

## Plaidoyer pour l'utilisation de la variable " avancement de la réaction " (symbole $\xi$ ) pour l'étude de la réaction chimique

par Françoise ROUQUEROL et Marc LAFFITTE,  
Université de Provence, Marseille.

---

L'expérience nous enseigne qu'il n'est pas toujours facile de bien faire comprendre ce qu'est un équilibre chimique. De même, les débutants trébuchent sur les concentrations ou les quantités de produits formés ou de réactifs non transformés pour une réaction totale lorsque les réactifs ne sont pas initialement en proportions stoechiométriques.

Par contre, ils comprennent bien que les quantités de réactifs diminuent et que les quantités de produits augmentent au fur et à mesure que la réaction progresse, avance : la notion qualitative d'*avancement de réaction* est quasi intuitive. Il suffit alors de peu de choses pour faire parvenir les élèves à une définition quantitative exacte de celui-ci. Partant de cette définition, qui a été proposée depuis longtemps par PRIGOGINE et DEFAY [1], puis recommandée [2] par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.), nous montrons que bien des problèmes délicats pour des débutants sont aisément résolus.

De plus, cette fonction  $\xi$  unifie parfaitement la présentation des réactions chimiques, totales ou équilibrées, de sorte que la connaissance préalable de réactions totales ne provoque pas les blocages que nous connaissons bien lorsqu'on essaie d'introduire la notion d'équilibre.

### QUANTITE DE SUBSTANCE. MOLE.

Rappelons tout d'abord quelques recommandations de l'I.U.P.A.C. En 1969, l'I.U.P.A.C. introduit une grandeur fondamentale particulièrement destinée aux chimistes. En fait, cette grandeur était déjà utilisée, mais pas clairement définie, et affublée de curieux vocables (atome-gramme, molécule-gramme, valence-gramme...). Y. NOEL [3] soulignait même à ce propos que la situation dimensionnelle de cette grandeur n'était pas nettement définie.

L'I.U.P.A.C. a proposé de donner à cette grandeur le nom de « amount of substance » (\*) (que l'on peut traduire en français par « *quantité de substance* » ou « *quantité de matière* ») et de la symboliser par la lettre  $n$ , en insistant pour qu'on ne l'appelle plus « nombre de moles » puisqu'une grandeur doit être définie indépendamment de l'unité choisie pour la mesurer. L'I.U.P.A.C. donne de cette grandeur la définition suivante : *la quantité de substance est proportionnelle au nombre d'entités élémentaires spécifiques de cette substance*. Le facteur de proportionnalité est le même pour toutes les espèces. L'entité élémentaire spécifiée peut être un atome, une molécule, un ion, un radical, un électron,... ou un groupement spécifié de telles particules.

Pour mesurer cette grandeur, l'unité du système international est la *mole*, dont le symbole international est « mol » : *la mole est la quantité de substance d'un système qui contient autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg du nuclide  $^{12}\text{C}$* . Il est bien entendu que les entités élémentaires doivent être spécifiées. C'est ainsi que l'on parlera de 3 moles d'électrons, de 2,73 moles de néon, de  $x$  moles de protons, de 7,52 moles de benzène, etc. Dans le dernier exemple cité, on dira que la quantité de benzène est égale à 7,52 moles et l'on ne devrait jamais entendre dire que le nombre de moles de benzène est de 7,52 (de même dit-on que le poids de telle personne est de 70 kg, alors qu'on ne dit jamais que le nombre de kg de cette personne est 70 !)

En fait, l'usage de l'appellation « quantité de substance » ne semble pas très répandu, au moins en France. Cela peut s'expliquer par le fait que le mot « quantité » est, par ailleurs, souvent utilisé dans un sens moins restrictif que celui employé ici. Faudrait-il forger un mot nouveau ? La question est posée, mais n'a pas reçu de réponse à ce jour.

#### Remarque.

Le coefficient de proportionnalité qui lie quantité de substance et nombre d'entités élémentaires contenues dans cette quantité, identique pour toutes les substances, est l'inverse de la constante d'Avogadro, symbolisée  $L$  ou  $N_A$  par l'I.U.P.A.C., de sorte que si l'on appelle  $N$  le nombre d'entités élémentaires contenues dans une certaine quantité  $n$  de substance, on a :  $n = N/L$ .

#### EQUATION STOECHIMETRIQUE D'UNE REACTION.

Lorsque, dans un système fermé, se produit une réaction chimique, la loi des proportions définies indique que chaque

---

(\*) La langue officielle de l'I.U.P.A.C. est l'anglais : chaque pays adhérent traduit ses propositions dans sa propre langue.

constituant B participant à la réaction subit une variation de masse proportionnelle à sa masse molaire  $M(B)$  et à son coefficient stoechiométrique  $\nu(B)$  tel qu'il apparaît dans l'écriture symbolique de la réaction considérée.

Le coefficient de proportionnalité, identique pour toutes les substances participant à une même réaction chimique, est noté  $\xi$  (ksi). Ainsi dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, on écrira pour chaque constituant, en utilisant l'indice 0 pour désigner l'état initial du système :

$$\begin{aligned} m(N_2) - m_0(N_2) &= \nu(N_2) M(N_2) \xi \\ m(H_2) - m_0(H_2) &= \nu(H_2) M(H_2) \xi \\ m(NH_3) - m_0(NH_3) &= \nu(NH_3) M(NH_3) \xi \end{aligned} \quad (1)$$

où les  $m(B)$  désignent les masses des substances B à un instant donné, les  $m_0(B)$  les masses des mêmes substances à l'instant initial.

Si l'on ajoute membre à membre ces trois équations, on obtient, puisque la masse totale d'un système fermé reste constante pendant toute la transformation, c'est-à-dire puisque :

$$\begin{aligned} m(N_2) + m(H_2) + m(NH_3) &= m_0(N_2) + m_0(H_2) + m_0(NH_3), \\ 0 &= \nu(N_2) M(N_2) + \nu(H_2) M(H_2) + \nu(NH_3) M(NH_3) \end{aligned}$$

soit :

$$0 = \sum_B \nu(B) M(B). \quad (2)$$

L'égalité (2) constitue l'équation stoechiométrique qui exprime, pour la réaction considérée, la conservation de la masse. C'est une équation de bilan que l'on traite comme une équation mathématique où le signe = a la signification usuelle.

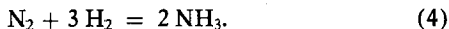
L'I.U.P.A.C. a repris cette équation (2) en remplaçant la masse molaire  $M(B)$  par le symbole B du constituant chimique considéré :

$$0 = \sum_B \nu(B) B$$

(3)

Cette équation appelle quelques remarques.

Habituellement, le bilan d'une réaction chimique est écrit en faisant figurer à gauche du signe = les réactifs et à droite les produits de la réaction. Ainsi pour la synthèse de l'ammoniac, on écrit couramment :



Cette équation (4) est identique à l'équation (3) à condition de prendre des *coefficients stoechiométriques* algébriques, *positifs pour les produits* de la réaction, *négatifs pour les réactifs*. L'utilisation de coefficients stoechiométriques algébriques est recommandée par l'I.U.P.A.C. Cette recommandation a l'avantage, surtout dans le cas où plusieurs réactions simultanées se produisent, de noter clairement le sens (\*) dans lequel la réaction globale est étudiée.

#### AVANCEMENT DE LA REACTION.

Dans l'équation (4), les masses des constituants qui figurent à droite du signe = augmentent au cours du temps ; celles des constituants qui figurent à gauche diminuent ; cela indique, compte tenu des équations (1), que la variable  $\xi$  augmente aussi au cours du temps.

Dérivons par rapport au temps les équations (1), on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{dm(N_2)}{dt} &= \nu(N_2) M(N_2) \frac{d\xi}{dt} \\ \frac{dm(H_2)}{dt} &= \nu(H_2) M(H_2) \frac{d\xi}{dt} \\ \frac{dm(NH_3)}{dt} &= \nu(NH_3) M(NH_3) \frac{d\xi}{dt}.\end{aligned}$$

soit, en remarquant que, pour tout constituant B,

$$\begin{aligned}\frac{m(B)}{M(B)} &= n(B) \\ d\xi &= \frac{dn(N_2)}{\nu(N_2)} = \frac{dn(H_2)}{\nu(H_2)} = \frac{dn(NH_3)}{\nu(NH_3)}\end{aligned}$$

et, d'une façon plus générale,

$$d\xi = \frac{dn(B)}{\nu(B)}. \quad (5)$$

C'est cette relation (5) que l'I.U.P.A.C. donne comme relation de *définition* de  $\xi$ . En fait, la relation (5) sera plus utile sous la forme intégrée (en posant  $\xi = 0$  pour  $t = 0$ ) :

---

(\*) Le symbole  $\rightarrow$  l'indiquait également, mais est maintenant réservé pour l'écriture des réactions élémentaires.

$$n(B) = n_0(B) + \nu(B) \cdot \xi \quad (6)$$

ou :

$$\xi = \frac{n(B) - n_0(B)}{\nu(B)}.$$

On remarque que  $\xi$  a les dimensions d'une quantité de matière, puisque  $\nu(B)$  est un nombre pur. Comme  $n(B)$ , c'est donc une grandeur extensive (dont l'unité est la mole dans le système international). C'est pourquoi l'I.U.P.A.C. propose d'appeler cette fonction  $\xi$  *avancement de la réaction* et non degré d'avancement comme l'avait proposé DE DONDER.

On peut, d'autre part, définir un *taux d'avancement de la réaction* (taux et non « degré » pour ne pas risquer de confusion avec l'ancienne définition de DE DONNER) en rapportant la quantité de ce réactif réellement transformée à la quantité de matière  $n_0(B)$  du réactif en plus faible proportion, soit :

$$- \nu(B) \xi / n_0(B).$$

Lorsque la réaction considérée est une réaction de dissociation, cette quantité n'est autre que le taux de dissociation  $\alpha$  bien connu :

$$\alpha = \frac{\xi}{n_0(B)}.$$

La valeur de  $\xi$  à la fin de la réaction se calcule facilement dans le cas d'une réaction totale en écrivant que la quantité du réactif qui a disparu le premier est nulle :

$$n(B) = 0 = n_0(B) + \nu(B) \xi$$

$$\xi = - \frac{n_0(B)}{\nu(B)}.$$

Puisqu'il s'agit d'un réactif dont le coefficient stoechiométrique est négatif, on trouve bien une valeur positive pour  $\xi$ .

Nous voudrions insister sur l'utilité de l'équation (6) qui permet d'exprimer les quantités de toutes les substances présentes dans le milieu réactionnel en fonction de la seule variable  $\xi$ , quelle que soit la complexité du problème proposé.

Nous pouvons témoigner que lorsque les élèves ont bien compris la signification de la variable  $\xi$  (qu'ils n'aiment pas *a priori* en général, car ils ne connaissent pas l'alphabet grec et ne savent ni l'écrire correctement ni la prononcer), bien des pro-

blèmes sont résolus, comme nous souhaitons le montrer à l'aide des exemples qui suivent.

### EXEMPLES D'UTILISATION.

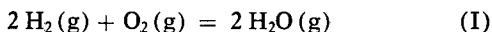
#### 1. Réaction totale pour laquelle les réactifs ne sont pas au départ en proportions stoechiométriques.

Prenons un exemple simple et bien connu, la combustion de 0,232 mole d'hydrogène dans 0,324 mole d'oxygène.

Sachant que la réaction de combustion en question est totale, quelle est la composition exacte du système une fois la réaction terminée et quelle est la quantité totale de chaleur  $Q$  produite par cette combustion, sachant que l'enthalpie de formation d'une mole d'eau gazeuse dans les conditions de l'expérience est égale à :

$$\Delta_f h(\text{H}_2\text{O} ; \text{g}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour répondre à ces questions, on commence par écrire la réaction de combustion, par exemple sous la forme :



ou encore :



Rien n'interdit l'un ou l'autre formalisme. Mais, bien sûr, on doit arriver au même résultat, qu'on utilise l'un ou l'autre.

Compte tenu de l'expression :

$$n(\text{B}) = n_0(\text{B}) + \nu(\text{B}) \cdot \xi$$

donnant  $n(\text{B})$  à partir de la quantité  $n_0(\text{B})$  de  $\text{B}$  à l'instant initial, du coefficient stoechiométrique  $\nu(\text{B})$  de  $\text{B}$  dans l'équation réactionnelle (qui dépend du formalisme adopté) et de l'avancement  $\xi$  de la réaction, on voit que la valeur de  $\xi$  dépend des coefficients stoechiométriques choisis puisque ni  $n(\text{B})$ , ni  $n_0(\text{B})$  n'en dépendent.

#### Formalisme I.

| Substances                              | $\text{H}_2$        | $\text{O}_2$      | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-----------------------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|
| Quantités initiales ....                | 0,232 mol           | 0,324 mol         | 0 mol                |
| Quantités finales<br>(après combustion) | 0,232 mol — 2 $\xi$ | 0,324 mol — $\xi$ | 2 $\xi$              |

Quand la réaction avance,  $\xi$  augmente. La première espèce à disparaître est l'hydrogène ; la réaction est terminée lorsque :

$$\text{soit : } n(\text{H}_2) = 0,232 \text{ mol} - 2\xi = 0$$

$$\xi = 0,116 \text{ mol.}$$

Alors, il reste :

$$\text{et : } n(\text{O}_2) = 0,324 \text{ mol} - \xi = 0,208 \text{ mol d'oxygène}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2\xi = 0,232 \text{ mol de vapeur d'eau.}$$

La quantité de chaleur produite est en conséquence égale à :

$$Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_f h(\text{H}_2\text{O} ; \text{g}) = 2\xi \cdot \Delta_f h(\text{H}_2\text{O} ; \text{g}) = 0,232 \cdot (-285,8) \text{ kJ}$$

$$Q = -66,30 \text{ kJ.}$$

### Formalisme II.

| Substances                              | H <sub>2</sub>     | O <sub>2</sub>       | H <sub>2</sub> O |
|-----------------------------------------|--------------------|----------------------|------------------|
| Quantités initiales ....                | 0,232 mol          | 0,324 mol            | 0 mol            |
| Quantités finales<br>(après combustion) | 0,232 mol - $\xi'$ | 0,324 mol - $\xi'/2$ | $\xi'$           |

On a, à la fin de la réaction :

$$n(\text{H}_2) = 0,232 \text{ mol} - \xi' = 0.$$

La valeur  $\xi'$  de l'avancement de la réaction est différente de la valeur précédente puisqu'elle dépend des valeurs choisies pour les coefficients  $\nu(\text{B})$  :

$$\xi' = 0,232 \text{ mol}$$

mais il reste toujours à la fin la même quantité d'oxygène  $n(\text{O}_2)$  :

$$n(\text{O}_2) = 0,324 - \xi'/2 = 0,208 \text{ mol}$$

et la même quantité d'eau formée :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,232 \text{ mol}$$

$$Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_f h(\text{H}_2\text{O} ; \text{g}) = \xi' \cdot \Delta_f h(\text{H}_2\text{O} ; \text{g}) = 0,232 \cdot (-285,8) \text{ kJ.}$$

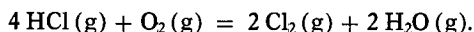
On retrouve évidemment le résultat précédent :

$$Q = -66,30 \text{ kJ.}$$

### 2. Réaction limitée où les réactifs ne sont pas au départ en proportions stoechiométriques.

Prenons par exemple la réaction de l'oxydation du chlorure d'hydrogène à 400 °C, effectuée en utilisant un mélange équi-

molaire d'oxygène et de chlorure d'hydrogène :



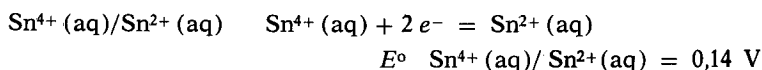
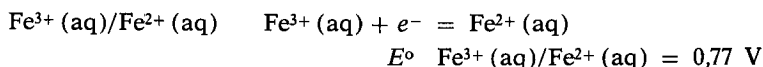
| Substances                 | HCl                           | O <sub>2</sub>              | Cl <sub>2</sub>          | H <sub>2</sub> O                |
|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Quantités initiales ....   | $n_0$                         | $n_0$                       | 0 mol                    | 0 mol                           |
| Quantités à l'équilibre .. | $n(\text{HCl}) = n_0 - 4 \xi$ | $n(\text{O}_2) = n_0 - \xi$ | $n(\text{Cl}_2) = 2 \xi$ | $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \xi$ |

Toutes les quantités des substances présentes dans le milieu réactionnel à un instant quelconque, et en particulier, au bout d'un temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint, sont obtenues par simple application de l'équation (6) — en fonction de  $\xi$ . Une information sur la valeur de  $\xi$  à cet instant, grâce par exemple à la mesure de la quantité de l'une des substances présentes à cet instant, renseigne sur les autres quantités.

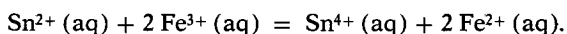
Dès lors que ces quantités sont connues, il n'y a plus aucune difficulté à calculer les pressions partielles de chaque gaz dans le mélange, si ce sont elles que l'on désire.

### 3. Dosage par oxydoréduction d'une solution d'ions stanneux par une solution d'ions ferriques.

Les couples oxydants/réducteurs mis en cause sont, en solution aqueuse :



C'est l'oxydant du couple ayant le plus grand potentiel redox  $E^\circ$  qui oxyde le réducteur de l'autre couple : l'équilibre des ions du fer sera donc déplacé vers la production des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ , l'équilibre des ions de l'étain sera déplacé vers la production des ions  $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ . L'équilibre résultant, à chaque instant, entre les ions présents dans la solution aqueuse s'écrit :



On peut dresser un tableau des quantités présentes, comme nous l'avons fait dans les exemples précédents :

| Substances                    | $\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$ | $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$ | $\text{Sn}^{4+} (\text{aq})$ | $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Quantités initiales . . . . . | $V_1 C_1$                    | —                            | 0 mol                        | 0 mol                        |
| Quantités au temps $t$ (*)    | $V_1 C_1 - \xi$              | $V_2 C_2 - 2 \xi$            | $\xi$                        | $2 \xi$                      |

On a :

$$n(\text{Sn}^{4+}\text{aq}) = \xi$$

$$n(\text{Fe}^{2+}\text{aq}) = 2 \xi = 2 n(\text{Sn}^{4+}\text{aq})$$

$$n(\text{Sn}^{2+}\text{aq}) = V_1 C_1 - \xi = V_1 C_1 - n(\text{Sn}^{4+}\text{aq})$$

$$n(\text{Fe}^{3+}\text{aq}) = V_2 C_2 - 2 \xi = V_2 C_2 - n(\text{Fe}^{2+}\text{aq})$$

soit :

$$V_1 C_1 = n(\text{Sn}^{2+}\text{aq}) + n(\text{Sn}^{4+}\text{aq})$$

$$V_2 C_2 = n(\text{Fe}^{3+}\text{aq}) + n(\text{Fe}^{2+}\text{aq})$$

Pour doser la quantité d'ions  $\text{Sn}^{2+}\text{aq}$  initialement présents dans la solution, susceptibles de perdre une quantité d'électrons égale à  $2 n(\text{Sn}^{2+}\text{aq})$ , il faut ajouter une quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+}\text{aq}$  susceptibles de prendre une quantité équivalente d'électrons : on atteint alors le point d'équivalence où :

$$1. n(\text{Fe}^{3+}\text{aq}) = 2. n(\text{Sn}^{2+}\text{aq}).$$

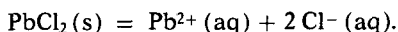
Ces quantités sont appelées quantités équivalentes et :

$$V_2 C_2 = 2 V_1 C_1.$$

#### 4. Utilisation de la variable $\xi$ dans l'expression de la solubilité.

Prenons une solution aqueuse saturée d'un sel peu soluble, le chlorure de plomb par exemple.

On peut écrire qu'il existe un équilibre entre le chlorure dissous (qui est totalement dissocié en solution aqueuse) et le chlorure précipité solide.



Pour calculer la solubilité du chlorure de plomb connaissant son produit de solubilité, plusieurs questions peuvent se poser à l'élève :

(\*) Temps  $t$  où la quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  nécessaire et suffisante au dosage est ajoutée. Cette quantité est  $V_2 C_2$ . Les  $V_i$  sont les volumes de solutions mises en présence,  $C_i$  les concentrations de ces solutions.

— Par rapport à quelle espèce doit-on définir la solubilité,  $\text{PbCl}_2$  (mais celui-ci n'existe pas sous cette forme en solution),  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  ?

— Quelle est la grandeur utilisée pour calculer la solubilité ?

Dans ce cas, il suffit de montrer que, connaissant la quantité  $n_i$  de chlorure de plomb introduite dans l'eau, la relation (6) permet très simplement de calculer la quantité finale  $n_f$  de chlorure de plomb, restant à l'équilibre sous la forme  $\text{PbCl}_2$ , c'est-à-dire précipitée à l'état solide, soit :

$$n_f(\text{PbCl}_2, \text{s}) = n_0(\text{PbCl}_2, \text{s}) - \xi.$$

Cela signifie que la quantité de chlorure de plomb dissoute est  $\xi$ . Si on appelle solubilité  $s$  la quantité maximale de sel dissous par litre de solution, soit :

$$s = \frac{\xi}{V}$$

cette solubilité peut être mesurée par la quantité d'ions présents dans la solution, soit la quantité d'ions  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $n(\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) = 1 \cdot \xi$  dont la concentration est  $\xi/V = s$ , soit la quantité d'ions  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ,  $n(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 2 \cdot \xi$ , dont la concentration est  $2 \xi/V = 2 \cdot s$ .

L'élève pourra alors aisément calculer la valeur de  $s$  : sachant qu'il s'agit d'une concentration molaire, il l'exprimera en  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Enfin si l'on s'avisait de demander à l'élève d'exprimer la solubilité en  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , sachant que  $\xi$  représente la quantité de chlorure de plomb dissous, il pensera alors à multiplier la valeur

$$s = \frac{\xi}{V} \text{ par la masse molaire du chlorure de plomb.}$$

### 5. Utilisation de la variable $\xi$ en cinétique.

L'I.U.P.A.C. reprend la définition de la vitesse de réaction proposée par DE DONDER : c'est la dérivée de l'avancement  $\xi$  par rapport au temps, soit :

$$\frac{d\xi}{dt} = \dot{\xi}.$$

Cette vitesse peut s'exprimer par rapport à n'importe quel réactif selon :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu(\text{B})} \frac{dn(\text{B})}{dt}$$

L'intérêt de cette définition est d'être indépendante du choix du constituant B et d'être valable quelles que soient les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction.

Ainsi cette définition est utilisable pour une réaction pour laquelle le volume occupé par la phase réactionnelle varie avec le temps, pour une réaction hétérogène, ou pour une réaction effectuée dans un réacteur ouvert.

Dans le cas particulier où la réaction est homogène et s'effectue dans un réacteur de volume constant  $V$ , on peut définir une vitesse volumique de réaction, que l'on peut noter  $r$  :

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu(B)} \frac{1}{V} \frac{dn(B)}{dt} = \frac{1}{\nu(B)} \frac{d[B]}{dt}$$

où  $[B]$  est la concentration molaire de B dans le milieu réactionnel, à l'instant  $t$ .

Deux grandeurs peuvent être définies à partir de la vitesse de réaction  $\xi$  :

— la vitesse de formation de B :  $\frac{dn(B)}{dt} = \nu(B) \dot{\xi}$ ,

— la vitesse d'accroissement de la concentration de B que l'on peut noter :

$$r(B) = \frac{d[B]}{dt} = \nu(B) r.$$

A partir de ces définitions claires, l'étudiant comprendra facilement que dans la synthèse de l'ammoniac, qui s'effectue à la vitesse  $\dot{\xi}$ , la concentration de l'hydrogène diminue trois fois plus vite que la concentration de l'azote puisque :

$$r = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[N_2]}{dt} \text{ soit } \frac{d[H_2]}{dt} = 3 \cdot \frac{d[N_2]}{dt}.$$

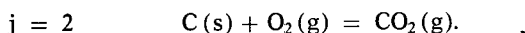
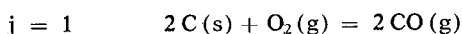
#### 6. Intérêt de l'utilisation de $\xi$ et de $\nu(B)$ dans l'étude de plusieurs réactions simultanées.

Lorsque le système chimique étudié subit plusieurs réactions simultanées caractérisées chacune par une équation stoechiométrique :

$$O = \sum_{B, j} \nu(B, j) B$$

où  $j$  est un indice dont la valeur est caractéristique de la réaction dont l'avancement sera noté  $\xi_j$ , soit par exemple un mélange

de carbone et d'oxygène pouvant donner, dans des conditions convenables, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Les équations stoechiométriques des deux réactions chimiques qui s'effectuent sont :



La variation de quantité de chaque substance résultera de l'avancement des deux réactions qui se produisent simultanément. L'application de l'équation (6) permettra d'écrire simplement :

$$n(\text{O}_2) = n_0(\text{O}_2) - \xi_1 - \xi_2$$

$$n(\text{C}) = n_0(\text{C}) - 2\xi_1 - \xi_2$$

$$n(\text{CO}) = 2\xi_1$$

$$n(\text{CO}_2) = \xi_2.$$

### 7. Intérêt de l'utilisation de $\xi$ et de $\nu$ (B) dans l'étude cinétique des réactions complexes.

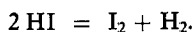
Dans le cas de la synthèse de l'iodure d'hydrogène que l'on sait limitée, l'utilisation des coefficients stoechiométriques algébriques et de l'avancement de la réaction rendra le plus grand service. En effet, on sait que l'iodure d'hydrogène se décompose pour redonner de l'iode et de l'hydrogène.

Appelons  $\xi_1$  l'avancement de la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène supposée se produire seule. Compte tenu des coefficients stoechiométriques

$$\nu(\text{I}_2) = -1, \quad \nu(\text{H}_2) = -1, \quad \nu(\text{HI}) = +2,$$

la variation de quantité des différentes espèces, due à la réaction de synthèse est  $-\xi$  pour  $\text{I}_2$  et  $\text{H}_2$  et  $+2\xi$  pour  $\text{HI}$ .

Il faut alors considérer que, dans les mêmes conditions de température et de pression, l'iodure d'hydrogène se décompose :



Soit  $\xi_{-1}$  l'avancement de cette réaction de décomposition supposée se produire seule pour laquelle les coefficients stoechiométriques sont maintenant :

$$\nu(\text{HI}) = -2, \quad \nu(\text{I}_2) = +1, \quad \nu(\text{H}_2) = +1.$$

Les variations de quantité des différentes espèces, dues à la réaction de décomposition, sont donc  $-2\xi_{-1}$  pour  $\text{HI}$  et  $+\xi_{-1}$  pour  $\text{I}_2$  et  $\text{H}_2$ .

Puisque les deux réactions se produisent en même temps, la quantité de chaque espèce, présente à un instant donné dans le milieu réactionnel, pourra être calculée en faisant la somme algébrique des quantités initiales et des quantités produites (ou disparues) au cours des deux réactions. Il vient alors :

$$n(I_2) = n_0(I_2) - \xi_1 + \xi_{-1}$$

$$n(H_2) = n_0(H_2) - \xi_1 + \xi_{-1}$$

$$n(HI) = \xi_1 - \xi_{-1}.$$

Appelons  $\xi$  l'avancement de la réaction globale de synthèse de l'iodeure d'hydrogène. Cela revient à poser  $\xi = \xi_1 - \xi_{-1}$ .

La vitesse de la réaction sera donc :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_{-1}}{dt}.$$

Si l'on donne à l'étudiant la loi de vitesse des deux réactions supposées se produire seules, soit :

$$r_1 = \frac{1}{V} \frac{d\xi_1}{dt} = k_1 [I_2] [H_2]$$

$$r_{-1} = \frac{1}{V} \frac{d\xi_{-1}}{dt} = k_{-1} [HI]^2$$

et si nous posons  $\frac{n_0(I_2)}{V} = C_1$  et  $\frac{n_0(H_2)}{V} = C_2$  avec  $\frac{\xi}{V} = x$ ,

il vient tout simplement :

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k_1 (C_1 - x) (C_2 - x) - k_{-1} x^2$$

## CONCLUSION.

Par ces quelques exemples, nous avons voulu montrer l'intérêt de l'utilisation de la fonction  $\xi$ , avancement de la réaction, proposée par l'I.U.P.A.C. Cette proposition est trop souvent méconnue, ou lorsqu'elle est connue, inutilisée. Pourtant l'expérience nous a appris que ceux qui ont fait l'effort de l'adopter ont trouvé des satisfactions pédagogiques indéniables, leurs élèves évitant de nombreuses erreurs ou au moins des tâtonnements souvent longs. De plus, l'introduction de cette fonction  $\xi$  apporte une unité intéressante à l'étude de la réaction chimique, qu'il s'agisse de réactions totales ou non, de problèmes à l'équilibre ou

en cours de transformation : à tout instant, on peut définir l'avancement de la réaction, de sorte que cette fonction  $\xi$  est intéressante, qu'on se préoccupe de cinétique chimique (mécanismes réactionnels) ou de thermodynamique chimique (bilans réactionnels).

Nous espérons avoir su convaincre un plus grand nombre d'enseignants d'utiliser cette proposition de l'I.U.P.A.C., ce qui simplifierait à nos élèves la compréhension et le maniement de notions que nous voulons faire comprendre et utiliser correctement.

---

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. PRIGOGINE et R. DEFAY. — « *Thermodynamique chimique* ». Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1944.
  - [2] « *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units* » in Pure and Appl. Chem. 51, 1-41 (1979). Traduction française dans l'Actualité chimique, supplément au n° 9, 1982.
  - [3] Y. NOEL. — Bull. Union Physiciens, 606, 1261-1285, 1978.
  - [4] Th. DE DONDER. — « *Leçons de Thermodynamique et de Chimie-Physique* », rédigées par F.-M. VAN DEN DUNGEN et G. VAN LERBERGHE. Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1920.
-