

Anwendungen der Nernst-Gleichung (II)

Die Nernst-Gleichung ist Grundlage zahlreicher Anwendungen, bei denen es um Redoxpotenziale in verschiedenen Zusammenhängen geht.

Vorgang	Redoxpaar	Nernst-Gleichung
Ein Metall steht im Gleichgewicht mit seinem Ion: typische Halbzellen-Reaktion	$\text{Me(s)} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}(\text{aq}) + n \cdot e\text{G}$	$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg c(\text{Me}^{n+})$
Gleichgewicht zwischen Wasserstoff in ionischer und molekularer Form, steht im Zusammenhang zu pH-Messungen.	$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e\text{G}$	$E = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \emptyset$ $E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$ $E = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$
Ein Nicht-Metall steht im Gleichgewicht mit seinem Ion: typische Halbzellen-Reaktion!	$2 \text{ClG} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 e\text{G}$	$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{1}{c^2(\text{ClG})} \right\} \cdot \ddot{U}$ $E = E^\circ - 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{ClG})$
Ein Metallion steht im Gleichgewicht mit seinem Ion in einer anderen Oxidationsstufe.	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e\text{G}$	$E = E^\circ + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \right\}$
Ein Metallion ändert seine Oxidationsstufe im Zusammenhang mit dem pH-Wert	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{MnO}_4\text{G}(\text{aq}) + 8 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5e\text{G}$	$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4\text{G}) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\} \cdot \ddot{U}$ $= E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4\text{G})}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\} - 8 \cdot \text{pH}$

\emptyset quadratisch wegen Koeffizient=2; \ddot{U} quadratisch wegen Koeffizient=2, Vorzeichenwechsel! \ddot{U} hoch 8 wegen. Koeffizient = 8;

Die Nernst-Gleichung kann zur Spannungsberechnung eines galvanischen Elements herangezogen werden, wenn **kein** Standardzustand ($c(\text{Elektrolyt-Lösung}) \dots 1 \text{ mol/l}$, Temperatur $t_{(\text{Lösung})} \dots 25 \text{ }^\circ\text{C}$) vorliegt.

Für den

Kathodenvorgang: Reduktion	Anodenvorgang: Oxidation
$n1 \text{ Ox}2 + n1 \cdot n2 \cdot e\text{G} \rightleftharpoons n1 \text{ Red}2$	$n2 \text{ Red}1 \rightleftharpoons n2 \text{ Ox}1 + n1 \cdot n2 \cdot e\text{G}$
$E_{\text{Kathode}} = E^\circ_{\text{Red}2/\text{Ox}2} + \frac{0,059 \text{ V}}{n1 \cdot n2} \cdot \lg \frac{c^{n1}(\text{Ox}2)}{c^{n1}(\text{Red}2)}$	$E_{\text{Anode}} = E^\circ_{\text{Red}1/\text{Ox}1} + \frac{0,059 \text{ V}}{n1 \cdot n2} \cdot \lg \frac{c^{n2}(\text{Ox}1)}{c^{n2}(\text{Red}1)}$

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = E^\circ_{\text{Red}2/\text{Ox}2} - E^\circ_{\text{Red}1/\text{Ox}1} + \frac{0,059 \text{ V}}{n1 \cdot n2} \cdot \left(\lg \frac{c^{n1}(\text{Ox}2)}{c^{n1}(\text{Red}2)} - \lg \frac{c^{n2}(\text{Ox}1)}{c^{n2}(\text{Red}1)} \right)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot M \cdot F} \cdot \lg \left(\frac{c^{n1}(\text{Ox}2)}{c^{n1}(\text{Red}2)} \cdot \frac{c^{n2}(\text{Red}1)}{c^{n2}(\text{Ox}1)} \right) \text{ Für das Daniel-Element gilt dann:}$$

$$E_{\text{Kathode}} = E^\circ_{\text{Cu/Cu}^{2+}} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c(\text{Cu}^{2+});$$

$$E_{\text{Anode}} = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{2+}} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+})$$

$$\Delta E = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) + 0,059/2 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Cu}^{2+}) - \lg c(\text{Zn}^{2+})\}$$

$$= 1,10 \text{ V} + 0,059/2 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{Zn}^{2+})\}$$

Hieraus lässt sich dann die **GG-Konstante**

$$K_c = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} \text{ der Reaktion } \text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \text{ berechnen!}$$

Arbeitsauftrag:

- Berechne die Gleichgewichtskonstante des Daniell-Elements! Bedenke: Im Gleichgewichtszustand erzeugt das Daniell-Element keine Spannung, also ist $U = \Delta E = 0!$