

Anwendungen der Nernst-Gleichung (II)

Die Nernst-Gleichung ist Grundlage zahlreicher Anwendungen, bei denen es um Redoxpotenziale in verschiedenen Zusammenhängen geht.

Vorgang	Redoxpaar	Nernst-Gleichung
Ein Metall steht im Gleichgewicht mit seinem Ion: typische Halbzellen-Reaktion	$\text{Me(s)} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}(\text{aq}) + n \cdot e^{-}$	$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg c(\text{Me}^{n+})$
Gleichgewicht zwischen Wasserstoff in ionischer und molekularer Form, steht im Zusammenhang zu pH-Messungen.	$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + 2 e^{-}$	$E = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c^2(\text{H}_3\text{O}^{+})$ ❶ $E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^{+})$ $E = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$
Ein Nicht-Metall steht im Gleichgewicht mit seinem Ion: typische Halbzellen-Reaktion!	$2 \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 e^{-}$	$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{1}{c^2(\text{Cl}^{-})} \right\}$ ❷ $E = E^{\circ} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{Cl}^{-})$
Ein Metallion steht im Gleichgewicht mit seinem Ion in einer anderen Oxidationsstufe.	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^{-}$	$E = E^{\circ} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \right\}$
Ein Metallion ändert seine Oxidationsstufe im Zusammenhang mit dem pH-Wert	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8 \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + 5e^{-}$	$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^{-}) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^{+})}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\}$ ❸ $= E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^{-})}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\} - 8 \cdot \text{pH}$

❶ quadratisch wegen Koeffizient=2; ❷ quadratisch wegen Koeffizient=2, Vorzeichenwechsel! ❸ hoch 8 wegen Koeffizient = 8;

Die Nernst-Gleichung kann zur Spannungsberechnung eines galvanischen Elements herangezogen werden, wenn **kein** Standardzustand ($c(\text{Elektrolyt-Lösung}) \neq 1 \text{ mol/l}$, Temperatur $\vartheta_{(\text{Lösung})} \neq 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) vorliegt.

Für den

Kathodenvorgang: Reduktion	Anodenvorgang: Oxidation
$n1 \text{ Ox2} + n1 \cdot n2 \cdot e^{-} \rightleftharpoons n1 \text{ Red2}$	$n2 \text{ Red1} \rightleftharpoons n2 \text{ Ox1} + n1 \cdot n2 \cdot e^{-}$
$E_{\text{Kathode}} = E^{\circ}_{\text{Red2/Ox2}} + \frac{0,059 \text{ V}}{n1 \cdot n2} \cdot \lg \frac{c^{n1}(\text{Ox2})}{c^{n1}(\text{Red2})}$	$E_{\text{Anode}} = E^{\circ}_{\text{Red1/Ox1}} + \frac{0,059 \text{ V}}{n1 \cdot n2} \cdot \lg \frac{c^{n2}(\text{Ox1})}{c^{n2}(\text{Red1})}$

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = E^{\circ}_{\text{Red2/Ox2}} - E^{\circ}_{\text{Red1/Ox1}} + \frac{0,059 \text{ V}}{n1 \cdot n2} \cdot \left(\lg \frac{c^{n1}(\text{Ox2})}{c^{n1}(\text{Red2})} - \lg \frac{c^{n2}(\text{Ox1})}{c^{n2}(\text{Red1})} \right)$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot M \cdot F} \cdot \lg \left(\frac{c^{n1}(\text{Ox2})}{c^{n1}(\text{Red2})} \cdot \frac{c^{n2}(\text{Red1})}{c^{n2}(\text{Ox1})} \right)$$

Für das **Daniel-Element** gilt dann:

$$E_{\text{Kathode}} = E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{2+}} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c(\text{Cu}^{2+});$$

$$E_{\text{Anode}} = E^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{2+}} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+})$$

$$\Delta E = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) + 0,059/2 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Cu}^{2+}) - \lg c(\text{Zn}^{2+})\}$$

$$= 1,10 \text{ V} + 0,059/2 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{Zn}^{2+})\}$$

Hieraus lässt sich dann die **GG-Konstante**
 $K_c = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$ der Reaktion $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ berechnen!

Arbeitsauftrag:

- Berechne die Gleichgewichtskonstante des Daniell-Elements! Bedenke: Im Gleichgewichtszustand erzeugt das Daniell-Element keine Spannung, also ist $U = \Delta E = 0!$