

Anvendelse av Nernst-likningen i elektrokjemi

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Walther Hermann Nernst (1864-1941) var en tysk fysikalsk kjemiker som er best kjent for sitt arbeid innen termodynamikk og elektrokjemi, noe som kulminerte i formuleringen av Nernst-likningen. Han var en pioner innen kjemisk termodynamikk og ble tildelt Nobelprisen i kjemi i 1920 for sin formulering av den tredje loven i termodynamikk, som beskriver forholdene ved absolutt nullpunkt. Nernst spilte også en viktig rolle i utviklingen av kvantekjemi og elektrolyser.

Nernst-likningen er en fundamental likning i elektrokjemi som brukes til å beregne cellepotensialet for en elektrokjemisk celle under ikke-standard betingelser. Mens standard reduksjonspotensialer gir oss cellepotensialer ved ideelle betingelser (1 M konsentrasjon av alle ioner, 1 atm trykk for alle gasser, 25 °C), gir Nernst-likningen oss muligheten til å beregne cellepotensialet for en redoksreaksjon som ikke skjer ved standard betingelser. Omvendt kan likningen også brukes til å finne konsentrasjoner av ioner i løsning ved å måle cellespenning til reaksjonen.

Nernst-likningen er gitt ved

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

hvor de ulike symbolene er

E er cellepotensialet under faktiske betingelser.

E^0 er cellepotensialet under standardbetingelser ($E^0 = E^0_{\text{katode}} - E^0_{\text{anode}}$ fra spenningsrekka)

R er gasskonstanten (8,314 J/(mol·K)).

T er temperaturen i Kelvin.

n er antall mol elektroner som overføres (for den balanserte reaksjonslikningen).

F er Faradays konstant (96485 C/mol).

Q er reaksjonskvotienten, som er forholdet mellom konsentrasjonene av produktene og reaktantene, altså de faktiske konsentrasjoner satt inn i likevektsuttrykket.

Ved standard temperatur (25 °C eller 298,15 K), kan likningen forenkles ved å slå sammen konstantene R og F og temperaturen T . Da blir likningen

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log(Q)$$

Merk at her er likningen omskrevet med 10-logaritmen $\log$ og ikke den naturlige logaritmen, $\ln$. Dette uttrykket gjør det lettere å bruke når man jobber med reaksjoner ved 25 °C.

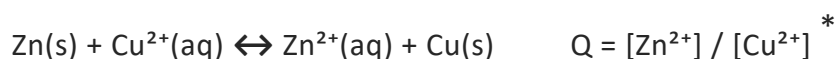
Merk også at dersom vi har standardbetingelser (alle konsentrasjoner er 1 M; alle gasstrykk 1 atm), så vil $Q = 1$ og da blir $E = E^0$ som vanlig siden $\log(1) = \ln(1) = 0$ og det siste leddet faller bort.

La oss se på et par eksempler på anvendelse av Nernst-likningen.

Eksempel 1: Beregning av reelt cellepotensial

La oss beregne cellepotensialet for en galvanisk celle under ikke-standard betingelser. Vi lar temperaturen være 298 K (ca. 25°C). Cellen er satt sammen av følgende elektroder:

Sink Zn(s)- og kobber Cu(s)-elektroder som står i løsninger av henholdsvis $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ og $[Cu^{2+}] = 2,0 \text{ M}$. Den balanserte reaksjonslikningen for cellen er



Vi noterer også at $n = 2$; det er 2 elektroner som overføres fra Zn(s) til Cu^{2+} .

Standard reduksjonspotensialer fra spenningsrekka er gitt ved

$$Zn^{2+}/Zn : E^{\circ}_{red} = -0,76 \text{ V} \quad Cu^{2+}/Cu : E^{\circ}_{red} = +0,34 \text{ V}.$$

Standard celledspenning (E°_{celle}) regner vi da ut på følgende måte

$$E^{\circ}_{celle} = E^{\circ}_{katode} - E^{\circ}_{anode} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = \underline{1,10 \text{ V}}$$

Men dette kun gjelder dersom $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1,0 \text{ M}$. Hva skjer når vi reduserer konsentrasjonen av sink og øker konsentrasjonen av kobber i løsningene? Hvis vi ser litt på reaksjonslikningen over er det naturlig å tenke at reaksjonen vil «gå raskere», dvs at spenningen trolig vil øke, siden vi øker mengde reaktant og minker mengde produkt (altså flytter startbetingelsene «lenger unna» likevekt. Da forventer vi at reaksjonen skal gå «enda lenger» over mot likevekt – tenk på *Le Chateliers prinsipp* for forskyving av likevekter). La oss se om det stemmer!

Reaksjonskvotienten for dette systemet er $Q = [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] = 0,1 \text{ M} / 2,0 \text{ M} = 0,05$

Når vi setter dette inn i Nernst-likningen får vi (uten enheter)

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q) = 1,1 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln\left(\frac{0,1}{2,0}\right) = 1,1 - (-0,039) = 1,14 \text{ V}$$

og altså som forventet at celledspenningen øker litt.

Eksempel 2: Beregning av konsentrasjoner av reaktant og produkt

Vi kan ta utgangspunkt i samme reaksjon og stille spørsmålet «Hva er konsentrasjonen av sink og kobber når celledspenningen er redusert til 1,05 V? Da tar vi utgangspunkt i startkonsentrasjoner $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ og $[Cu^{2+}] = 2,0 \text{ M}$, og setter opp et molregnskap (siden

*

Reaksjonskvotienten Q er samme uttrykk som likevektskonstanten K . Forskjellen er at Q brukes om alle forhold og konsentrasjoner, mens K brukes som symbol ved likevekt.

volumene ikke endrer seg kan vi regne med konsentrasjoner og ikke gjøre om til mol!). 1 mol sink tilsvarer 1 mol kobber, det kan vi se fra den balanserte reaksjonslikningen. Da får vi likningene

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ny}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{gammel}} + X = 0,1 \text{ M} + X \quad [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ny}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{gammel}} - X = 2,0 \text{ M} - X$$

Dette kan vi nå sette rett inn i Nernst-likningen og finne X:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) = 1,1 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln\left(\frac{0,1 + X}{2,0 - X}\right) = 1,05$$

Løser vi denne likningen med hensyn på ln-funksjonen får vi likningen

$$\frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln\left(\frac{0,1 + X}{2,0 - X}\right) = 0,05$$

$$\ln\left(\frac{0,1 + X}{2,0 - X}\right) = 3,894$$

$$\left(\frac{0,1 + X}{2,0 - X}\right) = e^{3,894} = 49,12$$

$$X = 1,958$$

Da blir de nye konsentrasjonene $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ny}} = 2,058 \text{ M}$ og $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ny}} = 0,042 \text{ M}$. Vi ser som forventet at når celledspenningen avtar er reaksjonen forskjøvet over mot mer produkt (mer sink) og det er lite reaktant igjen i løsningen (Cu^{2+}). «Batteriet» er nesten utladet selv om spenningen ikke er helt nede på null.

Eksempel 3: Beregning av likevektskonstant

Nernst-likningen kan også brukes til å regne ut likevektkonstanten K for denne reaksjonen. Da må vi huske på at når en reaksjon har forløpt helt til den er i likevekt, så skjer det ikke noe mer. Det må bety at celledspenningen E er lik null (batteriet er helt utladet). Vi setter rett inn i Nernst-likningen og får

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) = 1,1 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln(K) = 0$$

Vi finner følgende uttrykk for $\ln K$:

$$\ln(K) = \frac{1,1 \cdot 2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298} = 85,68$$

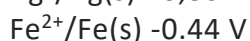
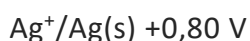
Og videre

$$K = e^{85,68} = 1,6 \cdot 10^{37}$$

Merk: Når vi regner ut konsentrasjoner eller likevektskonstanter på denne måten som vist i eksempel 2 og 3, så må man være klar over at små avrundingsfeil kan føre til store utslag i svaret siden funksjonen e^x er veldig «sensitiv» for store verdier av x .

Oppgave 1: Beregning av reelt cellepotensial

Vi setter opp en galvanisk celle med følgende to elektroder og en saltbro: jernstav i 0,010 M Fe^{2+} løsning og en sølvstav i en 0,80 M Ag^+ løsning. Temperaturen er 298 K. Gitt følgende standard reduksjonspotensialer E°



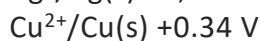
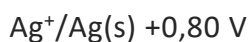
- Hva blir redusert og hva blir oksidert?
- Forklar/vis at Nernst-likningen for denne reaksjonen kan skrives som

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q) = 1,24 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln\left(\frac{0,010}{0,80^2}\right)$$

- Beregn celledspenningen for denne cellen.

Oppgave 2: Ulike parametere som påvirker cellepotensial

Vi setter opp en galvanisk celle med følgende to elektroder og en saltbro: kobberstav i 0,005 M Cu^{2+} løsning og en sølvstav i en 0,80 M Ag^+ løsning. Temperaturen er 298 K. Gitt følgende standard reduksjonspotensialer E°



- Hva blir redusert og hva blir oksidert?
- Skriv balansert likning for reaksjonen som driver denne cellen. Hva er verdien av n for denne cellen?
- Skriv opp et uttrykk for reaksjonskvotienten Q for reaksjonen, uttrykt ved hjelp av $[\text{Ag}^+]$ og $[\text{Cu}^{2+}]$
- Hva er den reelle celledspenningen for denne cellen?

- e. Se på Nernst-likningen. Hvordan vil celledspenningen endre seg med temperatur, gitt at de andre parameterne holdes like? Vil den øke eller vil den minke?

Vi tilsetter så litt fast NaCl til halvcellen med sølvstav slik at konsentrasjonen av kloridioner $[Cl^-] = 0,80 \text{ M}$ før utfelling av $AgCl(s)$. Se bort ifra volumendringen pga det faste stoffet. Løselighetsproduktet K_{sp} for $AgCl(s)$ ved temperatur 298K er $1,77 \cdot 10^{-10}$.

- f. Hva blir den nye konsentrasjonen av Ag^+ i denne halvcellen?
- g. Hvordan vil dette påvirke celledspenningen? Vis både ved å begrunne svaret ut i fra Nernst-likningen og ved utregning.

Oppgave 3: Bruk av Nernst-likningen for å bestemme pH

Nernst-likningen kan også brukes på halvcellepotensialer, altså også for å justere reduksjonspotensialer slik de er skrevet i spenningsrekka. Spenningsrekka er listet på en vilkårlig skala hvor man har valgt en hydrogen/platina elektrode som referanse – denne kalles ofte for *standard hydrogenelektrode* (SHE) og består av en løsning av $[H^+]$ med konsentrasjon 1M i likevekt med hydrogengass som bobles gjennom løsningen med trykk 1 atmosfære. Reaksjonen og Nernst-*halvcelle*likningen for denne elektroden er gitt ved



$$E_{SHE} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} \right)$$

hvor $[H^+] = 1 \text{ M}$ og gasstrykket av H_2 -gassen er $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ og $T = 298,15 \text{ K}$. Legg merke til at $[H^+]$ er i annen potens fra den balanserte likningen og at $n = 2$.

Denne elektroden puttes så over i en ukjent løsning, mens det tilføres hydrogengass slik at trykket opprettholdes på 1 atm, og vi måler en spenning på 0,059 V i forhold til standardverdien på 0 V.

- a. Hva er konsentrasjonen av $[H^+]$ i den ukjente løsningen?
- b. Hva er pH i den ukjente løsningen?

Løsningsforslag til de 3 oppgavene vil bli publisert på våre nettsider rett før jul! Lykke til med forberedelsene til runde 2!