

UE: THERMODYNAMIQUE GENERALE

ECUE 2 MODELE DE SOLUTION

LICENCE 3 DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE CHIMIE

Chapitre I: ETUDE DES SOLUTIONS DILUEES OU IDEALES

Définition: LES SOLUTIONS

La solution est composée d'un mélange de liquide et de gaz, d'un mélange de plusieurs liquides, d'un mélange de liquide et de solide et d'un mélange de solide formant des solutions solides.

Dans ce chapitre, nous étudierons les **solutions diluées (idéales)**, les solutions **parfaites** et les solutions **réelles**.

Remarque :

- pour des pressions faibles, le terme $v_i (P - P^0)$ est négligeable
- pour des pressions élevées, il faut en tenir compte.

v_i : volume molaire partiel du constituant i

μ_i^\oplus : potentiel chimique du constituant i pur pris à température T et à pression P .

$$\mu_{ig}^0 + RT \ln P_i = \mu_i^\oplus + RT \ln \tau_i$$

$$\ln \frac{P_i}{\tau_i} = \frac{\mu_i^\oplus - \mu_{ig}^0}{RT} \Rightarrow P_i = e^{\frac{\mu_i^\oplus - \mu_{ig}^0}{RT}} \cdot \tau_i$$

Pour des pressions faibles, le facteur exponentiel devient une constante ne dépendant que de la température T d'où :

En posant que
$$k_i = e^{\frac{\mu_i^\oplus - \mu_{ig}^0}{RT}} = k_i(T)$$

On obtient
$$P_i = k_i \cdot \tau_i$$
 Loi de Henry

A température constante, la pression partielle dans la phase vapeur est proportionnelle à la fraction molaire de ce corps dans la solution liquide.

k_i dépend du soluté (corps dissous), du solvant et de la température

Cas particulier : $\tau_i \rightarrow 1 \Rightarrow P_i \rightarrow k_i = P_i^0$ (tension de vapeur de i pur)

Si $P_i = P_i^0 \tau_i$ dans tout le domaine de concentration, alors **la solution est parfaite.**

1.2 Variation de la solubilité d'un gaz avec la température.

Il s'agit d'exprimer la variation de la solubilité d'un gaz en solution en fonction de la température. Au dessus de la solution, il y a une phase gazeuse. A l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide, le potentiel chimique est le même.

$$\mu_{ig}^0 + RT \ln P_i = \mu_i^\oplus + RT \ln \tau_i$$

à P faible $\mu_i^\oplus = \mu_i^\oplus(T)$; à P élevée $\mu_i^\oplus = \mu_i^\oplus(T, P)$

$$\frac{\mu_{ig}^0}{T} + R \ln P_i = \frac{\mu_i^\oplus}{T} + R \ln \tau_i \quad \text{et en utilisant}$$

la relation de Gibbs Helmholtz, on a :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_{ig}^0}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_i} + R \left(\frac{\partial \ln P_i}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^\oplus}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_i} + R \left(\frac{\partial \ln \tau_i}{\partial T} \right)$$

$$-\frac{h_{ig}^0}{T^2} + R \frac{\partial \ln P_i}{\partial T} = -\frac{h_i^\oplus}{T^2} + R \frac{\partial \ln \tau_i}{\partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{P_i}{\tau_i} \right) = \frac{h_{ig}^0 - h_i^\oplus}{RT^2} \quad \text{soit} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{P_i}{\tau_i} \right) = -\frac{L_i}{RT^2}$$

$$\text{avec } L_i = h_i^\oplus - h_{ig}^0$$

L_i est la chaleur de dissolution du corps gazeux i .

Et comme la dissolution des gaz est en général exothermique ($L_i < 0$), $\ln \frac{P_i}{\tau_i}$ augmente avec la température. Cela veut dire que quand la température augmente, la pression augmente et τ_i diminue.

τ_i est la solubilité ou fraction molaire du gaz en solution.

1.3 Variation de la solubilité des corps purs solides avec la température.

On s'intéresse uniquement aux corps solides peu solubles. On veut déterminer la variation de la solubilité lorsque le corps solide sature la solution.

A l'équilibre, le potentiel chimique du corps solide pur est égal à celui du corps dissous :

$$\mu_{ic}^{\oplus} = \mu_i^{\oplus} + RT \ln \tau_{i(\text{sat})}$$

↓
Corps pur
solide

↓
Corps pur dissous
en solution

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln \tau_{i(\text{sat})}) = \frac{h_i^{\oplus} - h_{ic}^{\oplus}}{RT^2} = \frac{L_i}{RT^2}$$

après avoir appliqué la relation de Gibbs Helmholtz.

L_i : chaleur de dissolution du corps solide dans le solvant. L_i est en général positive car la dissolution des corps condensés (solides) est endothermique.

Donc la solubilité augmente quand la température augmente. Puisque la solution est idéale et **qu'il n'y a pas d'effet thermique** de mélange, la chaleur de dissolution L_i est égale à la chaleur de fusion L_F du corps i : $L_i \simeq L_F$

Donc
$$d \ln \tau_i = \frac{L_F}{RT^2} dT$$

L_F est fonction des chaleurs spécifiques du solide et du liquide.

En première approximation, on peut considérer L_F comme constante. Si l'expérience se fait à deux températures différentes, on peut avoir :

$$(\ln \tau_i)_{T_2} - \ln(\tau_i)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L_F}{RT^2} dT = -\frac{L_F}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Si T_1 est la température de fusion du **corps pur** solide dont la fraction molaire est $\tau_i = 1$, $(\ln \tau_i)_{T_2}$ devient :

$$(\ln \tau_i)_{T_2} = -\frac{L_F}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_F} \right)$$

T_F = température de fusion

Remarque : Dans cette équation, le solvant n'apparaît pas.

Pour un corps donné formant une solution idéale, sa solubilité est la même dans tous les solvants

1.4 Loi de distribution de Nernst ou de coefficient de partage.

Il s'agit de considérer ici un **corps soluble dans deux solvants non miscibles entre eux, en contact**. Le potentiel chimique du constituant i dans la zone de séparation sera le même pour les deux phases lorsqu'il s'établit un équilibre.

Le potentiel chimique du constituant i dans le solvant 1 est égal au potentiel chimique du constituant i dans le solvant 2.

$$\mu_{i1}^{\oplus} + RT \ln \tau_{i1} = \mu_{i2}^{\oplus} + RT \ln \tau_{i2}$$

$$\ln \frac{\tau_{i1}}{\tau_{i2}} = \frac{\mu_{i2}^{\oplus} - \mu_{i1}^{\oplus}}{RT} \Rightarrow \frac{\tau_{i1}}{\tau_{i2}} = e^{\frac{\mu_{i2}^{\oplus} - \mu_{i1}^{\oplus}}{RT}} = C(T) = K$$

Le rapport $\frac{\tau_{i1}}{\tau_{i2}} = K$ est le coefficient de partage

du constituant i entre les deux solvants

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{h_{i1}^{\oplus} - h_{i2}^{\oplus}}{RT^2} = - \frac{L_{i(12)}}{RT^2}$$

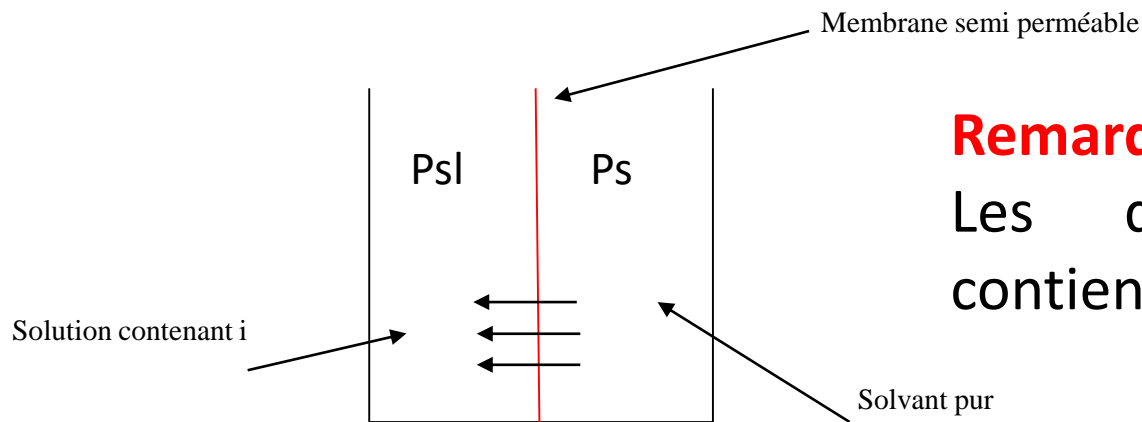
Si $L_{i(12)} < 0$ alors $-\frac{L_{i(12)}}{RT^2} > 0$: si la température augmente, la solubilité du constituant i augmente dans le solvant 1 au détriment de sa solubilité dans le solvant 2.

Si $L_{i(12)} > 0$ alors $-\frac{L_{i(12)}}{RT^2} < 0$: si la température augmente, la solubilité du constituant i augmente dans le solvant 2 au détriment de sa solubilité dans le solvant 1.

2. Lois relatives au solvant

2.1 Loi de pression osmotique de Vant'Hoff.

Soit une solution contenant un soluté i de fraction molaire τ_i séparé par une membrane **semi perméable** (perméable au seul solvant) d'une certaine quantité de solvant pur à la même température T .



Remarque :

Les deux compartiments contiennent le même solvant

A l'équilibre, le potentiel chimique du solvant est le même dans les deux compartiments.

Comme la température est la même, l'égalité ci-dessus ne peut-être établie que si les pressions des liquides sont différentes.

$$\mu_{\text{solvant pur}}(P_s) = \mu_{\text{solvant dans la solution}}(P_{sl})$$

$\mu_{\text{solvant pur}}(P_s)$ est le potentiel chimique du solvant pur à la pression P_s

$\mu_{\text{solvant dans la solution}}(P_{sl})$ est le potentiel chimique du solvant dans la solution à la pression P_{sl} .

$$\mu_s(P_s) = \mu_{sl}(P_{sl})$$

$$\begin{aligned}\mu_s^0(T) + V_s^\oplus(P_s - P^0) &= \mu_s^0(T) + V_s(P_{sl} - P^0) + RT \ln \tau_s \\ &= \mu_s^0(T) + V_s^\oplus(P_{sl} - P^0) + RT \ln \tau_s\end{aligned}$$

Car pour les solutions diluées ($v_s = v_s^\oplus$)

$$\mu_s^0(T) + v_s^\oplus(P_s - P^0) = \mu_s^0(T) + V_s^\oplus(P_{sl} - P^0) + RT \ln \tau_s$$

$$v_s^\oplus(P_s - P_{sl}) = RT \ln \tau_s \quad \text{posons } \underline{w = P_{sl} - P_s}$$

$$-v_s^\oplus w = RT \ln \tau_s$$

w est la pression osmotique. Elle représente la différence de pression entre les deux compartiments lorsque le système est à l'équilibre. **Elle dépend de la fraction molaire du solvant dans le compartiment qui contient la solution.**

Dans le mesure où la solution contient plusieurs solutés et comme la solution est diluée, on peut écrire :

$$-\frac{v_s^\oplus w}{RT} = \ln \tau_s = \ln(1 - \sum \tau_i) \approx -\sum_i \tau_i$$

$$-\frac{v_s^\oplus w}{RT} = -\sum_i \tau_i$$

à partir de la molarité de i on a :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{avec } V = \text{volume total du système} \\ \text{contenant } i ; V = \sum n_i v_i \text{ (Euler)}$$

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_i v_i} = \frac{\tau_i}{\sum \tau_i v_i} = \frac{\tau_i}{\tau_s v_s + \sum \tau_j v_j}$$

Très faible devant celui du solvant

$$C_i = \frac{\tau_i}{\tau_s v_s} \quad \text{et comme la solution est très diluée :}$$

$$\tau_s \rightarrow 1 \text{ et } v_s = v_s^\oplus$$

Donc $C_i = \frac{\tau_i}{v_s^\oplus}$ soit $\tau_i = C_i v_s^\oplus$

$$-\frac{v_s^\oplus w}{RT} = -\sum_i \tau_i = -\sum_i C_i v_s^\oplus = -v_s^\oplus \sum_i C_i = -v_s^\oplus C$$

avec $C = \sum_i C_i$ donc $w = RTC = RT \frac{n}{V}$

soit

$$wV = nRT$$

**formule osmotique
de Vant'Hoff.**

2.2. Volume partiel molaire du solvant et chaleur de dilution dans le cas d'une solution diluée

2.2.1 Volumes

Pour le solvant $\mu_s = \mu_s^\oplus + RT \ln \tau_s$

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right)_{T, \tau_s} = \left(\frac{\partial \mu_s^\oplus}{\partial P} \right)_{T, \tau_s} + 0$$

$$V_s = V_s^\oplus$$

Dans le cas d'une solution très diluée, le volume partiel molaire du solvant est égal au volume molaire du solvant.

$$V^M = 0$$

Volume de mélange est nul

2.2.2 Chaleur de dilution d'une solution diluée

$$\mu_s = \mu_s^\oplus + RT \ln \tau_s$$

On dérive l'expression ci-dessus par rapport à T en maintenant P et τ_s fixes

$$S_s = - \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{P, \tau_s} = - \left(\frac{\partial \mu_s^\oplus}{\partial T} \right)_{P, \tau_s} - R \ln \tau_s$$

$$S_s = S_s^\oplus - R \ln \tau_s$$

soit $S_s - S_s^\oplus = -R \ln \tau_s$ **Entropie partielle molaire de mélange non nulle.**

Enthalpie molaire de dilution

$$h_s - h_s^\oplus = \mu_s + Ts_s - \mu_s^\oplus - Ts_s^\oplus$$

$$h_s - h_s^\oplus = \mu_s^\oplus + RT \ln \tau_s + Ts_s^\oplus - RT \ln \tau_s - \mu_s^\oplus - Ts_s^\oplus$$

$$h_s - h_s^\oplus = 0 \quad \text{Soit} \quad h_s = h_s^\oplus$$

dans une solution diluée, on déduit dans ces conditions : $C_{P_s} = C_{P_s}^\oplus$

Si on a une solution très diluée et qu'on ajoute du solvant, il n'y a pas d'effet thermique

2.3 Loi Tonométrique de Raoult

Cette loi est relative à la pression de **vapeur du solvant** dans la solution.

A l'équilibre on écrit :

$$\begin{array}{ccc} \mu_s & = & \mu_{s,g} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \text{Phase} & & \text{Phase} \\ \text{liquide} & & \text{gazeuse} \end{array}$$

$$\mu_s^\oplus + RT \ln \tau_s = \mu_{s,g}^0 + RT \ln P_s$$

$$RT \ln \frac{P_s}{\tau_s} = \mu_s^\oplus - \mu_{s,g}^0$$

$$\frac{P_s}{\tau_s} = e^{\frac{\mu_s^\oplus - \mu_{s,g}^0}{RT}} = C(T)$$

$$\frac{P_s}{\tau_s} = e^{\frac{\mu_s^\oplus - \mu_{s,g}^0}{RT}} = C(T)$$

$$P_s = C(T) \tau_s$$

Si $\tau_s \rightarrow 1$ alors $P_s \rightarrow C(T) = P_s^0$

Donc $P_s = P_s^0 \tau_s$ loi de Raoult

P_s^0 : tension de vapeur saturante du solvant ou pression de vapeur du solvant pur. C'est aussi une tension standard.

A une température donnée $\tau_s < 1$, il y a abaissement tonométrique.

On emploie souvent l'abaissement tonométrique relatif :

$$\frac{P_s^0 - P_s}{P_s^0}$$

Pour un seul corps dissous i dans une solution binaire :

$$\frac{P_s^0 - P_s}{P_s^0} = 1 - \frac{P_s}{P_s^0} = 1 - \tau_s = \tau_i = \frac{m_i}{\frac{1000}{M_s} + \sum m_i} = \frac{m_i M_s}{1000} = k_T \cdot m_i$$

↑
Constante tonométrique

$$\frac{P_s^0 - P_s}{P_s^0} = k_T \cdot m_i = k_T \cdot \frac{w}{M_i}$$

Masse de soluté dans 1000 g de solvant

Masse molaire soluté

Constante tonométrique

avec $k_T = \frac{M_s}{1000}$

On en tire la masse molaire du soluté

$$M_i = \frac{P_s^0 k_T w}{P_s^0 - P_s} : \text{masse molaire du soluté}$$

2.4 Loi ébulliométrique de Raoult

Cette loi est valable quand le solvant est très volatil et au dessus de la solution. Toute la **vapeur est celle du solvant pur**. Le corps dissous n'est pas volatil. Ici, on compare le point d'ébullition du solvant à celui de la solution.

On opère à **pression constante**.

La loi tonométrique de Raoult est valable quelle que soit la pression

Par conséquent la pression totale d'une vapeur issue du solvant pur s'exprimera par: $P_s = P_s^0 \tau_s$

$$\frac{d \ln P_s}{dT} = 0 = \frac{d \ln P_s^0}{dT} + \frac{d \ln \tau_s}{dT}$$

$$\frac{d \ln \tau_s}{dT} = - \frac{d \ln P_s^0}{dT}$$

A l'équilibre, Le potentiel chimique du solvant dans la phase liquide est égal au potentiel chimique du solvant dans la phase vapeur :

$$\mu_s = \mu_{s,g}$$

$$\mu_s^\oplus + RT \ln \tau_s = \mu_{s,g}^0 + RT \ln P_s$$

$$\mu_s^\oplus + RT \ln \tau_s = \mu_{s,g}^0 + RT \ln P_s^0 + RT \ln \tau_s$$

$$\mu_s^\oplus = \mu_{s,g}^0 + RT \ln P_s^0$$

$$\mu_s^\oplus - \mu_{s,g}^0 = RT \ln P_s^0$$

En utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_s^\oplus - \mu_{s,g}^0}{RT} \right) = \frac{h_{s,g}^0 - h_s^\oplus}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} (\ln P_s^0) = - \frac{\partial(\ln \tau_s)}{\partial T}$$

car
$$\frac{d \ln \tau_s}{dT} = - \frac{d \ln P_s^0}{dT}$$

$$\frac{d(\ln \tau_s)}{dT} = - \frac{h_{s,g}^0 - h_s^\oplus}{RT^2} = - \frac{L_v}{RT^2} \quad \text{car } L_v = h_{s,g}^0 - h_s^\oplus$$

chaleur de vaporisation

$$\int_1^{\tau_s} d \ln \tau_s = - \int_{T_E}^T \frac{L_v}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \tau_s = \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_E} \right)$$

Comme $\tau_s < 1$, $\ln \tau_s < 0$, $\frac{L_v}{R} > 0$ donc $\frac{1}{T} < \frac{1}{T_E}$ d'où $T > T_E$ **la solution bout plus haut que le solvant pur.**

La méthode ébulliométrique permet d'atteindre la **masse molaire du corps dissous**.

La solution **étant idéale**, on peut écrire $T_E \cdot T \simeq T_E^2$

$$\ln \tau_s = \ln \left(1 - \sum_i \tau_i \right) \simeq - \sum_i \tau_i \quad \text{car solution très diluée}$$

$$\ln \tau_s = \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_E} \right) = - \sum_i \tau_i \Rightarrow \frac{L_v (T_E - T)}{R T_E^2} = - \sum_i \tau_i$$

Pour une solution binaire (1 seul corps dissous), on a :

$$\tau_i = \frac{L_v (T - T_E)}{R T_E^2} = \frac{m_i}{\frac{1000}{M_s} + m_i} \simeq \frac{m_i M_s}{1000}$$

m_i : molalité de i (mol/kg solvant)
 M_s (g/mol)

$$\Delta T = T - T_E = \frac{M_s}{1000} \cdot \frac{T_E^2 R m_i}{L_v} = k_E \cdot \frac{w}{M_i}$$

L'élévation
ébulliométrique

avec $w = M_i \cdot m_i$ et $k_E = \frac{M_s T_E^2 R}{1000 L_v}$

k_E est la constante ébullioscopique

2.5 Loi cryométrique de Raoult ou loi cryoscopique de Raoult

Cette loi est basée sur la **comparaison du point de cristallisation de la solution et du solvant.**

Pendant la cristallisation, il y a équilibre entre les cristaux, le liquide (solution) et gaz (vapeur du solvant).

$$\mu_{sc} = \mu_{sl} = \mu_{s,g}$$

On peut appliquer la loi tonométrique de Raoult à toute température.

$$P_{sc} = P_s = P_s^0 \tau_s \Rightarrow \frac{d \ln P_{sc}}{dT} = \frac{d \ln P_s^0}{dT} + \frac{d \ln \tau_s}{dT}$$

D'où
$$\frac{d \ln \tau_s}{dT} = \frac{d \ln P_{sc}}{dT} - \frac{d \ln P_s^0}{dT} = \frac{L_{subl}}{RT^2} - \frac{L_v}{RT^2} = \frac{L_F}{RT^2}$$

$$\ln \tau_s = -\frac{L_F}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right) \quad L_F : \text{chaleur de fusion}$$

On peut aussi raisonner à partir de l'égalité des potentiels chimiques

$$\mu_{sc} = \mu_{sl} \Rightarrow \mu_{sc}^{\oplus} + RT \ln \tau_{sc} = \mu_s^{\oplus} + RT \ln \tau_s$$

$\tau_{sc} = 1$ car le solvant est pur lorsqu'il cristallise

$$\mu_{sc}^{\oplus} = \mu_s^{\oplus} + RT \ln \tau_s$$

En appliquant la relation de Gibbs Helmholtz, on aboutit à

$$\frac{h_s^{\oplus} - h_{sc}^{\oplus}}{RT^2} = \frac{L_F}{RT^2} = \frac{\partial \ln \tau_s}{\partial T}$$

$$\ln \tau_s = -\frac{L_F}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right)$$

Comme $\tau_s < 1$, $\ln \tau_s < 0$ or $-\frac{L_F}{R} < 0$ donc $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} > 0$ d'où $T_F > T$ **il y a abaissement cryoscopique**

En procédant comme en ébulliométrie, **l'abaissement** cryoscopique

ΔT peut se mettre sous la forme :

$$\Delta T = \frac{R T_F^2}{L_F} \tau_i = \frac{R T_F^2 M_s}{L_F \times 1000} m_i = k_c \cdot m_i = k_c \cdot \frac{w}{M_i}$$

Abaissement
cryoscopique

$$k_c = \frac{R T_F^2 M_s}{L_F \times 1000}$$

Constante
cryoscopique

Chapitre II ETUDE DES SOLUTIONS PARFAITES

2.1: Définition

Les solutions parfaites sont des solutions idéales qui **obéissent dans tout le domaine de composition à la loi de Raoult et de Henry.**

2.2. Lois de Raoult et de Henry pour les solutions parfaites

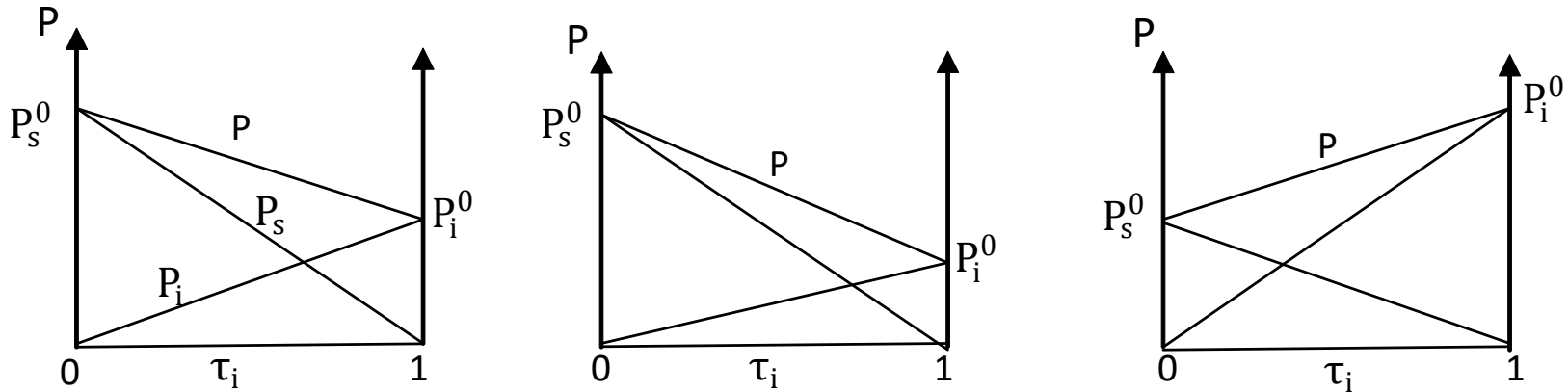
La tension de vapeur du soluté ou du solvant (système binaire) est proportionnelle à son titre ou sa fraction molaire.

$$P_s = P_s^0 \tau_s \quad \text{loi de Raoult}$$

$$P_i = P_i^0 \tau_i \quad \text{loi de Henry}$$

Pour les solutions parfaites, la pression totale est aussi fonction du titre ou de la fraction molaire.

2.3. Quelques illustrations graphiques des mélanges parfaits.



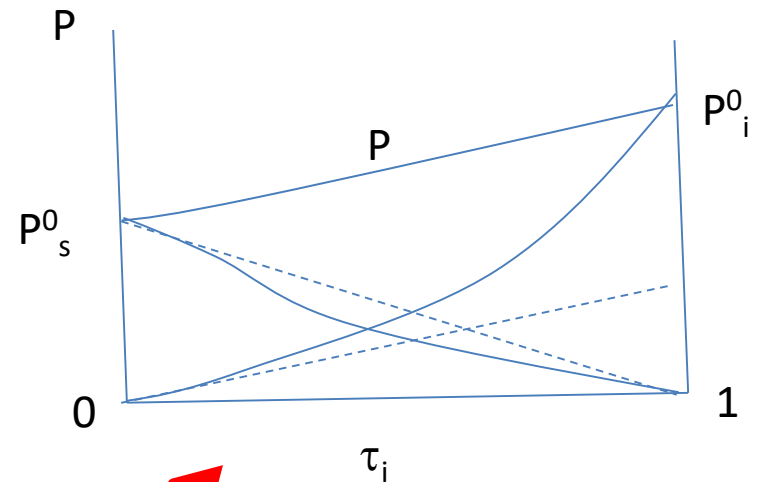
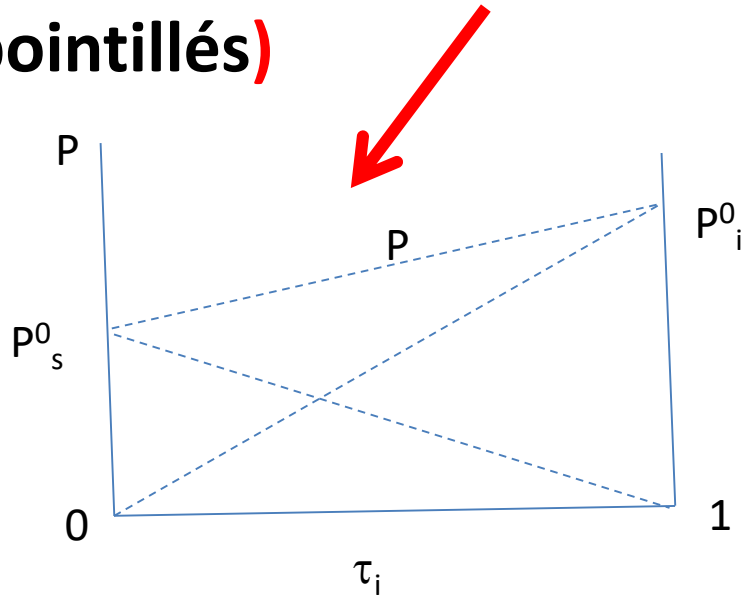
La pression totale est proportionnelle à la fraction molaire du soluté.

$$P = P_i + P_s = P_i^0 \tau_i + P_s^0 \tau_s = P_i^0 \tau_i + P_s^0 (1 - \tau_i)$$

$$P = P_s^0 + (P_i^0 - P_s^0) \tau_i$$

De même,
$$P = P_i^0 + (P_s^0 - P_i^0) \tau_s$$

Pour une **solution parfaite**, la pression partielle ou la tension de vapeur est proportionnelle à la fraction molaire **dans tout le domaine de composition (en pointillés)**



Pour une **solution idéale**, la pression partielle ou tension de vapeur est proportionnelle à la fraction molaire **dans un certain domaine de composition** par exemple quand la solution est très diluée $\tau_s \rightarrow 1$

Au voisinage de $\tau_s=1$, on peut assimiler **Ps et Pi** à des droites. La première est relative au solvant (loi de Raoult), la seconde est relative au soluté (loi de Henry).

Il existe toujours une relation étroite entre la loi de Raoult et de Henry

Chapitre III. SOLUTIONS RÉELLES

III.1 Système de référence

On définit deux systèmes de référence pour les solutions réelles. Il s'agit du système de **référence symétrique** et du système de **référence dissymétrique**.

Le système de référence symétrique est généralement employé lorsque **toutes les espèces chimiques du système sont liquides** à la température et sous la pression considérées. Dans la référence symétrique, chaque constituant est considéré à l'état pur. Pour cette référence, $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $\tau_i \rightarrow 1$

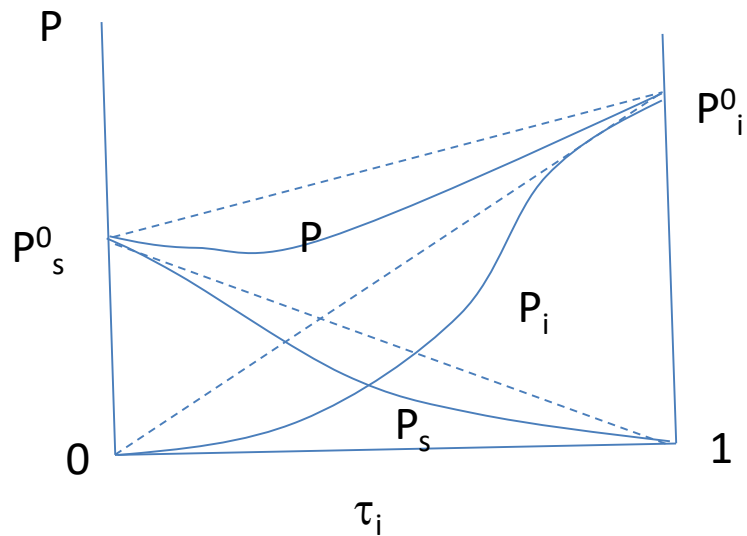
Le système de référence dissymétrique est employé principalement lorsque **certains constituants n'existent pas sous forme liquide lorsqu'ils sont purs** au voisinage de la pression et de la température d'intérêt. Ces constituants sont soit **solides soit gazeux à l'état pur**.

Il est souvent impossible d'obtenir une solution avec une fraction molaire élevée de ses constituants. Ne pouvant observer l'état liquide pur, on distinguera le constituant majoritaire liquide dont la fraction molaire est la plus élevée qu'on désignera par **solvants**. Les autres constituants de fractions molaires plus faibles sont les **solutés**. La référence dissymétrique est telle que

$$\gamma_s \rightarrow 1 \text{ quand } \tau_s \rightarrow 1 \quad \text{et} \quad \gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } \tau_i \rightarrow 0$$

(solvant) (soluté)

La solution diluée (idéale) est prise comme système de référence (dissymétrique).



Courbe de pression totale en fonction de la fraction molaire du soluté

Les pointillés représentent le système binaire parfait

Les traits pleins représentent le système binaire réel

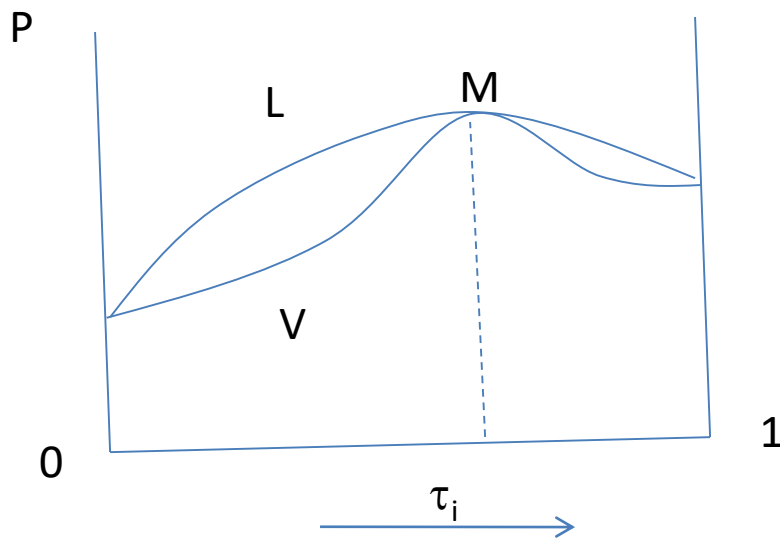
Les écarts observés entre les deux groupes mesurent l'**imperfection** de la solution

Lorsque l'écart à l'idéalité est très important, la courbe de pression totale en fonction de la fraction molaire de l'un des constituants de la solution peut présenter un maximum ou un minimum.

L'extrémum de la pression totale correspond à l'azéotropie. Ce sont les écarts à l'idéalité qui sont responsables de l'azéotropie

Si la courbe de la **pression totale** passe par un **extrémum (M)**, la **fraction molaire** est la même dans la phase gazeuse et dans la phase liquide.

$$\tau_i = \tau_{ig} \quad \text{et} \quad \tau_s = \tau_{s,g}$$



On peut démontrer cela en partant de la relation de Gibbs-Duhem généralisée

Et comme l'on opère à T constante et aussi comme la courbe de la pression totale passe par un extrémum, on a : $dT=0$ et $dP=0$. Ce qui conduit à : $\sum_i \tau_i d\mu_i = 0$
 À l'équilibre,

$$\mu_i = \mu_{ig} = \mu_{ig}^0 + RT \ln P_i \quad \text{et} \quad \mu_s = \mu_{sg} = \mu_{sg}^0 + RT \ln P_s$$

$$\tau_i d\mu_i + \tau_s d \ln \mu_s = 0 \quad \longrightarrow \quad \tau_i d\mu_{ig} + \tau_s d \ln \mu_{sg} = 0$$

$$\tau_i \left(d\mu_{ig}^0 + RT \frac{dP_i}{P_i} \right) + \tau_s \left(d\mu_{sg}^0 + RT \frac{dP_s}{P_s} \right) = 0 \quad \text{avec} \quad d\mu_{ig}^0 = 0 = d\mu_{sg}^0$$

$$\text{D'où} \quad \tau_i \frac{dP_i}{P_i} + \tau_s \frac{dP_s}{P_s} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{dP_i}{dP_s} = - \frac{\tau_s P_i}{\tau_i P_s}$$


$$\text{Or } dP=0=dP_i+dP_s \quad \text{donc} \quad \frac{\tau_i}{P_i} = \frac{\tau_s}{P_s} \quad \text{soit}$$

$$\frac{\tau_i}{P_i} = \frac{\tau_s}{P_s} \implies \frac{\tau_i}{\tau_{ig} P} = \frac{\tau_s}{\tau_{sg} P} = \frac{1 - \tau_i}{1 - \tau_{ig}} \quad \text{D'où} \quad \underline{\tau_i = \tau_{ig} \quad \text{et} \quad \tau_s = \tau_{sg}}$$

III.2 ETUDES GENERALES DES SOLUTIONS RÉELLES

Pour une solution réelle ,

$$\mu_i = \mu_i^* + \dot{\mu}_i = \mu_i^\oplus + RT \ln \tau_i + \dot{\mu}_i$$


terme idéal terme d'excès

Généralisation de la loi de Henry et Raoult

Nous utiliserons ici la référence symétrique

En considérant la vapeur en équilibre avec la solution, nous avons :

$$\mu_{ig}^0 + RT \ln P_i = \mu_i^\oplus + RT \ln \tau_i + \dot{\mu}_i$$

$$\ln \frac{P_i}{\tau_i} = \frac{\mu_i^\oplus - \mu_{ig}^0 + \dot{\mu}_i}{RT}$$

$$P_i = e^{\frac{\mu_i^\oplus - \mu_{ig}^0 + \dot{\mu}_i}{RT}} \tau_i = e^{\frac{\mu_i^\oplus - \mu_{ig}^0}{RT}} \cdot e^{\frac{\dot{\mu}_i}{RT}} \tau_i$$

à pression constante P

$$P_i = C(T) e^{\frac{\dot{\mu}_i}{RT}} \tau_i$$

Pour $\tau_i \rightarrow 1$ on a $e^{\frac{\dot{\mu}_i}{RT}} \rightarrow 1 \Rightarrow P_i = C(T) = P_i^0$

$$\text{Finalement : } P_i = P_i^0 e^{\frac{\dot{\mu}_i}{RT}} \tau_i = P_i^0 a_i$$

$$P_i = P_i^0 \gamma_i \tau_i$$

Loi de Henry

avec $a_i = e^{\frac{\mu_i}{RT}} \tau_i$: activité du constituant i

γ_i : coefficient d'activité du constituant dissous i.

Pour le solvant :

$$P_s = P_s^0 a_s = P_s^0 \gamma_s \tau_s$$

Loi de Raoult

a_s : activité du solvant dans la solution

γ_s : coefficient d'activité du solvant

Pour des solutions réelles très peu concentrées, on peut avoir :

Loi Ebulliométrique

$$\ln a_s = \ln \gamma_s \tau_s = - \int_{T_E}^T \frac{L_v}{RT^2} dT = \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_E} \right)$$

Loi Cryométrique//Cryoscopique

$$\ln a_s = \ln \gamma_s \tau_s = + \int_{T_F}^T \frac{L_F}{RT^2} dT = - \frac{L_F}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right)$$

Les potentiels chimiques du soluté et du solvant sont :

$$\mu_i = \mu_i^\oplus + RT \ln a_i$$

$$\mu_s = \mu_s^\oplus + RT \ln a_s$$

En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, on peut établir la relation qui existe entre les coefficients d'activité d'une solution binaire réelle

$$(1 - \tau_2) \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \tau_2} \right)_{TP} + \tau_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \tau_2} \right)_{TP} = 0$$

III.3 Solutions semi-idéales

Ce sont les solutions pour lesquelles le volume de mélange est nul ainsi que la chaleur de mélange c'est-à-dire que :

$$v_i = v_i^\oplus \text{ et } h_i = h_i^\oplus$$

Le coefficient d'activité des solutions semi-idéales ne dépend pas de la pression et de la température mais dépend uniquement de la composition.

III.3.1 : Influence de la pression

$$\mu_i = \mu_i^* + \dot{\mu}_i = \mu_i^\oplus + RT \ln \tau_i + \dot{\mu}_i$$

$$v_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \tau_i} = v_i^\oplus + \left(\frac{\partial \dot{\mu}_i}{\partial P} \right)_{T, \tau_i}$$

$$v_i - v_i^\oplus = 0 = \left(\frac{\partial \dot{\mu}_i}{\partial P} \right)_{T, \tau_i}$$

$\dot{\mu}_i$ ne dépend pas de la pression. Il en sera de même pour le coefficient d'activité $\gamma_i = e^{\frac{\dot{\mu}_i}{RT}}$

III.3.2 : Influence de la température

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^\oplus}{T} + R \ln \tau_i + \frac{\dot{\mu}_i}{T}, \text{ d'après Gibbs-Helmoltz}$$

$$-\frac{h_i}{T^2} = -\frac{h_i^\oplus}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\dot{\mu}_i}{T} \right) \rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\dot{\mu}_i}{T} \right) = 0$$

donc $\frac{\dot{\mu}_i}{T}$ ne dépend pas de la température, il en est de même de $R \ln \gamma_i$ c'est-à-dire \mathbf{Y}_i

Dans le cas d'une solution semi-idéale, le coefficient d'activité ne dépend pas de la pression et de la température, mais dépend uniquement de la composition.

III.4 Solutions régulières

Ce sont des solutions non idéales pour lesquelles l'enthalpie de mélange et le volume de mélange **ne sont pas nuls**. Le phénomène de **dissolution s'accompagne d'effet thermique et de chaleur de dilution**. Ce sont les solutions pour lesquelles **l'entropie d'excès est nulle** c'est-à-dire que l'entropie d'excès de mélange est nulle.

III.4.1 Expression de l'entropie de la solution réelle

$$\mu_i = \mu_i^\oplus + RT \ln \gamma_i + RT \ln \tau_i$$

$$s_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \tau_i} = - \left(\frac{\partial \mu_i^\oplus}{\partial T} \right)_{P, \tau_i} - R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \tau_i} - R \ln \tau_i$$

$$s_i = s_i^\oplus - R \ln \gamma_i - R \ln \tau_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \tau_i}$$

$$s_i = \underbrace{s_i^\oplus - R \ln \tau_i}_{s_i^*} - R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \tau_i}$$

s_i^* ← entropie idéale

$$s_i = s_i^* - R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \tau_i}$$

Pour les solutions régulières, l'entropie d'excès est nulle

$$s_i - s_i^* = 0 = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \tau_i}$$

soit $R \ln \gamma_i + RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = 0$

En réarrangeant l'expression précédente :

$$\frac{\partial}{\partial T} (T \ln \gamma_i) = 0 \longrightarrow T \ln \gamma_i = \text{cte}$$

III.4.2. Influence de la température

$$\mu_i = \mu_i^{\oplus} + RT \ln \tau_i + RT \ln \gamma_i$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{\oplus}}{T} \right) + R \frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_i)$$

$$-\frac{h_i}{T^2} = -\frac{h_i^{\oplus}}{T^2} + R \frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_i)$$

$$\frac{h_i^{\oplus} - h_i}{T^2} = R \frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_i)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_i) = \frac{h_i^\oplus - h_i}{RT^2}$$

et comme $\ln \gamma_i + T \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = 0$ soit $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = -\frac{\ln \gamma_i}{T}$

Donc $\frac{h_i^\oplus - h_i}{RT^2} = -\frac{\ln \gamma_i}{T} \Rightarrow \frac{h_i^\oplus - h_i}{R} = -T \ln \gamma_i$

$$\frac{h_i - h_i^\oplus}{R} = T \ln \gamma_i = \text{cte}$$

Dans les solutions régulières, la chaleur partielle de mélange est indépendante de la température.

III.5 Détermination expérimentale du coefficient d'activité

a) Méthode directe

*Lorsque le corps dissous est volatil, on mesure sa tension de vapeur et on détermine (méthode tensimétrique)

$$P_i = P_i^0 \gamma_i \tau_i \longrightarrow \gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 \tau_i}$$

Loi de Henry

*Lorsque c'est le solvant qui est volatil, on mesure la tension de vapeur du solvant au dessus de la solution (méthode tonométrique)

$$P_s = P_s^0 \gamma_s \tau_s \longrightarrow \gamma_s = \frac{P_s}{P_s^0 \tau_s}$$

Loi de Raoult

*En exprimant l'activité en fonction de la chaleur de vaporisation du solvant, le coefficient d'activité s'obtient par :

$$\int \ln a_s = \ln \gamma_s \tau_s = \frac{L_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_E} \right) \quad \text{Méthode ébulliométrique}$$

Remarque :

Si L_V est de la forme $L_V = L_V^0 + (C_V - C_\ell)T$ on peut écrire

$$\ln a_s = \ln \gamma_s \tau_s = - \int_{T_E}^T \frac{L_V^0 + (C_V - C_\ell)T}{RT^2} dT$$

*Pour la cryoscopie, l'activité du solvant s'exprime en fonction de la chaleur de fusion.

$$\ln a_s = \ln \gamma_s \tau_s = - \frac{L_F}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right)$$

Remarque :

Pour les solutions diluées, la correction de dilution n'est pas nécessaire. Pour les solutions réelles, la correction de dilution est nécessaire. C'est-à-dire que si on détermine un coefficient d'activité à une température T et qu'on le ramène à une température uniforme (exemple $t_1=25^\circ\text{C}$), on fait la correction de dilution de la façon suivante : on applique la relation de Gibbs-Helmoltz au solvant pur et à la solution

$$\mu_s^\oplus = h_s^\oplus + T \left(\frac{\partial \mu_s^\oplus}{\partial T} \right)_P$$

$$\mu_s = h_s + T \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{P, \tau_i, \tau_s}$$

Pour une solution semi-idéale très diluée, $\mu_s - \mu_s^\oplus = L_s = 0$

Pour les solutions réelles,

$$\mu_s - \mu_s^\oplus = L_s + T \left(\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln a_s) \right)_{P, \tau_s, \tau_i}$$

$$RT \ln a_s = L_s + RT \ln a_s + RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} (\ln a_s) \right)_{P, \tau_s, \tau_i}$$

$$\frac{\partial \ln a_s}{\partial T} = - \frac{L_s}{RT^2}$$

L_s est la chaleur de dilution

$$\ln \frac{a_s}{a_{s,298K}} = - \int_{T_1}^T \frac{L_s}{RT^2} dT = \frac{L_s}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

b. Méthode indirecte

Elle est basée sur la relation de Gibbs-Duhem et permet de déterminer le coefficient d'activité du corps dissous.

$$\sum \tau_i d\mu_i = 0 \quad \longrightarrow \quad \tau_i d\mu_i + \tau_s d\mu_s = 0$$

$$\tau_i d \ln a_i + \tau_s d \ln a_s = 0$$

$$\tau_i \frac{d\tau_i}{\tau_i} + \tau_i d \ln \gamma_i + \tau_s \frac{d\tau_s}{\tau_s} + \tau_s d \ln \gamma_s = 0$$

$$d\tau_i + \tau_i d \ln \gamma_i + d\tau_s + \tau_s d \ln \gamma_s = 0$$

Comme $\tau_i + \tau_s = 1$ soit $d\tau_i = -d\tau_s$

alors $\tau_i d \ln \gamma_i + \tau_s d \ln \gamma_s = 0$

$$d \ln \gamma_i = - \frac{\tau_s}{\tau_i} d \ln \gamma_s = - \frac{1 - \tau_i}{\tau_i} d \ln \gamma_s$$

$$\text{d'où :} \quad \ln \gamma_i = - \int_{\tau_i=1}^{\tau_i} \frac{1 - \tau_i}{\tau_i} d \ln \gamma_s$$

La détermination de $\ln \gamma_i$ se fait par intégration graphique de:

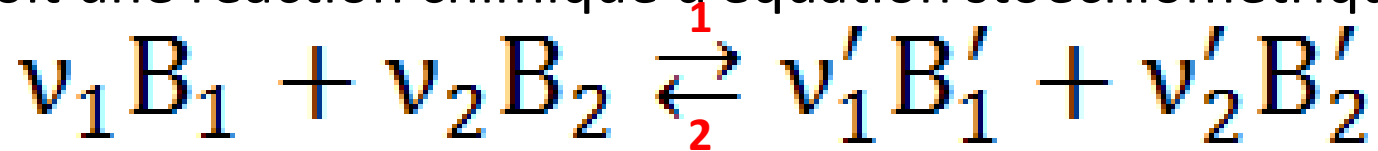
$$\frac{1 - \tau_i}{\tau_i} = f(\ln \gamma_s)$$

L'intégration se fait entre une valeur de référence et une valeur actualisée

Chapitre IV. LES RÉACTIONS CHIMIQUES

4.I. GENERALITES

Soit une réaction chimique d'équation stoechiométrique



n_i et n'_i : sont les nombres de moles respectifs des réactifs et des produits formés

Si la réaction est assez lente à tout instant, l'état du système peut être défini et son enthalpie libre serait:

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_j n'_j \mu'_j$$

La variation élémentaire de l'enthalpie libre est:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j \mu'_j dn'_j$$

Supposons que l'évolution est spontanée et opérons à T et P constantes

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \mu'_j dn'_j < 0$$

Comme $dn_i = -v_i d\xi$ et $dn'_j = v'_j d\xi$

$$\xi = \frac{n_{0i} - n_i}{v_i} = \frac{n'_j - n_{0j}'}{v'_j}$$

Dans notre hypothèse, $dG = \underbrace{\left(\sum_j v'_j \mu'_j - \sum_i v_i \mu_i \right)}_{\Delta G} d\xi < 0$

Soit $dG = \Delta G d\xi < 0$

ΔG est l'enthalpie libre de la réaction

De même, on peut définir les autres grandeurs de réaction

Posons: $A = -\Delta G = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

Affinité de la réaction chimique

$$A = -\Delta G = \sum_i v_i \mu_i - \sum_j v'_j \mu'_j$$

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum_i v_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = -\sum_i v_i \mu_i$$

Dans l'hypothèse choisie, le processus est spontané, $dG < 0$

→ $\Delta G d\xi < 0$; $d\xi > 0$ et $\Delta G < 0$

Pour $A > 0$ la réaction se fait dans le sens indiqué

Pour $A < 0$ la réaction se fait dans le sens contraire

Pour $A = 0$, $\Delta G = 0$ il y a équilibre

IV.2 LOI D'ACTION DE MASSE-CONSTANTE D'EQUILIBRE

***Si nous considérons un mélange de gaz parfaits**

Dans un mélange gazeux, le potentiel chimique d'un gaz s'écrit:

$$\mu_{ig} = \mu_{ig}^0 + RT \ln P_i$$

$$dG = \left(\sum_j v_j' (\mu_j^{0'} + RT \ln P_j') - \sum_i v_i (\mu_i^0 + RT \ln P_i) \right) d\xi$$

$$dG = \left(\Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_j P_j^{v_j'}}{\prod_i P_i^{v_i}} \right) d\xi \quad \text{D'où}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta G = -A = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_j P_j^{v_j'}}{\prod_i P_i^{v_i}}$$

A l'équilibre, $dG=0$ soit $\Delta G=0 = -A$ ou $A=0$, on obtient

$$-\Delta G^0 = A^0 = RT \ln \frac{\prod_j P_j^{\nu_j'}}{\prod_j P_i^{\nu_i}} \rightarrow \frac{\prod_j P_j^{\nu_j'}}{\prod_j P_i^{\nu_i}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{A^0}{RT}} = K_p(T)$$

$K_p(T)$: Constante d'équilibre en phase gazeuse

L'enthalpie libre standard de réaction se met sous la forme: $\Delta G^0 = -A^0 = -RT \ln K_p$

***Si nous considérons un mélange de gaz réels**

Ici, on fait intervenir la fugacité. Ainsi, la constante d'équilibre peut se mettre sous la forme:

$$K_f = \frac{\prod_j f_j^{\nu_j'}}{\prod_j f_i^{\nu_i}}$$

Exprimons cette constante en fonction des fractions molaires: K_τ

On sait que: $P_i = \tau_{ig}P$ et $P'_j = \tau'_{jg}P$

$$K_p = \frac{\prod_j (\tau'_{jg}P)^{v'_j}}{\prod_j (\tau_{ig}P)^{v_i}} = \frac{\prod_j (\tau'_{jg})^{v'_j}}{\prod_j (\tau_{ig})^{v_i}} P^{\Delta v} \quad \text{avec} \quad \Delta v = \sum_i v'_j - \sum_i v_i$$

$$\text{D'où} \quad K_p = K_\tau P^{\Delta v} \Rightarrow K_\tau = K_p P^{-\Delta v}$$

Exprimons cette constante en fonction des concentrations en molarité: K_c

Considérons le cas des solutions diluées

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

$$K_p = \frac{\prod_j (C_j RT)^{v'_j}}{\prod_j (C_i RT)^{v_i}} = \frac{\prod_j (C_j)^{v'_j}}{\prod_j (C_i)^{v_i}} RT^{\Delta v}$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v} \Rightarrow K_C = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

IV.3 Cas des solutions réelles

Il faut faire intervenir les activités a_i

$$K_a = \frac{\prod_j (a_j)^{v'_j}}{\prod_j (a_i)^{v_i}}$$

IV.4 RELATION DE VANT'HOFF

On sait que $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

Déterminons la relation entre K_p et l'enthalpie standard de réaction

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)$$

$$-RT \ln K_p = \Delta H^0 - RT \ln K_p - RT^2 \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Relation de Van't Hoff

L'intégration de cette relation conduit à: $\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + C$ C: constante d'intégration

$$\text{Soit } RT \ln K_p = -\Delta H^0 + RTC \quad \longrightarrow \quad -RT \ln K_p = \Delta H^0 - RTC$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{D'où } C = \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Ainsi donc } \ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

NB: les valeurs relatives à la **formation d'un élément chimique** dans l'état physique qui lui correspond **aux conditions standards** (P=1atm; T=298K) sont par définition nulles.

Si les enthalpies et les entropies sont connues dans les conditions standards, lnK_p peut être déterminé à n'importe quelle température

Donc:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT \quad \text{et} \quad \Delta S_T^0 = \Delta S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT$$

Et comme $\Delta C_p^0 = \sum_j \nu_j' C_j^{0'}$ - $\sum_i \nu_i C_i^0$ **Peut dépendre de la température, on obtiendra**

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{T_0}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{T_0}^0}{R} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT = -\frac{\Delta G_{T_0}^0}{RT}$$

Variation de K_C dans le cas d'un mélange gazeux

On rappelle que: $K_C = K_P (RT)^{-\Delta v}$

$$\longrightarrow \ln K_C = \ln K_P - \Delta v \ln RT$$

La dérivée de l'expression ci-dessus par rapport à la température

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{d \ln K_P}{dT} - \frac{\Delta v}{T}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \frac{\Delta v}{T}$$

$$\text{Or } \Delta H^0 = \Delta E^0 + (\Delta v)RT$$

$$\text{alors } \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta H^0 - (\Delta v)RT}{RT^2} = \frac{\Delta E^0}{RT^2}$$