

NERNSTsche Gleichung

WALTHER NERNST (1864 – 1941)



https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Walther_Nernst.jpg

WALTHER NERNST war Professor für physikalische Chemie in Göttingen und Berlin. Seine Hauptarbeitsgebiete waren die Elektrochemie und die Thermodynamik. Er entwickelte die nach ihm benannte Gleichung, die eine quantitative Betrachtung von Elektrodenvorgängen ermöglicht. Ein wesentliches Ergebnis seiner wissenschaftlichen Arbeit ist die Entwicklung und Einführung der Wasserstoff-Elektrode. 1920 erhielt NERNST den Nobelpreis für Chemie.

Herleitung der NERNSTschen Gleichung

Problem: Berechnung von Redoxpotentialen für den Fall, dass die Konzentration der Reaktionspartner von $c = 1 \text{ mol/l}$ verschieden ist.

Beispiel: $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^-$

Ausgangspunkte: ① VAN'T HOFFSche Reaktionsisotherme:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

(Berechnung der Freiwilligkeit einer Reaktion aus einem Standardwert $\Delta_R G$ und den Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes; Gaskonstante $R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

② für Elektrodenreaktionen in Halbzellen gilt:

$$\Delta G = z \cdot F \cdot E$$

z ... Anzahl der Ladungen

$$\text{bzw.: } \Delta G^\ominus = z \cdot F \cdot E^\ominus$$

F ... Faradaysche Konstante ($F \approx 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E ... Elektrodenpotential eines Redoxpaares

② in ① einsetzen:
$$z \cdot F \cdot E = z \cdot F \cdot E^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Umformen nach E:
$$E = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Allgemeine Formulierung der NERNSTschen Gleichung

für die allgemeine Reaktion Reduktionsmittel (Red) \rightleftharpoons Oxidationsmittel (Ox) + z · e⁻

gilt
$$E = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{(\text{ox})}}{c_{(\text{red})}}$$

Vereinfachungen: An elektrochemischen Elektroden sind feste Stoffe (metallische Phase) beteiligt. Anstelle der Konzentration wird in diesem Fall der Stoffmengenanteil des Metalls eingesetzt. Er ist für reine Stoffe = 1.

$$\Rightarrow E = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \{c_{(\text{ox})}\}$$

Durch Einsetzen der Konstanten und der Temperatur T = 298 K (25 °C) sowie Umformung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus erhält man:

$$\Rightarrow E = E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \{c_{(\text{ox})}\}$$

Hinweis: Die NERNSTsche Gleichung gilt exakt nur für den Fall der stark verdünnten Lösung. Hierbei wird angenommen, dass zwischen den einzelnen in der Lösung vorhandenen Ionen keine Wechselwirkungen stattfinden.