

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Cette partie du cours fait le lien entre les chapitres traitant purement de thermodynamique et les chapitres traitant des solutions aqueuses (pour l'oxydoréduction). On y revoit la notion de pile, on introduit les diagrammes potentiel-pH et les diagrammes d'Ellingham.

Savoir

Il faut connaître la relation entre la f.é.m. d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement correspondante (dans le cas d'un fonctionnement quasi réversible, isotherme et isobare) :

$$\Delta_r G = -n\mathfrak{F}e$$

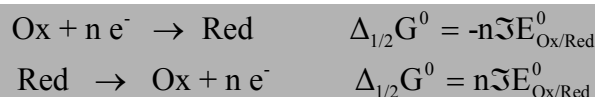
Remarque : dans les conditions standard, on a bien sûr : $\Delta_r G^\circ = -n\mathfrak{F}e^\circ$

Il faut aussi savoir comment varie la f.é.m. avec la température :

$$\Delta_r H^\circ = n\mathfrak{F} \left(T \cdot \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right) \quad \text{avec } \frac{de^\circ}{dT} \text{ le coefficient de température de la pile}$$

Savoir-faire

- Exprimer l'enthalpie libre d'une demi-équation redox



Avec ce type de relation, il faut être capable de calculer des potentiels standard de couples (connaissant des potentiels standard d'autres couples, des constantes de complexation, de solubilité, etc.).

- Tracer un diagramme potentiel-pH

Il est très souvent demandé, dans les exercices, de tracer un diagramme potentiel-pH pour un élément. En général, cela se fait sur plusieurs questions. Ce type de diagramme se trace pour une concentration donnée en espèce dissoute (la même pour toutes les espèces !). Quelquefois, on le fait pour une concentration totale en élément (calculs plus longs, mais aussi plus rares). Voici les étapes "clés" du tracé :

- Calcul du nombre d'oxydation de l'élément étudié dans les espèces considérées
- Classement de bas en haut de ces espèces par nombre d'oxydation croissant. Pour un même nombre d'oxydation, placer de gauche à droite les espèces de plus en plus basiques.
- Numéroté les différentes droites frontières (verticales et horizontales).
- Calculer pour chacune d'elle l'équation en utilisant la relation de Nernst. Pour les droites verticales, il faut calculer le pH de précipitation ou de complexation.

- Ne pas oublier de calculer pour chacune de ces droites (ou segments...) les valeurs des deux extrêmes (cela permet de visualiser s'il y a une dismutation qui se produit).
- Quelquefois, tous les potentiels standard ne sont pas donnés : dans ce cas, on les calcule en combinant les différentes équations connues, ou à l'aide de la continuité des droites sur le diagramme.
- Enfin, on trace le diagramme.

Remarques :

- Une frontière verticale est une délimitation entre deux zones où, pour un même nombre d'oxydation, il y a prédominance (ou existence) de différentes espèces selon le pH.
- Une frontière horizontale sépare deux espèces aux nombres d'oxydation différents. Elle est horizontale s'il n'y a pas de protons H^+ échangés dans le couple redox, sinon, sa pente est un multiple de 0,06.
- Ce qui est important, c'est de savoir superposer plusieurs diagrammes et interpréter les différentes réactions possibles.

- Tracer un diagramme d'Ellingham

Ici, il s'agit aussi d'oxydoréduction, mais par voie sèche. La réaction considérée est l'oxydation d'un métal en son oxyde (ou d'un oxyde en oxyde supérieur). Il faut choisir une convention : souvent, on doit écrire la réaction pour **une mole** de dioxygène. Le diagramme d'Ellingham est un graphique dans lequel on trace $\Delta_r G^\circ = f(T)$. Pour cela, il faut faire l'hypothèse que les termes $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne varient pas avec la température : on peut donc tracer aisément $\Delta_r G^\circ = f(T)$ et obtenir ainsi des portions de droites.

- Il faut donc savoir calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, même lorsque l'un des réactifs subit un changement d'état (attention à bien repérer les températures de changement d'état).
- Il faut savoir placer les espèces (au dessus de chaque droite, c'est le domaine d'existence ou de prédominance de l'oxydant)
- Il faut savoir interpréter un diagramme comportant plusieurs droites (réaction possibles, pour quelle température...).

- Calculer une température d'inversion

C'est la température pour laquelle $\Delta_r G_{T_i}^0 = 0 \Leftrightarrow T_i = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$

En dessous de cette température, le sens favorisé de la réaction est l'inverse de celui lorsque l'on se place au-dessus de cette température.