

Chapitre 1

Cinétique Chimique Avancée

Chapitre 1 : Fondements et Concepts Fondamentaux

Pr. Samir KENOUCHE

1.1 Introduction et Épistémologie

La cinétique chimique ne se limite pas à la mesure des vitesses de réaction ou des constantes cinétiques ; elle constitue avant tout un outil de compréhension mécanistique. Là où la thermodynamique renseigne sur la possibilité d'une transformation, à travers des fonctions d'état telles que l'énergie libre de Gibbs, la cinétique chimique s'attache à la manière dont cette transformation s'opère. En thermodynamique, une réaction est dite favorable lorsque la variation d'énergie libre est négative. Cependant, cette condition n'est ni suffisante ni prédictive quant à la réalisation effective de la réaction sur une échelle de temps donnée. De nombreuses réactions thermodynamiquement permises sont cinétiquement inhibées, parfois au point d'être pratiquement inobservables. Cette distinction fondamentale met en évidence que la réactivité chimique ne dépend pas uniquement de la stabilité relative des états initial et final, mais essentiellement de la structure énergétique du chemin réactionnel qui les relie.

La cinétique chimique introduit ainsi la notion centrale de barrière de potentiel, associée à l'état de transition. Cette barrière représente l'énergie minimale que le système doit surmonter pour évoluer du réactif vers le produit. La hauteur et la forme de cette barrière et non uniquement la profondeur des minima énergétiques, déterminent la vitesse de réaction. Dans ce cadre, la réactivité peut être interprétée comme la capacité d'un système moléculaire à accéder à des configurations électroniques et nucléaires de haute énergie mais de courte durée de vie.

D'un point de vue épistémologique, cette distinction reflète deux modes complémentaires de description du phénomène chimique. La thermodynamique adopte une approche statique et globale, fondée sur des états d'équilibre, tandis que la cinétique repose sur une approche dynamique et locale, attentive aux trajectoires suivies dans l'espace des configurations. La barrière de potentiel devient alors un concept médiateur entre ces deux cadres : elle encode à la fois des informations énergétiques (relevant de la thermodyna-

mique) et des informations structurales et électroniques (relevant de la cinétique et de la mécanique quantique).

Enfin, l'analyse cinétique moderne dépasse la simple description empirique des vitesses pour intégrer des concepts issus de la mécanique quantique et de la théorie des surfaces d'énergie potentielle. Dans cette perspective, comprendre la réactivité chimique revient à analyser comment la redistribution électronique, les effets de couplage et la topologie de la surface d'énergie gouvernent l'accessibilité de l'état de transition. La cinétique chimique apparaît ainsi non seulement comme une science du temps, mais comme une science du passage, reliant structure électronique, dynamique et transformation chimique.

1.2 Profil Énergétique et État de Transition

Pour qu'une collision entre réactifs soit efficace et conduise à une transformation chimique, il ne suffit pas qu'elle se produise avec une fréquence suffisante. Les réactifs doivent atteindre une configuration particulière de haute énergie, appelée *complexe activé* ou *état de transition*, correspondant au sommet du profil énergétique le long de la coordonnée de réaction. La figure 1.1 représente un profil énergétique unidimensionnel idéal décrivant l'évolution de l'énergie potentielle du système au cours de la réaction.

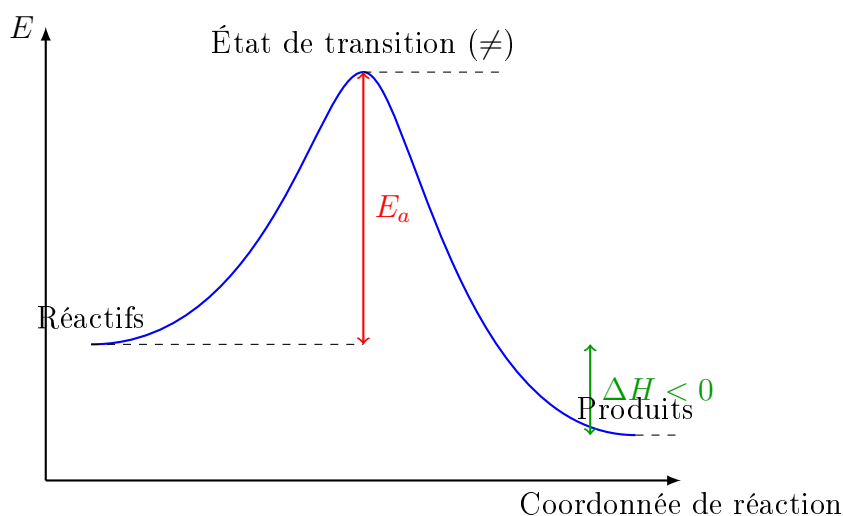


FIGURE 1.1 – Profil énergétique schématisé d'une réaction exothermique illustrant l'énergie d'activation E_a , l'état de transition et la variation d'enthalpie ΔH .

L'axe horizontal représente la *coordonnée de réaction*, une variable collective abstraite décrivant l'évolution concertée des positions nucléaires et de la distribution électronique au cours de la réaction. Elle ne correspond pas à une distance géométrique unique, mais à un chemin réactionnel effectif reliant les réactifs aux produits sur la surface d'énergie potentielle. Les réactifs et les produits apparaissent comme des minima d'énergie, traduisant des configurations relativement stables. La différence d'énergie entre ces deux minima définit la variation d'enthalpie de réaction ΔH . Dans le cas illustré, $\Delta H < 0$, indiquant une réaction exothermique. Toutefois, cette information thermodynamique ne permet pas de prédire la vitesse de la réaction.

La grandeur déterminante du point de vue cinétique est l'énergie d'activation E_a , définie comme la différence d'énergie entre le minimum correspondant aux réactifs et le sommet de la barrière. Cette énergie représente le seuil minimal que le système doit franchir pour accéder à l'état de transition. Statistiquement, seule une fraction des collisions possède une énergie suffisante pour surmonter cette barrière, ce qui relie directement E_a à la constante de vitesse via la loi d'Arrhenius. L'état de transition, situé au sommet du profil énergétique, ne correspond pas à une espèce chimique isolable. Il s'agit d'une configuration critique, de durée de vie extrêmement courte, caractérisée par une instabilité maximale le long de la coordonnée de réaction. Sur la surface d'énergie potentielle multidimensionnelle, cet état correspond à un point selle de premier ordre, séparant les bassins d'attraction des réactifs et des produits.

Ainsi, ce profil énergétique illustre un principe fondamental de la cinétique chimique : la réactivité d'un système est gouvernée par la hauteur et la nature de la barrière énergétique, et non par la seule stabilité thermodynamique des produits. Toute perturbation : catalyse, solvatation, champ externe ou redistribution électronique, capable de stabiliser l'état de transition relativement aux réactifs se traduira par une accélération de la réaction.

1.3 Étude Approfondie : Distribution de Maxwell-Boltzmann

1.3.1 Fondement Statistique

Dans un système chimique macroscopique à l'équilibre thermique, l'énergie n'est pas répartie uniformément entre les molécules. Les collisions incessantes conduisent à une répartition statistique des énergies cinétiques, décrite par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette distribution fournit la probabilité $f(E) dE$ qu'une molécule possède une énergie cinétique comprise entre E et $E + dE$ à la température T . L'expression de la densité de probabilité de l'énergie, dérivée de la distribution des vitesses dans un espace tridimensionnel, s'écrit :

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Cette fonction résulte de la combinaison de deux contributions physiques distinctes. Le facteur \sqrt{E} provient de la densité d'états accessibles dans l'espace des phases : lorsque l'énergie augmente, le nombre de micro-états compatibles avec cette énergie croît. À l'inverse, le facteur exponentiel $\exp(-E/k_B T)$ traduit le poids statistique de Boltzmann, qui pénalise fortement les états de haute énergie. Le maximum de la distribution correspond à une énergie cinétique typique de l'ordre de $k_B T$, mais la distribution possède une queue exponentielle s'étendant vers les hautes énergies. Bien que faiblement peuplée, cette région de haute énergie joue un rôle déterminant en cinétique chimique. En effet, pour qu'une réaction chimique se produise, une molécule (ou une paire de molécules en collision) doit posséder une énergie au moins égale à l'énergie d'activation E_a associée à la barrière de potentiel. La fraction de molécules capables de franchir cette barrière correspond à l'intégrale de la distribution de Maxwell-Boltzmann au-delà de E_a :

$$P(E \geq E_a) = \int_{E_a}^{\infty} f(E) dE$$

Cette probabilité décroît rapidement lorsque E_a augmente, ce qui explique la forte sensibilité des constantes de vitesse à la température. Une augmentation modérée de T accroît significativement la population des molécules situées dans la queue de haute énergie, et donc la fréquence des collisions efficaces. Ainsi, le fondement statistique de la cinétique chimique repose sur une idée clé : la vitesse d'une réaction est gouvernée non par l'énergie moyenne du système, mais par une sous-population minoritaire de molécules suffisamment énergétiques pour atteindre l'état de transition. Cette interprétation statistique fournit le socle conceptuel de la loi d'Arrhenius et prépare l'introduction de la théorie de l'état de transition.

1.3.2 Le concept de « Queue de Distribution »

En cinétique chimique, la simple collision ne suffit pas : seules les collisions dites « fructueuses » mènent à une transformation. Nous nous concentrons donc sur la fraction de molécules dont l'énergie E est supérieure ou égale à l'énergie d'activation E_a . La fraction de collisions efficaces F correspond à l'aire sous la courbe de E_a jusqu'à l'infini :

$$F = \int_{E_a}^{\infty} f(E)dE \approx \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Note technique : Cette approximation (où $R = N_A k_B$) est valide lorsque $E_a \gg RT$. Dans ce régime, la forme fonctionnelle de la « queue » de la distribution est dominée par la décroissance exponentielle, ce qui justifie mathématiquement l'origine du facteur d'Arrhenius.

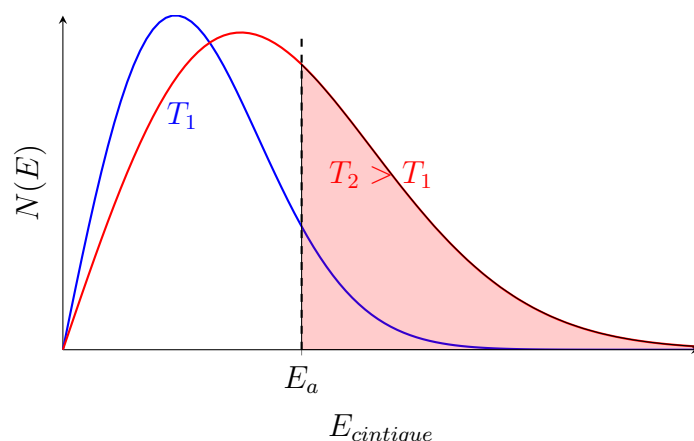
1.3.3 Effet de la Température sur la Réactivité

L'analyse de la distribution montre que la température agit de trois manières distinctes sur le système :

1. **Déplacement du maximum :** Lorsque T augmente, le sommet de la courbe se déplace vers les hautes énergies. La vitesse la plus probable des molécules augmente.
2. **Élargissement de la distribution :** La courbe s'aplatit. La dispersion des énergies est plus grande, ce qui signifie qu'un plus grand nombre de molécules accède à des niveaux énergétiques élevés.
3. **Augmentation disproportionnée de la fraction réactive :** C'est le point crucial. La surface sous la courbe au-delà de E_a augmente de façon **exponentielle** par rapport à l'augmentation linéaire de T .

Exemple : Une hausse de seulement **10%** de la température absolue (passer de 300 K à 330 K) peut augmenter la valeur de l'exponentielle au point de doubler ou tripler la vitesse de réaction, car la « queue » de la distribution s'épaissit massivement.

L'influence de la température est expliquée par la modification de la distribution des énergies cinétiques. Seule la fraction de molécules ayant une énergie $E > E_a$ peut réagir.



1.4 Le Facteur Stérique (ρ)

La théorie des collisions idéalisée considère les molécules comme des sphères rigides, et suppose que toute collision possédant une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation conduit à une réaction. Cette approximation se révèle insuffisante pour les systèmes moléculaires réels, où la réactivité dépend non seulement de l'énergie, mais également de la *géométrie de la collision*. Afin de tenir compte de cette contrainte géométrique, on introduit le *facteur stérique* ρ (souvent noté P dans la littérature). Ce facteur représente la fraction des collisions énergétiquement admissibles qui sont effectivement réactionnelles. Il vérifie $0 < \rho \leq 1$ et agit comme un coefficient correctif dans l'expression de la constante de vitesse issue de la théorie des collisions.

Une collision peut ainsi être énergétiquement suffisante pour franchir la barrière d'activation, tout en demeurant géométriquement inefficace si l'orientation relative des réactifs ne permet pas la formation des nouvelles liaisons chimiques requises.



La figure illustre deux situations limites. Dans le premier cas, l'orientation relative des réactifs permet un recouvrement orbitalaire efficace, favorisant la rupture et la formation simultanée des liaisons. La collision est alors dite *stériquement autorisée*. Dans le second cas, bien que l'énergie de collision soit suffisante, l'orientation défavorable empêche l'interaction correcte des orbitales réactives, rendant la collision inefficace. D'un point de vue microscopique, le facteur stérique reflète la nécessité d'un alignement précis des régions électroniquement actives des réactifs. Il est donc intimement lié :

- à la géométrie moléculaire,
- à la localisation des sites réactifs,
- et à la symétrie et à l'orientation des orbitales impliquées.

Dans la théorie de l'état de transition, le facteur stérique peut être interprété comme une contribution entropique à la barrière d'activation. Une orientation très spécifique correspond à une réduction du nombre de micro-états accessibles, ce qui se traduit par une diminution de l'entropie d'activation et, par conséquent, par une diminution de la constante de vitesse. Ainsi, ρ ne constitue pas un simple paramètre géométrique, mais

un indicateur de la *sélectivité orientationnelle* du processus réactionnel. Les réactions impliquant des réactifs rigides, fortement substitués ou nécessitant une organisation spatiale précise présentent généralement des valeurs de ρ faibles, tandis que les réactions peu contraignantes géométriquement peuvent s'approcher de $\rho \approx 1$. Le facteur stérique établit donc un lien conceptuel entre la géométrie moléculaire, la structure électronique et la cinétique chimique, soulignant que la réactivité dépend autant de l'*accessibilité spatiale* que de la disponibilité énergétique.

1.5 Facteurs Cinétiques : Approche Approfondie

Outre les facteurs classiques, la cinétique avancée considère :

1. **Le Solvant** : Dans les réactions en phase liquide, la polarité et la viscosité du solvant influencent k (effet de cage).
2. **La Force Ionique** : Pour les réactions entre ions, la vitesse dépend de la concentration totale en sels (Effet de sel primaire).
3. **L'Éclairement** : Dans les réactions photochimiques, l'intensité du flux de photons remplace souvent la concentration comme facteur limitant.

1.6 Théorie des Collisions et Dynamique Moléculaire

La théorie des collisions constitue l'une des premières tentatives de description microscopique des vitesses de réaction chimiques. Elle fournit une interprétation mécanique de la loi d'Arrhenius en reliant la constante de vitesse à la fréquence des collisions moléculaires et à la distribution statistique des énergies. Dans ce cadre, une réaction chimique élémentaire n'est possible que si trois conditions nécessaires sont simultanément satisfaites :

1. les réactifs doivent entrer en collision ;
2. la collision doit se produire avec une énergie cinétique au moins égale à l'énergie d'activation ;
3. l'orientation relative des réactifs doit être compatible avec la formation des liaisons chimiques.

Ces conditions définissent une vision dynamique et probabiliste de la réactivité chimique.

1.6.1 Modèle des Sphères Dures

Dans sa forme la plus simple, la théorie des collisions assimile les molécules à des sphères rigides de diamètre effectif d . Les interactions attractives ou répulsives à longue portée sont négligées, et une collision est supposée se produire dès que les centres de masse des deux molécules s'approchent à une distance inférieure à $(d_A + d_B)/2$. La fréquence de collision Z_{AB} entre deux espèces A et B , par unité de volume et de temps, s'écrit alors :

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} N_A^2 [A][B]$$

où $\sigma_{AB} = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2$ est la section efficace de collision, μ la masse réduite du système $A-B$, et $\sqrt{8RT/(\pi\mu)}$ la vitesse relative moyenne issue de la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette expression met en évidence que la fréquence de collision augmente avec la température et dépend à la fois de la taille moléculaire et de la mobilité relative des réactifs.

1.6.2 Énergie d'Activation et Chocs Efficaces

La théorie des collisions reconnaît toutefois que toutes les collisions ne conduisent pas à une réaction. Seules celles disposant d'une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière d'activation E_a peuvent être potentiellement efficaces. La fraction de collisions satisfaisant cette condition est déterminée par la distribution de Maxwell-Boltzmann et s'exprime, dans une approximation exponentielle, par :

$$f = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Cette expression souligne que la réactivité est gouvernée par une sous-population minoritaire de collisions à haute énergie. Une élévation modérée de la température entraîne une augmentation significative de cette fraction, expliquant la dépendance exponentielle de la vitesse de réaction à la température. Dans cette approche, la constante de vitesse est donc proportionnelle au produit du nombre total de collisions et de la fraction énergétiquement admissible :

$$k \propto Z_{AB} \cdot f$$

1.6.3 Le Facteur Stérique ρ

Les prédictions quantitatives de la théorie des collisions surestiment généralement les constantes de vitesse observées expérimentalement, parfois de plusieurs ordres de grandeur. Pour corriger cet écart, on introduit le *facteur stérique* ρ (ou facteur de probabilité P). Ce facteur rend compte de la nécessité d'une orientation spatiale précise des réactifs au moment de l'impact. Même si l'énergie est suffisante, une collision peut rester inefficace si les sites réactifs ne sont pas correctement alignés, empêchant un recouvrement orbitalaire favorable. L'expression corrigée de la constante de vitesse devient alors :

$$k = \rho \cdot Z_{AB} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Pour des réactions impliquant des molécules complexes ou rigides, ρ peut prendre des valeurs très faibles, typiquement comprises entre 10^{-4} et 10^{-6} . Cela signifie qu'une collision sur un million seulement satisfait simultanément les conditions énergétiques et géométriques nécessaires à la réaction.

1.6.4 Limites et Perspective Dynamique

Bien que la théorie des collisions fournisse une interprétation intuitive et semi-quantitative de la cinétique chimique, elle repose sur des hypothèses fortement simplificatrices : absence d'interactions à longue portée, description classique des mouvements nucléaires, et traitement approximatif de l'orientation moléculaire. Ces limitations ont conduit au développement de cadres plus élaborés, notamment la théorie de l'état de transition et les approches de dynamique moléculaire, dans lesquelles la réaction est décrite comme

un passage sur une surface d'énergie potentielle multidimensionnelle. Dans ces théories, l'énergie d'activation et le facteur stérique émergent naturellement de la topologie de la surface et de la dynamique des trajectoires moléculaires. Ainsi, la théorie des collisions constitue une étape conceptuelle essentielle : elle introduit la dimension dynamique et probabiliste de la réactivité chimique, tout en préparant le terrain pour une description plus fine intégrant structure électronique et mouvement moléculaire.

1.7 Formalisme des Lois de Vitesse

La loi de vitesse constitue le lien fondamental entre l'observation expérimentale et le mécanisme microscopique d'une réaction chimique. Elle décrit l'évolution temporelle des concentrations et encode, de manière indirecte, la dynamique moléculaire sous-jacente.

1.7.1 Définition Rigoureuse de la Vitesse de Réaction

Considérons une réaction chimique générale écrite sous forme stœchiométrique :

$$\sum_i \nu_i R_i = 0$$

où ν_i désigne les coefficients stœchiométriques algébriques (négatifs pour les réactifs, positifs pour les produits). La vitesse de réaction est définie par :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[C_i]}{dt}$$

Cette définition garantit l'unicité de la vitesse, indépendamment de l'espèce choisie, à condition de tenir compte du coefficient stœchiométrique associé. Pour une réaction se déroulant à volume constant, l'expérience montre que la vitesse peut être exprimée sous la forme empirique :

$$v = k \prod_i [A_i]^{n_i}$$

où k est la constante de vitesse, n_i les ordres partiels et $n = \sum_i n_i$ l'ordre global. Il est essentiel de souligner que les ordres n_i sont des grandeurs expérimentales et ne coïncident avec les coefficients stœchiométriques que dans le cas particulier des réactions élémentaires.

1.7.2 Lois Différentielles et Lois Intégrées

L'évolution temporelle des concentrations est obtenue par intégration de l'équation différentielle reliant la vitesse à la concentration.

Réaction d'Ordre Zéro

Loi différentielle :

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

Intégration entre $t = 0$ et t :

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

d'où :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Le temps de demi-réaction est défini par $[A] = [A]_0/2$, ce qui conduit à :

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

La demi-vie dépend donc explicitement de la concentration initiale.

Réaction d'Ordre Un

Loi différentielle :

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

Séparation des variables :

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

Intégration :

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

ce qui donne :

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

ou, sous forme exponentielle :

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

Le temps de demi-réaction est obtenu pour $[A] = [A]_0/2$:

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

Il est indépendant de la concentration initiale, propriété caractéristique des réactions d'ordre un.

Réaction d'Ordre Deux ($2A \rightarrow$ produits)

Loi différentielle :

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

Séparation des variables :

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

Intégration :

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

soit :

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = kt$$

d'où la loi intégrée :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Le temps de demi-réaction est alors :

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

Il diminue lorsque la concentration initiale augmente.

Synthèse Comparative

Ordre	Loi Différentielle	Loi Intégrée	Temps de demi-réaction
0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

TABLE 1.1 – Comparaison des lois cinétiques selon l'ordre de réaction.

1.8 Détermination Expérimentale de l'Ordre de Réaction

L'ordre de réaction est une grandeur déduite expérimentalement. Il fournit des informations cruciales sur l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.

1.8.1 Méthode d'Isolement d'Ostwald

Pour une réaction du type :

$$v = k[A]^p[B]^q$$

si l'un des réactifs (B) est introduit en large excès :

$$[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow [B] \approx [B]_0$$

la loi de vitesse se simplifie en :

$$v = k[B]_0^q[A]^p = k_{\text{app}}[A]^p$$

avec :

$$k_{\text{app}} = k[B]_0^q$$

La réaction se comporte alors comme une réaction d'ordre apparent p . Ce procédé est appelé méthode de dégénérescence de l'ordre.

1.8.2 Méthode des Vitesses Initiales

On mesure la vitesse initiale v_0 pour différentes concentrations initiales $[A]_0$, en maintenant constantes les autres variables expérimentales. La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v_0 = k[A]_0^p$$

En prenant le logarithme :

$$\ln(v_0) = \ln(k) + p \ln[A]_0$$

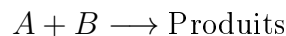
Le tracé de $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln[A]_0$ donne une droite dont la pente correspond à l'ordre partiel p et l'ordonnée à l'origine à $\ln(k)$. L'ordre de réaction mesure la sensibilité de la vitesse aux variations de concentration. Il reflète la participation effective des espèces chimiques à l'étape cinétiquement déterminante et constitue une signature expérimentale du mécanisme réactionnel. Ainsi, la loi de vitesse n'est pas une simple conséquence de l'équation chimique globale, mais une manifestation directe de la dynamique moléculaire et de la structure du chemin réactionnel.

1.9 Cinétique d'une Réaction Bimoléculaire : Cas $A+B \rightarrow$ Produits

Les réactions bimoléculaires constituent une classe fondamentale de processus élémentaires. Leur étude analytique permet de relier directement la loi de vitesse expérimentale à la dynamique microscopique des collisions et au formalisme de l'état de transition.

1.9.1 Loi Différentielle Générale

Pour une réaction élémentaire du type :



la loi de vitesse expérimentale s'écrit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

où k est la constante de vitesse bimoléculaire.

1.9.2 Intégration Générale (Concentrations Initiales Différentes)

Soient les concentrations initiales :

$$[A]_0 \neq [B]_0$$

À un instant t , si l'avancement de la réaction est noté $x(t)$, on a :

$$[A] = [A]_0 - x \quad [B] = [B]_0 - x$$

La loi de vitesse devient :

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

On sépare les variables :

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

Décomposition en éléments simples :

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right)$$

Intégration entre 0 et x :

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right)$$

On obtient la loi intégrée générale :

$$\boxed{\ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = k([B]_0 - [A]_0)t}$$

Cette expression permet de déterminer expérimentalement k lorsque les concentrations initiales sont différentes.

1.9.3 Cas Particulier : Conditions Équimolaires

Si :

$$[A]_0 = [B]_0$$

alors $[A] = [B]$ à tout instant, et la loi de vitesse devient :

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

On retrouve une cinétique d'ordre deux :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Ce cas correspond à une simplification mathématique, mais ne doit pas masquer le caractère bimoléculaire fondamental du processus.

1.10 Lien Analytique entre la Constante de Vitesse et la Théorie de l'État de Transition

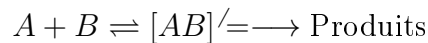
La théorie de l'état de transition (Transition State Theory, TST) fournit une interprétation microscopique de la constante de vitesse en reliant la cinétique chimique à la thermodynamique statistique.

1.10.1 Hypothèse Fondamentale de la TST

La TST repose sur les hypothèses suivantes :

- l'existence d'un quasi-équilibre entre les réactifs et l'état de transition (\neq),
- l'état de transition correspond à un point selle de premier ordre sur la surface d'énergie potentielle,
- chaque passage de l'état de transition vers les produits conduit irréversiblement à la réaction.

La réaction est alors schématisée par :



1.10.2 Expression Générale de la Constante de Vitesse

Selon la TST, la constante de vitesse est donnée par la relation d'Eyring :

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

où :

- k_B est la constante de Boltzmann,
- h la constante de Planck,
- ΔG^\ddagger l'énergie libre d'activation,
- κ est le coefficient de transmission (souvent proche de 1).

1.10.3 Décomposition Thermodynamique

L'énergie libre d'activation s'écrit :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

En l'injectant dans l'expression d'Eyring :

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Cette expression met en évidence deux contributions fondamentales :

- une contribution enthalpique liée à la barrière énergétique,
- une contribution entropique liée aux contraintes géométriques et dynamiques.

1.10.4 Lien avec la Loi d'Arrhenius

La loi empirique d'Arrhenius s'écrit :

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

L'identification avec la TST conduit à :

$$E_a \approx \Delta H^\ddagger + RT$$

et :

$$A = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

Ainsi :

- le facteur préexponentiel A possède une origine entropique,
- l'énergie d'activation reflète la hauteur de la barrière sur la surface d'énergie potentielle.

1.10.5 Interprétation Physique

La constante de vitesse n'est plus une simple grandeur empirique, mais une mesure indirecte :

- de la stabilité relative de l'état de transition,
- de la topologie de la surface d'énergie potentielle,
- et de la contrainte dynamique imposée aux réactifs.

La théorie de l'état de transition établit ainsi un pont rigoureux entre la cinétique chimique, la thermodynamique statistique et la structure électronique du système réactionnel.