

Die NERNST'sche Gleichung

Herleitung der Nernst'schen Gleichung (mathematisch nicht ganz korrekt, aber gut zu verstehen)

Gedankenexperiment:

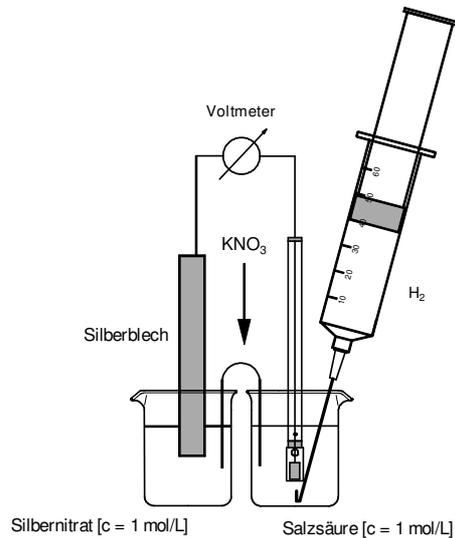


Abb. 1

- Im Becherglas (1) befindet sich eine Silberelektrode in einer 1m AgNO_3 -Lösung. Im Becherglas (2) eine NWE. Die zu messende Spannung errechnet sich als das Normalpotential E° des Redoxpaares $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = +0.81\text{V}$
- Wird die Konzentration geändert, so kann man nicht mehr vom Normalpotential E° sprechen, sondern erhält das Potential E . Es berücksichtigt den Einfluss der Konzentrationsänderung.
- Man kann E mit E° zunächst rein mathematisch in Verbindung bringen: $E = E^\circ + X$, wobei X ein Korrekturglied darstellt, das Null werden muss, wenn die Konzentration 1 mol/L ist.
- Ziel der folgenden Überlegungen soll die Bestimmung der Größe X sein.

Versuch zur Bestimmung des Korrekturgliedes X:

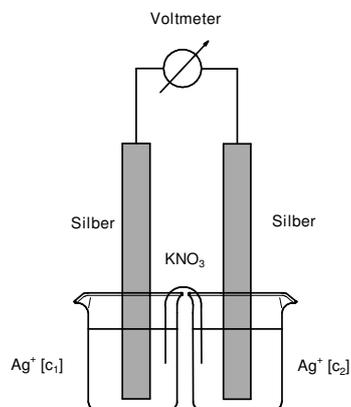


Abb. 2

- Wenn c_1 und c_2 verschieden sind, so muss sich die Spannung U aufbauen, die gemessen werden kann

- Für die Potentiale der einzelnen Elektroden gilt:
 $E_1 = E^0 + X_1$ und $E_2 = E^0 + X_2$
- Somit gilt für U:
 $U = E_1 - E_2 = (E^0 + X_1) - (E^0 + X_2) = X_1 - X_2$

Die Konzentration im linken Becherglas (1) wird nun konstant gehalten, während man die im linken (2) variiert. In Abhängigkeit davon erfolgt eine Spannungsmessung.

Nr.	$c_1 / (\text{mol/L})$	$c_2 / (\text{mol/L})$	c_1/c_2	$\lg c_1/c_2$	U / V	U / V
	10^{-1}	10^{-5}	10^4	4	0,236	$4 \cdot 0,059$
	10^{-1}	10^{-4}	10^3	3	0,177	$3 \cdot 0,059$
	10^{-1}	10^{-3}	10^2	2	0,118	$2 \cdot 0,059$
	10^{-1}	10^{-2}	10	1	0,059	$1 \cdot 0,059$
	10^{-1}	10^{-1}	$10^0 = 1$	0	0	$0 \cdot 0,059$

Ergebnis: $U = k \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$ $U = 0,059V \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$

für mehrwertige Ionen ergibt sich die Spannung zu:

$$U = \frac{0,059V}{z} \lg \frac{c_1}{c_2}, \text{ wobei } z \text{ die Wertigkeit des jeweiligen Ions ist.}$$

Nun lassen sich rechnerisch folgende Umformungen durchführen:

$$U = \frac{0,059V}{z} (\lg c_1 - \lg c_2) = \frac{0,059V}{z} \lg c_1 - \frac{0,059V}{z} \lg c_2$$

Nun kann man das Normalpotential addieren und gleichzeitig subtrahieren ohne den Wert zu ändern:

$$U = \frac{0,059V}{z} \lg c_1 - \frac{0,059V}{z} \lg c_2 + E^0 - E^0 = (E^0 + \frac{0,059V}{z} \lg c_1) - (E^0 + \frac{0,059V}{z} \lg c_2)$$

Wegen $U = X_1 - X_2 = E_1 - E_2$ gilt:

$$E_1 = E^0 + \frac{0,059V}{z} \lg c_1$$

$$E_2 = E^0 + \frac{0,059V}{z} \lg c_2$$

oder allgemein formuliert:

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \lg c \text{ bei } \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Dies ist die sogenannte **NERNSTsche Gleichung**

Herleitung der Nernst'schen Gleichung (mathematisch korrekt, aber nicht leicht verstehen) mit Aufgaben

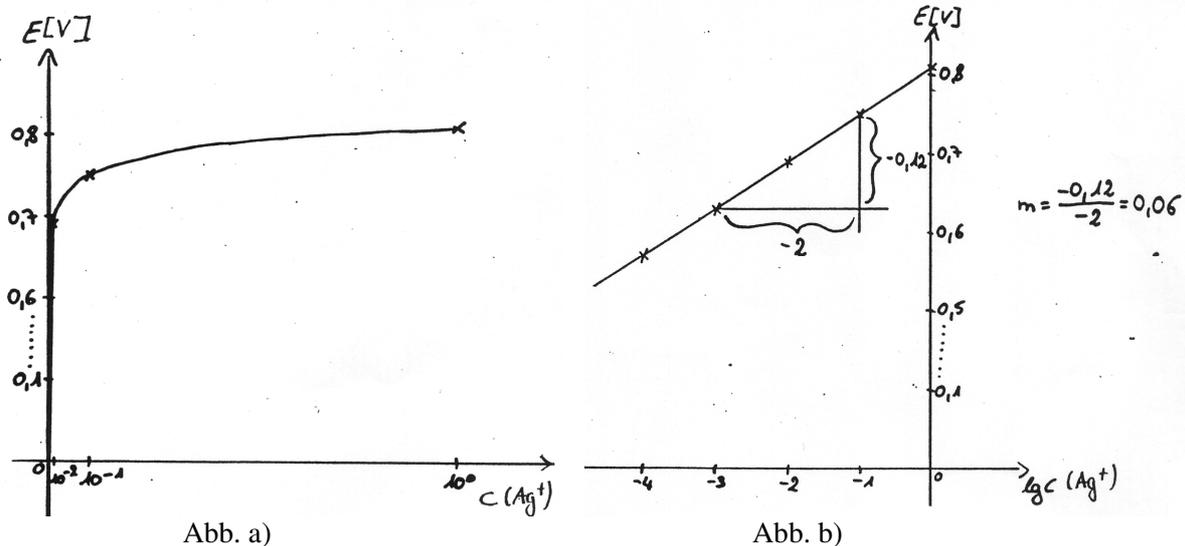
Misst man eine Silberhalbzelle, bestehend aus einer Ag^+ -Lösung und einem Silberstab, gegen eine Normalwasserstoffelektrode, so ergibt sich bei einer 1 molaren Silbersalzlösung eine Spannung von 0,81V. Bei Verdünnung mit Wasser ist eine Spannungsänderung zu beobachten.

Hieraus lässt sich schließen, dass das Potential einer Halbzelle von der Konzentration der eingesetzten Metallionen abhängig ist.

Hierzu werde Folgende Messreihe untersucht:

$c(\text{Ag}^+)$ in mol/L	$10^0 = 1$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
E in V	0,81	0,75	0,69	0,63	0,57

Eine direkte Auftragung der Werte in einen Graphen ergibt keine lineare Beziehung (a), wohl aber eine halblogarithmische Auftragung (eine Achse logarithmisch, die andere nicht) (b).



Eine lineare Funktion wird durch die Funktionsgleichung $y = mx + n$ beschrieben. In diesem Fall ist $y = E$, $x = \lg c(\text{Ag}^+)$ und $n = 0,81$ V (bzw. E^0 von Silber). Die Steigung m lässt sich aus dem Graphen ablesen: $m = 0,06$ V.

Die gesuchte Funktion lautet also:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06\text{V} \cdot \lg c(\text{Ag}^+)$$

Anmerkungen:

- Die exakte Steigung beträgt 0,05961V. Zur Vereinfachung wird im folgenden aber immer mit 0,06V gerechnet.
- Dieser Steigungsfaktor 0,06V ist zudem abhängig von der Anzahl der pro Ion transportierten Elektronen, also 0,03V für die Halbzelle Cu/Cu^{2+} oder 0,02V für die Halbzelle Al/Al^{3+} .

Dementsprechend lautet die allgemeine Form der NERNST'schen Gleichung für Metalle und Wasserstoff:

$$E = E^0 + 0,06\text{V}/z \cdot \lg [\text{Ox}]$$

Diese Gleichung bietet nun prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten der Aufgabenstellung und Rechnung, wobei sich ergänzende und vertiefende Aufgaben anschließen lassen.

1. Berechnung des Potentials E bei gegebener Konzentration c

1.1 Ergänzung: Berechnung von Gleichgewichtskonstanten

2. Berechnung der Konzentration c bei gegebenem Potential E

2.1 Ergänzung: Berechnung von Löslichkeitsprodukten

Aufgabe zu Punkt 1.

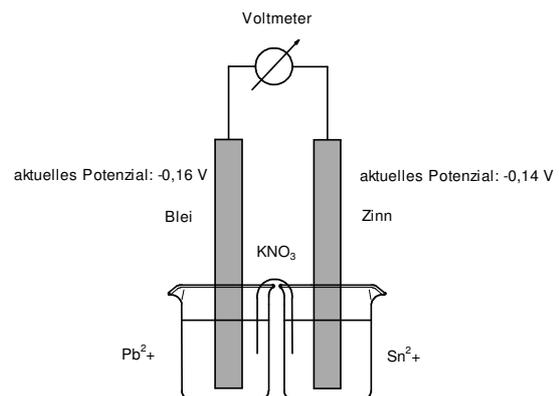
Gegeben sei eine Zelle, die aus einer Zinn-Normalhalbzelle (1 molare Sn^{2+} -Lsg) und einer Bleihalbzelle mit 0,1 molarer Pb^{2+} -Lösung besteht. Welche Reaktion wird stattfinden?

$[E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0,14 \text{ V}$ und $E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,13 \text{ V}]$

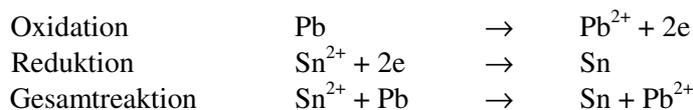
Lösung:

$$\begin{aligned} E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= -0,13 \text{ V} + 0,03 \text{ V} \lg 10^{-1} \\ &= 0,13 \text{ V} - 0,03 \text{ V} \\ &= -0,16 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) &= -0,14 \text{ V} + 0,03 \text{ V} \lg 1 \\ &= -0,14 \text{ V} \end{aligned}$$



Es finden daher folgende Teilreaktionen statt:



Es schließt sich eine Aufgabe zu Punkt 1.1 an, nämlich die Berechnung der Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion.

Das MWG der Reaktion lautet:

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Die Feststoffe Blei und Zinn gehen als konstante Größen in die Größe K ein

Die Potentiale der beiden Halbzellen haben die Größe:

$$\begin{aligned} E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) &= E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) + 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Pb}^{2+}] \\ E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) &= E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Sn}^{2+}] \end{aligned}$$

Im Gleichgewichtszustand gilt $E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+})$.

Alle nun aufgeführten Konzentrationen sind die Ionenkonzentrationen im Gleichgewicht. Um diese Gleichgewichtskonzentrationen zu ermitteln, werden beide Ausdrücke gleichgesetzt und dann die Gleichung äquivalent umgeformt:

$$\begin{aligned}
 E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) + 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Pb}^{2+}] &= E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Sn}^{2+}] \\
 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Pb}^{2+}] - 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Sn}^{2+}] &= E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) - E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) \\
 0,03 \text{ V} \cdot \lg([\text{Pb}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]) &= -0,14 \text{ V} + 0,13 \text{ V} \\
 0,03 \text{ V} \cdot \lg K &= -0,01 \text{ V} \\
 \lg K &= -1/3 \\
 K &= 10^{-1/3}
 \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion hat einen Wert von ungefähr 0,46.

Aufgabe zu Punkt 2.

Eine Halbzelle aus einer bei einem pH = 10 gesättigten $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Lösung und einem Kupferstab hat ein Potential von 0,02V gegenüber der NWE. Berechne die Cu^{2+} - und OH^- -Ionenkonzentration und als Ergänzung (zu Punkt 2.1) das Löslichkeitsprodukt von $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Lösung:

Das Potential der Kupferhalbzelle ergibt sich wie folgt:

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

Bei bekanntem E und E^0 ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 0,02 \text{ V} &= 0,35 \text{ V} + 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}] \\
 -0,33 \text{ V} &= 0,03 \text{ V} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}] \\
 -11 &= \lg[\text{Cu}^{2+}] \\
 [\text{Cu}^{2+}] &= 10^{-11} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

Es schließt sich die Berechnung des Löslichkeitsproduktes an.

$$\begin{aligned}
 \text{pH} = 10 \quad [\text{H}^+] &= 10^{-10} \text{ mol/l} \\
 [\text{OH}^-] &= 10^{-4} \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

$$L(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 10^{-11} \text{ mol/l} \cdot (10^{-4})^2 \text{ mol}^2/\text{L}^2 = 10^{-19} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

Das Löslichkeitsprodukt beträgt $10^{-19} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.

Aufgabe:

Bei einer Änderung des pH-Wertes erhalte man ein anderes Potential, das man bei gegebenem L auch berechnen kann. Berechne das Potential obiger Halbzelle bei einem pH von 9 und soeben errechnetem Löslichkeitsprodukt!

Erweiterung der NERNSTschen Gleichung auf Nichtmetalle

Die NERNSTsche Gleichung gilt nun aber nicht nur für Metall-, sondern auch für Nichtmetallhalbzellen. Eine zu der Ag/Ag^+ -Halbzelle analoge $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ -Halbzelle, ebenfalls gegen die NWE gemessen, ergäbe bei Sättigung mit Chlorgas (1013hPa) folgende Messwerte:

c(Cl ⁻) in mol/L	10 ⁰ = 1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
E in V	1,36	1,42	1,48	1,54	1,60

Eine gleichartige Ausdeutung, also eine halblogarithmische Auftragung der Werte, ergibt als Gleichung:

$$E(2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = E^0 - 0,06 \text{ V} \lg [\text{Cl}^-] = 1,36 \text{ V} + 0,03 \text{ V} \lg 1 / [\text{Cl}^-]^2$$

(dieses korrespondiert mit der Teilgleichung $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2 \text{Cl}^-$). Statt $\lg 1 / [\text{Cl}^-]^2$ kann man allgemein auch $\lg(1/[\text{Red}])$ schreiben.

Es lässt sich nunmehr feststellen, dass bei Metallhalbzellen die oxidierte Form im Zähler der NERNSTschen Gleichung steht, während man bei Nichtmetallhalbzellen bei analoger Form der Gleichung die reduzierte Form im Nenner findet.

W. Nernst hat die allgemeine Form dieser Gleichung nicht nur experimentell bestimmt, sondern auch theoretisch abgeleitet, so dass er die Gleichung dann in der folgenden Form vorliegen hatte:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} = E^0 + \frac{0,06 \text{ V}}{z} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

F ist die Faraday-Konstante, und RT/F entspricht bei $T=298\text{K}$ dem Wert $0,06\text{V}$. [Ox] und [Red] müssen, wie beim MWG, noch mit den entsprechenden Koeffizienten versehen werden. Gleichzeitig weist diese Form auf die Temperaturabhängigkeit des Potentials der Halbzelle hin

Die NERNSTsche Gleichung

Bei Redoxreaktionen existieren drei Möglichkeiten der Elektronenübertragung:

- | | |
|---|--|
| 1. Metall \rightleftharpoons Metallion + e | z.B. Cu \rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2e |
| 2. Nichtmetallion \rightleftharpoons Nichtmetall + e | z.B. 2Cl ⁻ \rightleftharpoons Cl ₂ + 2e |
| 3. Ion ₁ \rightleftharpoons Ion ₂ + e | z.B. Fe ²⁺ \rightleftharpoons Fe ³⁺ + e oder |
| | z.B. MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ \rightleftharpoons Mn ²⁺ + 4H ₂ O |

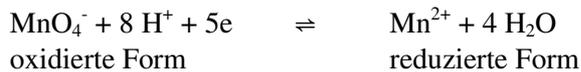
Metalle und Wasserstoff:	Nichtmetalle
z.B. Cu / Cu ²⁺	z.B. 2Cl ⁻ / Cl ₂
Cu \rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2e	2Cl ⁻ \rightleftharpoons Cl ₂ + 2e
H ₂ / 2H ⁺	
H ₂ \rightleftharpoons 2H ⁺ + 2e	
Allgemein gilt für ein Redox-Paar:	
$\boxed{\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n \cdot e}$	
es gilt: Metall = Red Metallion = Ox Me \rightleftharpoons Me ⁿ⁺ + ne	es gilt: Nichtmetall = Ox Nichtmetallion = Red NiMe ⁿ⁻ \rightleftharpoons NiMe + ne
Für die Konzentrationsabhängigkeit der Normalpotenziale gilt:	
$E = E^0 + \frac{0,059V}{n} \lg c$ $E = E^0 + \frac{0,059V}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$ $E = E^0 + \frac{0,059V}{n} \lg [\text{Ox}]$	$E = E^0 - \frac{0,059V}{n} \lg c$ $E = E^0 - \frac{0,059V}{n} \lg [\text{NiMe}^{n-}]$ $E = E^0 - \frac{0,059V}{n} \lg [\text{Red}]$ $E = E^0 + \frac{0,059V}{n} \lg \frac{1}{[\text{Red}]}$
Für Ionenumladungen gilt:	
z.B. Fe ²⁺ \rightleftharpoons Fe ³⁺ + e oder MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ \rightleftharpoons Mn ²⁺ + 4H ₂ O	
$E = E^0 + \frac{0,059V}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$	
allgemeine Nernstsche Gleichung	
z.B. Fe ²⁺ \rightleftharpoons Fe ³⁺ + e $E = E^0 + \frac{0,059V}{1} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$ oder MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ \rightleftharpoons Mn ²⁺ + 4H ₂ O $E = E^0 + \frac{0,059V}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$	

Aufgabe:

Welche Reaktion findet statt zwischen einer Halbzelle, die aus einer mit Chlorgas gesättigten 0,1 molaren Chloridlösung besteht, und einer $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ - Halbzelle, die auf einen pH-Wert von 2 eingestellt ist und über eine Konzentration an MnO_4^- -Ionen von 10^{-1} mol/l sowie über eine Konzentration an Mn^{2+} -Ionen von 10^{-2} mol/l verfügt?

Lösung:

Die Reaktionsgleichung für die in der $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ - Halbzelle stattfindende Reaktion lautet wie folgt:



Das Potential E dieser Reaktion lässt sich folgendermaßen errechnen:

$$E = E^0 + \frac{0,06\text{V}}{z} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

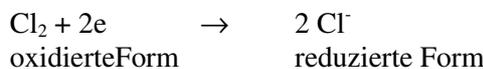
$$E = 1,5\text{V} + \frac{0,06\text{V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = 1,5\text{V} + \frac{0,06\text{V}}{5} \lg \frac{[10^{-1}] \cdot [10^{-2}]^8}{[10^{-2}]}$$

$$E = 1,5\text{V} - 0,18\text{V}$$

$$E = 1,32\text{V}$$

Die Reaktionsgleichung für die in der Chlorhalbzelle stattfindende Reaktion lautet:



Das Potential dieser Reaktion wird berechnet:

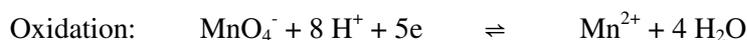
$$E(2\text{Cl}^- / \text{Cl}_2) = E^0 + 0,03\text{V} \cdot \lg \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Da die Lösung gerade an Chlorgas gesättigt ist (s. Aufgabenstellung), ist die Cl_2 -Konzentration als konstante Größe im Wert von E^0 enthalten. Damit ergibt sich für $\lg([\text{Cl}_2]/[\text{Cl}^-]^2)$ der Ausdruck

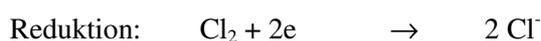
$$\lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} :$$

$$\begin{aligned} E(2\text{Cl}^- / \text{Cl}_2) &= 1,36 \text{ V} + 0,03 \text{ V} \cdot \lg 10^2 \\ &= 1,36 \text{ V} + 0,06 \text{ V} \\ &= 1,42 \text{ V} \end{aligned}$$

Die Manganhalbzelle verfügt über das geringere Potential, hier liegt also der Minuspol vor. Am Minuspol findet die elektronenliefernde Reaktion, also die Oxidation, statt:



Die Chlorhalbzelle stellt den Pluspol dar, dort findet die elektronenverbrauchende Reaktion, also die Reduktion, statt:



Oxidations- und Reduktionsgleichung lassen sich nun nach Multiplikation mit dem entsprechenden Koeffizienten zu einer Gesamtreaktionsgleichung zusammenfassen, die Aufschluss darüber gibt, welche Reaktion im Endeffekt eintritt:



Angemerkt sei an dieser Stelle, dass bei einer Änderung des pH-Wertes von 2 auf 1 diese Reaktion in genau die umgekehrte Richtung liefe.

Zusammenfassend lässt sich zur NERNSTschen Gleichung folgendes sagen:

Die allgemeine Form lautet:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} = E^0 + \frac{0,06 \text{ V}}{z} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

Die Konzentrationen bestimmter Stoffe, die normalerweise als [Ox] oder [Red] in die Gleichung eingehen, sind bereits im Standardpotenzial der jeweiligen Halbzelle enthalten. Zu diesen in E^0 durch die Messanordnung bereits zwangsläufig enthaltenen Größen gehören z.B. der Anteil der Sättigungskonzentrationen bei Gasen (s. Aufgabe mit Chlor), ebenso wie die Konzentration des Wassers und die Konzentrationen von Feststoffen.