

Δ et ξ en thermochimie :

CRITIQUES ET SUGGESTIONS

par Jean-Claude LEVET,

Institut National des Sciences Appliquées, Rennes.

Cet article se propose de :

- dénoncer deux écueils très ponctuels, mais fréquemment rencontrés par les étudiants dans les exposés de base en thermochimie,
- suggérer des solutions aux problèmes posés.

I. Δ : VARIATION OU DIFFERENCE ? ξ : UNITES ET VALEUR LIMITE ?

Parmi les symboles classiques qu'utilisent les cours de thermodynamique chimique destinés au Premier Cycle universitaire, le symbole Δ , sans conteste et depuis toujours, tient la vedette. Sa signification première est familière à tous : ΔX est la variation de la grandeur X au cours d'une transformation.

La définition liminaire qu'en donnent les auteurs diffère cependant suffisamment d'un ouvrage à l'autre pour étonner, voire inquiéter l'étudiant désireux de diversifier ses sources. Tel exposé affirme que « ΔX représente la *variation* de la fonction d'état X dans la transformation étudiée », tel autre que « ΔX est la *différence* entre deux valeurs prises par une même variable d'état » ; un des plus récents précise que « Δ , précédant le symbole d'une fonction, indique la *dérivation partielle* par rapport au *degré d'avancement de la réaction* à température et pression constante ».

Lorsque le lecteur aborde les chapitres traitant de l'équilibre chimique, point capital de ces cours, son étonnement se mue bientôt en perplexité. Il constate alors que tous les auteurs, malgré leurs déclarations d'intention initiales, associent de façon quasi systématique le terme *variation* au symbole Δ . Cette belle unanimité le reconforte cependant quelque peu, et, au fil des pages, il apprend que « ΔG° est la *variation* de l'enthalpie libre standard de la réaction quand les réactifs *réagissent dans l'état standard pour donner* les produits dans l'état standard » ; il apprend que la possibilité d'évolution du système est indiquée par le signe de « ΔG , *variation* d'enthalpie libre de la réaction qui *s'effectue* dans des conditions de température et de pression

fixées »... Il comprend que si la dite *variation* est positive, il n'y a pas de variation du tout puisqu'il n'y a pas d'évolution possible !

Cette *variation* mort-née le trouble au plus haut point : il décide alors de se tourner vers les auteurs qui, utilisant la variable ξ , donnent à leur exposé un fondement mathématique plus moderne lui semble-t-il. Dans leurs définitions préliminaires, ξ est appelé tour à tour : « variable chimique », « coordonnée de la réaction », « taux d'avancement de la réaction », « degré d'avancement », « avancement »... Déjà les langages diffèrent alors que la relation qui fonde cette variable est la même pour tous. Inquiet, il poursuit sa lecture : « ξ n'a pas d'unité » affirme l'un ; « ξ est évalué en De Donder » dit l'autre ; « ξ varie de 0 à 1 et s'exprime en pourcent » proclame un troisième. Pour achever de le dérouter, les tenants de l'Ecole Belge de Thermodynamique lui assènent enfin : « quand $\Delta\xi = 1$, la réaction a marché une fois ».

Son appréhension est alors extrême : devra-t-il apprendre sans comprendre ? Il décide de consulter les ouvrages étrangers... c'est pour constater que certains vont encore plus loin dans le sur-réalisme : « ΔG° est la *variation* de l'enthalpie libre de la réaction quand les réactifs *non mélangés réagissent* pour donner... ».

La thermochimie, conclut-il définitivement, est une science dont l'enseignement doit être réservé aux seuls initiés.

Ce scénario n'est pas caricatural et il ne se veut ni polémique, ni satirique : chacun de nous l'a vécu un jour ou l'autre, dans le rôle de l'enseigné ou celui de l'enseignant.

Il est clair qu'on ne doit pas recourir au même symbole, Δ , et au même terme, *variation*, pour décrire des réalités physiques distinctes : si le concept de *variation* implique nécessairement l'idée d'une *différence*, l'existence d'une différence ne soutient pas obligatoirement celle d'une variation. De même, il est pour le moins gênant que les conditions d'emploi d'un outil mathématique séduisant, la variable ξ , conduisent à écrire que « la réaction a marché n fois » ! Certes, les spécialistes savent de quoi ils parlent, mais on peut déplorer que leur message soit trop fréquemment affecté de distorsions qui déroutent, et souvent de façon durable, sinon définitive, les étudiants débutants en thermo-chimie.

Nous plaidons dans le texte qui suit pour :

— l'adoption d'une convention d'utilisation de la variable ξ (1) pour le calcul de l'équilibre chimique,

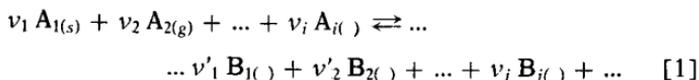
(1) A la suite de l'article intitulé « Plaidoyer pour l'utilisation de la variable avancement de la réaction (symbole ξ) pour l'étude de la réaction chimique ». F. ROUQUEROL et M. LAFFITTE, B.U.P. n° 674, p. 1073.

— l'adoption systématique, en accord avec les récentes recommandations de l'I.U.P.A.C., du symbole Δ_r en remplacement de Δ dans : $\Delta X = \partial X / \partial \xi$, et l'utilisation du terme différence, au lieu de variation, dans l'appellation de $\Delta_r X$.

II. CONVENTION D'UTILISATION DE LA VARIABLE ξ .

Le schéma réactionnel.

Une équation de réaction telle que :



est le schéma descriptif le plus simple de la transformation d'un système quand celle-ci est une réaction chimique.

Ce schéma réactionnel désigne les espèces chimiques concernées par la transformation et définit la relation stoechiométrique suivie par les éléments chimiques dans cette transformation. Les proportions (grandeurs intensives) exprimées par cette relation sont indépendantes de la quantité réelle de matière transformée (grandeur extensive).

Le réactif déficitaire.

Soient $n_1, n_2, \dots, n_i, n'_1, \dots, n'_2, \dots, n_j, \dots$ les quantités (mol) instantanées des espèces réagissantes dans le système réel considéré, et $v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v'_1, v'_2, \dots, v_j, \dots$ les coefficients stoechiométriques (nombres purs) de ces mêmes espèces dans l'équation de la réaction concernée. Par définition, dans les conditions stoechiométriques :

$$n_1/v_1 = n_2/v_2 = \dots = n_i/v_i.$$

Dans les conditions non stoechiométriques, ces rapports sont différents. Le plus petit d'entre eux désigne le réactif déficitaire, les autres correspondent aux réactifs en excès. Le réactif déficitaire est évidemment le seul pour lequel la réaction [1] pourra éventuellement être considérée comme totale.

Le système réel, le système transposé (2).

Le schéma réactionnel [1] suggère implicitement une transposition du système réel dans le rapport v_d/n_{d0} , n_{d0} étant la quantité (mol) initiale de réactif déficitaire dans le système réel et v_d le coefficient stoechiométrique (nombre pur) de ce réactif dans l'équation de réaction.

(2) A. RIST (Technique de l'Ingénieur - Métallurgie M 1730) distingue le système réel ou intégral, le système différentiel, le système dérivé ou partiel. Nous proposons ici une approche plus élémentaire.

Cette transposition n'affecte, par définition, aucune des variables intensives (T, P, proportions des constituants,...) qui caractérisent aussi bien le système réel que son homothétique, le système transposé. L'étude de la transformation, comme nous le verrons plus loin, sera avantageusement conduite sur ce dernier : elle permettra la détermination des variations des grandeurs extensives du système réel par mise à l'échelle ($\times n_d/v_d$) de celles calculées pour le système transposé.

La variable chimique ξ , état d'avancement de la réaction.

Lorsque dn_1 moles de A_1 réagissent selon [1] avec dn_2, \dots, dn_i moles de A_2, \dots, A_i pour faire apparaître $dn'_1, dn'_2, \dots, dn_j$ moles de B_1, B_2, \dots, B_j , la relation stoechiométrique définie par le schéma réactionnel [1] impose les proportions suivantes :

$$-dn_1/v_1 = -dn_2/v_2 = \dots = \dots \\ \dots -dn_i/v_i = d'n_1/v'_1 = d'n_2/v'_2 = \dots dn_j/v_j = d\xi. \quad [2]$$

Ces relations définissent ξ comme une quantité de matière. ξ doit donc être exprimé en mole. Mais il convient encore de préciser l'entité élémentaire correspondante. Les relations de définition [2] montrent que l'entité élémentaire concernée par ξ correspond à v_λ molécules, v_λ atomes, ou v_λ ions d'une espèce λ quelconque, moléculaire, atomique ou ionique, citée dans le schéma réactionnel.

n : quantité de matière ; unité : mole ; entité élémentaire : une molécule ou un atome ou un ion ;

ξ : quantité de matière ; unité : mole ; entité élémentaire : v molécules ou v atomes ou v ions.

L'intégration des relations [2] fournit les quantités instantanées de chaque constituant en fonction de l'état d'avancement de la réaction et en fonction des quantités initiales n_0 , si par convention, communément admise, on pose $\xi = 0$ au départ de la réaction.

Pour un constituant figurant dans le premier membre de [1] :

$$n_i = n_{i0} - v_i \xi \quad [3]$$

ou :

$$\xi = \left(\frac{n_{i0} - n_i}{v_i} \right).$$

La quantité $n_{i0} - n_i$ est proportionnelle à la masse du système réactionnel. Il en est de même pour ξ : l'état d'avancement de la réaction prend donc des valeurs différentes selon que l'on considère à un instant donné la totalité, ou une fraction, de ce

système. Ainsi, un même état d'équilibre pourra être caractérisé, suivant l'étendue du champ d'observation, par $\xi = 74,88$ mol, ou $\xi = 0,624$ mol,... ou encore par une infinité d'autres valeurs de l'état d'avancement de la réaction.

Certes, ξ est, par définition, une variable extensive et la constatation précédente ne devrait pas étonner. On peut néanmoins la trouver fâcheuse pour deux raisons essentielles.

La première tient à ce que le langage courant définit l'état d'avancement de façon univoque pour un tout indivisible en cours de transformation.

La seconde réside dans le fait que le terme *réaction* (même quand il est pris dans son contexte actuel : « état d'avancement de la réaction ») véhicule plus l'idée de stoechiométrie, donc d'un principe intensif, que celle d'extensivité. Ce terme fait implicitement référence à la réaction écrite, comme c'est le cas, à juste titre, pour « l'enthalpie de la réaction », « l'entropie de la réaction », etc. Par voie de conséquence, il met en scène le système transposé du système réel dans le rapport v_d/n_{do} . Ce système contient toujours, au départ de la réaction, v_d moles de réactif déficitaire quelle que soit l'étendue du système réel, et l'état d'avancement de la réaction qui s'y déroule ne peut être caractérisé, à chaque instant, que par une valeur unique. Le fait même que l'état d'avancement de la réaction n'obéisse pas à la règle générale jette le trouble dans les esprits et le discrédite sur ξ .

Il semble donc justifié d'adopter, pour l'emploi de ξ , une convention d'utilisation qui pallie les inconvénients soulignés précédemment.

Par convention, on pose : $\xi = 1$ mol, pour l'arrêt de la réaction par la disparition du réactif déficitaire.

Dans l'hypothèse où $n_d = 0$, la réaction est totale et la relation [3] s'écrit :

$$\xi = n_{do}/v_d = 1 \text{ mol, soit } n_{do} = v_o \text{ mol.}$$

Cette convention impose une méthode de calcul et donne à ξ une signification physique précise.

Les calculs seront effectués pour le système transposé impliqué par le schéma réactionnel, c'est-à-dire en considérant au départ v_d moles de réactif déficitaire et les quantités des autres constituants en proportions définies par la composition du système réel initial.

ξ est la quantité de réactif déficitaire ayant réagi à un instant donné, si on considère au départ 1 mole de v_d molécules de

ce réactif. Le domaine de variation de ξ est alors évidemment réduit à l'intervalle $[0; 1]$. La quantité de réactif déficitaire présente dans le système transposé est égale à chaque instant à :

$$n_d = \nu_d (1 - \xi) \text{ mol.}$$

Le rendement de la réaction à l'équilibre sera facilement fourni par :

$$\rho = 100 \xi (\text{mol}) / 1 (\text{mol}), \text{ en } \%.$$

III. LE SYMBOLE Δ .

Variation d'une propriété thermodynamique : ΔX ; grandeur de réaction correspondante : $\Delta_r X$.

L'opérateur mathématique Δ est utilisé pour exprimer l'accroissement d'une variable X . Quand celle-ci est une grandeur physique, l'accroissement ΔX correspond, selon le cas, à une *variation observable* de la propriété X au cours du temps, ou à une *différence* (un *écart*) résultant d'une *comparaison instantanée*.

Soit une grandeur extensive X ($X = V, H, S, G, \dots$) fonction d'état d'un système réactionnel de masse donnée. L'état du système, soumis aux seules forces de pression, est défini par trois variables indépendantes : la variable de composition ξ et deux autres variables dont le choix sera approprié aux contraintes d'évolution appliquées au système. T et P seront avantageusement choisies pour tenir compte des conditions les plus fréquentes : transformations monothermes et isobares.

La différentielle totale de $X_{\text{sys}t} = X(\xi, T, P)$ a pour expression à T et P constantes :

$$dX_{\text{sys}t} = \left(\frac{\partial X_{\text{sys}t}}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \quad [4]$$

avec :

$$X_{\text{sys}t} = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \left(\frac{\partial X_{\text{sys}t}}{\partial n_{\lambda}} \right)_{T, P, n_k} = \sum_{\lambda} n_{\lambda} x_{\lambda} \quad (\text{Euler}).$$

L'indice λ désigne un constituant quelconque du système qui en contient n_{λ} moles quand l'avancement de la réaction vaut ξ .

x_{λ} est la grandeur molaire partielle du constituant λ relative à X , pour la composition instantanée correspondant à ξ .

On a donc, en tenant compte de la relation de Gibbs-Duhem :

$$\left(\frac{\partial X_{\text{sys}t}}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum \left(\frac{\partial X_{\text{sys}t}}{\partial n_{\lambda}} \right)_{T, P, n_k} \frac{dn_{\lambda}}{d\xi}$$

or, selon [2], $\frac{dn_\lambda}{d\xi} = \pm \nu_\lambda$, soit :

$$\left(\frac{\partial X_{\text{sys}t}}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_j \nu_j x_j - \sum_i \nu_i x_i = \Delta X_{T, P}. \quad [5]$$

Il est en effet d'usage de noter cette expression $\Delta X_{T, P}$ et de l'appeler « variation d' X de la réaction ». Ainsi,

$\Delta H = \sum \nu_j h_j - \sum \nu_i h_i$ est appelé :
« variation d'enthalpie de la réaction »,

$\Delta G = \sum \nu_j g_j - \sum \nu_i g_i$ est appelé :
« variation d'enthalpie libre de la réaction »...

Ces grandeurs, ainsi désignées et dénommées, sont très fréquemment mal comprises par les élèves : $\Delta X_{T, P}$, défini par la relation [5], est le plus souvent perçu comme « la variation de la grandeur X au cours de la réaction » alors qu'il apparaît en fait dans [5] que ΔX est une combinaison linéaire de valeurs instantanées, toutes relatives à une même valeur de ξ . Ce quiproquo s'alimente à plusieurs sources, parmi lesquelles on peut distinguer :

- le manque de précision sur le sens à donner au mot réaction dans l'expression concernée : transformation de nature chimique ou relation stoechiométrique précise,
- l'utilisation première faite du symbole Δ et du mot *variation* dans l'étude de transformations *au cours* du temps (variation du volume d'une masse de gaz au cours d'une compression isotherme),
- l'emploi fréquent par les auteurs eux-mêmes (et sans doute dans le souci de ne pas alourdir leur texte) d'un vocabulaire inapproprié (*cf* précédemment).

Il semble donc nécessaire :

- d'une part, de bannir le mot *variation*, pédagogiquement malencontreux, pour désigner la dérivée de $X_{\text{sys}t}$ par rapport à ξ , à T et P constant,
- d'autre part, de saisir l'opportunité offerte par les dernières recommandations de l'I.U.P.A.C. (3) pour adopter de façon systématique, dans la notation des grandeurs de réaction, $\Delta_r X$ à la place de ΔX :

$$\Delta_r X_{T, P} = \left(\frac{\partial X_{\text{sys}t}}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_j \nu_j x_j - \sum_i \nu_i x_i. \quad [6]$$

(3) Pure and Appl. Chem., 54, N° 6, pp. 1239-1250, 1982.

Ainsi, seront notées $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$, les grandeurs de réaction les plus fréquemment utilisées. En l'absence de dénomination spécifique (à l'exception de $-\Delta_r G$: l'affinité), on pourra les désigner en utilisant, faute de mieux, le mot *différence* ou le mot *écart*. La véritable nature de $\Delta_r G$, par exemple, sera sans doute mieux perçue dans l'expression « différence d'enthalpie libre de la réaction », et il conviendrait encore de préciser « à la composition considérée ».

La nécessité de distinguer ΔX de $\Delta_r X$ (comme on distingue naturellement une distance, ΔL , d'une vitesse, dL/dt) apparaît à l'évidence quand $dX_{\text{sys}t}$, dans la relation [4], est intégré de la valeur $\xi = 0$ à celle de l'équilibre ξ_{eq} , pour une réaction qui est effectuée à T et P données :

$$\Delta X = \int_0^{\xi_{eq}} \left(\frac{\partial X_{\text{sys}t}}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \int_0^{\xi_{eq}} \Delta_r X_{T, P} d\xi = \dots$$

$$\dots X_{\text{sys}t} \Big|_{\xi_{eq}} - X_{\text{sys}t} \Big|_{\xi = 0} \quad [7]$$

ΔX représente, pour le système réactionnel considéré, la *variation réelle* de la fonction d'état X entre le début et la fin de la réaction ;

ΔX est proportionnel à la masse du système : c'est une grandeur extensive dont l'unité est évidemment celle de X, joule par exemple ;

$\Delta_r X$ est un quotient différentiel : dérivée de $X_{\text{sys}t}$ par rapport à ξ , à T et P constant. Il s'agit d'une grandeur intensive dont les unités sont nécessairement : unité de X.mol⁻¹, J.mol⁻¹ par exemple ;

$\Delta_r X$ est lié cependant à la quantité de matière implicitement mise en jeu par le schéma réactionnel et dépend donc du choix arbitraire d'un ensemble de coefficients ν pour l'équation de réaction ;

$\Delta_r X$ représente, pour la réaction telle qu'on l'a écrite, la variation virtuelle, à composition du système réel constante, de la grandeur X rapportée à l'unité de quantité de matière concernée par ξ : une mole de ν molécules (ou atomes ou ions) d'une des substances désignées par l'équation de réaction ;

$\Delta_r X$ est égal, pour un avancement ξ de la réaction, à la *différence instantanée* entre les grandeurs intensives $\Sigma \nu x$, relatives au premier et au second membre de l'équation de réaction.

Le plus souvent $\Delta_r X_{T, P}$ dépend de ξ . C'est le cas de $\Delta_r S_{T, P}$ et de $\Delta_r G_{T, P}$. Pour les systèmes qui peuvent être considérés comme

idéaux, $\Delta_r U_{T,P}$ et $\Delta_r H_{T,P}$ sont indépendants de ξ . Pour $X = U$ ou H , la relation [7] s'écrit alors :

$$\Delta X = \Delta_r X \cdot \xi_{eq}$$

et, si la réaction peut être considérée comme totale, on obtient pour le système transposé défini dans le paragraphe précédent :

$$\Delta X = \Delta_r X \cdot 1.$$

Ce résultat a sans doute contribué à la confusion couramment pratiquée dans l'usage de l'opérateur « Δ » et à l'emploi, sans discernement, du terme « variation ».

Les grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^\circ$.

Le calcul des grandeurs de réaction $\Delta_r X$ impose nécessairement un détour (A. Rist) par les états standard et fait apparaître les grandeurs standard de réaction :

$$\sum_j \nu_j x_j^\circ - \sum_i \nu_i x_i^\circ \text{ à T K.}$$

Ces expressions sont très habituellement dénommées « variations standard de réaction » et notées ΔX°

ΔH° : « variation standard d'enthalpie de la réaction »,

ΔG° : « variation standard d'enthalpie libre de la réaction »...

Ici encore le terme variation et le symbole Δ sont générateurs de confusion.

On préférera le terme différence et la notation $\Delta_r X^\circ$ sera, en accord avec les recommandations de l'I.U.P.A.C., substituée à ΔX . On posera donc :

$$\Delta_r X^\circ = \sum_j \nu_j x_j^\circ - \sum_i \nu_i x_i^\circ \text{ à T K}$$

$\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ seront respectivement appelées les différences d'enthalpie standard, d'entropie standard, d'enthalpie libre standard concernant la réaction telle qu'on l'a décrite.

On évitera ainsi d'ancrer dans l'esprit des étudiants ces chimères vivaces engendrées par la lecture de cette périphrase combien de fois imprimée sous l'une de ses multiples variantes : « ΔG° est la variation d'enthalpie libre de la réaction quand les réactifs pris dans l'état standard donnent les produits eux-mêmes dans l'état standard ».

Le lecteur sera moins enclin à confondre $\Delta_r H^\circ$, différence calculable et souvent uniquement calculable, et ΔH variation mesurable.

De même la distinction sera plus aisée entre $\Delta G_{T, P}$, variation négative de l'enthalpie libre du système du début à la fin de la

réaction dont il est le siège, et $\Delta_r G_{T, P} = \frac{\partial G_{(T, P, \xi)}}{\partial \xi}$, critère d'évo-

lution du système pour une composition donnée. La relation entre $\Delta_r G_{T, P}$ et $\Delta_r G_{T, P}^o$ sera mieux perçue et il sera moins souvent proclamé qu'une réaction pour laquelle $\Delta_r G_{T, P}^o$ est positif ne peut avoir lieu...

IV. CONCLUSION.

Des travaux (4) sont actuellement en cours pour dresser l'inventaire des difficultés propres à l'enseignement de la Thermodynamique à l'Université et dans les Ecoles d'ingénieurs, et pour proposer une rénovation des techniques d'enseignement dans cette discipline « où les enseignants constatent dans leur quasi-totalité une grande désaffection des étudiants » (5).

Dans une première étude sur ce sujet, on a pu écrire : « la thermodynamique est une science trompeuse. Sous une apparente simplicité, elle cache des pièges redoutables ». Nous devons nous garder, d'abord et surtout, d'en glisser nous-mêmes sous les pas de nos élèves dès le premier exposé des bases de la thermo-chimie. Les propositions avancées dans cet article n'ont pas la prétention d'être originales. Elles concernent des points *a priori* mineurs. L'expérience nous a montré cependant que chaque fois qu'elles sont adoptées, elles évitent aux étudiants de tomber dans certains des traquenards dénoncés précédemment et leur permettent une démarche plus rigoureuse dans l'étude de l'équilibre chimique.

(4) Les Recherches en Didactique de la Chimie - Fascicule VB - CUDNME. Université de Poitiers, 86022 Poitiers Cédex.

(5) Ouvrage cité p. 6.