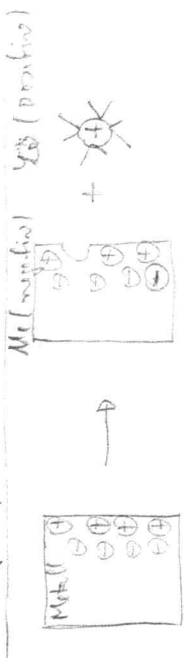


Wiederholung

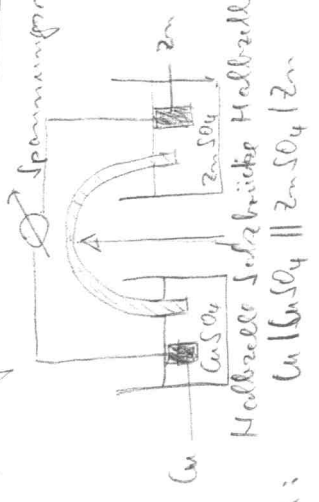
1. Vorgänge an der Elektrode (Halbzelle)



Die chemische Reaktion findet nur an der Phasengrenze Me | Lösung statt.

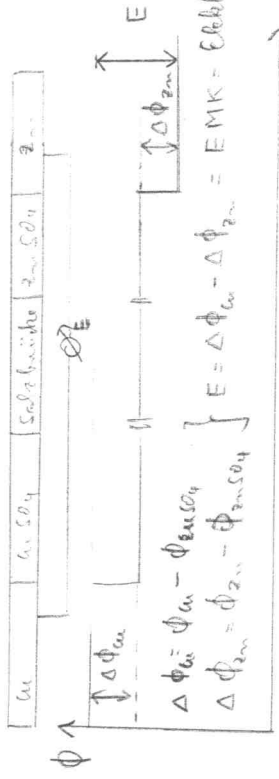
Durch die chemische Reaktion findet eine elektrische Aufladung der beiden Phasen gegeneinander statt, dies verhindert den weiteren Ablauf der Reaktion: Wie haben elektrochemisches Gleichgewicht.

2. Elektrochemische Zelle: Man baut zwei Halbzellen (Metall und Lösung) zusammen: Schema:



Schem: Cu | CuSO4 || ZnSO4 | Zn

3. Potentialmessung in einer Elektrochemischen Zelle



- Innerhalb einer Phase ist ϕ konstant (wenn kein Strom fließt)
- Potentialmessung nur an Phasengrenze
- Chemische Reaktion nur an Phasengrenze

Spannungsmessung

Salzbrücke (Zwille) erlaubt Ladungstransport zwischen den Halbzellen verhindert Vermischung der Lösungen. Bestellt aus Agner mit KNO_3 Lösung

Anwendung Nernst Gleichung

1-) "Daniell-Element"



$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = (E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ}) - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i}$$

1) z = z (z Elektronen werden von Zn zu Cu transportiert)

$$2) \prod a_i^{v_i} = \frac{a(\text{Zn}^{2+}) \times (\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+}) \times (\text{Zn})} \quad v_i = \text{stöchiometrisches Koeffizient}$$

Allgemein setzt man die Aktivitäten ein. Hat man keine Stoff (wie z.B. Cu und Zn) vorliegen, gilt $a_i = x_i = 1$. Der Stoffmengenanteil ist für reine Stoffe immer $x_i = 1$.
Dann folgt

$$\Delta E = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

Für die Aktivitäten kann man Näherungsgrößen oder Konzentrationen der Stoffe einsetzen (bei verdünnten Lösungen)

$$\frac{RT}{F} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 2,494 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\frac{RT}{zF} = \frac{2,494 \text{ kJ mol}^{-1}}{2} = 1,247 \text{ kJ mol}^{-1} = 0,059 \text{ V}$$

Mondhal verwendet man den \lg an Stelle des \ln . Dabei gilt $\ln x = 2,303 \lg x$. Man erhält dann:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{zF} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

△ Hinweis: In der Allgemeinen Chemie verwendet man die Nernst Gleichung in der Form:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})} \quad | \quad a(\text{Ox}) = \text{Aktivität der oxidierten Spezies}$$

Bsp: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$



$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

Elektrochemie

chem. Pot: $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$

i = Stoffindex, a = Aktivität, z_i = Ladungszahl des Ions, F = Faradaykonstante
 ϕ = elektrisches Potential

$$\Delta G_R = \sum_i v_i \mu_i$$
$$= \sum_i v_i \mu_i^{\circ} + RT \ln \prod a_i^{v_i}$$
$$= \Delta G_R^{\circ} + RT \ln \prod a_i^{v_i} + zFE$$
$$= \Delta G_R + zFE$$

chem. Gleichgewicht: $\Delta G_R = 0$

$$\Rightarrow \Delta G_R^{\circ} = -zFE$$

$$E = -\frac{\Delta G_R^{\circ}}{zF} = -\frac{\Delta G_R^{\circ}}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i}$$
$$= E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i}$$
$$\Delta G_R^{\circ} = -zFE^{\circ}$$

ΔG_R = Freie Reaktionsenthalpie, ΔG = Freie Reaktionsenthalpie + elektrische Arbeit
 v_i = stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes, E = EMK der Elektroden.

Zelle, z = Zahl der transportierten Elektronen. $\prod a_i^{v_i}$ = stöchiometr. Produkt

(1) $\Delta G_R^{\circ} = -zFE^{\circ} = -RT \ln K \rightarrow E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K$ "Berechnung"

der Gleichgewichtskonstanten aus dem Standard EMK"

(2) $\Delta G_R = -zFE$ Zusammenhang Freie Reaktionsenthalpie EMK

(3) $E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i}$ Zusammenhang EMK und Konzentration der beteiligten Stoffe i "Nernst'sche Gleichung"

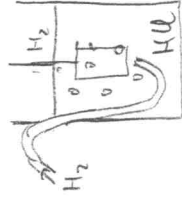
$$\left(\frac{d\Delta G_R^{\circ}}{dT} \right)_P = -\Delta_R S^{\circ} \quad \left(\frac{d\Delta E^{\circ}}{dT} \right)_P = -\Delta_R S^{\circ}$$

$$\Delta_R H^{\circ} = \Delta_R G^{\circ} + T\Delta_R S^{\circ} \quad \Delta_R H^{\circ} = zF\Delta E^{\circ} + TzF \left(\frac{d\Delta E^{\circ}}{dT} \right)_P$$

verschiedene Elektroden

Wasserstoff standard elektrode

Messern sind nur die Potentialdifferenzen zwischen zwei Halbzellen. Verschiedene Halbzellen können beliebig miteinander kombiniert werden. Zur Tabellierung wählt man eine Halbzelle Referenz. Daraus die Normal Wasserstoff Elektrode oder Standard Wasserstoff elektrode.

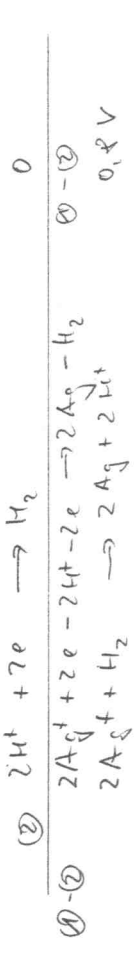
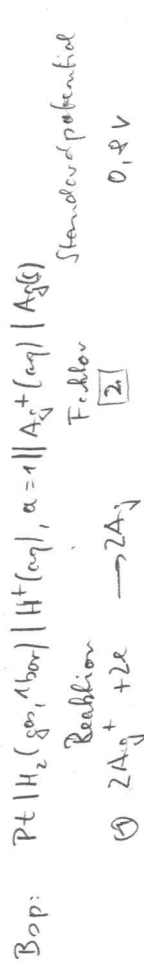


H_2 löst sich im Platin. An der Grenzfläche $Pt | Lösung$ läuft die Reaktion ab:



Man kombiniert beliebig Halbzellen mit der Standardwasserstoff- Elektrode und tabelliert diese Werte. Ordnet man diese Werte nach steigenden EMK, so erhält man die

Spannungsskala. Diese gibt die Standardredoxpotentiale der verschiedenen Halbzellen (Elektronen-Produkte jeweils in den Standardzuständen ($p=1\text{bar}, c^0=1M, x=1$)) gegenüber der Standard- Wasserstoffelektrode an, der man das Standardpotential $E_{H^+} = 0$ zuordnet.



Normal Gleichung: $\Delta E = \Delta E_{Ag} - \Delta E_{H_2} = \Delta E_{Ag}$

$$= \Delta E_{Ag}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{x_{Ag}^2}{\{Ag^+\}} = \Delta E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \{Ag^+\}$$

5

$$\Delta E = E_{Cu} - E_{Zn} = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 + \frac{0,059V}{z} \lg \frac{a(Cu^{2+})}{x_{Cu}} - \frac{0,059V}{z} \lg \frac{a(Zn^{2+})}{x_{Zn}}$$

$$= E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 + \frac{0,059V}{z} \lg \frac{a(Cu^{2+}) \cdot x_{Zn}}{x_{Cu} \cdot a(Zn^{2+})}$$

$$= E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 - \frac{0,059V}{z} \lg \frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})}$$

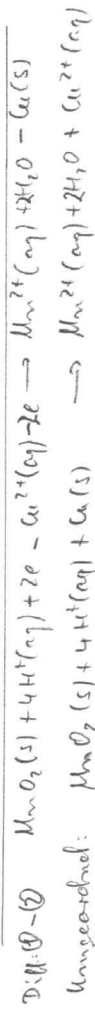
d.h. man erhält das gleiche Ergebnis wie vorher

2.) Typisches Beispiel

Gegeben ist eine elektrochemische Zelle. Wie lautet die Halbzellenreaktion, die Gesamtreaktion, die Nernst Gleichung



Halbzellenreaktionen:



Aus den Halbzellenreaktionen folgt: $z = 2$

Stöchiometrisches Produkt aus der Reaktionsgleichung für die Gesamtreaktion

$$\prod_i (a_i)^{\nu_i} = \frac{\{Mn^{2+}\} \cdot x_{H_2O} \{Cu^{2+}\}}{x_{MnO_2} \{H^+\}^4 \cdot x_{Cu}}$$

Nernst Gleichung: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{Mn^{2+}\} \cdot x_{H_2O}^2 \{Cu^{2+}\}}{x_{MnO_2} \{H^+\}^4 \cdot x_{Cu}}$ oder

$$= \Delta E^0 - \frac{0,059V}{z} \lg \frac{\{Mn^{2+}\} \cdot x_{H_2O}^2 \{Cu^{2+}\}}{x_{MnO_2} \{H^+\}^4 \cdot x_{Cu}}$$

Elektrodenreaktion

Normalpotential E^0/V

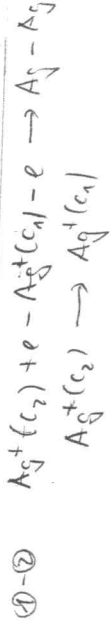
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2,85
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2,0
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+ 1,685
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,491
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+ 1,443
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+ 1,42
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,358
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,229
$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	+ 1,195
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,065
$AuCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	+ 0,994
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	+ 0,96
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+ 0,7996
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+ 0,798
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,770
$C_6H_4O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2(aq)$	+ 0,6995
$J_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2J^-$	+ 0,535
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+ 0,522
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	+ 0,401
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+ 0,340
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+ 0,2223
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+ 0,20
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,15
$S(l) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	+ 0,141
$CuJ_2^- + e^- \rightleftharpoons Cu + 2J^-$	+ 0,00
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	± 0
$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	- 0,036
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- 0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	- 0,136
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	- 0,23
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	- 0,356
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	- 0,4026
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	- 0,409
$S(l) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	- 0,508
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- 0,7628
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	- 1,66
$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce$	- 2,335
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(l)$	- 2,711
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(l)$	- 3,045

Konzentrationszelle

Man kann Halbzellen miteinander kombinieren, die sich nur in der Konzentration eines Bestandteiles unterscheiden.



Reaktion	Faktor	Standardpotential
① $Ag^+(c_2) + e^- \rightarrow Ag$	1	0,8V
② $Ag^+(c_1) + e^- \rightarrow Ag$	1	0,8V



Nernst Gleichung: $\Delta E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = 0,059V \log \frac{c_2}{c_1}$

Wenn $c_2 > c_1$ dann ist $E > 0$, d.h. Ag^+ wird von Lösung 2 nach Lösung 1 transportiert.

Wenn $c_2 = 10^{-3}M$ und $c_1 = 10^{-4}M$, ergibt sich aus der Nernst Gleichung $\Delta E = 0,059V \log \frac{10^{-3}M}{10^{-4}M} = 0,059V \log 10 = 0,059V = 59mV$

d.h. Konzentrationsverhältnis von 10 gibt Potentialdiff von 59mV

Silber-Silberchlorid-Elektrode



Andere findet andere Ag^- - elektrode die folgende Reaktion, voll.



Nernst Gleichung: $E_{Ag} = E_{Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag]}{[Ag^+]} = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]$

Im Gegenwart von Cl^- Ionen fällt jedoch das Ag^+ als Silberchlorid aus und wir haben das Gleichgewicht:



* $K_{AgCl} = 1$ (reine Stoff) und wir erhalten: $K_c = [Ag^+][Cl^-]$

das Löslichkeitsprodukt des $AgCl$. Daraus ergibt sich für $[Ag^+]$

$[Ag^+] = \frac{K_{AgCl}}{[Cl^-]}$

und erhalten

Dies setzen wir in die Nernst Gleichung ein

$$E_{Ag} = E_{Ag}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L}{\{Ag\}} = E_{Ag}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln K_L - \frac{RT}{F} \ln \{Ag\}$$

$$E_{Ag|KCl} = E_{Ag|AgCl}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \{Cl^{-}\}$$

Da diese Elektrode sehr einfach zu handhaben ist, wird sie sehr häufig als Referenzelektrode bei Messungen eingesetzt. Man nennt sie eine Elektrode zweiter Art, weil das Potential nicht von der Konzentration des an der Elektrode reagierende Ions (das Ag⁺) sondern von der eines zweiten Ions (des Cl⁻) kontrolliert wird. Elektrode zweiter Art haben ein sehr reproduzierbares Potential.

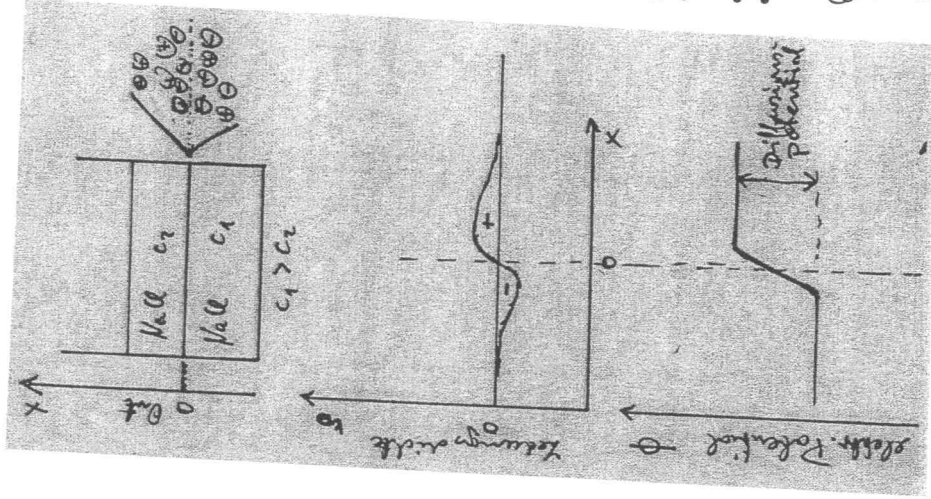
Kalomelektrode

Eine weitere häufig verwendete Elektrode 2. Art ist die Hg|Hg₂Cl₂ Elektrode ("Kalomel" Elektrode)



Das Diffusionspotential (richtig: Diffusionspotentialdifferenz)

Grenzen zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration aneinander, so gleichen sich die Konzentrationen auf Grund der Diffusion der Moleküle aus, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit von der Größe der diffundierenden Teilchen abhängt (siehe PC I Kinetik, Kap. 4.3). Grenzen zwei Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentration aneinander, findet auch eine Vermischung durch Diffusion statt (Bsp. NaCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentration).



Da die hydratisierten Na⁺-Ionen größer sind als die Cl⁻-Ionen, wandern die Na⁺ etwas schneller, d.h. die positiven Ladungen wandern voraus. Dadurch wird ein Unterschied in der elektrischen Ladungsdichte senkrecht zu der Grenzfläche hervorgerufen (positiv in der Lösung mit der geringeren Konzentration (Na⁺ eilen voraus), negativ in der mit der höheren Konzentration). Die unterschiedlichen Ladungsdichten führen zu einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen den Lösungen. Damit verknüpft ist ein elektrisches Feld. Dieses führt zu einer Verlangsamung der Geschwindigkeit der Na⁺ und zu einer Vergrößerung der Geschwindigkeit der Cl⁻-Ionen. Nach einer kurzen Anlaufzeit sind beide Geschwindigkeiten gleich geworden, so dass beide Ionen dann gleich schnell diffundieren. Die hierbei entstandene elektrische Potentialdifferenz nennt man das Diffusionspotential (eigentlich Diffusionspotentialdifferenz oder Diffusionsspannung).

Diffusionspotentiale entstehen an der Grenzfläche zwischen zwei Lösungen, die Ionen unterschiedlicher Beweglichkeit enthalten: Gleiches Elektrolyte in unterschiedlicher Konzentration

- Lösungen, die verschiedene Salze enthalten
- Halbleiter (feste Lösungen) unterschiedlicher Zusammensetzung

Eine einfache Ergebnis für das Diffusionspotential erhält man, wenn man ein Ion wandert z.B. wenn man eine semipermeable Membran trennt. Man erhält dann

$$\Delta \phi_{Diff} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = 0,059V \lg \frac{c_2}{c_1}$$

- d.h. das gleiche Ergebnis wie bei einer Konzentrationszelle

Anwendung auf biologische Probleme

Zellmembran bestehen aus Lipiden und Proteinen und diese Membranen lassen Ionen unterschiedlich schnell passieren, d.h. sie sind nicht streng semipermeabel sondern haben unterschiedliche Permeabilitätskoeffizienten für die die verschiedenen Ionen. Man muß dann die Nernst-Gleichung für $\Delta\phi$ erweitern und erhält die sog. "Goldmann Gleichung".

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_i [K^+]_i + P_i [A^-]_i}{P_i [K^+]_o + P_i [A^-]_o}$$

P_i = Permeabilitätskoeffizient des Ions i

- $[K^+]_{i,2}$ = Konzentration der Kationen auf der Seite 2
- $[K^+]_{i,1}$ = " " " " " 1
- $[A^-]_{i,1}$ = " " " " " 1
- $[A^-]_{i,2}$ = " " " " " 2

Wir betrachten ein vereinfachtes Beispiel, bei dem wir die Anionen völlig vernachlässigen und nur zwei Kationen Na^+ und K^+ berücksichtigen. Wir erhalten dann

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_K [K^+]_2 + P_{Na} [Na^+]_2}{P_K [K^+]_1 + P_{Na} [Na^+]_1}$$

- P_K Permeabilitätskoeffizient des K^+
- P_{Na} " " " " "
- $[K^+]_2$ K^+ -Konzentration auf Seite 2
- $[K^+]_1$ " " " " "
- $[Na^+]_2$ Na^+ -Konzentration " " 2
- $[Na^+]_1$ " " " " "

Die Ionenkonzentration in Zellen (Bsp: Muskelzellen) sind:

Na^+	12 mM	145 mM
K^+	155 mM	4 mM
Cl^-	4 mM	120 mM

Im Ruhezustand sind die Zellmembranen praktisch nur für K^+ durchlässig, d.h. $P_K \gg P_{Na}$. Dann wird aus der Goldman Gleichung

$$\Delta\phi \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{P_K [K^+]_o}{P_K [K^+]_i} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[K^+]_o}{[K^+]_i} = 0,059V \lg \frac{4 \text{ mM}}{155 \text{ mM}}$$

$$= -93 \text{ mV}$$

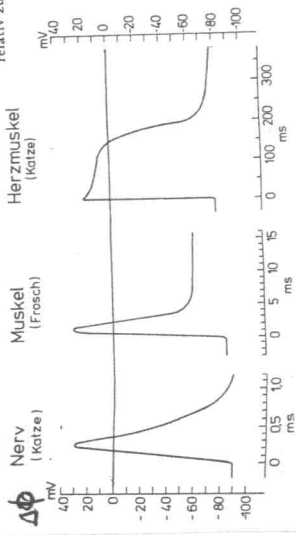
Für verschiedene Zellen liegt das Potential zwischen 80-90 mV innen negativ gegenüber außen

Bei erregbaren Zellen (Nerven, Muskel) kann durch die Erregung (sensibler Reiz) ein Na^+ -Ionenkanal geöffnet werden. Damit verändern sich die Permeabilitätskoeffizienten und es gilt $P_{Na} \gg P_K$ Wir erhalten dann:

$$\Delta\phi \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Na} [Na^+]_o}{P_{Na} [Na^+]_i} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Na^+]_o}{[Na^+]_i} = 0,059V \lg \frac{145 \text{ mM}}{12 \text{ mM}}$$

= 63 mV
Durch die Öffnung der Na^+ Kanäle ergibt sich ein Na^+ -strom, der zu einer Umladung der Membran ("Depolarisation") auf 63 mV führt. Nach kurzer Zeit (ms-Bereich) werden die Na^+ -Kanäle wieder geschlossen und es stellt sich wieder das ursprüngliche K^+ -Potential ein. Man nennt eine solche Änderung ein Aktionspotential. Es dient zur Steuerung von Zellaktivitäten (Muskel), Informationsübertragung und Informationsverarbeitung.

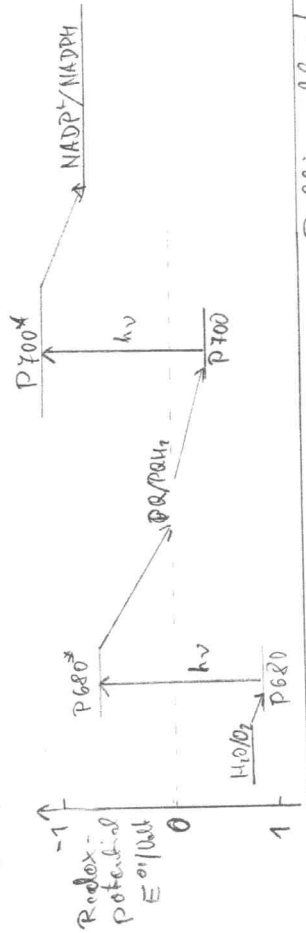
Abb. 2-10. Aktionspotentiale. Intracellulär abgeleitete Aktionspotentiale von verschiedenen Zelltypen. In den Abszissen die Zeit nach Beginn des Aktionspotentials, in der Ordinate das Membranpotential. Der Zeitmaßstab ist bei den Aktionspotentialen sehr verschieden, das Nervenaktionspotential der Katze läuft also sehr viel schneller ab als das Muskelaktionspotential des Frosches, und beide sind kurz relativ zum Aktionspotential des Herzmuskels



Aus: Grundriß Neurophysiologie
R.F. Schmidt

Redoxpotentiale

Die wichtigsten energievermittelnden Prozesse in der Biologie sind die Photosynthese und die Atmung. Bei der Photosynthese werden mit Hilfe der Energie absorbiertes Photonen Elektronen vom Wasser zum NADP⁺ transportiert.



Das Redoxpotential E° ist das biochemische Standardpotential, das sich von dem Standardpotential E° dadurch unterscheidet, dass der Standard pH-Wert $pH=7$ und nicht $pH=0$ ist. Die Lichtenergie wird verwendet, um den Elektronen vom Redoxpotential des Wassers ($E^{\circ} = 0,8 \text{ V}$) in niedrigeren Schritten und Absorption von zwei Lichtquanten auf das Redoxpotential des NADP⁺ anzuheben ($E^{\circ} = -0,3 \text{ V}$). Das gebildete NADPH wird bei den Dunkelprozessen (Calvin-Zyklus) zur Reduktion des CO_2 zu Zucker eingesetzt.

Bei der Atmung wird zunächst NADH gebildet und dieses wird an einem Teils der Redoxschritten durch Sauerstoff oxidiert, wobei Wasser gebildet wird.
 → Bedeutung der Photosynthese
 → Mechanismus der Photosynthese

4.5 Rezepte zur Aufstellung der Nernst'schen Gleichung:

1. Rezept

Bei der Standardmethode zur Aufstellung der Nernst'schen Gleichung setzt man voraus, dass man die an den beiden Elektroden ablaufenden Reaktionen (Halbreaktionen) kennt, und man geht dann so vor:

- Die Halbreaktionen aufschreiben, die an den Elektroden stattfinden, beide in Reduktionsrichtung (wie in Tabelle), zuerst die mit positiveren E° , dann die mit negativerem E° .
- Multiplikation der stöchiometrischen Gleichungen mit einem Faktor, der so errechnet wird, dass die Zahl der Elektronen in beiden Halbreaktionen gleich ist (Gesetz der Ladungserhaltung).
- Subtraktion der stöchiometrischen Gleichungen der beiden Reaktionen ① - ② (die mit positiverem E° - die mit negativerem E°) = Gesamtreaktion
- Subtraktion der Standard EMK der Halbzellen ergibt die Standard EMK der Zelle
- Einsetzen der Gesamtreaktion in die Nernst'sche Gleichung
- Berechnung der EMK mit den gegebenen Werten der Konzentrationen

Bsp:

①	②	Reaktion	→	Faktor	E°/V
2	1	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	→	2	+0,80
2	1	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	→	1	+0,34
① - ②		$2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- - \text{Cu}^{2+} - 2 \text{e}^-$	→	$2 \text{Ag} - \text{Cu}$	$① - ② = 0,80 - (+0,34)$
Umordnen:		$2 \text{Ag}^+ + \text{Cu}$	→	$2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$	$E^{\circ} - E_n^{\circ} = E^{\circ} = 0,46$

Der Faktor (grau unterlegt) wird so bestimmt, dass die Elektronen bei der Differenzbildung ① - ② wegfällen. E_p° ist das positive, E_n° das negative Standardpotential.

Damit ist die Gesamtreaktionsgleichung, der stöchiometrische Faktor der Elektronen z in der Gesamtreaktion, und die Standard EMK bestimmt.

Die Nernst'sche Gleichung (4.58) lautet:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod \{c_i\}^{\nu_i}$$

Darin ist $\prod \{c_i\}^{\nu_i}$ das stöchiometrische Produkt der Gesamtreaktion.

Für das Beispiel ergibt sich: $(z = 2)$

$$E = E^\ominus - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{x_{Ag}^2 \{Cu^{2+}\}}{\{Ag^+\}^2 x_{Cu}}$$

Mit $x_{Ag} = 1, x_{Cu} = 1, c(Cu(NO_3)_2) = 0,2 \text{ M}, c(AgNO_3) = 0,1 \text{ M}$ und $E^\ominus = E_r^\ominus - E_e^\ominus = E_{Ag}^\ominus - E_{Cu}^\ominus = 0,46 \text{ V}$ ergibt sich schließlich:

$$E = E_{Ag}^\ominus - E_{Cu}^\ominus - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\{Cu^{2+}\}}{\{Ag^+\}^2} = E^\ominus - \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg \frac{0,2}{(0,1)^2} = 0,46 \text{ V} - 38 \text{ mV} = 0,422 \text{ V}$$

2. Rezept

Wenn die Gesamtreaktion bekannt ist, ist die Aufstellung der Nernstschen Gleichung noch einfacher:



$$E = E^\ominus - \frac{R T}{z F} \ln \prod_i \{c_i\}^{\nu_i}$$

Einsetzen der Reaktanten der Gesamtreaktion:

$$\{p_i\} = \frac{p_i}{p^\ominus} \quad \text{relative Partialdrucke für Gase}$$

$$x_i \quad \text{Molenbrüche für feste und flüssige, reine Stoffe}$$

$$\{c_i\} = \frac{c_i}{c^\ominus} \quad \text{relative Konzentrationen für gelöste Stoffe}$$

$$\{a_i\} = \frac{a_i}{a^\ominus} \quad \text{relative Aktivitäten für nicht ideale Stoffe}$$

$$E = E^\ominus - \frac{R T}{z F} \ln \frac{x_{Ag}^2 \{Cu(NO_3)_2\}}{x_{Cu} \{AgNO_3\}^2}$$

$$x_{Cu} = 1, x_{Ag} = 1, c(AgNO_3) = 0,1 \text{ M}, c(Cu(NO_3)_2) = 0,2 \text{ M}$$

$$\{c(AgNO_3)\} = \frac{c(AgNO_3)}{c^\ominus} = \frac{0,1 \text{ M}}{1 \text{ M}} = 0,1 \quad \{c(Cu(NO_3)_2)\} = \frac{c(Cu(NO_3)_2)}{c^\ominus} = \frac{0,2 \text{ M}}{1 \text{ M}} = 0,2$$

Die Größe von z muss aus einer der Halbzellenreaktionen ermittelt werden.

$$E = E^\ominus - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{(0,2)}{(0,1)^2} = 0,46 \text{ V} - \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg 20 = 0,46 \text{ V} - 0,038 \text{ V} = 0,422 \text{ V}$$

3. Rezept

Häufig stellt man die Nernst'sche Gleichung auch folgendermaßen auf:

Für eine Halbzelle (z.B. Cu-Elektrode) gilt:

$$E = E^\ominus - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{x_{Cu}}{\{Cu^{2+}\}} = E^\ominus + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\{Cu^{2+}\}}{x_{Cu}}$$

$$\text{oder allgemein für Metallelektroden: } E = E^\ominus + \frac{R T}{z F} \ln \left\{ \frac{Me^{z+}}{x_{Me}} \right\}$$

Da Cu der reduzierte Zustand, Cu^{2+} der oxidierte Zustand ist, kann man auch allgemein schreiben:

$$E = E^\ominus + \frac{R T}{z F} \ln \frac{\{Ox\}}{\{Red\}}$$

Für unser letztes Beispiel (Silber-Kupferzelle) erhält man in Übereinstimmung mit dem vorigen Ergebnis:

$$E_{Ag} = E_{Ag}^\ominus + \frac{R T}{F} \ln \frac{\{Ag^+\}}{x_{Ag}}$$

$$E_{Cu} = E_{Cu}^\ominus + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\{Cu^{2+}\}}{x_{Cu}}$$

Die beiden Redoxreaktionen müssen so miteinander gekoppelt werden, dass der eine Stoff oxidiert der andere reduziert wird und dass keine freien Elektronen auftreten, d.h. z muss in beiden Gleichungen gleich sein.

Damit erhalten wir:

$$E_{Ag} = E_{Ag}^\ominus + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\{Ag^+\}^2}{x_{Ag}^2}$$

$$E = E_{Ag}^\ominus - E_{Cu}^\ominus + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\{Ox\}_1 \{Red\}_2}{\{Red\}_1 \{Ox\}_2}$$

$$E = E_{Ag}^\ominus - E_{Cu}^\ominus + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\{Ag^+\}^2}{\{Cu^{2+}\}} = 0,46 \text{ V} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg \frac{(0,1)^2}{0,2} = 0,422 \text{ V}$$