

TD 3 : CINÉTIQUE CHIMIQUE - Evolution Temporelle
d'un système chimique - CORRECTION.

Exercice 1 : Pyrolyse de l'éthanal - loi d'Arrhénius $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

① Vitesse globale de la réaction : $v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ pour un système isochore (V constant)

CH_3CHO (réactif) : $v(t) = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = v_{\text{disp}}(\text{CH}_3\text{CHO})$

CH_4 (produit) : $v(t) = + \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_{\text{form}}(\text{CH}_4)$

CO (produit) : $v(t) = + \frac{d[\text{CO}]}{dt} = v_{\text{form}}(\text{CO})$

② Loi de vitesse : $v(t) = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$ ordre global 2 (énoncé)

Unité de k : $[k] = \frac{[v]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} \Rightarrow k \text{ en } \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

③ Temps de demi-réaction : temps au bout duquel la moitié du réactif limitant (CH_3CHO) a été consommé.

la réaction est d'ordre 2 : $v(t) = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$ et $v(t) = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}$ or ① = ②

$k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \Leftrightarrow \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k dt$ on intègre entre $t=0$ et t :

$$\int_{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}^{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow -\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} + \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = -kt \Leftrightarrow \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} + kt$$

À $t = t_{1/2}$: $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{1/2} = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\frac{2}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} + k t_{1/2}$

$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k [\text{CH}_3\text{CHO}]_0}$ A.N $t_{1/2} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ s}$
avec $k = 0,011 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

④ Cette loi est celle d'ARRHÉNIUS : $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

↑ énergie d'activation $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
↑ température en K
↑ 8,31 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
↑ facteur de fréquence (unité de k)

⑤ Il faut d'abord linéariser l'expression précédente en prenant le $\ln$:

$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \times \frac{1}{T}$

y
b
a
x

Si la loi d'Arrhénius est vérifiée : le tracé de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de coeff. directeur $-\frac{E_A}{R}$.

On trace $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ à la calculatrice graphique :

$\ln k$	-4,51	-3,352	-2,254	-1,07	-0,237	0,7747	2,996	4,977
$\frac{1}{T} (\text{K}^{-1})$	0,00143	0,00137	0,00132	0,00127	0,00123	0,00119	0,00106	0,001

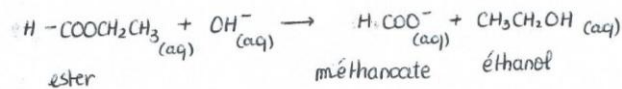
On trouve l'équation : $\ln k = 26,5 - 21,8 \cdot 10^3 \times \frac{1}{T}$ et $|R| = 0,998 > 0,996$
les points sont ALIGNÉS, la loi d'Arrhénius est bien vérifiée.

Calcul de E_A : Par identification, le coefficient directeur est égal à $-E_A/R$:

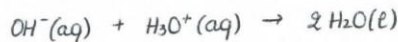
$-21,8 \cdot 10^3 = -\frac{E_A}{R} \Leftrightarrow E_A = 181 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit $E_A = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 3 : Saponification du méthanoate d'éthyle. méthode intégrale.

① Réaction dont on étudie la cinétique :



Réaction de dosage : (dosage de la soude par l'acide chlorhydrique)



② L'échantillon est plongé dans l'eau froide pour bloquer cinétiquement la réaction :

quand $T \searrow$, $k \searrow$ et $v \searrow$ fortement. On réalise une trempe.

③ Montrons que la réaction est d'ordre GLOBAL 2 :

• Expression de la loi de vitesse : $v(t) = k [\text{ester}]^{p_1} [\text{OH}^-]^{p_2}$ p_1, p_2 ordres partiels inconnus.

• Analyse des cdt^o initiales : à $t=0$ $[\text{OH}^-]_0 = [\text{ester}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow$ Les réactifs ont été introduits en PROPORTIONS STOECHIMÉTRIQUES. donc pour tout instant t , on a :

$[\text{OH}^-](t) = [\text{ester}](t)$ et $v(t)$ devient : $v(t) = k [\text{OH}^-]^{p_1+p_2}$ on note $p = p_1+p_2$ l'ordre global

$$v(t) = k [\text{OH}^-]^p$$

• Si la réaction est d'ordre 2 : $v(t) = k [\text{OH}^-]^2$ ① or $v(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt}$ ② comme ①=②

$$k [\text{OH}^-]^2 = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} \Leftrightarrow \frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2} = -k dt$$

On intègre entre $t=0$ et t : $\int_{[\text{OH}]_0}^{[\text{OH}^-](t)} \frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{[\text{OH}^-](t)} = \frac{1}{[\text{OH}]_0} + kt}$ ③

Si la réaction est d'ordre 2 alors le tracé de $\frac{1}{[\text{OH}^-](t)}$ en fonction de t est une droite.

• Pour connaître $[\text{OH}^-](t)$ aux différents instants t :

On utilise la relation vérifiée à l'équivalence du dosage de OH^- par H_3O^+ :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{vers l'équivalence})}{1} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{1} \Leftrightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_E}{1} = \frac{[\text{OH}^-](t) \cdot V}{1} \Rightarrow \boxed{[\text{OH}^-](t) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_E}{V}}$$

0,005 mol.L⁻¹ volume équivalent à t

prélevé du mélange réactionnel 10 mL

t (s)	0	180	240	300	360
V_E (mL)	20	14,8	13,7	12,7	11,8
$[\text{OH}^-] \text{ mol.L}^{-1}$	0,01	0,0074	0,00685	0,00635	0,0059
$\frac{1}{[\text{OH}^-]} \text{ L.mol}^{-1}$	100	135,1	145,99	157,48	169,49

On trace $\frac{1}{[\text{OH}^-]}$ en fonction du temps t à la calculatrice graphique, on trouve l'équation :

$$\boxed{\frac{1}{[\text{OH}^-](t)} = 100 + 0,192 t}$$

et $|R| = 0,9999 \simeq 1$

$\hookrightarrow$ les points sont alignés, l'ordre 2 est valide.

Ordre partiel par rapport à chaque réactif :

$\rightarrow$ Utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre (méthode d'Ostwald)

excès de $\text{OH}^- \Rightarrow v(t) = k_{\text{app}} [\text{ester}]^{p_1}$ ordre partiel p_1 de l'ester

ou excès d'ester $\Rightarrow v(t) = k'_{\text{app}} [\text{OH}^-]^{p_2}$ ordre partiel par rapport à OH^-

④ Calcul de la constante de vitesse.

Par identification, le coefficient directeur est égal à k soit $k = 0,192 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Temps de demi-réaction : pour $t = t_{1/2}$, $[\text{OH}^-]_{1/2} = [\text{OH}^-]_0/2$ que l'on place dans l'équation ③

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{[\text{OH}]_0 k}}$$

A.N : $t_{1/2} = 521 \text{ s}$

Exercice 5 : Réaction en phase gazeuse



① Montrons que $p(t) = 3P(0) - 2P(t)$

Tableau d'avancement	mol	$4 \text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$			$\sum n_g$
(système hétérogène)	$t=0$ EI	n_0	0	0	n_0
	Δt	$n_0 - 4\xi(t)$	$\xi(t)$	$6\xi(t)$	$n_0 + 2\xi(t)$
	Δt_{∞} EF	$n_0 - 4\xi_{\infty}$	ξ_{∞}	$6\xi_{\infty}$	$n_0 + 2\xi_{\infty}$

Expression de la pression totale : à $t=0$ $P(0) = \frac{n_0 RT}{V}$

$$\text{à } t \quad P(t) = \frac{(n_0 + 2\xi(t)) RT}{V}$$

Expression de la pression partielle en PH_3 : à t $p(t) = \frac{(n_0 - 4\xi(t)) RT}{V}$

$$\text{Calculons } 3P(0) - 2P(t) = \frac{3n_0 RT}{V} - 2 \frac{(n_0 + 2\xi(t)) RT}{V} = \frac{(3n_0 - 2n_0 - 4\xi(t))}{V} \times RT$$

$$3P(0) - 2P(t) = \frac{(n_0 - 4\xi(t)) RT}{V} = p(t)$$

② On suppose que la réaction est d'ordre 1 donc $v(t) = k [\text{PH}_3]^1$ ①

d'autre part, la vitesse globale s'écrit aussi $v(t) = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt}$ ②

$$\text{①} = \text{②} \quad k [\text{PH}_3] = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} \Rightarrow \frac{d[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]} = -4k dt \text{ on intègre entre } t=0 \text{ et } t:$$

$$\int_{[\text{PH}_3]_0}^{[\text{PH}_3]} \frac{d[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]} = -4k \int_{t=0}^t dt \Rightarrow \ln [\text{PH}_3]_t = \ln [\text{PH}_3]_0 - 4kt \quad (*)$$

$$\text{En utilisant la loi des gaz parfaits : } [\text{PH}_3]_t = \frac{n_0 - 4\xi(t)}{V} = \frac{P(t)}{RT} \text{ et } [\text{PH}_3]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P(0)}{RT}$$

$$\text{on en déduit que } (*) \text{ devient : } \ln(p(t)) = \ln(P(0)) - 4kt \quad \textcircled{**}$$

→ c'est la relation reliant $P(0)$, $p(t)$ et t .

③ Détermination de la constante de vitesse k :

On trace la droite passant par les points fournis et on détermine la valeur de la pente en choisissant deux points extrêmes:

$$\text{pente : } a = \frac{\Delta(\ln p(t))}{\Delta t} = \frac{-0,12 - (-0,02)}{1300 - 200} = -9,1 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

Or la pente de cette droite s'identifie à $-4k$ d'où : $k = -\frac{a}{4}$

$$k = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

④ Détermination du temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

$$\text{à } t_{1/2} : [\text{PH}_3]_{\frac{1}{2}} = \frac{[\text{PH}_3]_0}{2} \text{ ou bien } p(t_{1/2}) = \frac{P(0)}{2} \quad \text{que l'on injecte dans } \textcircled{**}$$

$$\ln\left(\frac{P(0)}{2}\right) = \ln(P(0)) - 4kt_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{4k} \quad \text{A.N : } t_{1/2} = 7,53 \cdot 10^3 \text{ min}$$

⑤ Pression dans l'enceinte à $t = t_{1/2}$:

$$p(t_{1/2}) = \frac{P(0)}{2} = 467 \text{ mbar (pression partielle en } \text{PH}_3)$$

$$\text{OR } p(t_{1/2}) = 3P(0) - 2P(t) \Leftrightarrow P(t) = \frac{p(t_{1/2}) - 3P(0)}{-2} \quad \text{A.N : } P(t) = \frac{467 - 3 \times 933}{-2}$$

$$P(t) = 1166 \text{ mbar}$$

pression totale dans l'enceinte

Exercice 7 : Cinétique de dissolution de la silice biogénique dans l'eau.

① L'expérience est réalisée à 60°C afin d'augmenter la vitesse de la réaction de dissolution de la silice biogénique (Test au facteur cinétique).

② Réaction : $\text{BSi} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DSi}$

Loi de vitesse : $v(t) = k[\text{BSi}]^p$ (l'eau étant le solvant de la réaction, on ne peut définir sa concentration).

La réaction est d'ordre 1 : $v(t) = k[\text{BSi}]$ d'autre part $v(t) = -\frac{d[\text{BSi}]}{dt}$ ②

OR ① = ② $k[\text{BSi}] = -\frac{d[\text{BSi}]}{dt} \Rightarrow \frac{d[\text{BSi}]}{[\text{BSi}]} = -k dt$ on intègre entre $t=0$ et t :

$$\int_{[\text{BSi}]_0}^{[\text{BSi}]} \frac{d[\text{BSi}]}{[\text{BSi}]} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln[\text{BSi}] = \ln[\text{BSi}]_0 - kt \quad \text{soit} \quad [\text{BSi}](t) = [\text{BSi}]_0 e^{-kt}$$

loi d'évolution temporelle de $[\text{BSi}]$.

Tableau d'avancement :

	$\text{BSi} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DSi}$		
$t=0$	n_{BSi}	excès	0
t	$n_{\text{BSi}} - \xi(t)$	excès	$\xi(t)$
$t \rightarrow \infty$	$n_{\text{BSi}} - \xi_{\infty}$	excès	ξ_{∞}

à chaque instant t on a :

$$n_{\text{BSi}}(t) = n_{\text{BSi}} - \xi(t) = n_{\text{BSi}} - n_{\text{DSi}}(t)$$

Soit en utilisant les concentrations :

$$[\text{BSi}](t) = \frac{n_{\text{BSi}} - \xi(t)}{V} = [\text{BSi}]_0 - [\text{DSi}](t)$$

on en déduit l'évolution de $[\text{DSi}]$ au cours du temps :

$$[\text{BSi}]_0 - [\text{DSi}](t) = [\text{BSi}]_0 e^{-kt} \Rightarrow [\text{DSi}](t) = [\text{BSi}]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (*)$$

③ D'après les données dont on dispose et la relation (*) établie en ② :

$$\frac{[\text{DSi}](t)}{[\text{BSi}]_0} = 1 - e^{-kt} \Rightarrow 1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{[\text{BSi}]_0} = e^{-kt} \Rightarrow \ln\left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{[\text{BSi}]_0}\right) = -kt$$

il faut donc tracer $\ln\left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{[\text{BSi}]_0}\right)$ en fonction du temps pour vérifier l'hypothèse.

④ On note $[\text{BSi}]_0 = \frac{n_{\text{BSi}}}{V_0} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On trace la droite $\ln\left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{[\text{BSi}]_0}\right)$ en fonction du temps à la calculatrice graphique.

$\ln\left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{[\text{BSi}]_0}\right)$	-0,0141	-0,0284	-0,0408	-0,0683	-0,1020	-0,1358	-0,1696	-0,2033
t (heures)	4	8	12	20	30	40	50	60

On trouve une droite d'équation : $\ln\left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{[\text{BSi}]_0}\right) = -3,4 \cdot 10^{-3} t - 1,2 \cdot 10^{-4}$
 $|R| = 0,99998 \approx 1 \rightarrow$ les points sont alignés, l'ordre 1 est valide.

Constante de vitesse : k est l'opposé du coefficient directeur $k = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ heure}^{-1}$

⑤ Calcul de k_2 à T_2 : dans l'hypothèse où k obéit à la loi d'Arrhenius

$$\begin{cases} k_2 = A e^{-E_a/RT_2} & \text{à } T_2 \\ k_1 = A e^{-E_a/RT_1} & \text{à } T_1 \end{cases} \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-E_a/RT_2}}{e^{-E_a/RT_1}} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

$$\Rightarrow k_2 = k_1 \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad \begin{matrix} \Delta E_a \text{ en J.mol}^{-1} \\ T \text{ en K.} \end{matrix}$$

A.N : $k_2 = 3,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{60 \cdot 10^3}{8,31}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{333}\right)\right) \Rightarrow k_2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ heure}^{-1}$

Conclusion : $k_2 \ll k_1$, la cinétique de la réaction est très lente à 20°C (ce qui explique pourquoi son étude est réalisée à 60°C)

Exercice 8 : Polarimétrie : hydrolyse du saccharose.

Réaction étudiée :	$\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{G} + \text{F}$				pouvoir rotatoire $\alpha(t)$
$t=0$	a_0	excès	0	0	$\alpha(0) = [\alpha_{\text{os}}] \ell \cdot a_0$
t	$a_0 - x(t)$	excès	$x(t)$	$x(t)$	$\alpha(t) = [\alpha_{\text{os}}] \ell (a_0 - x) + ([\alpha_{\text{of}}] + [\alpha_{\text{of}}]) \ell x$
$t \rightarrow \infty$	$a_0 - x_{\infty}$	excès	x_{∞}	x_{∞}	$\alpha(\infty) = ([\alpha_{\text{of}}] + [\alpha_{\text{of}}]) \ell a_0$
Si réaction totale $x_{\infty} = a_0$	0	excès	a_0	a_0	

① loi de vitesse : $v(t) = k[\text{S}]^p$ avec $p=1$ et $v(t) = -\frac{d[\text{S}]}{dt}$ ①

$\Rightarrow$ ① = ② puis on sépare les variables et on intègre : $\ln[\text{S}](t) = \ln[\text{S}]_0 - kt$

$$\text{soit} \quad \ln(a_0 - x(t)) = \ln(a_0) - kt$$

② Cherchons l'expression de $\frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}$:

$$\frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}} = \frac{[\alpha_{05}] \cdot l \cdot (a_0 - x) + ([\alpha_{0F}] + [\alpha_{06}]) \cdot l \cdot x - [\alpha_{06}] \cdot l \cdot a_0 - [\alpha_{0F}] \cdot l \cdot a_0}{[\alpha_{05}] \cdot l \cdot a_0 - [\alpha_{0F}] \cdot l \cdot a_0 - [\alpha_{06}] \cdot l \cdot a_0}$$

$$= \frac{a_0 ([\alpha_{05}] - [\alpha_{06}] - [\alpha_{0F}]) - x ([\alpha_{05}] - [\alpha_{06}] - [\alpha_{0F}])}{a_0 ([\alpha_{05}] - [\alpha_{0F}] - [\alpha_{06}])}$$

$$\boxed{\frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}} = \frac{a_0 - x(t)}{a_0}}$$

D'après ① : $\ln(a_0 - x(t)) = \ln(a_0) - kt \Leftrightarrow \ln\left(\frac{a_0 - x(t)}{a_0}\right) = -kt$ or $\frac{a_0 - x(t)}{a_0} = \frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}$

d'où $\boxed{\ln\left(\frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}\right) = -kt}$ avec $\alpha_0 = 22,74^\circ$ $\alpha_{\infty} = -7,20^\circ$

On trace $\ln\left(\frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}\right)$ en fonction de t à la calculatrice graphique : on obtient une droite avec $|R| = 0,9999 \dots \approx 1 \rightarrow$ l'ordre 1 est donc validé.

La constante de vitesse est l'opposé du coefficient directeur : $k = 4,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$

Exercice 9: Conductimétrie d'une substitution $RBr + Py \rightarrow RPy^+ + Br^-$

① Concentrations initiales en réactifs

$$[RBr]_0 = \frac{m_{RBr}}{M_{RBr} \cdot V} = \frac{0,20}{198,9 \times 100 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ (bromure de phénacyle)}$$

$$[Py]_0 = \frac{m_{Py}}{M_{Py} \cdot V} = \frac{1,56}{79 \times 100 \cdot 10^{-3}} = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ (pyridine)}$$

On a $[Py]_0 \gg [RBr]_0$: on peut considérer $[Py] = cte \approx [Py]_0$, on applique donc la méthode de dégénérescence de l'ordre.

② Tableau d'avancement :

on note $c_0 = [RBr]_0$

	$RBr + Py \rightarrow RPy^+ + Br^-$				conductivité $\sigma = \sum_{i \text{ ions}} \lambda_i^\circ \cdot c_i$
$t=0$	c_0	exiè	0	0	$\sigma_0 = 0$
t	$c_0 - x$	exiè	$x(t)$	$x(t)$	$\sigma(t) = x(t) \cdot \lambda_{RPy^+}^\circ + x(t) \cdot \lambda_{Br^-}^\circ$
t_{∞}	0	exiè	$x_{\infty} = c_0$	$x_{\infty} = c_0$	$\sigma_{\infty} = c_0 \lambda_{RPy^+}^\circ + c_0 \lambda_{Br^-}^\circ$
$x_{\infty} = c_0$	ou $[Py]_0$				

③ Déterminons l'ordre partiel par rapport à RBr :

$v(t) = k [RBr]^{p_1} [Py]^{p_2}$ or $[Py] = cte = [Py]_0$ la vitesse devient :

$$\boxed{v(t) = k_{app} [RBr]^{p_1}} \text{ avec } k_{app} = k [Py]_0^{p_2} \text{ la cte de vitesse apparente}$$

d'autre part $v(t) = -\frac{d[RBr]}{dt}$

En égalisant les deux expressions de $v(t)$ on obtient : $-\frac{d[RBr]}{dt} = k_{app} [RBr]$

$\Leftrightarrow \frac{d[RBr]}{[RBr]} = -k_{app} dt$ on intègre entre $t=0$ et t :

$$\ln [RBr] = \ln [RBr]_0 - k_{app} t \text{ soit } \ln(c_0 - x(t)) = \ln(c_0) - k_{app} t$$

$$\text{ou encore : } \boxed{\ln\left(\frac{c_0 - x(t)}{c_0}\right) = -k_{app} t}$$

On peut montrer d'autre part que $\frac{c_0 - x(t)}{c_0} = \frac{\sigma_{\infty} - \sigma(t)}{\sigma_{\infty}}$

$$\text{Ainsi } \ln\left(\frac{c_0 - x(t)}{c_0}\right) = \ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma(t)}{\sigma_{\infty}}\right) = -k_{app} t$$

Lorsqu'on trace $\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma(t)}{\sigma_{\infty}}\right)$ en fonction de t , on obtient une droite avec un coefficient de corrélation $|R| = 0,9999 \approx 1,000 \rightarrow$ les points sont bien alignés donc l'ordre 1 est validé.

D'autre part : $k_{app} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$