	14	28	42	56	70	84	98	112	126
рН	11.12	11.06	11.06	11.02	10.99	10.94	10.89	10.84	10.80	10.74
t (s)	140	154	168	182	196	210	224	238	252	266
рН	10.69	10.64	10.60	10.56	10.50	10.47	10.41	10.38	10.33	10.24

- 1. Montrer que l'ester est en grand excès par rapport aux ions hydroxyde. Comment appelle-t-on cette méthode de détermination de l'ordre partiel?
- 2. Appliquer la méthode intégrale pour déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde.
- 3. Déterminer la constante de vitesse (avec l'incertitude associée).

Correction

1. On a introduit dans le milieu réactionnel :

- $V_{\rm OH^-}=10$ mL d'une solution à $C_{\rm OH^-}=0$,1 mol · L $^{-1}$ soit $n_{\rm OH^-}=C$ · V=1,0 × 10^{-3} mol;
- $V_{\rm ester}=1\,{\rm mL}\,{\rm d}'$ éthanoate d'éthyle pur. La masse volumique de l'éthanoate d'éthyle est environ 0,90 g · cm $^{-3}$ et sa masse molaire $M=88,11\,{\rm g}\cdot{\rm mol}^{-1}$, d'où :

$$n_{\text{ester}} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0.90 \times 1.00}{88.11} \approx 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

On a donc:

$$\frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{OH}^-}} \approx \frac{1.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-3}} = 10$$

L'ester est donc en grand excès par rapport aux ions hydroxyde (environ dix fois plus concentré).

Dans ce contexte, on peut considérer que sa concentration reste pratiquement constante au cours du temps. On parle alors de la **méthode de la dégénérescence de l'ordre**, qui permet d'étudier la dépendance de la vitesse vis-à-vis d'un seul réactif à la fois.

La loi de vitesse s'écrit dans ce cas :

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

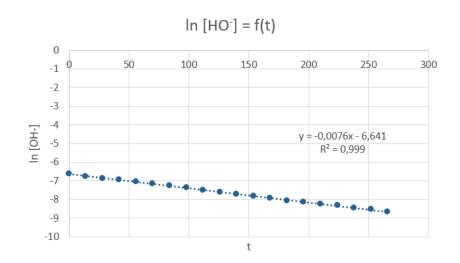
où $k'=k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\alpha$ est une constante apparente. L'étude de la cinétique permet alors d'accéder à l'ordre partiel β par rapport aux ions hydroxyde.

2. A chaque date, on calcule $[HO^-]$ à partir du pH : $[HO^-] = 10^{pH-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On trace ensuite les courbes suivantes :

- (a) $[HO^-]$ en fonction de t pour tester n = 0
- (b) $ln[HO^-]$ en fonction de t pour tester n = 1
- (c) $1/[HO^-]$ en fonction de t pour tester n=2

La courbe qui donne une droite est celle correspondant à l'ordre effectif recherché. L'analyse graphique (à réaliser sur tableur ou à partir d'un script python) montrera que la courbe $\ln[HO^-]$ en fonction du temps est linéaire. On en déduit que l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde est 1.



3. Les données de régression donnent pour la pente une valeur -0,00762 avec un écart-type de 0,00006 que l'on multiplie par 2 pour avoir l'incertitude, en supposant la loi normale, et l'intervalle de confiance étant fixé à 95 % :

$$k = (7,62 \pm 0,12) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Méthode des temps de demi-réaction

La **méthode des temps de demi-réaction** repose sur l'analyse de l'évolution du temps nécessaire pour que la concentration d'un réactif soit réduite de moitié ($t_{1/2}$) en fonction de sa concentration initiale $[A]_0$. Elle constitue une méthode indirecte mais robuste pour déterminer l'ordre d'une réaction sans recourir à une linéarisation graphique complète.

Cette approche est fondée sur les lois intégrées de la cinétique chimique. En effet, pour chaque ordre cinétique, on peut extraire une expression analytique du temps de demi-réaction, comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Ordre <i>n</i>	Expression de $t_{1/2}$	Dépendance avec $[A]_0$
0	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	Proportionnelle à $[A]_0$
1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	Indépendante de $[A]_0$
2	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$	Inversement proportionnelle à $[A]_0$
$n \neq 1$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$	Inversement proportionnelle à $[A]_0^{n-1}$

Cette méthode est souvent utilisée en complément ou en préambule à une analyse plus complète par méthode intégrale ou différentielle. Elle permet notamment de :

- détecter rapidement un comportement d'ordre 1 (cas fréquent en cinétique de décomposition),
- vérifier la cohérence des résultats expérimentaux avec une loi de vitesse supposée,
- identifier un changement de mécanisme cinétique si $t_{1/2}$ cesse de suivre la tendance attendue.

Limite : pour les ordres non entiers ou pour des réactions multivariables (ordres partiels), cette méthode devient difficilement exploitable isolément. Elle suppose également que la concentration en réactif soit mesurable avec précision à différents temps.

3.7 Récapitulatif

Famille	Méthode	Résumé des caractéristiques
Méthodes différentielles	Vitesse instantanée	Données : $[A](t)$ à plusieurs instants proches.
		Objectif : déterminer l'ordre via $v(t) = -\frac{d[A]}{dt}$.
		Avantages : méthode locale, rigoureuse.
		Limites : très sensible au bruit; nécessite une dérivation fiable.
	Vitesses initiales	Données : v_0 pour différentes $[A]_0$.
		Objectif: obtenir les ordres partiels.
		Avantages : robuste; évite les interférences postérieures.
		Limites : nécessite plusieurs expériences; suppose réaction irréversible.
Méthodes intégrales	Méthode graphique	Données : $[A](t)$ sur une large plage temporelle.
		Objectif : tester des linéarisations associées à différents ordres.
		Avantages : identification visuelle; simple à mettre en œuvre.
		Limites : nécessite une hypothèse préalable sur l'ordre; sensible au bruit.
	Temps de demi-réaction	Données : $t_{1/2}$ pour différentes $[A]_0$.
		Objectif : estimer l'ordre global via $t_{1/2} = f([A]_0)$.
		Avantages : méthode simple, utile en exploration.
		Limites : valable uniquement pour des réactions simples.

Table 3 – Comparaison des principales méthodes d'exploitation des données cinétiques

Annexe A: le groupe des ionistes

Les "ionistes" À la fin du XIX^e siècle, trois hommes aux origines très différentes vont se rencontrer et transformer radicalement la chimie. Wilhelm Ostwald (1853-1932), né en Lettonie, professeur charismatique et influent en Allemagne, Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), chimiste néerlandais rigoureux et précurseur discret, et le jeune Svante Arrhénius (1859-1927), chimiste suédois ambitieux mais initialement isolé, vont croiser leurs chemins et marquer durablement l'histoire de la chimie.



Svante Arrhenius (1959-1927)



Jacobus van't Hoff (1852-1911)



Wilhelm Ostwald (1853-1932)

FIGURE 14 – Les ionistes

Van't Hoff, dès le début des années 1880, pose les fondations de la chimie physique en étudiant précisément les équilibres chimiques. Sa contribution majeure est d'avoir établi mathématiquement la dépendance des équilibres à la température : il montre que l'effet de la température sur un équilibre est directement lié au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.

Wilhelm Ostwald, figure centrale de ce trio, est le véritable leader scientifique du groupe. Doté d'une grande énergie intellectuelle et d'un pouvoir fédérateur exceptionnel, il rassemble autour de lui de nombreux chercheurs à Leipzig et diffuse activement les idées novatrices sur l'importance des phénomènes énergétiques et ioniques dans les réactions chimiques.

C'est dans ce contexte stimulant, mais initialement sceptique envers les idées nouvelles, que Svante Arrhénius, âgé d'à peine 25 ans en 1884, propose sa théorie révolutionnaire de la **dissociation électrolytique**, selon laquelle certaines substances dissoutes dans l'eau se séparent spontanément en ions. Cette idée, d'abord accueillie avec méfiance, devient rapidement un pilier de la chimie physique grâce au soutien déterminant d'Ostwald, qui reconnaît immédiatement son importance et en assure la promotion dans toute l'Europe scientifique. C'est d'ailleurs lui qui invente et popularise le terme « ionistes », pour désigner la nouvelle école de pensée qu'il soutient.

Le concept fondamental de la dissociation ionique permet ainsi à Arrhénius d'aborder l'énigme du rôle de la température sur les réactions chimiques. En étudiant la cinétique d'une réaction spécifique, l'inversion du saccharose catalysée par des acides, il découvre que l'accélération observée avec l'augmentation de la température ne peut être expliquée uniquement par l'agitation moléculaire classique. Il postule alors l'existence d'un intermédiaire énergétique, la «

molécule activée », préfigurant ainsi l'état de transition moderne.

Obsédé par une idée fixe, Arrhénius cherche une explication à un phénomène intriguant : pourquoi la vitesse des réactions chimiques augmente-t-elle si fortement avec la température, bien plus que ce que la théorie classique des collisions moléculaires semble permettre?

En étudiant minutieusement l'inversion du saccharose catalysée par des acides, Arrhénius constate que l'énergie cinétique des molécules seule ne suffit pas à expliquer les observations expérimentales. Il imagine alors une hypothèse radicale : pour réagir, les molécules doivent d'abord franchir une mystérieuse « barrière énergétique », un seuil invisible qui sépare l'état initial des produits formés. Une sorte de "passage interdit", où seules certaines molécules, spécialement activées par l'énergie thermique, réussissent à pénétrer. Ce concept est nommé par Arrhénius « molécule activée », et préfigure ce que nous appellerons bien plus tard **l'état de transition**.

En 1889, Arrhénius publie son célèbre article introduisant une relation simple et puissante :

Mais l'idée seule ne suffit pas. Il faut convaincre. En 1889, Arrhénius publie son fameux article, soutenu mais aussi challengé par Ostwald et van't Hoff. Il y formule une équation simple :

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Cette équation, devenue depuis universelle, renferme un concept révolutionnaire : l'énergie d'activation E. C'est la hauteur exacte de cette fameuse barrière, cette frontière énergétique que seules certaines molécules peuvent franchir.

Le génie d'Arrhénius ne tient pas seulement à cette équation, mais à la vision profonde qui l'accompagne. Une réaction chimique n'est plus une simple collision aléatoire de particules : elle est désormais un acte élémentaire précis, qui n'aboutira à une transformation que si la barrière énergétique a été franchie. Cette barrière sera représentée graphiquement des décennies plus tard, sous la forme du profil réactionnel moderne, avec son pic caractéristique marquant précisément l'état de transition, fugace et instable :

Van't Hoff est impressionné mais prudent, Ostwald enthousiaste et conquérant, Arrhénius, quant à lui, implacable dans sa conviction. Leur trio, complexe mais indissociable, permet au concept de franchir toutes les résistances académiques. Ensemble, ils fondent la chimie physique moderne. Ainsi, l'effet de la température sur la cinétique chimique, loin d'être une simple loi empirique, elle est le fruit d'une nouvelle manière de penser les transformations de la matière.