

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:

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} * \lg \frac{c_1}{c_2} \text{ mit } n = \text{Wertigkeit des Ions (Ionenladungszahl),}$$

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): $\text{Ag}^+ + 1 \text{eG} \rightarrow \text{Ag}$ [Oxm]	Anode (Oxidation): $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{eG}$ [Redm]
Konzentrierte Lösung	Verdünnte Lösung
$E_{\text{Kathode}} = E^\circ_{\text{Ag/Ag}^+} + 0,059 \text{ V} * \lg c_1(\text{Ag}^+)$	$E_{\text{Anode}} = E^\circ_{\text{Ag/Ag}^+} + 0,059 \text{ V} * \lg c_2(\text{Ag}^+)$

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

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

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

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

Allgemein:

Für $\text{Red} \times \text{Ox} + n * \text{eG}$ gilt:

Bsp: $\text{Cu}^+ \times \text{Cu}^{2+} + n * \text{eG}$

$$E_{\text{Red/Ox}} = E^\circ_{\text{Red/Ox}} + \frac{R * T}{n * F} * \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} = E^\circ_{\text{Red/Ox}} + \frac{R * T}{n * F * M} * \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

- Dabei bedeuten:**
- $E_{\text{Red/Ox}}$ = Potential des Redoxmittelpaares **Reduktionsmittel/Oxidationsmittel**
 - $E^\circ_{\text{Red/Ox}}$ = Standardpotential des Redoxpaares Red/Ox
 - R** = allgemeine (universelle) Gaskonstante mit $R=8,3144 \text{ J} * \text{mol}^{-1} * \text{K}^{-1}$
 - T** = thermodynamische Temperatur in **K** (Kelvin)
 - F** = Faraday-Konstante ($F=96485 \text{ C} * \text{mol}^{-1}$)
 - 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 $c(\text{Ox})/c(\text{Red})$ ergibt sich durch Anwendung des **MWG** auf das Gleichgewicht $\text{Red} \times \text{Ox} + n * \text{eG}$. Bei **heterogenen** Gleichgewichten, an denen reine feste oder flüssige Stoffe beteiligt sind, erscheinen die Konzentrationen dieser Stoffe **nicht** im Ausdruck $c(\text{Ox})/c(\text{Red})$. Dies gilt auch für die Konzentration des **Wassers** in verdünnten wässrigen Lösungen.

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

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