

Hoofdstuk 8 : De vergelijking van Nernst

Hermann Walther Nernst (1864 – 1941) was een Duitse natuur- en scheikundige. Nernst deed vooral onderzoek in de elektrochemie en thermodynamica en hij is onder andere bekend van de naar hem genoemde Nernst-vergelijking.

De **vergelijking van Nernst** beschrijft het verband tussen het potentiaalverschil tussen twee elektroden en de concentraties van de bij de elektrodereacties betrokken componenten.

Daarmee is het een van de belangrijke formules in de elektrochemie. De formule kan gebruikt worden om de maximale spanning van een batterij te bepalen of de minimale spanning die nodig is om een elektrolyse tot stand te brengen.

1. EEN BEETJE THERMODYNAMICA

We hebben de reactie $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

De reactiequotiënt is $Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$

Q is bij benadering gelijk aan de concentratiebreuk : $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Hiervoor geldt de wet van Nernst : $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$

Bij 298°K geldt bij benadering: $E = E_0 - \frac{0,0591}{n} \log Q$

$$\text{Immers : } \frac{RT}{F} = \frac{8,314 \cdot 298}{96484,6} = 0,025678$$

en $\ln(10) = 2,30$.

R is de universele gasconstante: 8,314570 J/K.mol

T is de temperatuur in kelvin

n is het aantal elektronen dat in de reactievergelijking overgedragen wordt;

F is de Faraday-constante; 96485,3 C/mol

a_A is de chemische activiteit van stof A

[A] is de concentratie van stof A.

2. HOE GEBRUIK JE DE VERGELIJING VAN NERNST ?

In de tabellen van de elektrodepotentialen staat voor ieder redoxkoppel de elektrodepotentiaal vermeld.

Deze waarde is de standaardwaarde en geldt alleen als de concentraties van de opgeloste deeltjes in de halfreactie gelijk is aan 1,00 molair

Op het moment dat de concentraties anders zijn, geldt een andere waarde voor de elektrodepotentiaal.

Deze nieuwe waarde kan worden berekend met behulp van de vergelijking van Nernst:

$$V = V_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

V = de gemeten elektrodepotentiaal

V_0 = de standaardelektrodepotentiaal

n = het aantal elektronen in de halfreactie

[ox] = de concentraties van de deeltjes aan de oxidator kant van de halfreactie

[red] = de concentraties aan de reductor kant van de halfreacties.

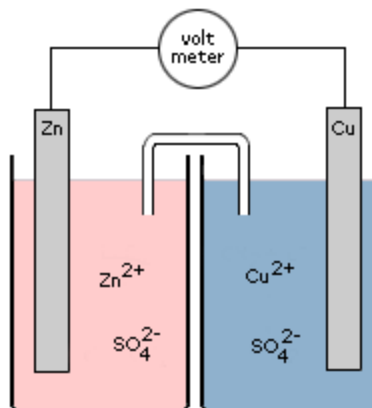
BELANGRIJK : de vergelijking van Nernst geldt alleen voor een halfreactie.

In een elektrochemische cel zijn steeds twee redoxkoppels aanwezig.

In het voorbeeld hierna zijn dat $\text{Cu}^{2+}/\text{Koper}^0$ en $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$.

Na het vastleggen van de standaard-waterstofelektrode als de referentie-elektrode is het gebruik ontstaan de bijdrage van de standaard waterstof-elektrode achterwege te laten en de vergelijking te noteren voor een halfreactie.

Stel we hebben de volgende elektrochemische cel :



In de linker halfcel bevindt een Zn elektrode zich in een oplossing van zinksulfaat (0,1 M).

Rechts bevindt zich een Cu elektrode in een oplossing van kopersulfaat (0,1 M).

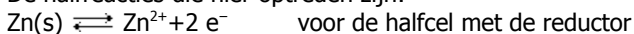
De deeltjes aan de linkerkant zijn Zn, Zn^{2+} en SO_4^{2-} .

De deeltjes aan de rechterkant zijn Cu, Cu^{2+} en SO_4^{2-} .

De vraag is nu wat reageert er als de oxidator en wat reageert er als de reductor?

Volgens tabel is Zn de sterkste reductor (-0,76 V) en Cu^{2+} de sterkste oxidator (0,34 V).

De halfreacties die hier optreden zijn:



Omdat de concentraties van de deeltjes in beide halfcellen **niet gelijk is aan 1 molair** kunnen we geen gebruik maken van de standaardelektrodepotentiaal uit tabel.

We zullen de potentiaal met behulp van de vergelijking van Nernst zelf moeten bepalen.

Voor de halfcel met de reductor geldt:

$$V_{\text{red}} = V_0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1} = -0,76 + 0,0295 \log 0,1 = -0,79 \text{ V}$$

BELANGRIJKE OPMERKINGEN :

1. de halfcel met de reductor bevat naast de reductor (Zn) ook zijn geconjugeerde oxidator (Zn^{2+}). In de vergelijking van Nernst moet je deze twee concentraties invullen.
2. aangezien Zn vast is, kunnen we hiervoor geen concentratie invullen.
De waarde van de [ox] in de bovenstaande wet van Nernst wordt dan ook 1.

Voor de halfcel met de oxidator geldt:

$$V_{\text{ox}} = V_0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} = 0,34 + 0,0295 \log 0,1 = 0,31 \text{ V}$$

De halfcel met de reductor heeft dus een potentiaal van $-0,79 \text{ V}$.

De halfcel met de oxidator heeft een potentiaal van $+0,31 \text{ V}$.

3. BEPERKINGEN

De elektrodepotentialen die men met de vergelijking van Nernst kan uitrekenen zijn theoretische evenwichtswaarden.

Wanneer men het experimenteel gaat verifiëren, klopt er meestal niet veel van.

Dit komt omdat er meerdere elektrochemische evenwichten tegelijk de potentiaal kunnen bepalen en dat leidt tot het instellen van een mengpotentiaal.

Daarnaast speelt bij het instellen van het evenwicht de reactiesnelheid een rol.

Vooraf in gevallen waarin samengestelde ionen ($\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ in vergelijking met $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) een rol spelen is de ionstelling van het evenwicht vaak traag.

Het elektrochemische evenwicht met de grootste uitwisselingsstroomdichtheid (reactiesnelheid) is het meest bepalend voor de gemeten mengpotentiaal.

4. NUT VAN DE VERGELIJKING VAN NERNST

Vooraf bij het voorspellen of een redoxreactie al of niet spontaan kan verlopen speelt de vergelijking een belangrijke rol.

Ook in gevallen dat metingen in vergelijkbare situaties gedaan worden is het vergelijken van de resultaten, ondanks de onder "Beperkingen" genoemde problemen, goed mogelijk.

Voorbeelden hiervan zijn het gebruik van de vergelijking om het potentiaalverloop tijdens een potentiometrische titratie te beschrijven.

Ook de relatie tussen de pH van een oplossing en de gemeten potentiaal met een pH-elektrode is prima in overeenstemming met de waarden die volgens de vergelijking van Nernst gevonden worden.