

Die Nernst-Gleichung

Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials



LNCU.de
ID 31405
CC-BY-SA 4.0
Online abrufen

Aufgaben

- 1 **Begründen** Sie mit Hilfe von **Abb. 1** und **M1** fachsprachlich korrekt, warum die Konzentration der Ionen in den Lösungen einer galvanischen Zelle einen Einfluss auf das Elektrodenpotential hat.

M1 Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials

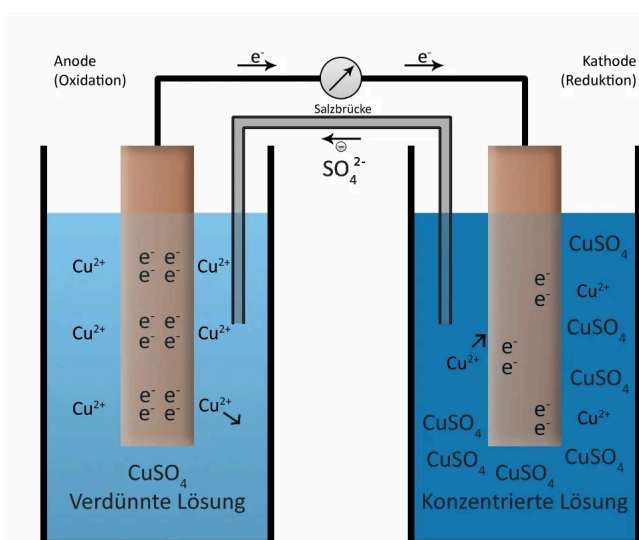
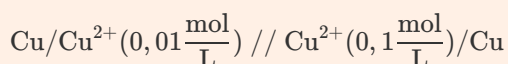


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Konzentrationszelle am Beispiel des Redoxpaares Cu/Cu^{2+} .¹

Kombiniert man zwei Kupfer-Halbzellen mit gleicher Konzentration an Kupfer-Ionen, so ist keine Spannung messbar. Verdünnt man jedoch die Lösung in einer der Halbzellen, so kann man eine Spannung messen. Das gilt beispielsweise für die folgende Kombination:

- 1 **Zelldiagramm mit gleichen Halbzellen unterschiedlicher Konzentration**



Galvanische Zellen, die aus Halbzellen des gleichen Redoxpaares mit unterschiedlichen Ionen-Konzentrationen aufgebaut sind, bezeichnet man allgemein als **Konzentrationszellen**.

Welche Halbzelle bei Konzentrationszellen das niedrigere Elektrodenpotential aufweist, lässt sich folgendermaßen erklären: Bis zur Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts müssen in der verdünnten Lösung mehr Ionen aus dem Metall in Lösung gehen als in der konzentrierteren Lösung. Der Lösungsdruck des Metalls ist in dieser Halbzelle also größer als der

Stellt man zwischen den Polen einer Kupfer-Konzentrationszelle eine leitende Verbindung her, so ist die Halbzelle mit der verdünnten Lösung also die so genannte **Donator-Halbzelle**. Kupfer-Atome werden oxidiert und gehen als Kupfer-Ionen in Lösung. Die Halbzelle mit der konzentrierteren Lösung ist dementsprechend die **Akzeptor-Halbzelle**. Hier werden Kupfer-Ionen zu Kupfer-Atomen reduziert. Bei laufendem Betrieb dieser Konzentrationszelle wird der Konzentrationsunterschied zwischen den Halbzellen allmählich kleiner und die Spannung nimmt langsam ab. Der Stromfluss endet, wenn sich innerhalb der jeweiligen Halbzelle ein Gleichgewicht zwischen Lösungsdruck und Abscheidungsdruck eingestellt hat und in beiden Halbzellen die gleiche Ionenkonzentration vorliegt.

Der quantitative Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Ionenkonzentration wurde von Walter NERNST untersucht. Seine Ergebnisse hat er 1889 in der **NERNST-Gleichung** zusammengefasst. Für galvanische **Halbzellen** gilt bei 25°C:

- 2 **NERNST-Gleichung für eine Halbzelle**

$$E_{\text{Halbzelle}}(\text{Red/Ox}) = E_{\text{Halbzelle}}^0(\text{Red/Ox}) + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

z entspricht der Anzahl der übertragenen Elektronen je Teilchen. Der Term $c(\text{Ox}) / c(\text{Red})$ beschreibt den **Massenwirkungsgesetz-Term** der Oxidation oder Reduktion. Dabei sollen die Reaktionspartner der oxidierten Reaktionsseite im Zähler stehen. Die Spannung der Gesamtzelle berechnet sich nach der Anwendung der **NERNST-Gleichung** für beide Halbzellen im Anschluss wie folgt:

- 3 **Spannung der Gesamtzelle**

$$E_{\text{Gesamtzelle}} = E_{\text{Halbzelle}}(\text{Akzeptor}) - E_{\text{Halbzelle}}(\text{Donator})$$

Wendet man die NERNST-Gleichung auf eine **Metall-Metallionen-Halbzelle** an, so entsprechen die Metallionen den oxidierten Teilchen (Ox) und die Metallatome den reduzierten Teilchen (Red). Beispielsweise lautet die NERNST-Gleichung für eine Cu/Cu^{2+} -Halbzelle:

Abscheidungsdruck. Damit verstärkt sich die negative Ladung des Metalls. Anders ausgedrückt: Aus der Kupferelektrode treten umso mehr Kupfer-Ionen in die Lösung über, je niedriger ihre Konzentration in der Lösung ist. Diese Elektrode lädt sich stärker negativ auf als die Elektrode in der konzentrierteren Lösung. Damit ist das Elektrodenpotential dieser Halbzelle also niedriger im Vergleich zur Halbzelle mit der höheren Ionenkonzentration. In der Halbzelle, die eine konzentriertere Elektrolyt-Lösung aufweist, findet dementsprechend Gegenteiliges statt: Aufgrund der höheren Metall-Ionen-Konzentration in der Lösung ist der Abscheidungsdruck hier größer als der Lösungsdruck. Die Elektrode lädt sich dadurch weniger stark negativ auf, weshalb die Elektrode in dieser Halbzelle das höhere Elektrodenpotential aufweist.



In Konzentrationszellen dieses Typs bildet die Halbzelle mit der **niedrigeren Elektrolytkonzentration** deshalb die **Anode** (Ort der Oxidation, Minus-Pol) und die Halbzelle mit der **höheren Elektrolytkonzentration** die **Kathode** (Ort der Reduktion, Plus-Pol).

4 NERNST-Gleichung für eine Kupfer-Halbzelle

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

Die Kupferatome liegen in Form einer festen Elektrode vor. Für nicht gelöste Feststoffe wird eine Konzentration von 1 eingesetzt, da ein Feststoff keine Konzentration haben kann. Damit vereinfacht sich die NERNST-Gleichung wie folgt:

5 NERNST-Gleichung für eine Kupfer-Halbzelle

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



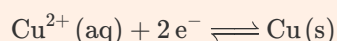
Dasselbe gilt auch für Gase: Auch hier wird eine Konzentration von 1 mol/L angenommen.

M2 Beispiel: Berechnung Redoxpotential



Im folgenden Beispiel berechnen wir das Redoxpotential des Redoxpaares Cu/Cu^{2+} mit $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L}$.

6 Reaktionsgleichung

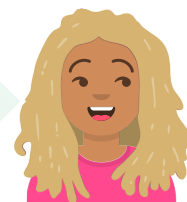


7 Aufstellen der NERNST-Gleichung

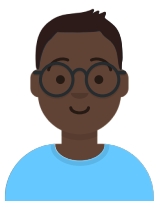
$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c(\text{Cu}^{2+})$$

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,01 = 0,281 \text{ V}$$

Das Redoxpotential des Redoxpaares Cu/Cu^{2+} mit $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L}$ beträgt **0,281 V** und ist damit geringer als sein Standard-Redoxpotential.

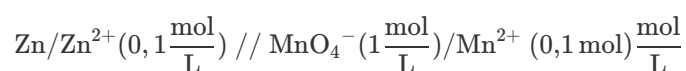


M3 Beispiel: Spannung berechnen



Im folgenden Beispiel berechnen wir die Spannung einer galvanischen Zelle mit folgendem Zelldiagramm:

8



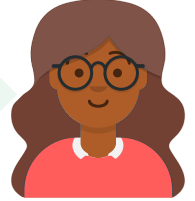
Wir berücksichtigen bei unserer Berechnung, dass die Manganat-Halbzelle leicht sauer ist mit $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,001$ mol/L.

9 Redoxpotential der Kathoden-Halbzelle

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{1 \cdot (0,001)^8}{0,1} = 1,239 \text{ V}$$

Zur Erinnerung: Beim Aufstellen des Massenwirkungsgesetz-Terms wird die Konzentration des Wassers nicht in den Term aufgenommen.



10 Redoxpotential der Anoden-Halbzelle

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

$$E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,1}{1} = -0,79 \text{ V}$$

11 Berechnung der Zellspannung

$$E_{\text{Gesamt}} = E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 1,239 \text{ V} - (-0,79 \text{ V}) = 1,999 \text{ V}$$



Die galvanische Zelle weist eine Spannung von ca **2 V** auf.

 Übung

2 Notieren Sie zu den nachfolgenden Reaktionsgleichungen die Nernst-Gleichung:

- a $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
- b $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{OH}^-$
- c $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- d $4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

3 Notieren Sie zu den nachfolgenden Zelldiagrammen die Reaktionsgleichungen für die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen und berechnen Sie die Halbzellen-Potentiale sowie die Zellspannung.

- a $\text{Ag} / \text{Ag}^+ (0,001 \text{ mol/L}) // \text{Ag}^+ (0,1 \text{ mol/L}) / \text{Ag}$ (0,12 V)
- b $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (0,0001 \text{ mol/L}) // \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ mol/L}) / \text{Pb}$ (0,72 V)
- c $\text{H}_2 / \text{H}_3\text{O}^+ (0,001 \text{ mol/L}) // \text{Ag}^+ (0,1 \text{ mol/L}) / \text{Ag}$ (0,62 V)
- d $\text{Li} / \text{Li}^+ (0,2 \text{ mol/L}) // \text{Cu}^{2+} (0,5 \text{ mol/L}) / \text{Cu}$ (3,41 V)
- e $\text{Fe}^{2+} (0,1 \text{ mol/L}) / \text{Fe}^{3+} (0,05 \text{ mol/L}) // \text{Au}^{3+} (0,2 \text{ mol/L}) / \text{Au}$ (0,734 V)

Einzelnachweise

¹ Niko Lang, 2006, [CC-BY-SA 2.5](#), online verfügbar auf [Wikipedia: Konzentrationselement](#)