

La réaction chimique : moteur, description et symbolisme¹

par André GILLES
Professeur de chimie
Lycée Déodat de Séverac - 31000 Toulouse
mél : agilles@ac-toulouse.fr

RÉSUMÉ

Quel est le moteur d'une réaction chimique ? Est-il possible de formuler simplement la réponse à la question sans l'aide d'une thermodynamique sophistiquée ?

Comment décrire la transformation chimique ? Quels symboles utiliser pour éviter toute ambiguïté ?

L'avancement de réaction permet de décrire la transformation chimique en réduisant fortement le nombre de variables ; son intérêt pour résoudre les difficultés de calcul les plus courantes sera mis en évidence. On verra aussi comment il permet de mieux comprendre la transformation chimique en séparant ce qui concerne la réaction proprement dite des phénomènes qui peuvent encore se produire dans l'état final.

MOTEUR

Pierre Duhem écrivait en 1886 à propos de la règle de Berthelot :

<< La règle qu'il proposa sous le nom de Travail Maximum était énoncée de la manière suivante : Toute action chimique accomplie sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

[...] d'après la règle posée par M. Berthelot, la possibilité d'une réaction suppose que cette réaction produit une diminution d'énergie. [...] En un mot d'après cette règle, l'énergie joue dans la statique chimique le rôle que le potentiel joue dans la statique proprement dite.>>

1. NDLR : Le texte initial a été présenté lors de l'Université d'été «*Physique et Chimie : du lycée aux études supérieures scientifiques*» à l'ENS de Cachan (juillet 1999) ; de nombreuses remarques émises par les collègues ont été prises en compte.

Nous savons bien actuellement que la réaction chimique n'est pas seulement gouvernée par l'énergie, mais nous n'en avons la connaissance qu'après des études supérieures de thermodynamique, inaccessibles pour le débutant en chimie. Le chapitre «Réaction chimique et énergie thermique» en classe de première conduit à l'étude expérimentale des réactions exothermiques de combustion, et, même si l'on signale l'existence des réactions endothermiques, celles-ci gardent un aspect moins spontané : une réaction endothermique ne nécessite-t-elle pas un apport d'énergie pour se produire ? De là à conclure que sans cet apport, elle n'aurait pas lieu... D'autres critères surgissent ultérieurement : on enseigne que l'ordre des potentiels standard d'oxydoréduction permet de dire si telle réaction peut ou non se produire sans prendre en considération les conditions réelles mais on sait bien que les conclusions que l'on tire de cette règle sont pour le moins hasardeuses.

Laissons cette difficulté et revenons aux fondements thermodynamiques de la réaction chimique. Dans un excellent article maintes fois cité, Monsieur M. LAFFITTE et Madame F. ROUQUEROL [1] montrent bien que l'entropie est le seul moteur de la réaction chimique.

Un système chimique est délimité ; sa description peut se faire à deux niveaux :

- Au niveau macroscopique : nous dirons que l'état macroscopique du système est connu si nous pouvons déterminer un ensemble de variables d'état macroscopiques, comme la température, la pression ou les quantités de chaque constituant et leur état physique, les concentrations, ... Ce nombre est généralement limité à quelques unités ou dizaines.
- Au niveau atomique : la description complète d'un système supposerait de connaître toutes les positions et les quantités de mouvement de tous les électrons et noyaux. Chaque ensemble de valeurs constitue un état microscopique appelé «complexion» en thermodynamique statistique.

A chaque état macroscopique, correspond un grand nombre d'états microscopiques Ω ; l'entropie n'est autre qu'une fonction simple et monotone de ce nombre ($S = k_B \ln \Omega$). Elle représente donc le nombre d'états microscopiques possibles correspondant à un état macroscopique donné.

Lorsqu'un système (Σ) est le siège d'une transformation chimique, l'entropie du système varie pour deux raisons :

⇒ le système (Σ) reçoit de l'énergie thermique, δQ , positive ou négative, et cela provoque une variation d'entropie du système qui lui est proportionnelle $\delta S_{\text{reçue}} = \delta Q/T$ et qui est donc positive ou négative, selon que le processus est endothermique ou exothermique.

⇒ le deuxième terme est directement représentatif de l'irréversibilité de la transformation ; le **Second Principe de la Thermodynamique** nous dit qu'il est nécessairement positif $\delta S_{\text{créée}} > 0$.

La variation totale d'entropie du système (Σ) est donc $dS_{(\Sigma)} = \delta S_{\text{reçue}} + \delta S_{\text{créée}}$; elle peut être positive ou négative. Mais si l'on associe au système chimique (Σ) le milieu environnant avec lequel se fait le transfert d'énergie, il ne reste plus que le terme de création d'entropie :

$$dS_{(\Sigma) + \text{environnement}} = \delta S_{\text{créée}} = dS_{(\Sigma)} - \delta S_{\text{reçue}} = dS_{(\Sigma)} - \delta Q/T > 0$$

$$T dS_{(\Sigma) + \text{environnement}} = T \delta S_{\text{créée}} = T dS_{(\Sigma)} - T \delta S_{\text{reçue}} = T dS_{(\Sigma)} - \delta Q > 0$$

On voit donc que l'énergie est bien loin de gouverner la réaction puisque le critère déterminant est en fait ce qu'il reste lorsqu'au produit de la température par la variation totale d'entropie du système (Σ), on retranche l'énergie thermique reçue.

Il n'y a donc aucune chance de pouvoir relier, à l'échelle macroscopique, l'énergie thermique reçue par le système (Σ) au cours de la transformation et son caractère spontané.

Pourtant lorsqu'on tente de décrire la transformation chimique à l'échelle atomique, c'est bien l'énergie qui détermine l'évolution. Répartie en énergies électronique, de vibration et de rotation des entités en cours d'évolution, l'énergie totale d'un système réduit à quelques particules évolue en fonction de leurs positions relatives. En dynamique réactionnelle, on calcule, plus qu'on ne trace d'ailleurs, des surfaces de potentiel qui permettent de décrire la transformation. Il est alors possible de calculer, pour chaque état macroscopique, une entropie moyenne et de remonter aux résultats de la thermodynamique statistique macroscopique.

En conclusion, l'énergie est bien le moteur de la réaction élémentaire que l'on décrit à l'échelle atomique mais l'entropie de l'ensemble constitué du système réactionnel (Σ) et du milieu environnant est bien le seul outil thermodynamique qui permet de prévoir la transformation à l'échelle macroscopique.

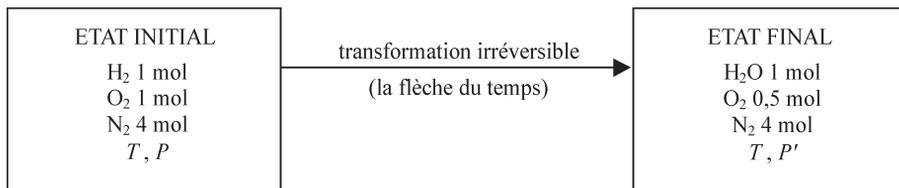
DESCRIPTION ET SYMBOLISME

Au cours de la transformation chimique, les quantités de matière des réactifs diminuent et celles de produits augmentent. Les variations de quantités de matières ne sont pas indépendantes entre elles, elles sont reliées par des relations de proportionnalité qui sont souvent confondues avec les relations d'équivalence. L'avancement de réaction

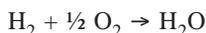
(ou variable de de Donder) noté ξ permet de réduire le nombre de variables du système en réaction à une seule.

Prenons un exemple pour en donner la définition et en mesurer la portée :

soit une transformation chimique au cours de laquelle on fait brûler une mole de dihydrogène, et cinq moles d'air constitué d'une mole de dioxygène et quatre mole de diazote.



Cette transformation est le siège d'une réaction chimique qui se produit dans un sens (du dihydrogène disparaît et de l'eau apparaît) et peut donc être représentée par le symbole d'écriture suivant :



Ce symbole peut être exploité quantitativement, mais de manière très limitée : en effet, s'il signifie que les deux gaz réagissent dans des proportions particulières, il pourrait laisser croire qu'il ne reste plus ni dihydrogène, ni dioxygène en fin de réaction. Il indique à la fois un sens de réaction et une stœchiométrie.

C'est pourquoi pour rendre compte de l'état du système, il est préférable d'utiliser un tableau de bilan de matière où figurent la totalité des espèces présentes dans le système :

Bilan de matière		réactifs		=	produits	inertes
		H ₂	+	½ O ₂	H ₂ O	N ₂
EI	1 mol		1 mol		0	4
en cours	1 - ξ		1 - 0,5 ξ		ξ	4
EF ($\xi = 1$ mol)	0		0,5		1	4

la flèche du temps ↓

Tableau 1

La flèche du temps est alors verticale !

Le classement des espèces en réactifs et produits n'est pas indispensable, quoiqu'il permette de voir immédiatement quelles sont celles dont les quantités vont décroître et celles dont les quantités vont augmenter. Il peut s'avérer délicat lorsqu'à partir d'un

état initial, on ne sait pas dans quel sens le système évolue réellement. On convient alors d'appeler *réactifs* les espèces qui sont à gauche dans l'écriture de la réaction et *produits* celles qui sont à droite lorsque ξ est positif. Si ξ est négatif, produits et réactifs sont inversés. C'est donc le signe de ξ qui définit où sont les réactifs et les produits.

Le signe «égale» traduit les lois de conservation :

- conservation du nombre d'atomes de chaque élément ;
- conservation de la masse.

N'oublions pas que cette équation s'écrit en premier lieu avec les masses molaires :



ce qui est une équation mathématique tout à fait correcte.

Certes, dans le tableau du bilan de matière, on ne travaille pas sur la masse mais sur les quantités de matière, et les nombres stœchiométriques ne s'ajoutent pas ($1 + \frac{1}{2} \neq 1$) ni les quantités d'ailleurs (à l'état initial $1 + 1 \neq 0$). Le signe égale dans ce tableau a donc sa propre ambiguïté. Il constitue toutefois le séparateur le plus commode entre les *réactifs* et les *produits*, recommandé par l'IUPAC. L'évolution du système étant décrite par une lecture verticale du tableau, une flèche entre réactifs et produits serait encore plus ambiguë.

La valeur de l'avancement maximal lorsque la réaction est terminée est ici de 1 mol ($\xi_{\text{max}} = 1$ mol). C'est la valeur qui permet d'annuler la quantité restante de l'espèce en défaut. La réaction est totale, c'est-à-dire que la totalité de l'espèce en défaut est consommée.

L'évolution des quantités de matière des espèces réactives est représentée en fonction de l'avancement de la réaction sur le graphique suivant (cf. figure 1) ; les valeurs absolues des coefficients directeurs des droites sont égaux aux nombres stœchiométriques :

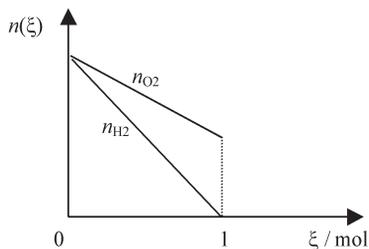
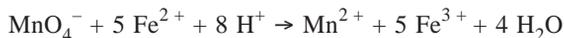


Figure 1

Un autre exemple : la réaction des ions Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- .

La réaction est :



la flèche du temps ↓

	réactifs			produits		
	MnO_4^-	$+ 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+$	=	$\text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+}$	=	$+ 4 \text{H}_2\text{O}$
EI (mmol)	3	2	bcp	0,1	0	bcp
en cours	$3 - \xi$	$2 - 5 \xi$	bcp	$0,1 + \xi$	5ξ	bcp
EF($\xi=0,4$ mmol)	2,6	0	bcp	0,5	2	bcp

Tableau 2

Recherche de l'équivalence du dosage des ions Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- :

la flèche du temps ↓

	réactifs			produits		
	MnO_4^-	$+ 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+$	=	$\text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+}$	=	$+ 4 \text{H}_2\text{O}$
EI (mmol)	n_E	2	bcp	0,1	0	bcp
en cours	$n_E - \xi$	$2 - 5 \xi$	bcp	$0,1 + \xi$	5ξ	bcp
EF (mmol)	0	0	bcp	0,5	2	bcp

Tableau 3

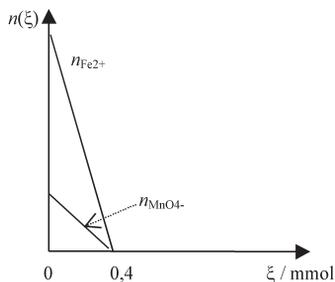


Figure 2

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques de sorte qu'aucun des deux n'est en excès ni en défaut ; la réaction étant totale (propriété caractéristique d'une réaction de dosage) les quantités des deux réactifs s'annulent simultanément pour $\xi = n_E = 2/5$ mmol).

En fait, la question est de savoir si la réaction conduit à la disparition complète du réactif en défaut (H_2 dans le premier exemple, Fe^{2+} dans le deuxième) ou à un équilibre chimique où la quantité de ce réactif est très faible mais non nulle. Seule une analyse thermodynamique permet de répondre à cette question.

RÉACTION TOTALE OU RÉACTION LIMITÉE ?

Seul le second principe de la thermodynamique permet de répondre à cette question. Il suffit de déterminer la quantité :

$$T \delta S_{\text{créée}} = T dS_{(\Sigma)} - T \delta S_{\text{reçue}} = T dS_{(\Sigma)} - \delta Q$$

pour une réaction au cours de laquelle l'avancement varie d'une quantité infinitésimale $d\xi$ (le rapport $T \delta S_{\text{créée}} / d\xi$ est appelé *affinité chimique* du système). Si cette quantité est toujours positive, la réaction se poursuit sans cesse et ne s'arrête qu'à la suite de la disparition totale du réactif en défaut ; si l'on ajoute une petite quantité de ce réactif, la réaction repart² et consomme la totalité du réactif ajouté.

En revanche si la quantité $T \delta S_{\text{créée}}$ décroît au point de s'annuler, la réaction s'arrête alors : on dit qu'elle est «limitée». Le système a atteint un état d'équilibre où tous les réactifs sont encore présents (que la quantité résiduelle de l'un d'eux soit très faible ou non) :

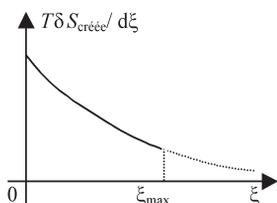


Figure 3 : Cette réaction s'arrête faute d'un réactif au moins ; elle peut repartir si on recharge le système en réactif.

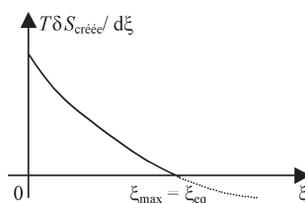


Figure 4 : Cette réaction s'arrête sur un état d'équilibre ; dans cet état, une transformation infinitésimale ne crée plus d'entropie.

Cet équilibre chimique, dynamique, est décrit par la même équation que la réaction qui y a conduit. On les distinguera par le symbolisme :

la réaction est désignée par une simple flèche $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightarrow 2 NH_{3(g)}$

2. L'état final est un état d'équilibre puisqu'il ne se produit plus de transformation au niveau macroscopique, mais «l'équilibre chimique» correspondant à la réaction n'est pas établi, contrairement à la situation envisagée dans le paragraphe suivant.

l'équilibre est désigné par une double demi-flèche $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$

Si la réaction est effectuée à T et P constantes, la quantité δQ s'identifie à la variation de l'enthalpie $dH_{(\Sigma)}$ et $T \delta S_{\text{créée}}$ à l'opposé de la variation de l'enthalpie libre $dG_{(\Sigma)}$. On montre alors que $dG_{(\Sigma)} = -T \delta S_{\text{créée}} = -T dS_{(\Sigma)} + dH_{(\Sigma)}$.

Plûtôt que de rechercher la quantité $T \delta S_{\text{créée}}$, on utilise une grandeur à laquelle ce terme est directement lié et qui est appelée «fonction, produit ou quotient réactionnel ou d'activité» et que l'on note Π ou Q dont la caractéristique principale est de prendre une valeur particulière lorsque l'équilibre est établi ; cette valeur est la constante thermodynamique K° , qui est bien une constante d'équilibre, (et non une constante de réaction).

Le produit réactionnel Π et la constante d'équilibre K° s'expriment en fonction des activités des espèces qui interviennent dans l'équation (les expressions des activités dépendent des états de référence choisis) ; leurs expressions sont formellement identiques mais Π est construit avec les activités des espèces en cours de réaction alors que K° fait intervenir les activités des espèces à l'équilibre. Au cours de la transformation, Π varie pour se rapprocher de K° et l'équilibre est atteint lorsque Π devient égal à K° . L'exemple suivant est assez explicite.

Soit une réaction $A + B = C$ d'espèces toutes diluées en solution, et conduisant à un équilibre de constante $K^\circ = 100$. Les concentrations initiales sont respectivement $a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $b = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c = 0$. Nous utiliserons ici un *avancement volumique* $x = \xi / V$ pour dresser un bilan en concentration plutôt qu'un bilan en quantité de matière.

	réactifs		produits
	A	+ B	= C
EI	$a = 0,1$	$b = 0,05$	0
en cours	$a - x$	$b - x$	x
EF (ξ_{eq})	$a - x_{\text{eq}}$	$b - x_{\text{eq}}$	x_{eq}

la flèche du temps ↓

Tableau 4

Le produit de réaction est $\Pi = \frac{x c^\circ}{(a-x)(b-x)}$ où c° est la concentration de référence ($c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Nous allons examiner son évolution au cours de la réaction en fonction de l'avancement volumique. Pour des raisons de commodité, nous utiliserons une échelle semi-logarithmique.

Il est évident sur le graphe (cf. figure 5) que plus la constante d'équilibre est élevée, plus l'avancement volumique x se rapproche de sa valeur maximale possible ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) pour que Π devienne égal à K° . L'équilibre est alors atteint.

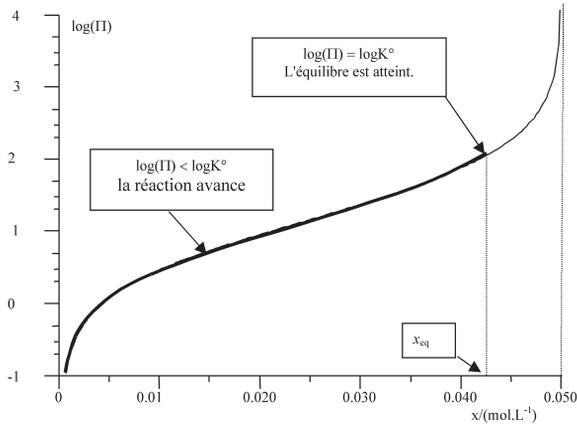


Figure 5

La réaction est d'autant plus avancée (x_{eq} proche de x_{max}) que l'excès du réactif A est important : sur le deuxième graphique (cf. figure 6), sont comparées les fonctions $\log(\Pi)$ pour $a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $a = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans le deuxième cas, l'avancement volumique à l'équilibre est bien plus proche de sa valeur maximale $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

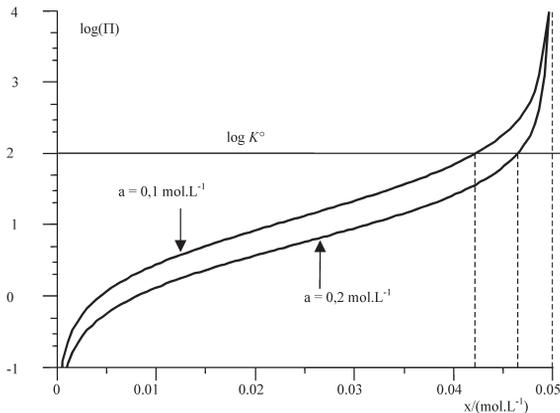
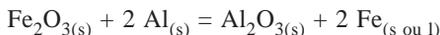


Figure 6

On peut classer les réactions en trois types :

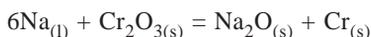
- Celles dont la quantité $T \delta S_{\text{créée}}$ ne peut jamais être nulle pour un avancement élémentaire $d\xi$ et donc qui ne conduiront jamais à l'équilibre chimique ; on peut calculer une constante d'équilibre bien qu'elle n'ait aucun sens dans ce cas. L'exemple de la réaction d'aluminothermie est des plus classiques :



La transformation de l'hydroxyde de fer (III) en goethite au fond des rivières et des lacs est aussi lente qu'irréversible :



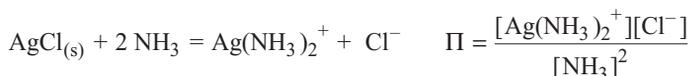
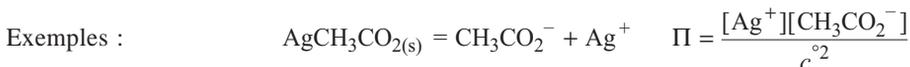
Ce sont toujours des réactions hétérogènes où chaque corps est supposé pur dans une phase condensée³ ; le produit de réaction Π reste égal à 1 tant que toutes les espèces sont présentes. Ces réactions ne peuvent avancer que dans un sens et ne s'arrêtent que par disparition d'un des réactifs. Ces réactions sont toujours totales. Le sens dans lequel elles se produisent ne peut être connu qu'à partir des caractéristiques thermodynamiques⁴ de la réaction, ou par l'expérience. Il peut parfois changer selon la température ; exemple :



s'effectue dans le sens direct en dessous de 784 K et en sens inverse au-dessus.

- Celles qui peuvent conduire à l'équilibre chimique ou non :

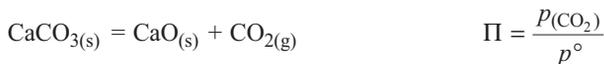
c'est le cas des réactions hétérogènes où au moins un des corps est gazeux ou en solution et un autre est pur dans une phase condensée (d'activité égale à 1) :



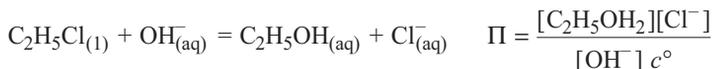
3. Ce sont des cas limites, où l'on suppose une stricte discontinuité entre les phases, or il est probable qu'une réaction entre solides implique un processus de diffusion aux interfaces.

4. K° ne dépend que de la température. La température d'*inversion* est celle pour laquelle $K^\circ = 1$. A cette température-là, l'équilibre chimique est réalisé ($\Pi = K^\circ = 1$). Mais dans le cas des réactions hétérogènes entre espèces réagissantes toutes pures et en phases condensées, il est relativement rare de trouver une valeur de la température pour laquelle $K^\circ = 1$.

Si les concentrations des espèces en solution sont insuffisantes, Π ne peut atteindre la valeur K° , l'équilibre chimique n'est pas établi et le solide disparaît.



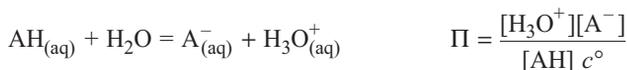
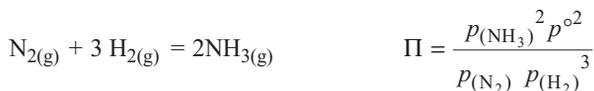
Dans ce cas, l'équilibre chimique n'est établi que si la pression du gaz peut atteindre une valeur suffisante.



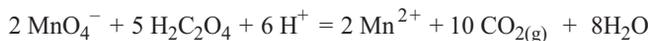
Le chloroéthane n'est pas soluble dans la phase aqueuse où sont présents les ions et l'alcool ; cet équilibre biphasé peut être rompu par disparition complète du chloroéthane avec un excès de base.

Toutes ces réactions⁵ peuvent donc être totales (disparition du réactif en défaut) ou limitées (l'équilibre chimique est atteint) selon que le produit Π peut ou non atteindre la valeur K° ; cela dépend des conditions expérimentales et de la valeur de leur constante d'équilibre.

• Celles qui conduisent toujours à l'équilibre chimique, quelle que soit la situation de départ : ce sont les réactions homogènes (la plupart des réactions acido-basiques, de complexation, réactions entre gaz, ...) :



ou hétérogènes sans corps pur dans une phase condensée (d'activité égale à 1), par exemple :



$$\Pi = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p(\text{CO}_2)^{10} c^{\circ 11}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^5 [\text{H}^+]^6 p^{\circ 10}}$$

5. Si une espèce, qui est réputée insoluble dans une phase, y présente en réalité une faible solubilité, le problème est à reconsidérer.

Ces réactions sont toujours limitées car Π peut varier continûment de 0 à l'infini et finira nécessairement par atteindre la valeur K° quelque soit l'état initial. Toutefois, si la quantité de l'un des réactifs devient très faible, on dira que la réaction est quasi-totale ou plus simplement totale.

L'appellation «réaction quantitative» est parfois employée pour désigner cette situation, mais le sens courant de ce mot ne justifie pas son emploi. Nous traitons de l'aspect «quantitatif» d'une réaction, et non «qualitatif», que le réactif en défaut ait totalement disparu ou non ou presque...

Cette présentation de la réaction chimique permet de bien isoler les deux parties importantes de cette transformation :

- la partie où l'avancement augmente, qui recouvre la transformation irréversible où seules les lois de conservation s'appliquent. Au cours de cette transformation, on peut exprimer le produit réactionnel en fonction de l'unique variable ξ , ou x , et étudier son évolution ;
- la fin de la transformation où l'avancement ne varie plus. Cet état est toujours un état d'équilibre mais l'équilibre chimique associé à la réaction qui y a conduit n'est pas nécessairement établi. C'est seulement dans le cas où l'équilibre chimique est établi, que les activités (concentrations, pressions partielles...) sont reliées par la constante de l'équilibre.

Si la distinction entre ces deux parties est bien faite, on ne doit jamais voir apparaître les quantités initiales dans l'expression d'une constante d'équilibre à la place des quantités à l'équilibre.

LA LIMITE DU MODÈLE

Ce modèle de la réaction chimique suppose que l'on puisse établir un bilan de matière à chaque étape du processus, pour chaque valeur de l'avancement de la réaction, en tenant compte uniquement des produits et des réactifs. Ainsi, dans les réactions de réduction des ions MnO_4^- en ions Mn^{2+} par l'acide oxalique, nous avons écrit :

$$n(\text{MnO}_4^-) = n_0 - 2 \xi \quad \text{et} \quad n(\text{Mn}^{2+}) = 2 \xi$$

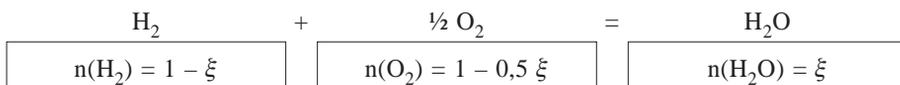
Cela suppose que tout le manganèse se trouve uniquement sous l'une quelconque de ces deux formes. L'étude du mécanisme de cette réaction a montré qu'il n'en était rien et qu'une part non négligeable du manganèse se trouvait sous la forme de dioxyde de manganèse et de complexes oxalato du manganèse au degré III. Il s'ensuit que les résultats obtenus en utilisant ce modèle pour décrire la cinétique de cette réaction auto-

catalysée sont en désaccord avec l'expérience. Mais cette difficulté n'existe vraiment qu'à partir de l'instant où l'on veut utiliser le modèle en cinétique chimique.

Dans la majorité des cas, on applique aux intermédiaires de réaction l'approximation des états quasi-stationnaires :

- intermédiaires toujours en très faibles quantités devant les quantités initiales des réactifs ;
- la vitesse de formation d'un intermédiaire est égale à sa vitesse de disparition.

Le modèle décrit ici est compatible avec cette approximation et les vitesses de formation des produits et celles de disparition des réactifs sont dans le rapport des nombres stœchiométriques ; reprenons le premier exemple⁶ envisagé au début de cet article :



$$\begin{array}{c} - \frac{dn(\text{H}_2)}{dt} \\ - \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} \end{array} = \frac{1}{0,5} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} + \frac{dn(\text{H}_2\text{O})}{dt} \\ - \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} \end{array} = \frac{1}{0,5}$$

On peut traduire cette relation sous une forme plus générale en affectant un signe moins aux nombres stœchiométriques des réactifs et un signe plus à ceux des produits :

$$\frac{1}{-1} \frac{dn(\text{H}_2)}{dt} = \frac{1}{-0,5} \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} = \frac{1}{+1} \frac{dn(\text{H}_2\text{O})}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Ce modèle est donc un peu plus contraignant que celui où l'on se contente de dresser un bilan entre l'état initial et l'état final.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. ROUQUEROL et M. LAFFITTE : «*Le moteur des réactions chimiques*» - BUP n° 704 (mai 1988) p. 562.

6. Le modèle n'est certainement pas valable lorsque la synthèse de l'eau est explosive car il y a alors multiplication des radicaux intermédiaires.

- [2] F. ROUQUEROL et M. LAFFITTE : «*Plaidoyer pour l'utilisation de la variable "avancement de la réaction" dans l'étude de la réaction chimique*» - BUP n° 674 (mai 1985) p. 1073.
- [3] J.-C. LEVET : « *Δ et ξ en thermochimie*» - BUP n° 704 (mai 1988) p. 567.
- [4] A. GILLES : «*Traitement quantitatif d'une réaction chimique*» - BUP n° 785 (juin 1996) p. 1141.
- [5] C. GARNIER-COUSIN : «*Bilans de matière en chimie*» - BUP n° 803 (avril 1998) p. 641.
- [6] J.-C. BEQUET et Ph. JULLIARD : «*Mise en évidence de la linéarité cachée dans les dosages*» - BUP n° 774 (mai 1995) p. 923.
- [7] V. PIMENTA, D. LAVABRE, G. LEVY et J.-C. MICHAUD : «*Études spectroscopique de la cinétique de la réaction $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$* » - BUP n° 768 (novembre 1994) p. 1625.
- [8] M. LAMAZOU, C. BERGOUNHOU et M. BROST : «*Vers une utilisation rationnelle de l'équation-bilan*» - BUP n° 808 (novembre 1998) p. 1643.