Chemie-Arbeitsblatt _ _ Klasse _ _ _ Name: _____ Datum:_ _._ _._ _

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 **$2Cl^{-}/Cl_2$:** +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 $c(Me^{n+})$ = 0,5 mol/l und der mit 0,0005 mol/l. Danach wird die Differenz gebildet: $\Delta E = E(Kathode) - E(Anode)$.

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 ⊕-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 **$c(Zn^{2+})$ = 0,1 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:

$E^{\circ}(Zn/Zn^{2+})$ = - 0,76 V
$E^{\circ}(Fe/Fe^{2+})$ = - 0,41 V
$E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe^{3+})$ = +0,77 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.

$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ E° = 0,56V
$MnO_4^- + 2H_2O + 3\,e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4\,OH^-$ E° = 0,59 V
$MnO_4^- + 4H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2\,H_2O$ E°= 1,69 V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$ E° = 1,51 V

Lösungen

Aufgabe 1: Gegeben sind die Standard-Elektrodenpotenziale für **Cu/Cu^{2+}:** +0,35V, **Au/Au^{3+}:** +1,42 V und **$2Cl^-/Cl_2$:** +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 ⊕ - Pol oder die Zelle mit der <u>größeren</u> Ionenkonzentration.

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

Lösung 1: $c(Cu^{2+})$ = 0,5 mol/l ==> Reduktionsseite, ⊕ - Pol, Kathode
Lösung 2: $c(Cu^{2+})$ = 0,0005 mol/l. ==> Oxidationssseite, ⊖ - Pol, Anode.

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

$E_{Akzeptor}$ $= E^\circ + 0{,}059/2\ V * \lg\{c(Cu^{2+})\}$
$= 0{,}35\ V + 0{,}059/2 * \lg(0{,}5)$ $= 0{,}35\ V + 0{,}059/2*(-0{,}3010) =$ **0,3411 V**
= E-Akzeptor, Kathode, ⊕ - Pol, Reduktionselektrode

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

$E_{Donator}$ $= E^\circ + 0{,}059/2\ V * \lg\{c(Cu^{2+})\}$
$= 0{,}35\ V + 0{,}059/2 * \lg(0{,}0005)$ $= 0{,}35\ V + 0{,}059/2*(-3{,}3010) =$ **0,2526 V**
= E-Donator, Anode, ⊖ - Pol, Oxidationselektrode

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

Differenz der Potenziale:

$U = \Delta E = E_{Kath} - E_{An} = E_{Akz.} - E_{Don}$ = **0,3411 V - 0,2526 V = 0,0885 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 $U = \Delta E = E_{Kath} - {}_{Ean}$ auch herausgerechnet werden.

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

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: $\Delta E = 0{,}059/n\ V * \lg\{c_{Kath}(Me^{n+})/c_{An}(Me^{n+})\}$
$= 0{,}059/n\ V * \lg\{c(\text{konz.Lsg}) / c(\text{verd.Lsg})\}$
$= 0{,}059/n\ V * \lg\{c(Akz) / c(Don)\}$
$= 0{,}059/n\ V * \lg[c(\text{Oxidation}) / c(\text{Reduktion})\}$

Für Au/Au^{3+} mit E° = 1,42 V und c(Konz) = 0,5 mol/l und v(Verd) = 0,0005 mol/l gilt:
$\Delta E = 0{,}059/n\ V * \lg\{c_{Kath}(Me^{n+})/c_{An}(Me^{n+})\} = 0{,}059/3\ V * \lg\{0{,}5\ mol/l / 0{,}0005\ mol/l\}$
$= 0{,}059/3 * V * 3$
= **0,059 V**

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 $2Cl^-/Cl_2$: +1,36 V gilt:

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

Reaktionsgleichung: $2\ Cl^- \leftrightharpoons Cl_2\ (aq) + 2\ e^-$

$$E = 0{,}059/2\ V * \lg \{p(Cl_2) / c^2(Cl^-)\}$$

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:

$p = n/V * R * T$ und damit

$p = c * R * T$

Ist $p(Cl_2) = 1\ bar = 10^5\ Pa$, dann gilt:

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

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

Anwendung: Für $c(Cl^-) = 0{,}5$ mol/l gilt dann: **Konz.Lsg.= Anode=Oxidation=Donator=** ⊖-Pol

$E_{An} = E^\circ - 0{,}059V * \lg(\{c(Cl^-)\} =$ $+1{,}36\ V - 0{,}059\ V * (-0{,}3010) = 1{,}36\ V + 0{,}0178\ V$
$= \mathbf{1{,}3778\ V}$

Für $c(Cl^-) = 0{,}0005$ mol/l gilt dann: **Verd.Lsg. = Kathode=Reduktion=Akzepor =** ⊕-Pol

$E_{Kath.} = E^\circ - 0{,}059V * \lg(\{c(Cl^-)\} =$ $+1{,}36\ V - 0{,}059\ V * (-3{,}3010) = 1{,}36\ V + 0{,}1948\ V$
$= \mathbf{1{,}5548\ V}$

Vereinfachung: $\Delta E = \mathbf{0{,}059/n\ V * \lg} \{c(Oxidation) / c(Reduktion)\}$
$= 0{,}059\ V * \lg (0{,}5 / 0{,}0005)$
$= 0{,}059\ V * 3$
$\Delta E = \mathbf{0{,}177\ V}$

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

Unterschiede:	**$Me \rightleftharpoons Me^{n+}$**	**$2\ NMe^- \rightleftharpoons NMe_2$**
Konzentr. Lösung	E-Akzeptor Kathode ⊕-Pol Reduktion	E-Donator Anode ⊖-Pol Oxidation
Verd. Lösung:	E-Donator Anode ⊖-Pol Oxidation	E-Akzeptor Kathode ⊕-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 **Zn^{2+}-Ionenkonzentration $c(Zn^{2+})$ = 0,1 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: $E^\circ(Zn/Zn^{2+})$ = - 0,76 V
$E^\circ(Fe/Fe^{2+})$ = - 0,41 V
$E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+})$ = +0,77 V

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

Zellspannungsberechnung:

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

Potenzial der Fe^{2+}/Fe^{3+}-Halbzelle: $E = E^\circ + 0{,}059\ V * \lg \{c(Ox) / c(Red)\}$
$= +0{,}77\ V * \lg \{c(Fe^{3+}) / c(Fe^{2+})\}$

Red <==>	Ox + n*e⁻
Fe^{2+}	Fe^{3+}
E-reich	E-arm

Potenzial der **Zn/Zn^{2+}-Halbzelle ist der Oxidationsvorgang** = E-Donator, weil negatives Standard-Potenzial
dem steht gegenüber das **Potenzial der Fe^{2+}/Fe^{3+}-Halbzelle = E-Akzeptor,** weil positives Standard-Potenzial

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

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

Dann gilt: $U = \Delta E = E_{Kath} - E_{An}$ = 0,7522 V - (- **0,7895 V**)
= 1,5417 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 $KMnO_4$-Lösung mit geringer werdender H^+-Ionenkonzentration abnimmt.

Zusatzinformation: Redoxpotenziale verschiedener Permanganat-Reaktionen.

$MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	E° = 0,56V
$MnO_4^- + 2H_2O + 3\ e^- \rightleftarrows MnO_2(s) + 4\ OH^-$	E° = 0,59 V
$MnO_4^- + 4H^+ + 3\ e^- \rightleftarrows MnO_2(s) + 2\ H_2O$	E°= 1,69 V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\ H_2O$	E° = 1,51 V

Lösung:

Zugrundeliegende Redoxreaktion ist: $MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\ H_2O$
Allgemein: Ox + n*e- ⇄ Red

Anwendung Nernst: $E = E^\circ + 0{,}059/5\ V * \lg \{c(Ox) / c(Red)\}$
$= E^\circ + 0{,}059/5 * \lg \{c(MnO_4^-) * c^8(H^+) / c(Mn^{2+})\}$

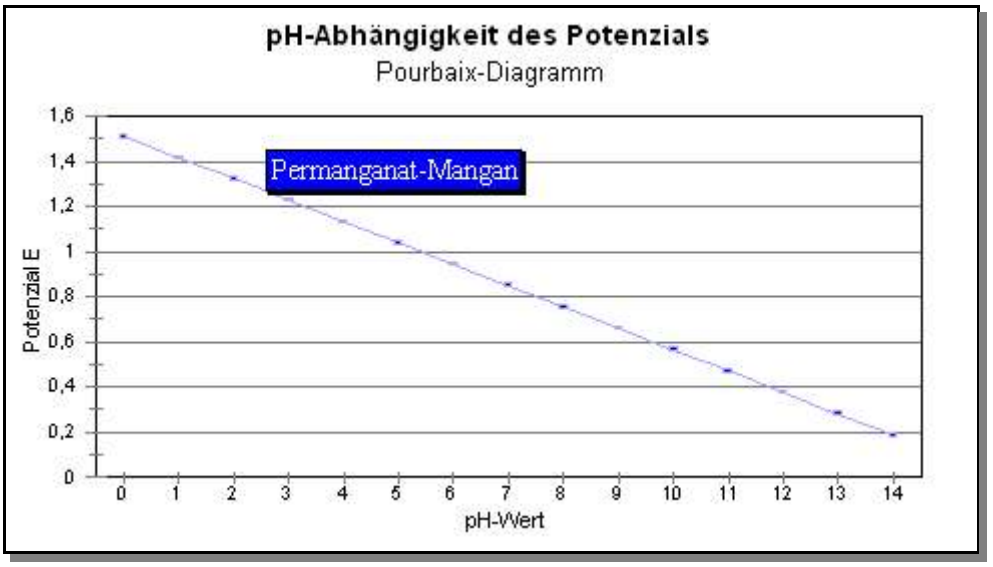
$$E = 1{,}51 + 0{,}059/5 * \lg \{c(MnO_4^-)/c(Mn^{2+})\} + \lg c^8(H^+)$$

Anwendung der Produkt-bzw. Quotientenregel und der Definition **- lg $c(H^+)$ = pH**

Dann wird: $E = E^\circ + 0{,}059/5\ V * \lg \{c(MnO_4^-)/c(Mn^{2+})\} - 8 * pH\}$
oder: $= E^\circ + 0{,}059/5\ V * \lg \{c(MnO_4^-)/c(Mn^{2+})\} -(0{,}059/5 * 8 * pH)$
$= E^\circ - 8* 0{,}059/5\ V * pH + 0{,}059/5\ V * \lg \{c(MnO_4^-)/c(Mn^{2+})\}$
$= 1{,}51\ V - 0{,}0944 * pH + 0{,}059/5\ V * \lg \{c(Ox)/c(Red)\}$

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

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



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 $2Cl^-/Cl_2$ 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	