



Die Nernst-Gleichung

Von Kathrin Brcic Kostic

Mit der Nernst-Gleichung kann die elektromotorische Kraft (*EMK*) einer beliebigen Zelle berechnet werden, wenn die beteiligten Stoffe nicht in ihren Standardzuständen vorliegen.

Herleitung:

Anhand der freiwillig ablaufenden Reaktion: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

$$\Delta_R G = \sum n_P m_P - \sum n_E m_E$$

$$= m_{\text{Zn}^{2+}} + m_{\text{Cu}} - m_{\text{Cu}^{2+}} - m_{\text{Zn}}$$

$m = \text{chemisches Potential}$
 $P = \text{Produkt}$
 $E = \text{Edukt}$

$$\Delta_R G = m_{\text{Zn}^{2+}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + m_{\text{Cu}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Cu}} - m_{\text{Cu}^{2+}}^0 - R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - m_{\text{Zn}}^0 - R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Zn}}$$

$$= \underbrace{m_{\text{Zn}^{2+}}^0 + m_{\text{Cu}}^0 - m_{\text{Cu}^{2+}}^0 - m_{\text{Zn}}^0}_{\Delta_R G^0} + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$a = \text{Aktivität}$

$$R = \text{Gaskonstante} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$T = \text{Temperatur}$

Die Aktivitäten reiner Stoffe sind 1, es folgt: $a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$

$$\Delta_R G = \text{elektr. Stromarbeit} = \underbrace{Q}_{\text{Ladung}} \cdot \underbrace{U}_{\text{Spannung}}$$

$$Q = |z| \cdot F$$

$$U = \Delta j \quad \Delta j = \text{EMK} = E$$

$$F = \text{Faraday-Konstante} = 9,649 \cdot 10^{-4} \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R G = |z| \cdot F \cdot E$$

$$E = -\frac{\Delta_R G}{|z| \cdot F} = E = -\underbrace{\frac{\Delta_R G^0}{|z| \cdot F}}_{E^0} - \frac{R \cdot T}{|z| \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{|z| \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Verschiedene Formen der Nernst-Gleichung:

allgemeine Form (ln): $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$ (*)

allgemeine Form (log): $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log Q$

bei 25 °C: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot \log Q$

für Halbreaktionen bei 25 °C: $E = E^0 + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot \log \frac{[Ox]}{[Red]}$

Halbzellenpotential allgemein: $e = e_0 + \frac{R \cdot T}{|z| \cdot F} \cdot \ln a^{(z)+}$

für eine Metallelektrode bei 25 °C: $E \approx E^0 + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot \log \frac{c(M^{n+})}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$

(*): $Q = \frac{a^x(X) \cdot a^z(Z)}{a^a(A) \cdot a^e(E)}$ = Reaktionsquotient (Q) für die Reaktion: $aA + eE \rightarrow xX + zZ$

enthält die Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Substanzen.

Für einen gelösten Stoff in verdünnter Lösung gilt: $a(X) = f \cdot \frac{c(X)}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$

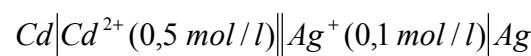
Die Aktivität eines idealen Gases ergibt sich aus dessen Partialdruck nach

$$a(Gas) = \frac{p(Gas)}{101,3 \text{ kPa}} \text{ wenn } p \text{ in kPa angegeben ist.}$$

Rechenbeispiele:

Zur symbolischen Darstellung von galvanischen Zellen gibt es eine Kurzschreibweise:

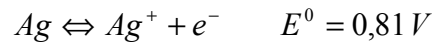
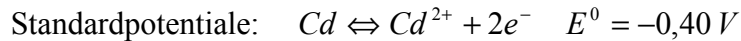
Die Halbzelle mit dem niedrigeren Standardpotential steht links, die mit dem höheren rechts.



Dabei bedeutet der Doppelstrich eine Trennung zwischen den Lösungen in Form einer Salzbrücke oder eines Diaphragmas.

Beispiel 1:

Die Zellspannung der oben genannten Zelle soll bei 25 °C berechnet werden.



Potentiale der Halbzellen:

$$E(Cd / Cd^{2+}) = E^0(Cd / Cd^{2+}) + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot \log[Cd^{2+}] = -0,40 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log 0,5 = -0,409 \text{ V}$$

$$E(Ag / Ag^+) = E^0(Ag / Ag^+) + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot \log[Ag^+] = 0,81 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \cdot \log 0,1 = 0,751 \text{ V}$$

n ist die Anzahl der Elektronen. Cadmium gibt zwei Elektronen ab und Silber nur eines.

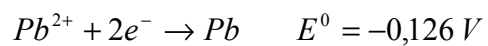
Die EMK ergibt sich als Potentialdifferenz.

WICHTIG: Von der Kurzschreibweise für galvanische Zellen ausgehend, wird immer „rechts“ minus „links“ gerechnet. So bekommt man für eine freiwillig ablaufende Reaktion einen positiven Wert für die EMK.

$$\Delta E = E(Ag / Ag^+) - E(Cd / Cd^{2+}) = 0,751 \text{ V} - (-0,409 \text{ V}) = 1,160 \text{ V}$$

Beispiel 2:

Welche EMK hat die Zelle $Sn|Sn^{2+}(1 \text{ mol/l})||Pb^{2+}(0,001 \text{ mol/l})|Pb$?

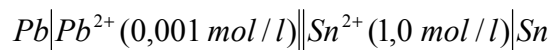


$$\Delta E^0 = 0,010 \text{ V}$$

Potential:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \cdot \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = 0,010 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1,0}{0,001} = -0,079 \text{ V}$$

Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab, da ΔE einen negativen Wert besitzt. Freiwillig würde also die Gegenreaktion eintreten und man müsste die Zelle wie folgt schreiben:



Da bei Standardbedingungen die erste Zelle freiwillig ablaufen würde, können wir an diesem Beispiel sehen, wie Konzentrationseffekte manchmal die Polung der Zelle umkehren können.

Beispiel 3:

Wir betrachten das Redoxpaar Cr^{3+} / CrO_7^{2-} .

Mit einer Chromatlösung, die 0,1 mol/l Chromat und 0,001 mol/l Cr^{3+} enthält, sollen, bei einem pH-Wert von 6, Fe^{2+} zu Fe^{3+} (je 1,0 mol/l) oxidiert werden.

Die Reaktion ist möglich, wenn das Potential des Cr^{3+} / CrO_7^{2-} -Systems höher ist als das Standardpotential von Fe^{2+} / Fe^{3+} .

Standardpotentiale: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad E^0 = 0,77 V$

$CrO_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad E^0 = 1,33 V$

Halbzellenpotential:

$$E = E^0 + \frac{0,0592 V}{n} \cdot \log \frac{[CrO_7^{2-}]^2 \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2 \cdot [H_2O]^7}$$

Da die Konzentration an Wasser in der Lösung praktisch konstant ist, gilt die vereinfachte Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{0,0592 V}{n} \cdot \log \frac{[CrO_7^{2-}]^2 \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Die Gleichung zeigt, dass hier das Potential des Systems nicht nur von den Konzentrationen, sondern außerdem drastisch von dem pH-Wert abhängt.

$$E = 1,33 V + \frac{0,0592 V}{6} \cdot \log \frac{0,1^2 \cdot (10^{-6})^{14}}{0,001^2} = 1,33 V + (-0,65 V) = 0,68 V$$

Die Reaktion wird nicht ablaufen, da das Standardpotential von Fe^{2+} / Fe^{3+} höher ist.

Konzentrationszellen:

Der Unterschied zwischen einer Konzentrationszelle und einer galvanischen Zelle besteht darin, dass Konzentrationszellen aus zwei Halbzellen der gleichen Zusammensetzung bestehen, jedoch mit unterschiedlicher Konzentration.

Es fließt ein Strom wenn man beide Halbzellen leitend verbindet. Dies hat einen Angleich der Konzentrationen zu Folge. Die EMK wird also Null, wenn in beiden Halbzellen die gleiche Konzentration und somit auch gleiche Potentiale vorliegen.

Berechnung allgemein:

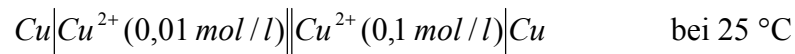
$$E_1 = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_1 \quad E_2 = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_2$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_2 - \left(E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_1 \right) = \underbrace{E^0 - E^0}_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1}$$

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Das Standardpotential muss man nicht kennen, da $E^0 - E^0 = 0$.

Beispiel:



$$\Delta E = \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,0296 \text{ V}$$

Die *EMK* von Konzentrationszellen ist nur vom Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionspartner abhängig. Diese Zellen liefern nur relativ geringe Spannungen und sind somit als Spannungs- und Stromquellen wenig interessant.

Entsprechende Versuchsanordnungen können jedoch zur Messung unbekannter Konzentrationen dienen. Ein Beispiel aus dem Alltag ist die Lambda-Sonde zur Steuerung des Benzin-Luft-Verhältnisses bei Ottomotoren für optimale Betriebsbedingungen des Abgaskatalysators.