

## Loi de Van't Hoff

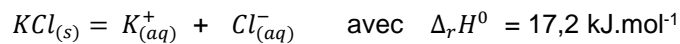
### -un peu de thermochimie...

-si la dissolution d'un solide dans l'eau est endothermique, c'est-à-dire qu'elle puise de l'énergie à l'extérieur, la grandeur thermodynamique  $\Delta_r H^0$  (enthalpie standard de réaction) est alors positive et :

or  $\Delta_r H^0$  (enthalpie standard de réaction) et  $K^\circ$ , constante d'équilibre sont reliées par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Interprétation : si on augmente la température,  $dT > 0$ , et donc  $d \ln K^\circ > 0$  ; ce qui implique que  $K^\circ$  augmente. Or  $K^\circ$  est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du cristal :

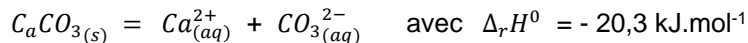


EI            n<sub>0</sub>

EF    cristaux        s        s

Alors  $K^\circ = s^2$  et si  $K^\circ$  augmente, alors s aussi !

-si la dissolution est exothermique (comme c'est le cas pour  $CaCO_{3(s)}$ ), c'est évidemment la conclusion inverse qui s'applique !



EI            n<sub>0</sub>

EF    cristaux        s        s

### -petit calcul de solubilité ...

Si  $s_1$  est la solubilité de  $CaCO_3$  à la température  $T_1 = 298 \text{ K}$ , exprimons alors  $s_2$ , la solubilité de  $CaCO_3$  à la température  $T_2$ . Alors d'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad \text{soit} \quad d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT \quad \text{en intégrant :} \quad \int_{K_1}^{K_2} d \ln K^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT$$

$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  en supposant  $\Delta_r H^0$  indépendant de la température dans l'intervalle de température considéré (ce qu'on appelle l'approximation d'Ellingham).

or  $K^\circ = s^2$  donc on a alors :  $2 \ln \frac{s_2}{s_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  et donc  $S_2 = S_1 \exp \left[ \frac{\Delta_r H^0}{2R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$