



## Nernst'sche Gleichung und elektrochemische Spannungsreihe

Verschiedene Redoxsysteme  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z e^-$  ( $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + z e^-$ ) besitzen unterschiedliche Reduktions- bzw. Oxidationsvermögen. Diese Fähigkeit, andere Stoffe zu reduzieren/oxidieren wird durch das Redoxpotential „E“ angegeben, welches über die Nernst'sche Gleichung errechnet werden kann:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 0,083143 \frac{\text{bar} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad T = \text{Temperatur} = 298 \text{ K (25}^\circ\text{C)}$$

$$F = \text{Faraday-Konstante} = 96.487 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}} \quad z = \text{Anzahl der ausgetauschten } e^-$$

$$\text{Vereinfachung der Nernst'schen Gleichung (bei 298 K): } E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

Anwendung der Nernst'schen Gleichung:

$$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e^- \quad E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c_{\text{Zn}^{2+}} \quad \text{mit } E_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$$

$$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 e^- \quad E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg c_{\text{Cu}^{2+}} \quad \text{mit } E_{\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$$

Elemente mit einem negativen Standardpotential besitzen ein größeres Reduktionsvermögen, wobei sie selber oxidiert werden.

Elemente mit einem positiven Standardpotential besitzen ein größeres Oxidationsvermögen, wobei sie selbst reduziert werden.

=> „Die reduzierte Form eines Redoxsystems gibt Elektronen nur an die oxidierte Form von Redoxsystemen ab, die in der Spannungsreihe darunter stehen.“ → „Es reagieren Stoffe, die in der Spannungsreihe links oben stehen mit Stoffen, die rechts unten stehen“

Die wichtigsten Standardpotentiale sind in der sog. „Elektrochemischen Spannungsreihe“ aufgelistet.

**Experiment:** Ein Zinkblech wird in eine 0,1 M CuSO<sub>4</sub>-Lösung getaucht. Nach der Spannungsreihe ist eine Abscheidung des Kupfers am Zinkblech zu erwarten, da das Cu unter dem Zn steht und somit die oxidierte Form Cu<sup>2+</sup> zu Cu reduziert, wobei Zn zu Zn<sup>2+</sup> oxidiert wird und in Lösung geht.

→ es wird tatsächlich Cu auf dem Zn-Blech abgeschieden und Zn geht als Zn<sup>2+</sup> in Lösung

Das Redoxpotential eines Redoxpaares (Zn/Zn<sup>2+</sup>) kann nicht „für sich“ experimentell bestimmt werden, es wird immer ein Bezugssystem benötigt. Dieses Bezugssystem bildet die **Standardwasserstoffelektrode**, deren Standardpotential willkürlich null gesetzt wird. Die Potentialdifferenz anderer Systeme kann relativ zur Standardwasserstoffelektrode in einem galvanischen Element bestimmt werden. Die Standardwasserstoffelektrode besteht aus platinisiertem Platin (elektrolytisch abgeschieden, damit eine größere Oberfläche entsteht), die in eine 1M H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Lösung eintaucht. Diese Elektrode wird von H<sub>2</sub>-Gas mit einem Druck von 1atm (1,013bar) umspült. Redoxsystem für die Standardwasserstoffelektrode:  $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$

**Literatur:**

Anorganische Chemie von Riedel/Janiak, de Gruyter, 7. Auflage

**Fragen:**

- 1) Beschreiben Sie die Standardwasserstoffelektrode. Welches Potential besitzt sie?
- 2) Würde sich an Cobaltmetall in einer Quecksilbersalzlösung eine Quecksilberschicht abscheiden? (Spannungsteihe, siehe Riedel!)