

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

Partie I : Oxydation du propan-2-ol en milieu acide

1) Un **acte élémentaire** est un processus microscopique irréductible, c'est-à-dire ne faisant pas apparaître d'intermédiaire réactionnel. Dans le profil énergétique d'une réaction, c'est une étape entre deux minima locaux d'énergie potentielle.

Si l'équation chimique considérée ici représentait un acte élémentaire, sa molécularité serait de $2 + 3 + 8 = 13$! Il est bien trop improbable que 13 entités fassent un choc simultané (les seules molécularités possibles en pratique sont $m = 1, 2$ ou 3).

La réaction n'est pas un acte élémentaire.

2) La réaction étant une réaction avec ordre, elle admet la loi de vitesse suivante :

$$v = k \cdot [\text{HCrO}_4^-]^\alpha \cdot [\text{P}]^\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma$$

3) Expérience 1

a) On constate que les concentrations initiales de P et de H_3O^+ sont de l'ordre de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors que celle de HCrO_4^- est de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. P et H_3O^+ sont donc introduits **en large excès** : on peut en déduire que les variations relatives de leurs concentrations seront négligeables durant cette réaction.

Pour être plus précis, on peut calculer l'avancement volumique maximal $x_{\max} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]_0}{2} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en déduire que P variera au maximum de $3x_{\max} = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (soit 2,0% de $[\text{P}]_0$) et que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ variera au maximum de $8x_{\max} = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (soit 1,6% de $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$).

On peut donc bien considérer qu'à tout instant : $[\text{P}] \approx [\text{P}]_0 = Cte$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = Cte$. Ceci permet de simplifier la loi de vitesse :

$$v \approx k \cdot [\text{HCrO}_4^-]^\alpha \cdot [\text{P}]_0^\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0^\gamma$$

D'où :

$$v = k_1 \cdot [\text{HCrO}_4^-]^\alpha$$

avec $k_1 = k \cdot [\text{P}]_0^\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0^\gamma$

On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre, car l'ordre global est en principe de $\alpha + \beta + \gamma$, mais que seul α subsiste dans la loi de vitesse $v = k_1 \cdot [\text{HCrO}_4^-]^\alpha$: dans ces conditions, la réaction aura l'apparence d'une réaction d'ordre α .

b) Un ordre $\alpha = 0$ impliquerait une vitesse de réaction **constante** : $v = k_1$.

Or la vitesse de la réaction est également $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt}$. Si elle était constante, $[\text{HCrO}_4^-]$ décroîtrait donc à vitesse constante. On voit bien dans le tableau que ce n'est pas le cas : entre $t = 0$ et $t = 10$ min, $\Delta[\text{HCrO}_4^-] = -2,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; entre $t = 10$ min et $t = 20$ min, $\Delta[\text{HCrO}_4^-] = -1,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; entre $t = 20$ min et $t = 30$ min, $\Delta[\text{HCrO}_4^-] = -1,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; etc...

c) On établit l'équation différentielle à partir des deux expressions de v .

Dans le cas où $\alpha = 1$: $v = k_1[\text{HCrO}_4^-]$

... et par définition de la vitesse : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt}$

D'où l'équation différentielle :

$$\boxed{-\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = k_1[\text{HCrO}_4^-]}$$

d) On résout cette équation :

$$\frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{HCrO}_4^-]} = -2k_1 dt$$

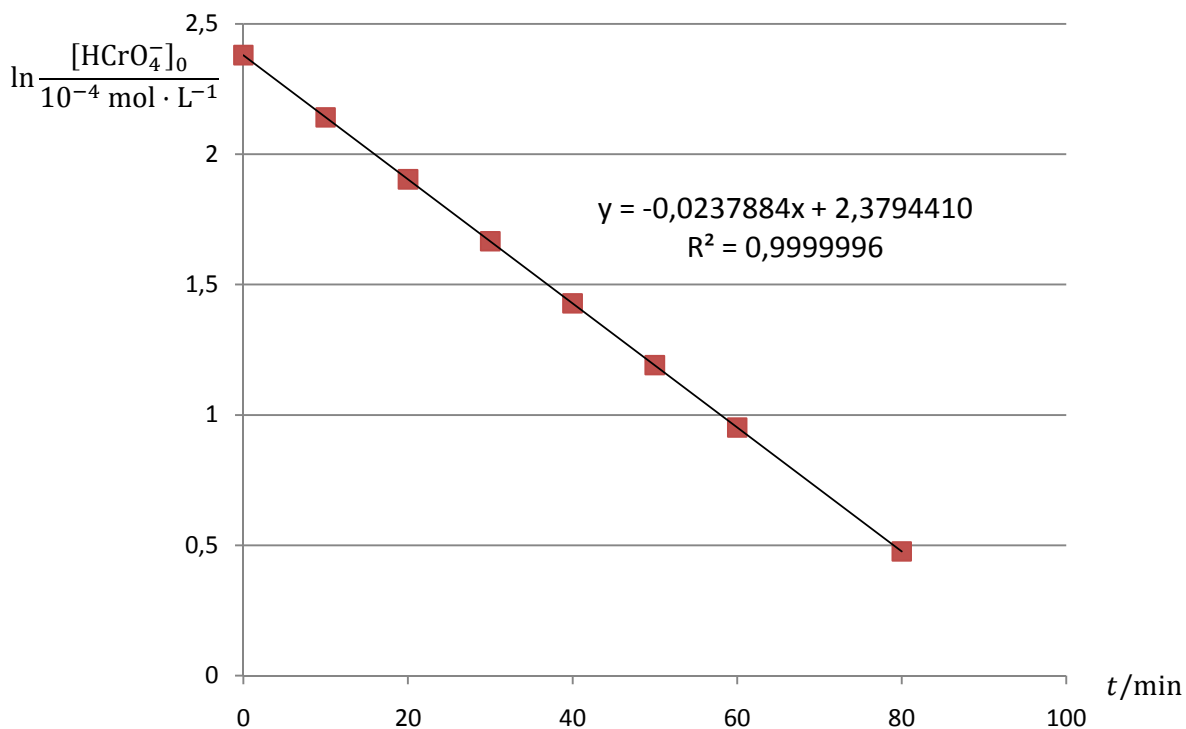
$$\int_{[\text{HCrO}_4^-]_0}^{[\text{HCrO}_4^-]} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]'}{[\text{HCrO}_4^-]'} = -2k_1 \int_0^t dt'$$

$$\boxed{\ln[\text{HCrO}_4^-] = \ln[\text{HCrO}_4^-]_0 - 2k_1 t}$$

Remarque : En toute rigueur, on doit écrire $\ln \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{c^*} = \ln \frac{[\text{HCrO}_4^-]_0}{c^*} - 2k_1 t$, où c^* est une concentration unitaire, d'unité arbitraire (par exemple $c^* = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Pour vérifier que les données expérimentales suivent cette loi, il faut donc porter sur un graphique $\ln[\text{HCrO}_4^-]$ en fonction du temps et vérifier que les points sont alignés.

e) On calcule les différentes valeurs de $\ln[\text{HCrO}_4^-]$ et on place les points $(t ; \ln[\text{HCrO}_4^-])$ sur un graphique :



Vérification de l'ordre 1 : $\ln[\text{HCrO}_4^-]$ en fonction du temps

f) Les points semblent bien alignés. Une régression linéaire confirme cette impression : le coefficient de corrélation est excellent, très proche de 1 ($R^2 = 0,9999996$), et tous les points sont quasiment sur la droite de régression, aucune courbure n'est apparente.

$\boxed{\text{L'hypothèse de l'ordre } \alpha = 1 \text{ est donc vérifiée.}}$

Par identification avec la loi théorique $\ln[\text{HCrO}_4^-] = \ln[\text{HCrO}_4^-]_0 - 2k_1 t$, on en déduit que le coefficient directeur a de la droite de régression est une bonne approximation de $-2k_1$:

$$a = -0,0238 \text{ min}^{-1} = -2k_1$$

On trouve donc :

$$k_1 = 0,0119 \text{ min}^{-1}$$

4) Expérience 2

On constate de nouveau que $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ est très largement supérieure aux autres concentrations initiales. On pourra donc toujours considérer dans cette question : $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \text{Cte}$.

a) Tableau d'avancement :

	2HCrO_4^-	$+ 3 \text{P}$	$+ 8 \text{H}_3\text{O}^+$	\rightarrow	2Cr^{3+}	$+ 3 \text{A}$	$+ 16 \text{H}_2\text{O}$
à $t = 0$	$2C_0$	$3C_0$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \gg C_0$		0	0	excès
à t qcq	$2C_0 - 2x$	$3C_0 - 3x$	$\approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0$		$2x$	$3x$	excès

On reprend l'expression générale de la vitesse écrite à la question 2 et on remplace par les expressions du tableau d'avancement :

$$v \approx k \cdot (2C_0 - 2x)^\alpha \cdot (3C_0 - 3x)^\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0^\gamma$$

$$v \approx (k \times 2^\alpha \times 3^\beta \times [\text{H}_3\text{O}^+]_0^\gamma) \cdot (C_0 - x)^\alpha \cdot (C_0 - x)^\beta$$

Finalement :

$$v = k_2 \times (C_0 - x)^{\alpha+\beta}$$

avec $k_2 = k \times 2^\alpha \times 3^\beta \times [\text{H}_3\text{O}^+]_0^\gamma$

b) L'équation différentielle correspondant à l'hypothèse $\alpha + \beta = 2$ est maintenant :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(C_0 - x)^2$$

... que l'on résout :

$$\int_0^x \frac{dx'}{(C_0 - x')^2} = k_2 \int_0^t dt'$$

$$\frac{1}{C_0 - x} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$$

Pour vérifier que les données expérimentales suivent cette loi, il faut donc porter sur un graphe les points $\frac{1}{C_0 - x}$ en fonction du temps et vérifier que les points sont alignés.

La courbe fournie montre des points quasi-parfaitement alignés, sans courbure apparente, et le coefficient de corrélation de la régression linéaire confirme cette impression ($R^2 = 0,999998$ très proche de 1).

L'hypothèse $\alpha + \beta = 2$ est bien vérifiée.

Par identification avec la loi théorique $\frac{1}{C_0 - x} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$, on trouve que la pente a est une bonne approximation de k_2 :

$$k_2 = a = 2,01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

5) Conclusions

On a trouvé $\alpha = 1$ et $\alpha + \beta = 2$, donc $\beta = 1$.

Il reste à déterminer γ et k . Pour cela, on utilise k_1 et k_2 que l'on a déterminées précédemment :

$$k_1 = k \cdot [\text{P}]_{0,1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{0,1}^\gamma = 0,0119 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 6k \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{0,2}^\gamma = 2,01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

En divisant ces deux équations, on trouve :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{P}]_{0,1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{0,1}^\gamma}{6 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{0,2}^\gamma}$$

$$\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,2}} \right)^\gamma = \frac{6k_1}{k_2[\text{P}]_{0,1}}$$

Par passage au logarithme, on obtient :

$$\gamma \cdot \ln \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,2}} = \ln \left(\frac{6k_1}{k_2[\text{P}]_{0,1}} \right)$$

Finalement :

$$\gamma = \frac{\ln \left(\frac{6k_1}{k_2[\text{P}]_{0,1}} \right)}{\ln \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,2}}} \approx 2,002$$

On sait que les ordres sont entiers, donc $\gamma = 2$.

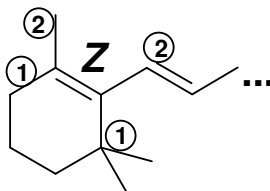
On calcule alors k à partir de k_2 (ou de k_1) et on trouve :

$$k = \frac{k_2}{6[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,2}^2} = 2,04 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

$\alpha = \beta = 1 ; \gamma = 2 ; \text{ordre global} : 4$

Partie II : Mécanisme d'oxydation du β -carotène

1) Le stéréodescripteur de la liaison (a) est Z :



2) « Les doubles liaisons sont conjuguées » signifie qu'on peut les déplacer simultanément pour écrire de nouvelles formules mésomères, par exemple :



3) Pour mesurer l'absorbance, il faut utiliser un **spectrophotomètre**, réglé à une longueur d'onde donnée (lumière monochromatique).

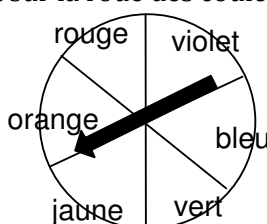
On introduit dans l'appareil une cuve de référence contenant uniquement le solvant (cuve couramment nommée le « blanc ») ; on appuie sur le bouton « 0 » et l'appareil mesure Φ_0 , c'est-à-dire le flux énergétique du rayon lumineux qui a traversé cette cuve.

On place ensuite la cuve de mesure contenant la solution de β -carotène ; l'appareil mesure alors de nouveau le flux lumineux Φ après traversée de la cuve.

L'absorbance affichée par l'appareil est la grandeur :

$$A = \log \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} \right)$$

4) Le spectre fourni montre que le β -carotène absorbe majoritairement les longueurs d'onde comprises entre 400 et 500 nm, ce qui correspond aux couleurs violet et bleu. Lorsque le carotène est éclairé en lumière blanche, la couleur que l'on perçoit est la couleur complémentaire du violet-bleu, à savoir le jaune-orange, comme on le voit sur la roue des couleurs :



Le β -carotène est jaune-orange.

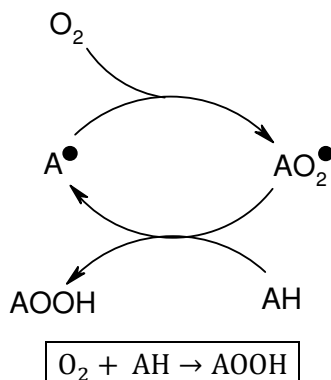
5) La chlorophylle est le pigment responsable de la couleur verte des végétaux. On peut donc prévoir que la chlorophylle présente une bande d'absorption dans le rouge, couleur complémentaire du vert (en réalité, la chlorophylle possède également une bande d'absorption dans le violet, mais beaucoup moins étendue vers le bleu que le carotène).

Ainsi, le carotène est capable d'absorber des radiations bleues, que la chlorophylle n'absorbe pas. L'association de ces deux pigments permet donc d'absorber davantage de lumière, donc d'énergie utilisable pour la photosynthèse.

6) Il s'agit d'un mécanisme en séquence fermée (réaction en chaîne). On distingue en effet les étapes :

- (1) amorçage (initiation)
- (2) et (3) séquence de propagation
- (4) rupture de chaîne (terminaison)

7) Le bilan de la réaction s'obtient en considérant la séquence de propagation. On peut par exemple dessiner le maillon de chaîne (boucle de propagation) et s'apercevoir qu'à chaque tour de boucle, un O_2 et un AH sont consommés et un AOOH produit :



8) Par définition la vitesse de formation de AOOH est :

$$v = \frac{d[\text{AOOH}]}{dt}$$

D'après le mécanisme, et le fait que chaque étape est un acte élémentaire, on peut aussi dire :

$$\frac{d[\text{AOOH}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^\bullet]$$

$$v = \frac{d[\text{AOOH}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^\bullet]$$

9) Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) : pour un intermédiaire réactionnel très instable, on peut considérer que sa concentration reste très faible dans le milieu ; après une courte durée appelée temps d'induction, on atteint un état quasi-stationnaire, où I est formé et détruit sensiblement à la même vitesse.

Appliquée à A[•], l'AEQS donne :

$$v_1 + v_3 \approx v_2$$

Appliquée à AO₂[•], l'AEQS donne :

$$v_2 \approx v_3 + 2v_4$$

La somme des deux équations précédentes donne :

$$v_1 = 2v_4$$

S'agissant d'actes élémentaires, on peut exprimer ces deux vitesses :

$$k_1[\text{AH}][\text{O}_2] = 2k_4[\text{AO}_2^\bullet]^2$$

... et on en déduit :

$$[\text{AO}_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}[\text{AH}][\text{O}_2]}$$

Il reste à remplacer dans l'expression de v₃ de la question précédente pour trouver la vitesse de la réaction :

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \cdot [\text{AH}]^{\frac{3}{2}} \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}$$

10) D'après l'équation précédente, on en déduit que la réaction admet :

$$\begin{array}{l} \text{un ordre partiel } \frac{3}{2} \text{ par rapport à AH} \\ \text{un ordre partiel } \frac{1}{2} \text{ par rapport à O}_2 \\ \text{un ordre global 2} \end{array}$$

11) D'après la question 9, la loi de vitesse est $v = k \cdot [\text{AH}]^{\frac{3}{2}} \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}$, avec :

$$k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$$

12) Dans l'expression précédente, on remplace chaque constante de vitesse par son expression donnée par la loi d'Arrhenius : $k_i = \mathcal{A}_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right)$, avec \mathcal{A}_i le facteur pré-exponentiel, E_{ai} l'énergie molaire d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue :

$$k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} = \mathcal{A}_3 \sqrt{\frac{\mathcal{A}_1}{2\mathcal{A}_4}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{RT}\left(E_{a3} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a4}}{2}\right)\right)$$

Par identification, on en déduit que $k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$ suit également une loi d'Arrhenius :

$$k = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \text{ avec :}$$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_3 \sqrt{\frac{\mathcal{A}_1}{2\mathcal{A}_4}} = 1 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$E_a = E_{a3} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a4}}{2} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

13) Appliquée à AO_2^* , l'AEQS donne maintenant :

$$v_2 + v_5 \approx v_3 + 2v_4$$

L'expression issue de A^* ne change pas, $v_1 + v_3 \approx v_2$, on obtient donc en additionnant :

$$v_1 + v_5 = 2v_4$$

S'agissant d'actes élémentaires, on peut exprimer ces trois vitesses :

$$k_1[\text{AH}][\text{O}_2] + k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] = 2k_4[\text{AO}_2^*]^2$$

... et on en déduit :

$$[\text{AO}_2^*] = \sqrt{\frac{k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] + k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}}$$

Il reste à remplacer dans l'expression de v_3 de la question 8 pour trouver la vitesse demandée :

$$v = k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] + k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}}$$

14) L'expression obtenue est celle d'une réaction sans ordre.

Néanmoins, s'il n'y a pas initialement de AOOH dans le milieu, alors la vitesse v_5 est nulle quand $t \rightarrow 0$. La loi de vitesse établie au 9 est donc la loi de vitesse initiale. La réaction admet un ordre initial 2.

La réaction est dite autocatalysée, car la concentration du produit AOOH contribue positivement à la vitesse de la réaction (à cause du terme en k_5) : le produit accélère sa propre formation.

Partie III : Isomérisation d'un complexe du cobalt

1) Vitesse d'isomérisation :

$$v = \frac{d[\text{trans}]}{dt} = k_1[\text{cis-Cl}]$$

2) D'après l'énoncé, on peut considérer les réactions renversables du début du mécanisme comme atteignant quasi-instantanément un état d'équilibre, c'est-à-dire qu'on peut écrire :

$$v_0 \approx v'_0$$

$$k_0[\text{cis}][\text{Cl}^-] = k'_0[\text{cis-Cl}]$$

$$[\text{cis-Cl}] = \frac{k_0}{k'_0} [\text{cis}][\text{Cl}^-]$$

On remplace alors dans l'expression de la question 1 :

$$v = \frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{cis}][\text{Cl}^-]$$

Il faut alors exprimer la vitesse en fonction de $c_{tot} = [\text{cis}] + [\text{cis-Cl}] = [\text{cis}] \left(1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]\right)$:

$$v = \frac{k_1 k_0}{k'_0} \left(\frac{c_{tot}}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]} \right) [\text{Cl}^-]$$

Comme $[\text{Cl}^-] \approx [\text{Cl}^-]_0 = Cte$, on retrouve bien l'expression demandée :

$$v = \frac{\frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0} \times c_{tot}$$

3) D'après l'expression de $k_{\text{isom}} = \frac{\frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}$.

quand $[\text{Cl}^-]_0 \rightarrow +\infty$, $k_{\text{isom}} \rightarrow k_1$

quand $[\text{Cl}^-]_0 = 0$, $k_{\text{isom}} = 0$

La courbe de $k_{\text{isom}} = f([\text{Cl}^-]_0)$ a donc la même allure que la courbe de la figure 1, mais en partant de la valeur 0 quand $[\text{Cl}^-]_0 = 0$.

4) On constate que la valeur initiale de k_{isom} n'est pas nulle sur la courbe de la figure 1, ce qui contredit donc le résultat précédent.

On en déduit que même en absence de Cl^- , la réaction d'isomérisation peut avoir lieu. Le mécanisme suggéré est donc faux, ou incomplet.

5) Vitesse d'isomérisation :

$$v = \frac{d[\text{trans}]}{dt} = k_1 [\text{cis-Cl}] + k_2 [\text{cis}]$$

6) Le premier terme de cette somme est le même qu'à la question 2. Quant au second terme, on l'exprime en fonction de c_{tot} exactement comme à la question 2 :

$$v = \frac{k_1 k_0}{k'_0} \left(\frac{c_{tot}}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]} \right) [\text{Cl}^-] + k_2 \left(\frac{c_{tot}}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]} \right)$$

Comme $[\text{Cl}^-] \approx [\text{Cl}^-]_0 = Cte$, on retrouve bien l'expression demandée :

$$v = \frac{\frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0 + k_2}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0} \times c_{tot}$$

7) D'après l'expression de $k_{\text{isom}} = \frac{\frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0 + k_2}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}$.

quand $[\text{Cl}^-]_0 \rightarrow +\infty$, $k_{\text{isom}} \rightarrow k_1$

quand $[\text{Cl}^-]_0 = 0$, $k_{\text{isom}} = k_2$

Cette fois, la valeur initiale de k_{isom} n'est pas nulle, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

8) La constante k_2 est la valeur de k_{isom} pour $[\text{Cl}^-]_0 = 0$. On lit directement sur la figure 1 :

$$k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

9) Pour utiliser le tableau de valeurs fourni, on cherche à obtenir une expression linéaire entre $\frac{1}{[\text{Cl}^-]_0}$ et $\frac{1}{k_{\text{isom}} - k_2}$.

Pour cela, on calcule :

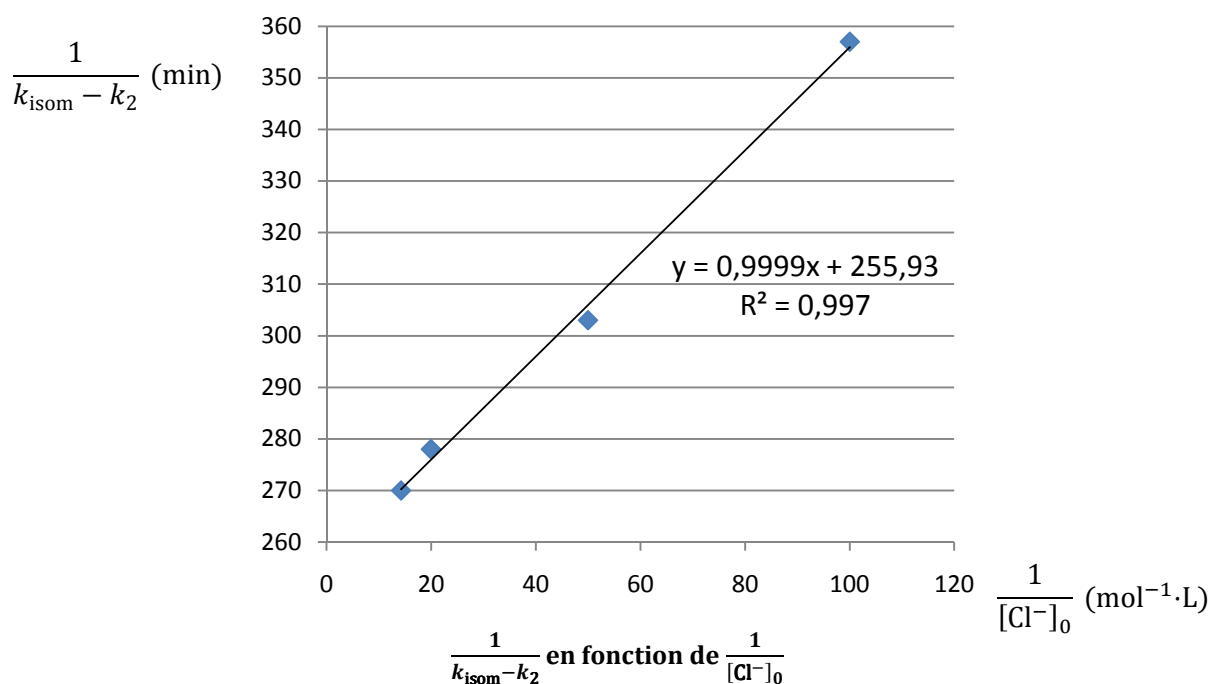
$$k_{\text{isom}} - k_2 = \frac{\frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0 + k_2 - k_2 \left(1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0\right)}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0} = \frac{\frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0 (k_1 - k_2)}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}$$

En inversant cette relation :

$$\frac{1}{k_{\text{isom}} - k_2} = \frac{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}{\frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0 (k_1 - k_2)} = \frac{1}{\frac{k_0}{k'_0} (k_1 - k_2)} \times \frac{1}{[\text{Cl}^-]_0} + \frac{1}{k_1 - k_2}$$

On voit donc qu'en portant $\frac{1}{k_{\text{isom}} - k_2}$ en fonction de $\frac{1}{[\text{Cl}^-]_0}$, on doit obtenir des points alignés. Une régression linéaire fournira la pente $a = \frac{1}{\frac{k_0}{k'_0} (k_1 - k_2)}$ et l'ordonnée à l'origine $b = \frac{1}{k_1 - k_2}$.

On trouve donc : $\frac{k_0}{k'_0} = \frac{b}{a}$ et $k_1 = k_2 + \frac{1}{b}$.



La régression linéaire, au coefficient de corrélation moyen, donne :

coefficient directeur : $a = 1,0 \cdot \text{min} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

ordonnée à l'origine : $b = 2,6 \cdot 10^2 \text{ min}$

On en déduit :

$$\frac{k_0}{k'_0} = \frac{b}{a} = 2,6 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_1 = k_2 + \frac{1}{b} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$