

Professeur	Bahloul Khalid (+212) 622-17-65-52
Chapitre	Suivi temporel d'une transformation chimique (l'essentiel du cours + applications)
Niveaux	Bac français / 1 ^{ère} et 2 ^{ème} Bac International SM

Un système chimique est en évolution lorsque les quantités de matière des réactifs diminuent et les quantités de matière des produits augmentent au cours du temps.

Méthodes de suivi d'une réaction chimique

Pour effectuer le suivi temporel d'une transformation se déroulant à volume constant, on mesure à différents instants successifs la concentration d'un réactif ou d'un produit dans le milieu réactionnel, en pratiquant une méthode chimique ou physique compatibles avec la nature et l'évolution du système réactionnel.

Le suivi par **titrage**, qui implique de prélever des échantillons à différents instants pour les analyser après une trempe qui arrête la réaction, et les méthodes physiques en temps réel, qui mesurent une grandeur physique (**conductivité, absorbance, pression**) liée à la concentration des espèces. Ces mesures permettent ensuite de tracer des courbes d'évolution et de déterminer des paramètres comme la vitesse de réaction ou le temps de demi-réaction.

Vitesse d'une réaction chimique :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

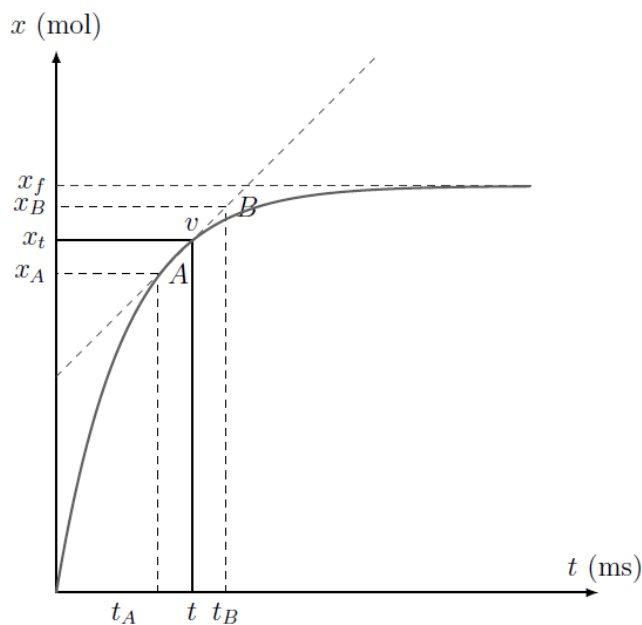
Où V est le volume du milieu réactionnel, $\frac{dx}{dt}$ la dérivée d'avancement par rapport au temps.

Détermination graphique de la vitesse de réaction :

La vitesse de réaction peut être déterminée graphiquement à partir de la courbe $x(t)$.

On trace la tangente à $x(t)$ à la date t , puis on calcule le coefficient directeur de cette tangente en choisissant deux points quelconques A et B de la droite tangente

$$k = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A} \quad v = \frac{1}{V} \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$



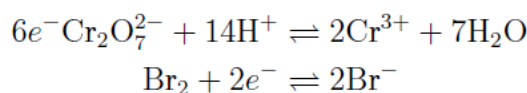
Temps de demi-réaction :

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, correspond à la durée nécessaire, pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale. Si le mélange est stœchiométrique, $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la moitié de $x_{\max}$ disparait, dans ce cas

$$x = \frac{x_{\max}}{2} \text{ à } t = t_{1/2}.$$

Détermination de la vitesse par Produit

Soit le couple suivant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et Br_2/Br^- :



Donc l'équation bilan est la suivante : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Br}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{Br}_2$

L'équation	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	14H^+	+	6Br^-	$\longrightarrow$	2Cr^{3+}	+	$7\text{H}_2\text{O}$	+	3Br_2
État initial	C_1V_1		Excès		C_2V_2		0		Excès		0
État en cours	$C_1V_1 - x$		Excès		$C_2V_2 - 6x$		$2x$		Excès		$3x$
État final	$C_1V_1 - x_{\max}$		Excès		$C_2V_2 - 6x_{\max}$		$2x_{\max}$		Excès		$3x_{\max}$

Déterminons la vitesse à $t = 5\text{min}$, on a :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

On cherche x en fonction de $[\text{Cr}^{3+}]$, puis $\frac{dx}{dt}$ et on la remplace :

On a $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{n}{V} = \frac{2x}{V}$ Donc : $x = [\text{Cr}^{3+}] \frac{V}{2}$ Et sa dérivée est :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left([\text{Cr}^{3+}] \frac{V}{2} \right) \\ &= \frac{V}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}\end{aligned}$$

Par suite :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$$

Et pour bien connaître la valeur de la dérivée il suffit d'appliquer ce qu'on a déjà dit, à propos de la détermination graphique de v .

à $t_{1/2}$ on a $x = x_{\max}$, d'où $[\text{Cr}^{3+}]_{1/2} = \frac{2x_{\max}}{2V} = \frac{x_{\max}}{V}$

Détermination de la vitesse par réactif

Pour la même réaction :

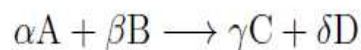
On a :

$$[\text{Br}^-] = \frac{n}{V} = \frac{C_2 V_2 - 6x}{V} \iff x = \frac{C_2 V_2 - V[\text{Br}^-]}{6}$$

Et sa dérivée est la suivante :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{C_2 V_2 - V[\text{Br}^-]}{6} \right) \\ &= -\frac{V}{6} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} \\ v &= -\frac{1}{6} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}\end{aligned}$$

Généralement pour une réaction chimique dont l'équation chimique est la suivante



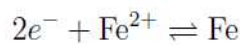
Et du tableau d'avancement comme le suivant :

limique	$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$				
Avancement	Quantité de matière				
0	$n_i(A)$	$n_i(B)$		0	0
x	$n_i(A) - \alpha x$	$n_i(B) - \beta x$		γx	δx
$x_{\max}$	$n_i(A) - \alpha x_{\max}$	$n_i(B) - \beta x_{\max}$		$\gamma x_{\max}$	$\delta x_{\max}$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

Détermination par pression P

On utilise l'équation des gaz parfaits : $PV = nRT$, on considère les couples suivants : H^+/H_2 et Fe^{2+}/Fe , leurs demi-équations sont respectivement :



Et l'équation bilan est : $2H^+ + Fe \longrightarrow H_2 + Fe^{2+}$

L'équation	$2H^+ + Fe \longrightarrow H_2 + Fe^{2+}$				
État initial	n_{i1}	n_{i2}		0	0
État en cours	$n_{i1} - 2x$	$n_{i2} - x$		x	x
État final	$n_{i1} - 2x_{\max}$	$n_{i2} - x_{\max}$		$x_{\max}$	$x_{\max}$

Supposons que H_2 est un gaz noble :

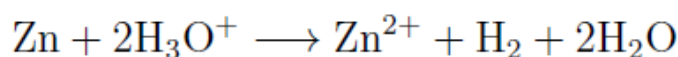
On a : $PV = nRT$, ATTENTION ici V est en $m^3 = 10^3L$. Puisque $n = x$, alors :

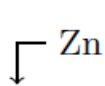
$$x = P \frac{V}{RT}$$

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(P \frac{V}{RT} \right) \\ &= \left(\frac{V}{RT} \right) \frac{dP}{dt} \end{aligned}$$

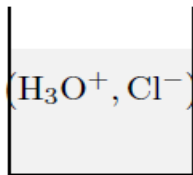
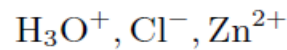
$$v = \frac{1}{V_s} \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt}$$

Mesure par conductivité





Le bilan des ions :



Les concentrations :

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{n}{V} = \frac{CV}{V} = C \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{CV - 2x}{V} \\ [\text{Zn}^{2+}] &= \frac{x}{V} \end{aligned}$$

Zn	+	2H ₃ O ⁺	→	Zn ²⁺	+	H ₂	+	2H ₂ O
n_{i_1}		n_{i_2}		0		0		Excès
$n_{i_1} - x$		$n_{i_2} - 2x$		x		x		Excès
$n_{i_1} - x_{\max}$		$n_{i_2} - 2x_{\max}$		$x_{\max}$		$x_{\max}$		Excès

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_{i=1}^p \lambda_i \cdot [\text{X}_i] \\ &= \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Zn}^{2+}} [\text{Zn}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] \\ &= \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{CV - 2x}{V} + \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \frac{x}{V} + \lambda_{\text{Cl}^-} C \\ &= \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \left(C - \frac{2x}{V} \right) + \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \frac{x}{V} + \lambda_{\text{Cl}^-} C \\ &= \underbrace{C (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}_A + x \underbrace{\left(\frac{\lambda_{\text{Zn}^{2+}} - 2\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V} \right)}_B \\ &= A + Bx \end{aligned}$$

Donc x peut être exprimée de la façon suivante :

$$x = \frac{\sigma - A}{B}$$

La dérivée est :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\sigma - A}{B} \right) \\ &= \frac{1}{B} \frac{d\sigma}{dt} \end{aligned}$$

Par suite :

$$v = \frac{1}{V \times B} \frac{d\sigma}{dt}$$

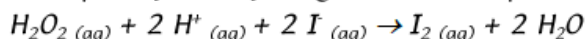
Application

EXERCICE 1 : OXYDATION DES IONS I⁻ PAR H₂O₂

À la date $t = 0$, on verse, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, (contenant des d'ions K^+ et I^-), de l'eau oxygénée (ou solution de peroxyde d'hydrogène, contenant des molécules H_2O_2) et un peu d'acide sulfurique concentré.

Le volume de la solution est alors $V = 150 \text{ mL}$.

Les ions iodure sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène selon l'équation :



Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration $[I_2]$ dans le mélange, dont la température et le volume restent constants. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$t \text{ (min)}$	0	1	2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	120
$[I_2] \text{ en mmol.L}^{-1}$	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3	8,8	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6	11,6

1. Établir un tableau d'avancement en exprimant les quantités de matières des espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel en fonction de l'avancement x .
2. Calculer l'avancement x pour les différentes dates du tableau et tracer la courbe représentative de $x = f(t)$ dans l'intervalle $0 < t < 30 \text{ min}$.
Échelle : 1 cm pour 2 min en abscisse et 1 cm pour 0,2 mmol en ordonnée.
- 3.a. Déterminer la vitesse volumique de réaction aux dates $t = 0$ et $t = 10 \text{ min}$.
b. Que peut-on dire de la vitesse à $t = 100 \text{ min}$?
c. Comment expliquer de façon simple l'évolution de la vitesse volumique de réaction ?
4. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer graphiquement. Au bout de combien de temps la réaction est-elle pratiquement achevée ? Comparer cette durée au temps de demi-réaction.
5. Sachant que les ions iodure et les ions hydrogène ont été introduits en excès, déterminer la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène dans le mélange.

EXERCICE 2 : OXYDATION DE L'ALUMINIUM

L'acide chlorhydrique réagit sur l'aluminium en donnant du dihydrogène et une solution aqueuse de chlorure d'aluminium (III).

1. Écrire l'équation de la réaction .
2. À l'instant $t = 0$, on introduit une masse $m = 1,20 \text{ g}$ d'aluminium en grenaille dans un ballon contenant $V = 60,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on en mesure son volume $V(H_2)$.
a- Faire un tableau d'avancement.
b-Déterminer le réactif limitant.
c- En déduire la concentration des ions Al^{3+} en fin de réaction.
3. L'ensemble des résultats de cette expérience permet de tracer la courbe donnant la concentration en Al^{3+} de la solution en fonction du temps.



3a. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

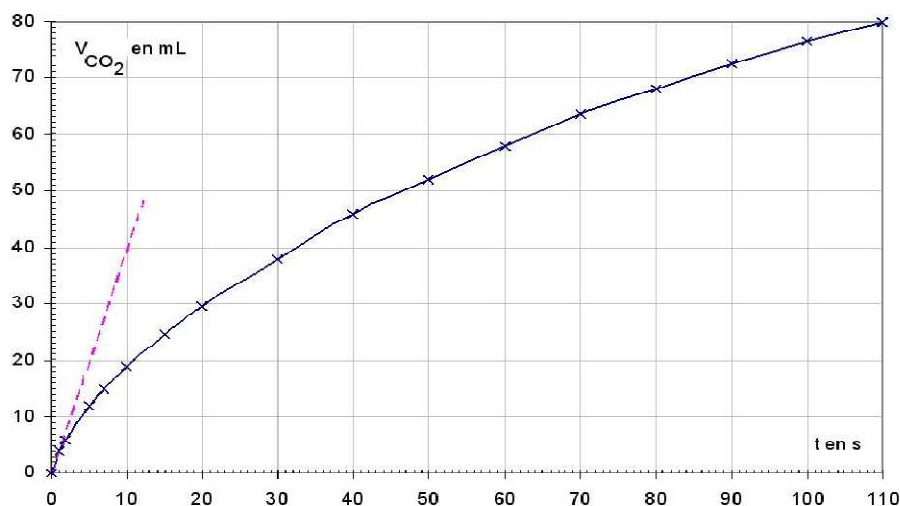
3b. Définir et déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction à l'instant initial $t = 0$ et pour le temps de demi-réaction.

EXERCICE 3 : REACTION DU CARBONATE DE CALCIUM AVEC UN ACIDE

On traite 2,0 g de carbonate de calcium par un volume $V_S = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique à $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation bilan de la réaction : $CaCO_3 (s) + 2 H_3O^+ (aq) \rightarrow Ca^{2+} (aq) + CO_2 (g) + 3 H_2O$

Le dioxyde de carbone est récupéré par un montage approprié. On mesure le volume V_{CO_2} à la température de 20°C et sous la pression de $101,3 \text{ kPa}$. Voir le graphe donnant $V_{CO_2}(t)$ en fonction du temps.



1. Établir le tableau d'avancement correspondant.

2. Exprimer V_{CO_2} en fonction de l'avancement x , de la température T et de la pression p . En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de V_{CO_2} .

3. Déterminer la vitesse volumique initiale de la réaction.

4. Déterminer le temps de demi-réaction. Quelle est alors la concentration en ions calcium dans la solution ?

Données : $R \approx 8,314 \text{ unités S.I}$

Masses molaires atomiques : $M(C) \approx 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(O) \approx 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(Ca) \approx 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

CORRECTION

EXERCICE 1 :

1-

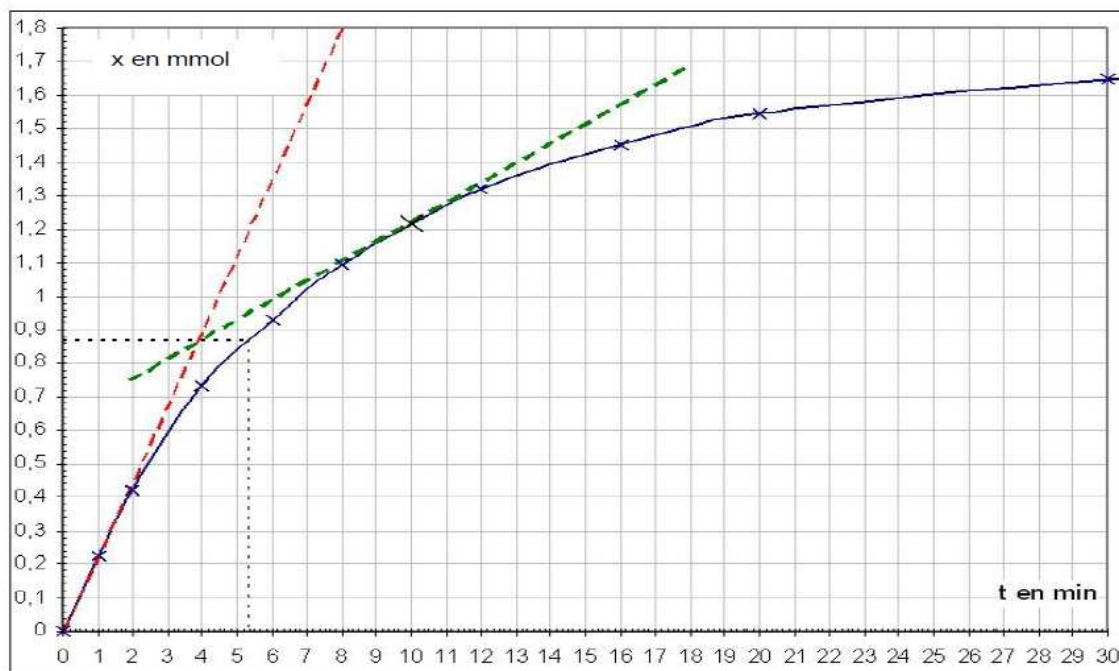
quantités présentes en mmol	molécules H_2O_2	ions H^+	ions I^-	molécules I_2
Au départ de la réaction ($t=0$)	n_1	n_2	n_3	0
En cours de réaction (à l'instant t)	$n_1 - x$	$n_2 - 2.x$	$n_3 - 2.x$	x
A la fin de la réaction	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2.x_f$	$n_3 - 2.x_f$	x_f

On a noté respectivement, n_1 , n_2 et n_3 les nombres initiaux de molécules H_2O_2 , d'ions H^+ et I^- .

2- Dans cette réaction, le nombre de molécules I_2 formées est, à chaque instant, égale à l'avancement x . Or, le nombre de molécules de diode formé peut être calculé à chaque instant en multipliant la concentration variable en $mmol.L^{-1}$ par le volume invariable de la solution (0,150 L) :

t(en min)	0	1	2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	120
$[I_2]$ (en $mmol.L^{-1}$)	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3	8,8	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6	11,6
x(en mmol)	0	0,225	0,42	0,735	0,93	1,095	1,32	1,455	1,545	1,65	1,71	1,74	1,74

Graphiquement :



3a- La vitesse de réaction $\frac{dx}{dt}(t)$ peut, à chaque instant, être évaluée par la pente (ou coefficient directeur) de la tangente à la courbe précédente. La vitesse volumique $\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}(t)$ est alors obtenue en divisant le coefficient directeur obtenu par le volume V de la solution.

En dessinant le plus précisément possible ces tangentes sur la courbe obtenue, et en choisissant deux points les plus éloignés possibles sur chacune de ces droites, on obtient les coefficients directeurs :

À $t = 0$ (coef directeur tangente) $\approx 0,225 \text{ mmol.min}^{-1}$

À $t = 10 \text{ min}$ (coef directeur tangente) $\approx 0,0525 \text{ mmol.min}^{-1}$

D'où les vitesses volumiques : $v(0) \approx 1,50 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et $v(10) \approx 0,35 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

3b- Entre 60 et 120 minutes, l'avancement n'augmente quasiment plus. La courbe est pratiquement une droite horizontale ce qui correspond à une vitesse quasi nulle à l'instant $t = 100 \text{ min}$.

3c- L'avancement augmente de moins en moins vite au cours du temps (la tangente à la courbe est de moins en moins pentue). Autrement dit, la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.

Interprétation : les concentrations des réactifs sont de plus en plus petites ; ce qui diminue le nombre de chocs entre espèces réactives à chaque seconde. La fréquence de ces chocs détermine la vitesse de la réaction qui décroît donc.

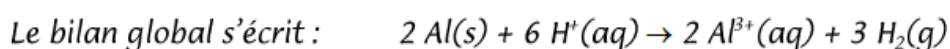
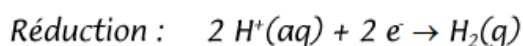
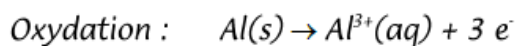
4- Le temps de demi réaction est, par définition le temps au bout duquel l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale. L'avancement final valant $1,74 \text{ mmol}$, le temps de demi réaction correspond à un avancement de $0,87 \text{ mmol}$ environ. Par lecture sur la courbe de l'abscisse du point correspondant, on trouve $t_{1/2} \approx 5,3 \text{ min}$ soit $5 \text{ min } 20 \text{ s}$ environ.

5- Si les ions H^+ et I^- sont en excès alors le réactif limitant est l'eau oxygénée : toutes les molécules H_2O_2 ont quasiment disparu au bout des deux heures. Le tableau d'avancement permet de remonter à la quantité initiale de ces molécules : $n_1 = x_f \approx 1,74 \text{ mmol}$.

La concentration initiale en molécules H_2O_2 valait donc : $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 1,74 \text{ mmol} / 0,150 \text{ L} \approx 11,6 \text{ mmol.L}^{-1}$

EXERCICE 2 :

1. Ce sont les ions H^+ contenus dans l'acide chlorhydrique qui réagissent avec les atomes constituant les métaux selon une réaction d'oxydoréduction :



2- Dans les $1,20 \text{ g}$ de métal aluminium, il y a environ $1,20 \text{ g} / 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ soit $4,44.10^{-2} \text{ mol}$ d'atomes Al . Dans les $60,0 \text{ mL}$ d'acide, il y a environ $0,150 \text{ mol.L}^{-1} \times 60,0.10^{-3} \text{ L}$ soit $9,00.10^{-3} \text{ mol}$ d'ions H^+ (et la même quantité d'ions spectateurs Cl^-).

Quantités de matière en mmol	$2 \text{ Al(s)} + 6 \text{ H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$			
Au départ	44,4	9,00	0	0
Au cours de la transformation	$44,4 - 2x$	$9,00 - 6x$	$2x$	$3x$

b- L'avancement final x_f vaut 1,50 mmol ($n(\text{H}^+)/6$) . H^+ est l'espèce limitante.

c- La quantité de matière de Al^{3+} est $2.1,50 = 3,00$ mmol

En supposant que le volume total de la solution soit resté constant à 60,0 mL, on déduit la concentration finale en ions aluminium : $[\text{Al}^{3+}]_{\infty} \approx 3,00 \text{ mmol} / 60,0.10^{-3} \text{ L} \approx 50 \text{ mmol.L}^{-1}$

3a- Le temps de demi réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale (donc, ici, 0,75 mmol). Cela correspond à une concentration en ions aluminium qui a atteint la moitié de sa valeur finale soit 25 mmol.L^{-1} . Sur le graphique, on lit que cela a lieu au bout de 200 s environ.

3b- La vitesse volumique de réaction v est définie par la relation $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ où $\frac{dx}{dt}$ désigne la dérivée par rapport à la variable temps de la fonction avancement x et V le volume de la solution.

Cette vitesse peut aussi être exprimée à partir de la fonction du temps $[\text{Al}^{3+}] = f(t)$ puisqu'à tout instant $[\text{Al}^{3+}] = 2x / V$ et par conséquent $\frac{d[\text{Al}^{3+}]}{dt} = 2 \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ d'où $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Al}^{3+}]}{dt}$

Autrement dit, à un coefficient $\frac{1}{2}$ près, la vitesse volumique s'identifie au coefficient directeur de la tangente à la courbe donnée.

A l'instant initial la vitesse volumique est maximale : elle vaut la moitié du coefficient directeur de la tangente au point origine de la courbe proposée.

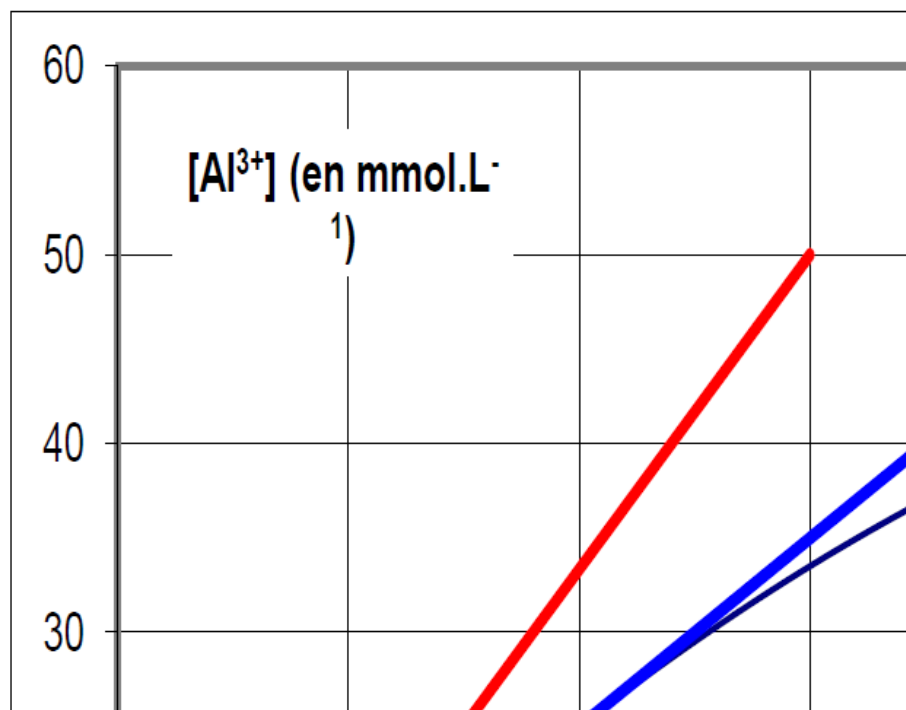
• Pour mesurer ce coefficient directeur, on trace approximativement la tangente au point origine.

On choisit un point éloigné de l'origine sur cette tangente et on mesure ses coordonnées sur le graphique

On divise l'ordonnée de ce point par son abscisse pour trouver le coefficient directeur (puisque, dans ce cas, la tangente passe par l'origine)

On obtient ainsi, par exemple, un point d'ordonnée 50 mmol.L^{-1} pour une abscisse d'environ 300 s. cela donne un coefficient directeur pour la tangente d'environ $50 \text{ mmol.L}^{-1} / 300 \text{ s}$ soit encore plus simplement $50 \text{ mmol.L}^{-1} / 5 \text{ min}$ soit $10 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

La vitesse volumique de réaction à l'instant initial vaut donc : $v(0) \approx 5 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$



- A $t = t_{\frac{1}{2}}$, on procède de même, un point éloigné sur la tangente a pour ordonnée 50 mmol.L^{-1} pour une abscisse d'environ 450 s .

Le coefficient directeur de la tangente est obtenu en calculant le taux de variation :

$$\frac{50 \text{ mmol.L}^{-1} - 25 \text{ mmol.L}^{-1}}{450 \text{ s} - 200 \text{ s}} \approx \frac{25 \text{ mmol.L}^{-1}}{250 \text{ s}} \approx \frac{25 \text{ mmol.L}^{-1}}{4,2 \text{ min}} \approx 6,0 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

D'où la vitesse volumique à cette instant : $v(t_{\frac{1}{2}}) \approx 3,0 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Cette vitesse est évidemment inférieure à la vitesse initiale.

EXERCICE 3 :

1- Quantitativement, les $2,0 \text{ g}$ de carbonate de calcium solide contiennent $2,0 \text{ g} / (40,1 + 12,0 + 3.16,0 \text{ g/mol})$ soit 20 mmol .

Par ailleurs, la solution d'acide chlorhydrique utilisée contient, au départ, $100 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L}$ soit $10,0 \text{ mmol}$ d'ions H_3O^+ (et la même quantité d'ions Cl^-).

On peut alors présenter un tableau donnant les quantités (en mmol) des espèces chimiques présentes à divers instants de la réaction en fonction de l'avancement x (en mmol).

quantités présentes en mmol	molécules $CaCO_3 (s)$	ions H_3O^+	ions $Ca^{2+} (aq)$	molécules CO_2
Au départ de la réaction ($t=0$)	20	10	0	0
En cours de réaction	$20 - x$	$10 - 2.x$	x	x
A la fin de la réaction	$20 - x_f$	$10 - 2.x_f$	x_f	x_f

2- Le nombre de molécules CO_2 formées est ainsi égal à l'avancement. Ces molécules forment le gaz récupéré auquel on peut appliquer la loi des gaz parfaits dont l'expression s'écrit ici :

$P V_{\text{CO}_2} = x R T$ où P désigne la pression du gaz (constante), T sa température (constante), R la constante des gaz parfaits.

Les grandeurs variables sont ici l'avancement x et le volume de gaz récupéré V_{CO_2} .

On en tire l'expression $x = \frac{P}{R T} V_{\text{CO}_2}$

L'expression de la vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt}$ devient $v = \frac{P}{R T V_S} \frac{dV_{\text{CO}_2}}{dt}$

où $\frac{dV_{\text{CO}_2}}{dt}$ désigne la dérivée du volume de gaz CO_2 par rapport au temps.

3- La mesure du coefficient directeur de la tangente à l'origine de la courbe vaut :

$$\frac{\Delta V_{\text{CO}_2}}{\Delta t}(t=0) \approx 4 \text{ mL.s}^{-1} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse volumique initiale vaut donc :

$$v(t=0) \approx \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K} \cdot 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3} \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \approx 1,7 \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \approx 1,7 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4- Pour déterminer le temps de demi réaction, il faut d'abord connaître la valeur de l'avancement final.

L'état final coïncide avec la disparition totale du réactif limitant. Le tableau d'avancement montre que ce sont, ici, les ions H_3O^+ . On en déduit que $x_f \approx 5 \text{ mmol}$

Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale soit 2,5 mmol environ.

La relation entre les variables V_{CO_2} et x nous indique que cela se produit pour

$$V_{\text{CO}_2} \approx \frac{8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \approx 60 \text{ mL}$$

D'après la courbe fournie, ce volume gazeux a été dégagé au bout de $t_{1/2} \approx 63 \text{ s}$

A cet instant, il est apparu 2,5 mmol d'ions calcium dans la solution (dont le volume est resté égal à 0,100 L). On en déduit la concentration de ces ions : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{(aq)}} \approx 25 \text{ mmol.L}^{-1}$.