



Ces deux réactions sont appelées réactions inverses. Elles ne peuvent se réaliser que dans des conditions expérimentales différentes. Ceci montre bien qu'à propos d'une réaction chimique, il est indispensable de préciser les conditions expérimentales (température, pression, état physique des substances, etc.), dans lesquelles elle peut avoir lieu.

## b. EXEMPLE

A froid, le monoxyde d'azote NO fixe l'oxygène pour se transformer en dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>:



A température élevée (800° C), c'est la réaction inverse qui se produit:



## c. REACTIONS REVERSIBLES

Lorsque deux réactions inverses ont lieu simultanément dans les mêmes conditions expérimentales, aucune des deux ne peut évidemment être complète: il reste nécessairement en présence des substances réagissantes et des substances résultantes. On dit que les deux réactions sont des réactions réversibles, ce que l'on peut représenter par l'équation chimique suivante:

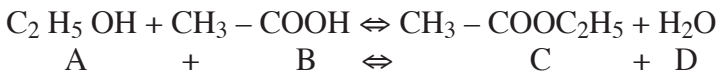


Cela signifie que, partant de (A + B) (réaction 1) ou partant de (C + D) (réaction 2), dans les mêmes conditions expérimentales, la réaction s'arrête pour une même composition du système chimique: les autres substances demeurent en présence sans transformation apparente.

On dit que le système est alors **en état d'équilibre chimique**.

### EXEMPLE:

La réaction d'estérification de l'alcool éthylique (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> – OH) par l'acide acétique (CH<sub>3</sub> – COOH):



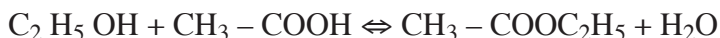
Les deux réactions inverses l'une de l'autre, se limitent mutuellement et finissent par fournir un système en équilibre où il y a en présence de l'eau, de l'acide, de l'alcool, de l'acétate d'éthyle (CH<sub>3</sub> – COO C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>).

## d. CARACTERE DYNAMIQUE DES EQUILIBRES

Les équilibres chimiques sont des équilibres dynamiques: la composition du système en équilibre est invariable, mais, néanmoins, on peut montrer qu'il est le siège d'une transformation non apparente, les deux réactions réversibles continuant à se produire, mais se compensant exactement.

**EXEMPLE 1 :**

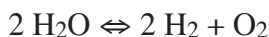
Reprenons la réaction réversible précédente.



L'équilibre que l'on constate ne signifie pas que le système n'est le siège d'aucune transformation. C'est un équilibre dynamique: en temps donné, il se forme autant de molécules d'acide et d'alcool par réaction de l'acétate d'éthyle et de l'eau qu'il s'en détruit pour donner de l'acétate d'éthyle et de l'eau.

**EXEMPLE 2 :**

Un système renfermant de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène finit par atteindre un état d'équilibre, ce qu'on représente par l'équation :



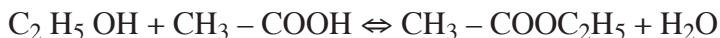
De même, il se forme autant de molécules d'eau par combinaison d'hydrogène et d'oxygène qu'il s'en détruit pour donner ces éléments.

**3. LOI D'ACTION DE MASSES**

La loi dite d'action de masses s'applique aux équilibres chimiques entre corps dissous ou gazeux qui se présentent comme la limite commune de deux réactions inverses l'une de l'autre. Elle devrait plutôt s'appeler loi « d'action des concentrations », car elle fait intervenir les concentrations des corps dissous ou gazeux exprimées en nombre de moles par litre.

**1<sup>er</sup> EXEMPLE :**

Considérons le système en équilibre contenant de l'acétate d'éthyle, de l'eau, de l'alcool éthylique et de l'acide acétique. L'état d'équilibre de ce système est traduit par l'équation :



Dans ce système en équilibre, les divers corps possèdent des concentrations que nous définissons par :

$$C_1 = [\text{CH}_3 - \text{COOC}_2\text{H}_5] \quad \text{pour l'acétate d'éthyle}$$

$$C_2 = [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{pour l'eau}$$

$$C'_1 = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \quad \text{pour l'alcool éthylique}$$

$$C'_2 = [\text{CH}_3 - \text{COOH}] \quad \text{pour l'acide acétique}$$

Entre ces concentrations existe la relation simple suivante :

$$\boxed{\frac{C_1 \times C_2}{C'_1 \times C'_2} = K}$$

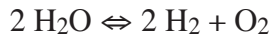
La constante K caractérise la réaction et ne dépend que de la température.

La relation (1) traduit ce qu'on appelle la loi d'action de masses. Etablie par Guldberg et Waage, elle montre que les concentrations en présence des divers constituants du mélange, exprimées en moles par litre, jouent le rôle des masses actives dans l'établissement de l'équilibre.

Si on augmente l'une d'elles, l'équilibre est détruit jusqu'à ce que les diverses concentrations aient pris des valeurs satisfaisantes à la condition qui traduit la loi d'action des masses.

## 2<sup>e</sup> EXEMPLE :

Considérons de même le système précédent renfermant de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène dont l'équilibre est représenté par l'équation :



Dans ce système en équilibre, les divers corps possèdent des concentrations que nous désignons par :

[H<sub>2</sub>] pour l'hydrogène – [O<sub>2</sub>] pour l'oxygène – [H<sub>2</sub>O] pour l'eau

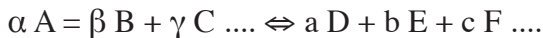
La réaction qui peut se produire entre les divers constituants met en jeu deux molécules d'eau, deux molécules d'hydrogène et une molécule d'oxygène.

Dans la relation qui traduit la loi d'action de masses, les concentrations de l'eau et de l'hydrogène interviendront par leur carré, celle de l'oxygène par sa première puissance. Cette relation est :

$$\frac{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

## GÉNÉRALISATION :

Considérons l'équilibre homogène en phase liquide ou gazeuse



La loi d'action de masse fait intervenir les concentrations molaires notées : [A], [B], [C], [D], [E], [F]

Elle s'exprime par la relation suivante entre concentration :

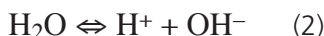
$$\frac{[\text{D}]^2 \cdot [\text{E}]^b \cdot [\text{F}]^c}{[\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta \cdot [\text{C}]^\gamma} = K \text{ (en mole/litre)}$$

## 4. DISSOCIATION DE L'EAU PURE

L'eau est un très mauvais conducteur, mais non un isolant parfait. Les valeurs que fournit la mesure de sa conductivité électrique sont de plus en plus faibles à mesure qu'elle est plus pure, mais elles tendent vers une limite.

L'eau pure très peu conductrice est très peu dissociée en ions.

Cette dissociation donnant des ions  $H^+$  et  $OH^-$  se traduit par l'équation d'équilibre :



Entre les concentrations de  $H_2O$ ,  $H^+$  et  $OH^-$  doit exister la relation :

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{H_2O} = K \quad (3)$$

Le nombre des ions  $H^+$  et  $OH^-$  étant toujours extrêmement petit vis-à-vis du nombre des molécules  $H_2O$ , la concentration de ces molécules peut être considérée comme pratiquement constante.

L'équation (3) peut s'écrire

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K[H_2O]$$

Le terme  $[H_2O]$  étant constant, le produit  $K [H_2O]$  constitue une nouvelle constante que l'on désigne par  $K_e$ .

D'où l'équation :  $[H^+] \cdot [OH^-] = K_e \quad (4)$

Ke s'appelle **produit ionique de l'eau**.

Toutes les fois qu'au sein de l'eau, les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont en présence, quelle que soit leur origine, le produit de leur concentration satisfait à l'équation (4).

La valeur numérique du produit ionique dépend de la température et ses variations sont notables, comme le montre le tableau :

t °C	Ke
0	$0,12 \cdot 10^{-14}$
18	$0,58 \cdot 10^{-14}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$
50	$5,60 \cdot 10^{-14}$
75	$19,00 \cdot 10^{-14}$
100	$48,00 \cdot 10^{-14}$

## 5. SOLUTIONS NEUTRES - SOLUTIONS ACIDES - SOLUTIONS BASIQUES

### a. NEUTRALITE

Dans l'eau parfaitement pure qui se dissocie suivant l'équation (2), chaque molécule d'eau donne naissance à un ion  $H^+$  et un ion  $OH^-$ , les concentrations de ces ions sont égales :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

L'équation (4) devient:  $[\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = K_e$

C'est-à-dire à 25° C:  $[\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14}$

D'où:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

A 25° C, dans dix millions de litres d'eau, il y a approximativement une mole d'eau dissociée, soit 1 g d'ion  $\text{H}^+$  et 17 g d'ions  $\text{OH}^-$ .

## b. ACIDITE ET ALCALINITE IONIQUE

- Si à l'eau pure nous ajoutons un acide, il y a augmentation du nombre des ions  $\text{H}^+$  et diminution relative des ions  $\text{OH}^-$  puisque

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e$$

- Inversement, si nous ajoutons une base, il y a augmentation du nombre des ions  $\text{OH}^-$  et diminution du nombre des ions  $\text{H}^+$ .

Par suite, dans un cas comme dans l'autre, il suffit de mesurer la concentration en ions  $\text{H}^+$  pour définir l'acidité ou l'alcalinité ionique d'une solution aqueuse.

## c. RESUMONS

$[\text{H}^+]$	=	$10^{-7}$	solution neutre
$[\text{H}^+]$	>	$10^{-7}$	solution acide
$[\text{H}^+]$	<	$10^{-7}$	solution basique