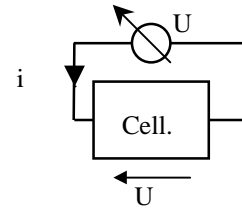


Démonstration de la relation de Nernst :

1 fem de la cellule :

On considère comme système la cellule électrolytique (pile) en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur : T et P sont maintenus constants, égaux respectivement à la température extérieure T_e et à la pression extérieure P_e .



La réaction qui s'y produit est : $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$

On considère une transformation infinitésimale de durée 'dt', au cours de laquelle une charge électrique $\delta q = i \cdot dt$ circule. La variation d'enthalpie libre de la cellule est :

$dG = d(H - TS) = (\delta Q - P_e \cdot dV + \delta W' + P_e \cdot dV) - T_e dS = \delta S_{\text{créé}} + \delta W'$ où $\delta W'$ représente le travail échangé sous forme électrique : $\delta W' = U \cdot i \cdot dt$.

Pour une transformation effectuée de façon réversible, obtenue en plaçant en dérivation avec la cellule une source de tension que l'on règle jusqu'à avoir un courant i nul : la tension aux bornes de la cellule est la fem, et le travail échangé s'écrit alors $\delta W' = E \cdot i \cdot dt$.

Ainsi $dG = \Delta_r G \cdot d\xi = E \cdot \delta q$. En dt, l'avancement varie de $d\xi$, et la charge qui circule (celle des électrons) est $dq = n_1 \cdot n_2 \cdot (-F) d\xi = -n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot d\xi$ où F est le Faraday.

En reportant : $dG = -E n_1 n_2 F d\xi = (\Delta_r G) \cdot d\xi \Rightarrow E = -\frac{\Delta_r G}{n_1 n_2 F} = \frac{A}{n_1 n_2 F}$ où A est l'affinité chimique du système.

Avec $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q$ où $E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n_1 n_2 F}$ est la fem standard de la pile.

Pour les applications, à 298K, $\frac{RT}{nF} \ln X \approx \frac{0,06}{n} \log X$ et $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \cdot \log Q$.

2 Potentiel d'électrode :

$E = -\frac{\Delta_r G}{nF} = \frac{n_2 (\mu_{\text{Ox}1} - \mu_{\text{Red}1}) - n_1 (\mu_{\text{Ox}2} - \mu_{\text{Red}2})}{nF}$. En utilisant l'expression du potentiel chimique des espèces

présentes (supposées en mélange idéal pour que les expressions du potentiel chimique vues en cours soient valables),

on a, pour l'oxydant 'ox₁' par exemple : $\mu_{\text{ox}1}(T_e, P_e) = \mu_{\text{ox}1}^\circ(T_e) + RT \cdot \ln(a_{\text{ox}1})$.

on peut écrire $E = E_1 - E_2$ avec $E_i = E_i^\circ - \frac{0,06}{n_i F} \log \frac{a(\text{Red}_i)}{a(\text{Ox}_i)}$ (avec $i=1$ et 2).

soit $E_i = E_i^\circ + \frac{0,06}{n_i F} \log \frac{a(\text{Ox}_i)}{a(\text{Red}_i)}$ appelé relation de Nernst.

Remarque : on peut aussi imaginer le potentiel d'électrode comme étant obtenu pour chaque demi-équation rédox écrite

sous la forme $\text{Ox}_i + n_i e^- = \text{Red}_i$ avec $E_i = -\frac{\Delta_r G_i}{n_i F}$ dans laquelle on omettrait de considérer les électrons dans le

calcul de l'enthalpie libre de réaction...