

Nernst-Gleichung (I)

Bei Spannungsmessungen von Konzentrationsketten ein und desselben Metalles zeigen die Messergebnisse, dass bei einfach positiv geladenen Metallen die Spannung um 0,059 V pro Zehnerpotenz Konzentrationsunterschied anwächst. Bei zweiwertigen Ionen ist es der halbe Betrag, also 0,0295 V.

Die Spannung bei Konzentrationsketten ist somit eine **logarithmische Funktion des Konzentrationsverhältnisses**. Für Konzentrationen des betrachteten Typs gilt:

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} * \lg \frac{c_1}{c_2}$$

n = Wertigkeit des Ions (Ionenladungszahl),

c1 = Zahlenwert der **größeren** Elektrolytkonzentration in [mol/l] {Oxmittel}

c2 = Zahlenwert der **geringeren** Elektrolytkonzentration in [mol/l] {Redmittel}

Diesen Zusammenhang findet man sofort, wenn man die Nernst-Gleichung auf den Kathoden- und Anodenvorgang in der Konzentrationszelle anwendet:

Kathode (Reduktion): $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$ [Oxm]	Anode (Oxidation): $Ag \rightarrow Ag^+ + 1 e^-$; [Redm]
Konzentrierte Lösung	Verdünnte Lösung
$E_{Kathode} = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,059 V * \lg c_1(Ag^+)$	$E_{Anode} = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,059 V * \lg c_2(Ag^+)$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{Kathode} - E_{Anode} = (E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,059 V * \lg c_1(Ag^+)) - (E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,059 V * \lg c_2(Ag^+)) \\ &= (E^{\circ}_{Ag/Ag^+} - E^{\circ}_{Ag/Ag^+}) + (0,059 V * (\lg c_1(Ag^+) - \lg c_2(Ag^+))) \\ &= 0,059 V * \lg \frac{c_1(Ag^+)[konz. Lösung]}{c_2(Ag^+)[verd. Lösung]} \end{aligned}$$

Für den Elektronenübergang zwischen einem Metall und seinen Ionen in einer Konzentrationskette

(Redoxpaar) M/M^{n+} gilt allgemein:
$$\Delta E = \frac{R * T}{n * M * F} * \lg \frac{c_1(Me^{n+})}{c_2(Me^{n+})}$$

Die Nernst-Gleichung beschreibt somit die temperaturabhängige **Konzentrationsabhängigkeit** des Redoxpotenzials eines Redoxpaares.

Allgemein:

Für $Red \rightleftharpoons Ox + n * e^-$ gilt:
$$E_{Red/Ox} = E^{\circ}_{Red/Ox} + \frac{R * T}{n * F} * \ln \frac{c(Ox)}{c(Red)} = E^{\circ}_{Red/Ox} + \frac{R * T}{n * F * M} * \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}$$

Bsp: $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + n * e^-$

- Dabei bedeuten:**
- $E_{Red/Ox}$ = Potential des Redoxmittelpaares **Reduktionsmittel/Oxidationsmittel**
 - $E^{\circ}_{Red/Ox}$ = Standardpotential des Redoxpaares Red/Ox
 - R** = allgemeine (universelle) Gaskonstante mit $R=8,3144 J * mol^{-1} * K^{-1}$
 - T** = thermodynamische Temperatur in **K** (Kelvin)
 - F** = Faraday-Konstante ($F=96485 C * mol^{-1}$)
 - M** = **Umrechnungsfaktor** zwischen dem **natürlichen** und **dekadischen** Logarithmus: $M= 0,43429$; $\lg x = M * \ln x$ oder : $\ln x = 2,3026 * \lg x$
 - n** = Anzahl der vom Reduktionsmittel Red abgegebenen Elektronen

Der Ausdruck $c(Ox)/c(Red)$ ergibt sich durch Anwendung des **MWG** auf das Gleichgewicht $Red \rightleftharpoons Ox + n * e^-$. Bei **heterogenen** Gleichgewichten, an denen reine feste oder flüssige Stoffe beteiligt sind, erscheinen die Konzentrationen dieser Stoffe **nicht** im Ausdruck $c(Ox)/c(Red)$. Dies gilt auch für die Konzentration des **Wassers** in verdünnten wässrigen Lösungen.

Beachte: Die Konzentrationen der Stoffe, die auf der Seite der Elektronen stehen { $c(Ox)$ }, kommen im Ausdruck $c(Ox)/c(Red)$ stets in den Zähler. In den Ausdruck $c(Ox)/c(Red)$ sind die Zahlenwerte der in [mol/l] ausgedrückten Konzentrationen einzusetzen.

Für eine Temperatur von **298 K** gilt: $\frac{R * T}{M * F} = 0,059 V$ mit $1 V = 1 J / C$;