Evolution grandeur reaction

* Comme les grandeurs de reactions permettre de definir un equilibre (cf "Definition equilibre") pour avoir les meilleurs conditions operatoires possible il faut connaître l'evolution de ces grandeurs avec la temperature.

* On a vu dans la fiche "Grandeurs de reaction" que

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

comment avoir l'evolution avec T (Brenon Audat p 105)

* Approximation d'Ellingham
  - Une premiere approximation est de considerer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ independant de T sur une gamme pas trop grande

  ↳ ne marche pas toujours

* Loi de Kirchoff.
  - les capacites calorifiQ sont definit comme : $\boxed{C_p = (\partial H / \partial T)_p}$

  ↳ Ainsi $\boxed{\Delta_r C_p^\circ = \dfrac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} = \sum_i \nu_i C_{pi}^\circ}$

⚠ Δ_r : ° s'echange car toutes les operations sont lineaires et commutables

On a donc $\boxed{\Delta_r H^\circ (T) = \Delta_r H^\circ (T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^\circ \, dT}$

↳ Très souvent $\Delta_r C_p^\circ$ indep de T, proche 0

⚠ Il y a discontinuité de l'enthalpie aux changement d'état

↳ Ellingham non valable

- Pour l'entropie : $S = (H - G)/T$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{T\left(\partial H/\partial T - \partial G/\partial T\right) - H + G}{T^2} = \frac{C_p}{T} + \frac{\overbrace{-TS - \cancel{H} + G}^{=0}}{T^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \Delta_r S^\circ}{\partial T} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}}$$

$$↳ \boxed{\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^\circ \frac{dT}{T}}$$