

Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale: Nernst'sche Gleichung

Aus Konzentrationsketten-Experimenten (vgl. Schulbuch S. 102ff Kapitel 3.6; Bitte lesen!) ergibt sich, dass die Spannung U_L von den Konzentrationen der Donator- bzw. Akzeptor-Halbzelle abhängt. *Walther Nernst* (1864 -1941) hat es geschafft, diese Abhängigkeit durch eine Formel auszudrücken:

$$E(\text{Redm/ Oxm}) = E^\circ(\text{Redm/ Oxm}) + \frac{0,059V}{z} \lg \frac{c_G(\text{Oxmseite})}{c_G(\text{Redmseite})}$$

NERNST'SCHE GLEICHUNG FÜR EINZELPOTENTIALE

z: Zahl der übertragenen e^-

c_G : Gleichgewichtskonzentration

Mit dieser Gleichung kann für jede beliebige Halbzelle das Redoxpotential berechnet werden, wenn die Halbzellen-Elektrolyt-Konzentration sowie das jeweilige Standardredoxpotential bekannt ist.

→ E_K ; E_A ;

U_L eines galvanischen Elements berechnet man dann, indem man vom Kathoden-Redoxpotential E_K das Anoden-Redoxpotential E_A abzieht.

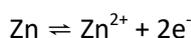
$$U_L = \Delta E = E_K - E_A$$

AA: Lesen Sie unterstützend Seite 103 und Seite 107 im Schulbuch. In Tabelle B3 auf Seite 103 sehen Sie die konkrete Nernst-Gleichung für mehrere Redox-Paare. Beachten Sie die Zusatzhinweise! So ist der Zahlenwert von c_G für nicht gelöste feste und gasförmige Stoffe und für das Lösungsmittel Wasser 1.

Lösen Sie die Aufgaben A1 und A3 im Schulbuch auf Seite 103 (Lösung umseitig).

Da das **Redoxpotential eines Redoxpaars** in Abhängigkeit von der Konzentration der Elektrolyt-Lösung **positiver oder negativer** sein kann, **hängen** somit die **Stärke des Reduktionsmittels und die Stärke des Oxidationsmittels** eines Redoxpaares **von der Konzentration ab**.

Für das Redoxpaar Zn/ Zn^{2+} gilt beispielsweise die Nernst'sche Gleichung



$$E(Zn/ Zn^{2+}) = E^\circ(Zn/ Zn^{2+}) + \frac{0,059V/2 * \lg c_G(Zn^{2+})}{x} =$$

$$= (-0,76V) + \frac{\quad}{x}$$

Wird $c_G(Zn^{2+})$ größer, so wird x größer (positiver), somit wird $E(Zn/ Zn^{2+})$ positiver →

Das Reduktionsmittel Zn wird damit schwächer,
das Oxidationsmittel Zn^{2+} wird damit stärker.

Für $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ könnte man die Zunahme der Oxmstärke mit der Konzentration von Zn^{2+} auch mit Le Chatelier erklären:

Je größer $c(Zn^{2+})$, desto mehr verschiebt sich die GG-Lage in Richtung Zn, desto leichter werden die Elektronen aufgenommen, desto stärker ist das Oxm.

Auf diese Weise könnte man beispielsweise bewusst die zu erzielende Spannung eines galvanischen Elements aus 2 Me/Me^{z+} -Halbzellen erhöhen, indem man die Me^{z+} -Konzentration der Donator-Halbzelle möglichst klein, die der Akzeptor-Halbzelle möglichst groß wählt.

pH-Abhängigkeit der Redoxpotentiale

Manche Reduktionsmittel bzw. Oxidationsmittel sind in **Abhängigkeit des pH-Werts** stärker oder schwächer. Doch nicht alle Redoxpotentiale sind pH-abhängig!

Dies ist nur der Fall, wenn in der Gleichung OH^- oder H_3O^+ -Ionen vorkommen!

AA: Lesen Sie dazu Seite 104 im Schulbuch. Vollziehen Sie folgendes Beispiel gut nach!

Ein gebräuchliches, relativ starkes Oxidationsmittel ist MnO_4^- . Organische Alkohole können damit beispielsweise zu Aldehyden bzw. Ketonen oxidiert werden.



Nach Le Chatelier gilt:

Je kleiner der pH-Wert ist, desto höher ist die H_3O^+ -Konzentration, desto stärker liegt die GG-Lage auf der Seite von Mn^{2+} , desto stärker ist das Oxidationsmittel MnO_4^- , desto positiver ist $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$.

Nach Nernst gilt:

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

$$= 1,51\text{V} + \underbrace{\hspace{10em}}_x$$

Je kleiner der pH-Wert ist, desto höher ist die H_3O^+ -Konzentration, desto größer (positiver) ist x , desto positiver ist $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$, desto stärker ist das Oxidationsmittel MnO_4^- .

AA: Erstellen Sie eine analoge Argumentationskette nach Le Chatelier und nach Nernst für das Redoxpaar OH^-/O_2 .

Lösen Sie die Rechenaufgabe zur pH-Abhängigkeit: Buch Seite 103/ A4 (Lösung umseitig)

Lösungen zu den Aufgaben im Buch Seite 103/ A1, A3 und A4 und Seite 107/ A1
Lösung Buch Seite 103/ A1

$$\begin{aligned} \text{Ag} &\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^- & E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) &= E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,059\text{V}/1 \cdot \lg c_G(\text{Ag}^+) &= \\ & & &= 0,80\text{V} &+ 0,059\text{V} \cdot \lg 0,001 &= \\ & & &= 0,80\text{V} &+ (-0,177\text{V}) &= & 0,623\text{V} \end{aligned}$$

$(c(\text{Ag}^+) < 1 \text{ mol/l}) \rightarrow \text{GG-Lage weiter auf Ag}^+\text{-Seite} \rightarrow \text{schwächeres Oxm} \rightarrow \text{kleineres/ negativeres E}$

Lösung Buch Seite 103/ A3

$$\begin{aligned} U_L = \Delta E &= E_K - E_A = E_{\text{Akz}} - E_{\text{Don}} = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) \\ E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) &= U_L + E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,805\text{V} + E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,805\text{V} + (-0,76\text{V}) = 0,045\text{V} \\ E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) &= E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + 0,059\text{V}/2 \cdot \lg c_G(\text{Cu}^{2+}) \\ 0,045\text{V} &= 0,34\text{V} + 0,059/2 \cdot \lg c_G(\text{Cu}^{2+}) \\ -0,295\text{V}/0,0295\text{V} &= \lg c_G(\text{Cu}^{2+}) \quad \rightarrow \quad c_G(\text{Cu}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Lösung Buch Seite 107/ A1

a) Aus der Nernst-Gleichung folgt:

$$E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) + 0,059 \text{ V} / 2 \cdot \lg \{c(\text{Sn}^{2+})\} = -0,14 \text{ V} + 0,059 \text{ V} / 2 \cdot \lg 0,1 \approx -0,14 \text{ V} - 0,03 \text{ V} = -0,17 \text{ V}$$

$$E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = E^\circ(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) + 0,059 \text{ V} / 2 \cdot \lg \{c(\text{Pb}^{2+})\} = -0,13 \text{ V} + 0,059 \text{ V} / 2 \cdot \lg 0,001 \approx -0,13 \text{ V} - 0,09 \text{ V} = -0,22 \text{ V}$$

$E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) > E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$. Folglich werden die Pb-Atome oxidiert: $\text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$

Das Pb/Pb²⁺-Halbelement wird oxidiert, es ist das Donator-Halbelement.

Das Sn/Sn²⁺-Halbelement wird reduziert, es ist das Akzeptor-Halbelement.

Die Elektronen fließen von der Bleielektrode (Anode, Minuspol) zur Zinnelektrode (Kathode, Pluspol).

Hinweis: Wegen der sehr unterschiedlichen Konzentrationen ist die Richtung der Reaktion umgekehrt, als es die Reihenfolge der Halbelemente in der elektrochemischen Spannungsreihe vermuten lässt.

b) $U_L = \Delta E = E_K - E_A = E_{\text{Akz}} - E_{\text{Don}} = E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) - E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,17\text{V} - (-0,22\text{V}) = 0,05\text{V}$

Lösung Buch Seite 103/ A4

In der Reaktionsgleichung zum Redoxpaar $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ stehen H_3O^+ -Ionen als Produkt (siehe B3 im Buch):



Das Redoxpotential $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$ ist folglich pH-abhängig. (Das Redoxpotential $E(\text{Br}^-/\text{Br}_2)$ ist dagegen pH-unabhängig.)

Qualitative Erklärung: Bei Zugabe von H_3O^+ -Ionen verschiebt sich die Gleichgewichtslage nach links. Die MnO_4^- -Ionen werden reduziert, die Bromidionen werden oxidiert.

(Merkhilfe: Im MnO_4^- -Ion sind Sauerstoffteilchen enthalten. Für diese werden H_3O^+ -Ionen benötigt, damit als ein Produkt Wassermoleküle entstehen können.)

Quantitative Erklärung: Mit $\{c(\text{Br}^-)\} = 1$ ist $E(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = E^\circ(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = +1,07 \text{ V}$.

Die Bromidionen werden nur von einem Oxidationsmittel mit höherem Potential (also $E > +1,07 \text{ V}$) oxidiert.

Einsetzen des Normalpotentials und der Konzentrationen von Mn^{2+} , MnO_4^- und H_3O^+ in die Gleichung in B3: $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + 0,059 \text{ V} / 5 \cdot \lg \{c(\text{MnO}_4^-)\} \cdot \{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\} / \{c(\text{Mn}^{2+})\}$

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V}$$

$$\{c(\text{MnO}_4^-)\} = \{c(\text{Mn}^{2+})\} = 1 \quad \{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 10^{-8} \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V} + 0,059 \text{ V} / 5 \cdot \lg 10^{-24} = +1,49 \text{ V} - 0,28 \text{ V} = +1,21 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 7 \Rightarrow E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V} + 0,059 \text{ V} / 5 \cdot \lg 10^{-56} = +1,49 \text{ V} - 0,66 \text{ V} = +0,83 \text{ V}$$