

85.2.3/88.3.5
Juin 1985/Avril 2013

À PROPOS DE L'ÉCRITURE DES RÉACTIONS CHIMIQUES...

Jean-Michel Laffaille

Résumé : Commentaires (et propositions) à propos des différentes notations utilisées pour représenter les réactions chimiques.

1. Introduction

• En lisant divers articles de chimie il y a quelques années, mon attention avait été attirée par l'utilisation du signe = dans l'écriture des "équations" bilan (utilisation peu judicieuse à mon avis). À une époque où l'informatique donne accès à des polices de caractères scientifiques de plus en plus développées, je pense qu'il peut être utile de reconsidérer certains arguments à ce sujet.

2. Algébrisation de l'écriture

• Dans l'écriture algébrique d'une réaction renversible (une réaction "totale" est un équilibre quasi-totalement déplacé dans un sens) la différence entre l'état "initial" et l'état "final" est arbitraire : cela correspond au choix de l'orientation de la variable "avancement de réaction" (tout aussi arbitraire que le sens d'orientation d'un axe dans l'espace).

Certains chimistes ont parfois proposé d'algébriser les notations pour simplifier l'écriture de nombreuses relations. Si on admet de noter un bilan réactionnel par une égalité du type : " $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ ", il apparaît assez naturel de faire passer toutes les espèces du même côté : " $0 = 2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}_2 - \text{O}_2$ ". Ici l'utilisation du symbole = est suggérée par l'analogie avec l'écriture des équations algébriques.

• Toutefois, le choix du symbole = est dans ce cas particulièrement malheureux. Autant il s'agit bien d'une équation de conservation si on écrit par exemple $\text{M}(\text{Fe}) + \text{M}(\text{S}) = \text{M}(\text{FeS})$ pour relier les quantités de constituants ayant réagi (mais il faut ne pas confondre les constituants et leur masse), autant il est ambigu d'écrire " $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ " car cela signifie du même coup qu'un mélange de deux corps simples est "égal" à un corps composé, ce qui nie la notion de réaction chimique.

Je préfère d'ailleurs proscrire les expressions telles que "équation" chimique et "équation bilan", qui gagnent à être remplacées suivant les cas par "réaction bilan" ou "équation de conservation" (ce qui représente deux notions bien différentes).

Pour ceux qui tiennent vraiment à tout écrire d'un même côté (ce qui ne me semble pas réellement mieux), afin de généraliser une écriture algébrique de certains calculs, on peut aussi bien proposer des notations du type : " $\emptyset \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}_2 - \text{O}_2$ ".

3. Réactions “totales” ou limitées par un équilibre

• De nombreux chimistes utilisent assez généralement le symbole \rightleftharpoons pour désigner les réactions renversables (qui se font dans les deux sens) et le symbole \rightarrow pour les réactions “totales” (ou quasi-totales), c'est à dire dont le sens inverse est négligeable en comparaison du sens direct.

L'enseignement secondaire utilise parfois le symbole $=$ pour éviter de devoir préciser si une réaction doit être considérée comme “totale” ou non. Je pense que ce n'est pas une bonne idée : il suffit alors de conserver la notation \rightleftharpoons (négliger l'un des deux sens n'est qu'une approximation, d'ailleurs à justifier).

• Une ambiguïté peut toutefois subsister ici : s'il y a renversabilité de principe au niveau des processus microscopiques, sans pour cela que le sens inverse soit macroscopiquement décelable dans les conditions étudiées. Cela peut être le cas des demi-réactions de transfert électronique : $v \text{ ox} + v_e e^- \rightleftharpoons v' \text{ red}$.

Il est donc important de préciser le contexte, pour distinguer les notations “conventionnelles” de celles décrivant les processus effectivement observés.

• L'IUPAC aurait suggéré (?) une utilisation du symbole \rightleftharpoons pour indiquer simplement qu'une réaction est renversable ; par opposition plutôt le symbole \rightleftharpoons pour indiquer un équilibre (information sous toutes réserves ; je n'ai pas trouvé confirmation sur le site officiel).

La distinction des deux peut être utile ; reste alors à bien clarifier ce qu'on veut désigner : par \rightleftharpoons un état d'équilibre (absence apparente de réaction) ou par \rightleftharpoons une réaction qui s'effectue puis s'arrête par une situation d'équilibre (et/ou qui peut, selon les circonstances, évoluer dans un sens ou dans l'autre).

4. Proportions stœchiométriques

• Une autre ambiguïté peut concerner le sens de l'expression “réaction totale” : l'arrêt par défaut d'un réactif laisse à la fin un ou plusieurs autres réactifs en excès, n'ayant pas réagi (ce qu'on peut considérer comme contradictoire avec le mot “totale”).

• Certains chimistes semblent avoir suggéré une utilisation du symbole $=$ pour indiquer qu'une réaction s'effectue dans des proportions stœchiométriques.

Cette information peut être intéressante, mais dans ce cas il s'agit d'une information annexe, de même que l'indication du fait qu'une espèce en solution forme un précipité ou un dégagement de bulles. Il n'y a alors pas lieu de remplacer le symbole de réaction par le symbole $=$, mais seulement de le compléter.

Puisque le caractère stœchiométrique (ou non) peut s'appliquer à l'état final comme à l'état initial, on peut ainsi considérer de nombreux cas ; par exemple :

♦ non renversable avec réactifs stœchiométriques : $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \Rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$;

♦ renversable avec produits stœchiométriques : alcool + acide \rightleftharpoons ester + eau ;

♦ renversable avec réactifs et produits stœchiométriques : alcool + acide \rightleftharpoons ester + eau ; etc.

♦ remarque : il semble alors peu approprié de choisir d'écrire toutes les espèces d'un même côté du symbole de réaction.

• Dans le cas non stœchiométrique, il faut alors choisir si on convient (ou non) de considérer le bilan par rapport au réactif limitant (une réaction qui consomme la totalité du réactif limitant étant considérée comme totale, même si elle se fait très peu en proportion d'un réactif en excès). Il me semble que c'est le choix le plus raisonnable.

5. Sens du bilan

• Dès lors qu'une réaction peut, selon les circonstances, se produire dans un sens ou dans l'autre, on peut choisir de ne pas imposer la convention de sens gauche/droite pour noter le sens du bilan (en particulier dans les cas symbolique où les quantités des différentes espèces présentes ne sont pas connues et où on souhaite utiliser un raisonnement algébrique pour trouver le sens d'évolution).

Pour l'estérification, les proportions à l'équilibre correspondent à une nette limitation dans les deux cas ; on pourrait écrire indifféremment : alcool + acide \rightleftharpoons ester + eau, mais aussi : ester + eau \rightleftharpoons alcool + acide.

• La situation est plus problématique pour l'autoprotolyse :

◊ écrite dans le sens direct : $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$, on ne la néglige pas forcément, même si elle se fasse très peu, car elle n'est pas forcément négligeable par rapport à l'absence de réaction qui prévaudrait en son absence ;

◊ écrite en sens inverse : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ (à lire de droite à gauche), il y aurait ambiguïté avec la réaction "totale" acide fort/base forte : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (à lire de gauche à droite).

Certes, en cas d'écriture "inversée", on pourrait proposer de noter le sens "de référence" des doubles flèches au dessus : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \overset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons} 2 \text{H}_2\text{O}$. Le plus raisonnable me semble toutefois de séparer le raisonnement en plusieurs étapes :

◊ écrire sans fixer le sens lors d'une première approche où on cherche le sens d'évolution ;

◊ réécrire ensuite le processus dans le sens "classique" (de gauche à droite), dans une seconde approche où on simplifie en négligeant certaines réactions inverses.

6. Proportions à l'équilibre

• Pour les réactions limitées par un équilibre, on peut en outre souhaiter indiquer si la limitation est drastique ou mineure.

Ainsi par exemple, pour la réaction d'un acide faible AH dans l'eau, il se produit souvent une réaction très limitée, d'où la notation possible : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Au contraire pour l'estérification d'un alcool primaire (environ aux 65 %) : alcool + acide \rightleftharpoons ester + eau.

• Une autre sorte d'ambiguïté peut alors apparaître : entre une réaction partielle parce que le milieu est en train d'approcher un état d'équilibre, ou partielle parce que l'équilibre est atteint mais limite la réaction.

7. Approche de l'équilibre

• Dans la mesure où il est suggéré d'utiliser le symbole \rightleftharpoons pour noter un état d'équilibre (par opposition à une réaction renversable), on peut proposer d'utiliser systématiquement les "demi-flèches" (harpons) pour noter les états d'avancement intermédiaires décrivant l'évolution du milieu réactionnel.

Ainsi pour l'estérification, si on part d'un mélange d'alcool et d'acide, on observe :

◊ au début la réaction : alcool + acide \rightarrow ester + eau ;

◊ puis la cinétique inverse accélère : alcool + acide \rightleftharpoons ester + eau ;

◊ enfin, ceci conduit à un équilibre : alcool + acide \rightleftharpoons ester + eau.

8. Propositions pour esquisser une conclusion

Le mieux semblerait donc effectivement de définir des notations différentes pour exprimer ces différentes notions ; on pourrait par exemple :

◊ réserver les symboles de type \rightarrow (flèche) pour noter les réactions qui “se produisent”, indépendamment de leur éventuelle limitation par une réaction en sens inverse, indépendamment du fait qu'elles soient ou non dans le même sens que le bilan et indépendamment du sens d'écriture gauche/droite ;

◊ utiliser des flèches doubles de ce type pour noter les réactions renversables ; utiliser au besoin des tailles différentes pour les deux sens afin de désigner la proportion de l'avancement final par rapport à l'avancement maximal ;

◊ utiliser éventuellement le symbole = pour préciser si certaines proportions sont stœchiométriques ;

◊ utiliser éventuellement une seconde écriture, avec des symboles de type \rightarrow (harpons), pour noter de façon un peu analogue l'évolution cinétique vers l'équilibre ;

◊ utiliser éventuellement des harpons à pointes multiples (à condition de trouver une police de caractères en disposant) pour préciser la vitesse plus ou moins grande ;

◊ utiliser si nécessaire d'autres types de flèches encore pour préciser les mécanismes ; \rightarrow pour un bilan ; \rightarrow pour des étapes élémentaires ; \rightarrow éventuellement pour des étapes non élémentaires mais dont le détail du mécanisme n'importe pas dans le cas étudié ; etc.

Ces propositions de notation ne sont probablement pas parfaites, mais elles sont en tout cas moins incomplètes que celles généralement utilisées à l'heure actuelle. Si les musiciens ont réussi à trouver des systèmes de symboles assez complets pour exprimer leur art, il serait étrange que les scientifiques que sont les chimistes ne puissent en suivre l'exemple.