

Beispiele zur Anwendung der Nernst-Gleichung (II)

Aufgabe I: Gegeben sind die Standard-Elektrodenpotenziale für Cu/Cu^{2+} : +0,35V, Au/Au^{3+} : +1,42 V und $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$: +1,36 V

Arbeitsaufträge:

1. Berechne die **Elektrodenpotenziale** für alle drei Systeme bei Ionenkonzentrationen von **0,5 mol/l** und **0,0005 mol/l**. Differenziere deine Berechnungen nach folgenden Methoden:

Methode A: Zunächst ist das Potenzial jeder einzelnen Halbzelle zu berechnen, also der mit der Konzentration $c(\text{Me}^{n+}) = 0,5 \text{ mol/l}$ und der mit $0,0005 \text{ mol/l}$. Danach wird die Differenz gebildet: $\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$.

Zur Erinnerung: Kathode ist der _____ - Pol oder die Zelle mit der _____ Ionenkonzentration.

Methode B: Die Nernst-Gleichung wird aufgestellt und umformuliert, dann erst die Werte eingesetzt.

2. **Vergleiche** die Werte, die bei Methode A bzw. B herauskommen, miteinander!
3. **Definiere dabei:** Welche Lösung übernimmt die Funktion des Elektronen-Akzeptors, der Kathode, des $\frac{3}{4}$ -Pols und der Reduktion?
4. Benenne, in wiefern sich ein **Nichtmetallsystem** Chlorid/Chlor anders verhält als die Metall/Metallionen-Systeme!

Aufgabe II: Eine Halbzelle, bestehend aus verschiedenen Anteilen der Lösungen von **Eisen(II)-sulfat** und **Eisen(III)-chlorid**, in die eine Pt-Elektrode eingesetzt wird, wird mit einer Zink-Halbzelle kombiniert, in der die Zn^{2+} -Ionenkonzentration $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$ beträgt. Dabei ist die Konzentration der Eisen(II)-Sulfat-Lösung doppelt so groß wie die der Eisen(III)-chlorid-Lösung.

Arbeitsauftrag: Berechne die Zellspannung!

Zusatzinformation: Redoxpotenziale der beteiligten Systeme:

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$$

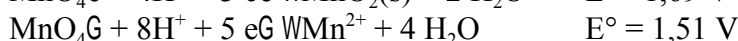
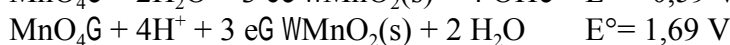
$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0,77 \text{ V}$$

Aufgabe III: Permanganat-Ionen sind in saurer Lösung gute Oxidationsmittel.

Arbeitsaufträge:

1. Vergleich die verschiedenen Redoxpotenziale der Reduktion von Permanganat-Ionen miteinander.
2. Begründe, weshalb die Oxidationswirkung einer KMnO_4 -Lösung mit geringer werdender H^+ -Ionenkonzentration abnimmt.

Zusatzinformation: Redoxpotenziale verschiedener Permanganat-Reaktionen.



Lösungen

Aufgabe 1:

Gegeben sind die Standard-Elektrodenpotenziale für Cu/Cu^{2+} : +0,35V, Au/Au^{3+} : +1,42 V und $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$: +1,36 V

Arbeitsaufträge:

1. Berechne die Elektrodenpotenziale für alle drei Systeme bei Ionenkonzentrationen von **0,5 mol/l** und **0,0005 mol/l**. Differenziere deine Berechnungen nach 2 verschiedenen Methoden!

Zur Erinnerung: Kathode ist der $\frac{3}{4}$ - Pol oder die Zelle mit der größeren Ionenkonzentration.

Für das System $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = +0,35\text{V}$ gibt es zwei Lösungen:

Lösung 1: $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,5 \text{ mol/l}$ \implies Reduktionsseite, $\frac{3}{4}$ - Pol, Kathode

Lösung 2: $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,0005 \text{ mol/l}$. \implies Oxidationsseite, $\frac{1}{4}$ - Pol, Anode.

Methode A: Zunächst ist das Potenzial jeder einzelnen Halbzelle zu berechnen, also der mit der Konzentration $c(\text{Me}^{n+}) = 0,5 \text{ mol/l}$ und der mit $0,0005 \text{ mol/l}$. Danach wird die Differenz gebildet: $\Delta E = E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode}) = E^\circ_{\text{Akz.}} - E^\circ_{\text{Don}}$

$$\begin{aligned} E_{\text{Akzeptor}} &= E^\circ + 0,059/2 \text{ V} * \lg \{c(\text{Cu}^{2+})\} \\ &= 0,35 \text{ V} + 0,059/2 * \lg(0,5) = 0,35 \text{ V} + 0,059/2 * (-0,3010) = \mathbf{0,3411 \text{ V}} \\ &= \text{E-Akzeptor, Kathode, } \frac{3}{4} \text{ - Pol, Reduktionselektrode} \end{aligned}$$

In der Zelle mit der **konzentrierten** Lösung werden **Metallionen reduziert**, damit Ionen aus der Lösung gehen und deren Konzentration sich verringert.

$$\begin{aligned} E_{\text{Donator}} &= E^\circ + 0,059/2 \text{ V} * \lg \{c(\text{Cu}^{2+})\} \\ &= 0,35 \text{ V} + 0,059/2 * \lg(0,0005) = 0,35 \text{ V} + 0,059/2 * (-3,3010) = \mathbf{0,2526 \text{ V}} \\ &= \text{E-Donator, Anode, } \frac{1}{4} \text{ - Pol, Oxidationselektrode} \end{aligned}$$

In der Zelle mit der **verdünnten** Lösung werden **Metallatome oxidiert**, damit Ionen in die Lösung hineingehen und deren Konzentration sich vergrößert.

Differenz der Potenziale:

$$U = \Delta E = E_{\text{Kath}} - E_{\text{An}} = E_{\text{Akz.}} - E_{\text{Don}} = \mathbf{0,3411 \text{ V} - 0,2526 \text{ V} = 0,0885 \text{ V}}$$

Methode B: Die Nernst-Gleichung wird aufgestellt und umformuliert, dann erst die Werte eingesetzt.

Da Akzeptor- und Donator-Halbzelle das selbe Standardpotenzial haben E° haben, kann es aus der Beziehung $U = \Delta E = E_{\text{Kath}} - E_{\text{An}}$ auch herausgerechnet werden.

$$\begin{aligned} \text{Damit gilt: } U = \Delta E &= 0,059/2 \text{ V} * \lg \{c_{\text{Kath}}(\text{Cu}^{2+})/c_{\text{An}}(\text{Cu}^{2+})\} = 0,059/2 \text{ V} * \lg \{0,5 \text{ mol/l} / 0,0005 \text{ mol/l}\} \\ &= 0,059/2 \text{ V} * \lg \{1000\} = 0,059/2 \text{ V} * 3 \\ \Delta E &= \mathbf{0,0885 \text{ V}} \end{aligned}$$

2. Vergleich der Werte bei beiden Methoden:

Bei beiden Methoden kommt dasselbe Ergebnis heraus.

Fazit: Für Redoxsysteme, bei denen es sich in der Donator- und Akzeptor-Halbzelle um dieselbe Metall-/Metallionen-Kombination handelt, kann das Standardpotenzial aus der Gleich eliminiert werden. Es gilt die Nernst-Gleichung in der Form: $\Delta E = 0,059/n \text{ V} * \lg \{c_{\text{Kath}}(\text{Me}^{n+})/c_{\text{An}}(\text{Me}^{n+})\}$

$$= 0,059/n \text{ V} * \lg \{c(\text{konz.Lsg}) / c(\text{verd.Lsg})\}$$

$$= 0,059/n \text{ V} * \lg \{c(\text{Akz}) / c(\text{Don})\}$$

$$= 0,059/n \text{ V} * \lg [c(\text{Oxidation}) / c(\text{Reduktion})]$$

Für Au/Au^{3+} mit $E^\circ = 1,42 \text{ V}$ und $c(\text{Konz}) = 0,5 \text{ mol/l}$ und $v(\text{Verd}) = 0,0005 \text{ mol/l}$ gilt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 0,059/n \text{ V} * \lg \{c_{\text{Kath}}(\text{Me}^{n+})/c_{\text{An}}(\text{Me}^{n+})\} = 0,059/3 \text{ V} * \lg \{0,5 \text{ mol/l} / 0,0005 \text{ mol/l}\} \\ &= 0,059/3 * \text{V} * 3 \\ &= \mathbf{0,059 \text{ V}} \end{aligned}$$

Fazit: Aus dem Vergleich der Cu/Cu^{2+} - und Au/Au^{3+} - Systeme wird deutlich: bei Konzentrationszellen mit

identischen Ionen in beiden Halbzellen kommt es auf das Standard-Potenzial nicht an, lediglich die Konzentrations-Differenz bestimmt das Potenzial des Gesamtsystems bzw. der Zellen.

Für $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$: +1,36 V gilt:

$$E = E^\circ + 0,059/2 \text{ V} * \lg \{1/c^2(\text{ClG})\} = E^\circ - 0,059 \text{ V} * \lg c(\text{ClG})\}$$

Reaktionsgleichung: $2 \text{ClG} \times \text{Cl}_2 (\text{aq}) + 2 e\text{G}$

$$E = 0,059/2 \text{ V} * \lg \{p(\text{Cl}_2) / c^2(\text{ClG})\}$$

Bei Reaktionen, an denen sowohl gasförmige als auch gelöste Stoffe beteiligt sind, kann man nebeneinander die Zahlenwerte der Druckangaben (in bar) und Konzentrationsangaben in (mol/l) verwenden.

Nach der **Allgemeinen Gasgleichung** $p * v = n * R * T$ gilt:

$$p = n/V * R * T \text{ und damit}$$

$$p = c * R * T$$

Ist $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, dann gilt:

$$E = E^\circ + \frac{R * T}{2 * M * F} * \lg \{1/c^2(\text{ClG})\} = E^\circ - \frac{R * T}{M * F} * \lg(\{c(\text{ClG})\})$$

$$= E^\circ - 0,059 \text{ V} * \lg(\{c(\text{ClG})\})$$

Anwendung: Für $c(\text{ClG}) = 0,5 \text{ mol/l}$ gilt dann:

Konz.Lsg.= Anode=Oxidation=Donator= \ominus -Pol

$$E_{\text{An}} = E^\circ - 0,059 \text{ V} * \lg(\{c(\text{ClG})\}) = +1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} * (-0,3010) = 1,36 \text{ V} + 0,0178 \text{ V}$$

$$= \mathbf{1,3778 \text{ V}}$$

Für $c(\text{ClG}) = 0,0005 \text{ mol/l}$ gilt dann:

Verd.Lsg. = Kathode=Reduktion=Akzeptor = \oplus -Pol

$$E_{\text{Kath.}} = E^\circ - 0,059 \text{ V} * \lg(\{c(\text{ClG})\}) = +1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} * (-3,3010) = 1,36 \text{ V} + 0,1948 \text{ V}$$

$$= \mathbf{1,5548 \text{ V}}$$

Vereinfachung: $\Delta E = 0,059/n \text{ V} * \lg \{c(\text{Oxidation}) / c(\text{Reduktion})\}$

$$= 0,059 \text{ V} * \lg (0,5 / 0,0005)$$

$$= 0,059 \text{ V} * 3$$

$$\Delta E = \mathbf{0,177 \text{ V}}$$

Fazit: Auch bei Nme-Reaktionen im gleichen Ionensystem gilt die Nernst-Gleichung

Unterschiede:	$\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}$	$2 \text{NMeG} \rightleftharpoons \text{NMe}_2$
Konzentr. Lösung	E-Akzeptor Kathode r-Pol Reduktion	E-Donator Anode s-Pol Oxidation
Verd. Lösung:	E-Donator Anode s-Pol Oxidation	E-Akzeptor Kathode r-Pol Reduktion

Aufgabe 2:

Eine Halbzelle, bestehend aus verschiedenen Anteilen der Lösungen von **Eisen(II)-sulfat** und **Eisen(III)-chlorid**, in die eine Pt-Elektrode eingesetzt wird, wird mit einer Zink-Halbzelle kombiniert, in der die **Zn²⁺-Ionenkonzentration** $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$ beträgt. Dabei ist die Konzentration der **Eisen(II)-Sulfat-Lösung doppelt so groß wie die der Eisen(III)-chlorid-Lösung**.

Arbeitsauftrag:

Berechne die Zellspannung!

Zusatzinformation: $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0,77 \text{ V}$

Lösung:

Die Bedingung über die Konzentrationsverhältnisse ist der Schlüssel zum Verständnis der Aufgabe: $1 * c(\text{Fe}^{2+}) = 2 * c(\text{Fe}^{3+})$

Zellspannungsberechnung:

Potenzial der Zn/Zn²⁺-Halbzelle: $E = E^\circ + 0,059/2 \text{ V} * \lg c(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} + 0,059/2 \text{ V} * \lg(0,1)$
 $= -0,76 \text{ V} + (-0,0295 \text{ V})$
 $= -0,7895 \text{ V}$

Potenzial der Fe²⁺/Fe³⁺-Halbzelle: $E = E^\circ + 0,059 \text{ V} * \lg \{c(\text{Ox}) / c(\text{Red})\}$ $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n * e^-$
 $= +0,77 \text{ V} * \lg \{c(\text{Fe}^{3+}) / c(\text{Fe}^{2+})\}$ $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$
E-reich E-arm

Potenzial der **Zn/Zn²⁺-Halbzelle ist der Oxidationsvorgang** = E-Donator, weil negatives Standard-Potenzial dem steht gegenüber das **Potenzial der Fe²⁺/Fe³⁺-Halbzelle = E-Akzeptor**, weil positives Standard-Potenzial

Wenn Zn der Elektronendonator ist, dann läuft die Reaktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺: $\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

Dann ist $E = E^\circ + 0,059 \text{ V} * \lg (1 / 2)$, weil die Bedingung gilt: $1 * c(\text{Fe}^{2+}) = 2 * c(\text{Fe}^{3+})$
 $= 0,77 \text{ V} + (0,059 \text{ V} * (-0,3010)) = 0,77 \text{ V} - 0,0178 \text{ V}$
 $= 0,7522 \text{ V}$

Dann gilt: $U = \Delta E = E_{\text{Kath}} - E_{\text{An}} = 0,7522 \text{ V} - (-0,7895 \text{ V})$
 $= 1,5417 \text{ V}$

Aufgabe 3:

Permanganat-Ionen sind in saurer Lösung gute Oxidationsmittel.

Arbeitsaufträge:

1. Vergleiche die verschiedenen Redoxpotenziale der Reduktion von Permanganat-Ionen miteinander.
2. Begründe, weshalb die Oxidationswirkung einer KMnO₄-Lösung mit geringer werdender H⁺-Ionenkonzentration abnimmt.

Zusatzinformation: Redoxpotenziale verschiedener Permanganat-Reaktionen.

$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ $E^\circ = 0,56 \text{ V}$

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{OH}^-$ $E^\circ = 0,59 \text{ V}$

$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,69 \text{ V}$

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,51 \text{ V}$

Lösung:

Zugrundeliegende Redoxreaktion ist: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

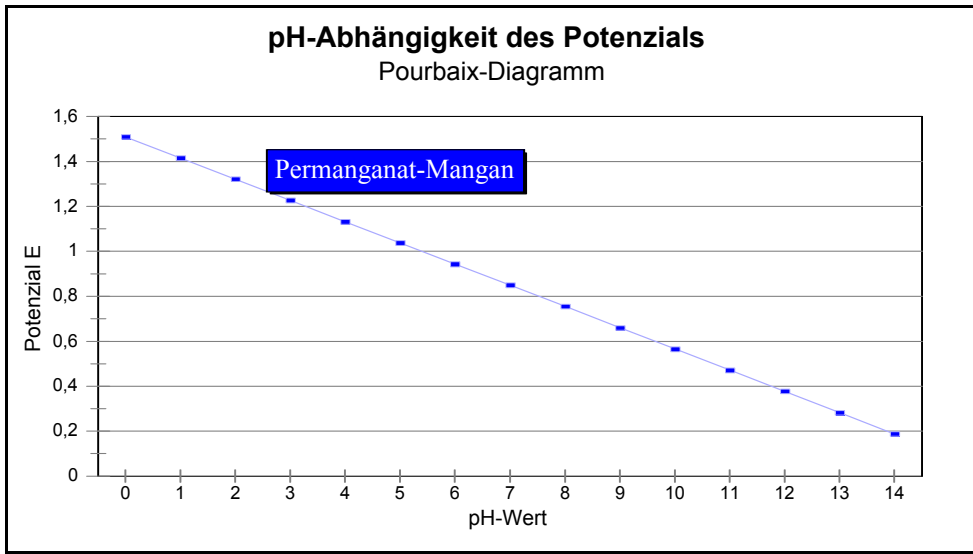
Allgemein: Ox + n * e⁻ WRed

Anwendung Nernst: $E = E^\circ + 0,059/5 \text{ V} * \lg \{c(\text{Ox}) / c(\text{Red})\}$
 $= E^\circ + 0,059/5 * \lg \{c(\text{MnO}_4^-) * c^8(\text{H}^+) / c(\text{Mn}^{2+})\}$
 $E = 1,51 + 0,059/5 * \lg \{c(\text{MnO}_4^-)/c(\text{Mn}^{2+})\} + \lg c^8(\text{H}^+)$

Anwendung der Produkt-bzw. Quotientenregel und der Definition - $\lg c(\text{H}^+) = \text{pH}$

Dann wird: $E = E^\circ + 0,059/5 \text{ V} * \lg \{c(\text{MnO}_4^-)/c(\text{Mn}^{2+})\} - 8 * \text{pH}$
 oder: $= E^\circ + 0,059/5 \text{ V} * \lg \{c(\text{MnO}_4^-)/c(\text{Mn}^{2+})\} - (0,059/5 * 8 * \text{pH})$
 $= E^\circ - 8 * 0,059/5 \text{ V} * \text{pH} + 0,059/5 \text{ V} * \lg \{c(\text{MnO}_4^-)/c(\text{Mn}^{2+})\}$
 $= 1,51 \text{ V} - 0,0944 * \text{pH} + 0,059/5 \text{ V} * \lg \{c(\text{Ox})/c(\text{Red})\}$

Annahme: Nimmt man an, dass $c(\text{Ox})/c(\text{Red}) = 1 : 1$ ist, dann ist $0,059/5 \text{ V} * \lg (1/1) = 0 !$



Dann gilt: $E = E^\circ - 0,0944 * \text{pH}$.

Aufg.-Nr. Arbeitsauftrag	Aufgabenstellung-Text	Pkte
I.1.	E-Potenziale für 3 Systeme nach Methode A und B	
I.2.	Vergleich der Ergebnisse von Methode A und B	
I.3.	Definitionen der Pole, Kathode-Anode, Oxidation-Reduktion	
I.4	Warum $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ anders als Metall/Metall-Ionen-Systeme	
II.	Eisen(II)-(Eisen(III))-System gegen Zn/Zn^{2+} -System	
III.1.	Vergleich der Redoxpotenziale	
III.2	Abhängigkeit der Redoxpotenziale vom pH-Wert	