

# VAN NERNST TOT HASSELBALCH - VAN REDOX TOT BUFFER

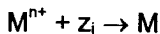
## Redoxreacties, neerslagen, complexen, zuren en basen Parallelen in de differentiatie

Walther Nernst (1864 - 1941) heeft zijn naam gegeven aan een verdelingsvergelijking (1891), een lamp en *de vergelijking van Nernst* (1889). De vergelijking van Nernst werd meer dan honderd jaar geleden ontwikkeld. Hoog tijd dus om in dit verband alles nog eens op een rijtje te zetten en na te gaan of alles nog wel klopt.



Walther Nernst

In zijn huidige vorm wordt de vergelijking van Nernst uitsluitend voor gas en metaalionen gebruikt, waarbij de "activiteit" van het gas of metaal gelijk aan één is :  
(1)



met als potentiaal

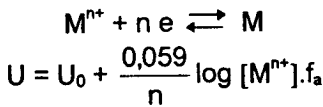
$$U = U_0 + \frac{2,3 RT}{z_i F} \log a_i = U_0 + U_n \log a_i$$

U gemeten potentiaal tussen de referentie- en de meetelektrode;  
U<sub>0</sub> normaalpotentiaal, thermodynamisch te bepalen ook;  
2,3 omzetting van ln naar log;  
R de gasconstante;  
T absolute temperatuur;  
z<sub>i</sub> lading van het ion ;  
a<sub>i</sub> activiteit van het ion;  
U<sub>n</sub>  $\frac{2,3 RT}{z_i F}$  de *Nernst slope*  
(richtingscoëfficiënt).

De *Nernst slope* moet dus per ion, per temperatuur aangegeven worden want de lading van het ion z<sub>i</sub> en temperatuur zitten mee in U<sub>n</sub>. Het getal dat de scheikundige voor een eenwaardig positief ion moet van buiten leren is 59,16 mV bij 25°C wanneer alles perfect functioneert. Wie 59,16 mV afrond naar 60 mV moet bij iets minder dan 30°C proeven uitvoeren. Maar de meeste scheikundigen spreken liever over 0,059 V en gebruiken voor het symbool z<sub>i</sub> het symbool n en voor a<sub>i</sub> het symbool [M<sup>n+</sup>].

Het is niet helemaal duidelijk of men voor "activiteit" van een metaalion buiten het symbool  $a_i$  voor het symbool  $[M^{n+}]$  kiest of het symbool  $[M^{n+}]$  of het symbool  $(M^{n+})$ . N.V. Alexeyev (2) gebruikt  $[M^{n+}]$  als symbool voor activiteit. Douglas A. Skoog en Donald M. West (3) gebruiken het symbool  $[M^{n+}]$  eerder als "concentratie van  $M^{n+}$ ", maar ze laten de dimensie  $\text{mol.l}^{-1}$  steeds achterwege.

Maar in feite is het bij de vergelijking van Nernst niet nodig om het begrip "activiteit" te koppelen aan concentratie van het ion. V eel realistischer is het om de "activiteitscoëfficiënt" over te brengen naar de normaalpotentiaal en het symbool  $[M^{n+}]$  inderdaad voor concentratie te gebruiken, met het weglaten van de dimensie  $\text{mol.l}^{-1}$ .



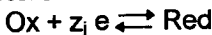
$[M^{n+}]$  concentratie van het ion in  $\text{mol.l}^{-1}$   
 $f_a$  activiteitsco eff. met dimensie  $\text{l.mol}^{-1}$

$$U = (U_0 + \frac{0,059}{n} f_a) + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] =$$

$$U = U_0^* + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}]$$

$U_0^*$  een normaalpotentiaal die varieert met de ionensterkte van de oplossing.

In redoxsystemen wordt de vergelijking van **Nernst** vervangen door de vergelijking van **Peters**



$$K = \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

met als potentiaal

$$U = U_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$U$  gemeten potentiaal tussen de referentie- en de meetelektrode  
 $U_0$  normaalpotentiaal, thermodynamisch te bepalen  
 $n$  lading van het ion  
 $a_{\text{ox}}$  activiteit of concentratie van het oxidans  
 $a_{\text{red}}$  activiteit van het reductans

Hier kan men het begrip "activiteit" wiskundig ook overbrengen naar de normaalpotentiaal én ook de evenwichtsconstante, zodat de activiteit van een ion, ook hier terug concentratie van een ion wordt, en de activiteit eerder verbonden wordt met de normaalpotentiaal en met de "evenwichtsconstante" zijnde  $pK = \Delta G/\text{constante}$ : de thermodynamische chemische potentiaal.

$$U = U_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \text{ wordt}$$

$$U = U_0^* + \frac{0,059}{n} \log \left[ \frac{\text{ox}}{\text{red}} \right]$$

$U_0^*$  een normaalpotentiaal die varieert met de ionensterkte van de oplossing.

$$K = \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} = \frac{f_{\text{ared}}[\text{red}]}{f_{\text{aox}}[\text{ox}]}$$

$f_{\text{ared}}$  activiteitsco effici ent van het reductans met dimensie  $\text{l.mol}^{-1}$

$f_{\text{aox}}$  activiteitsco effici ent van het oxidans met dimensie  $\text{l.mol}^{-1}$

$[\text{red}]$  concentratie van het reductans in  $\text{mol.l}^{-1}$

$[\text{ox}]$  concentratie van het oxidans in  $\text{mol.l}^{-1}$

$$\frac{f_{\text{aox}}}{f_{\text{ared}}} K = \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} = K^*$$

$$pK = -\log K = \Delta G/\text{constante} = pK^* \pm \log \text{coëfficiënt}$$

Dit betekent dat de "niet thermodynamisch" gemeten  $pK^*$  van een reactie NIET constant is, bij gelijke druk en

temperatuur, maar ook varieert met de ionensterkte van een oplossing. Wat overeenstemt met het experiment. (4)

In de verdere tekst zal er niet meer gesproken worden over activiteit, maar wel over concentratie met symbool [..], zonder aanduiding van de dimensie mol.l<sup>-1</sup>.

Neem 1 mol per liter oplossing oxidans (ox) dat door opname van één elektron reductans wordt :

conc. ox mol/l	conc. red mol/l	log ox/red	U/0,059
0,99	0,01	2	7
0,9090909	0,09090909	1	6
0,8	0,2	0,6	5,6
0,6666666	0,33333333	0,3	5,3
0,5	0,5	0	5
0,3333333	0,66666666	-0,3	4,7
0,2	0,8	-0,6	4,4
0,09090909	0,909090909	-1	4
0,01	0,99	-2	3

ox + e ⇌ red U<sub>0</sub> = een gekend voltage bijvoorbeeld 0,295 V.

Wanneer we het oorspronkelijk idee van Nernst goed ontleden, kan de concentratie van oxidans of reductans nooit nul worden. Nernst ging er immers van uit dat een metaal (reductans) in een oplossing de tendens heeft kationen (oxidans) af te geven, waarbij er elektronen in het metaal achterblijven (5).

Wie 1 mol oxidans in oplossing heeft kan rekenen op een heel klein beetje reductans. Willekeurig gekozen kan 10<sup>-8</sup> mol.l<sup>-1</sup> reductans als kleine hoeveelheid worden aanzien, in evenwicht met 1-10<sup>-8</sup> mol.l<sup>-1</sup> oxidans.

De vergelijking heeft volgende numerieke waarde :

$$U = 0,295 + 0,059 \log \frac{0,999\ 999\ 99}{0,000\ 000\ 01} = 0,295 + 0,059 \log 10^{+7,99999}$$

$$U/0,059 = 0,299/0,059 + 7,99999 = 5 + 7,99999 = 12,99999$$

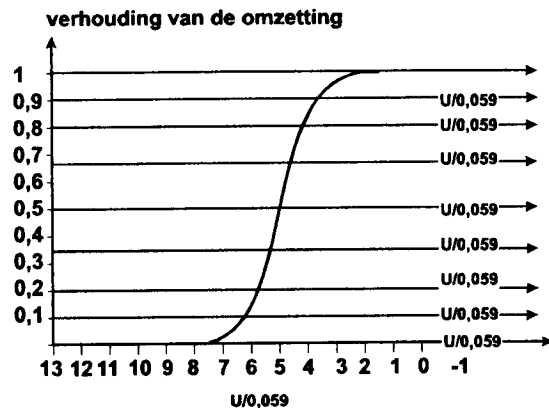
Door elektrolyse kan het oxidans omgezet worden naar reductans.

Gedurende de elektrolyse kan men telkens de potentiaal/0,059 berekenen in functie van de omzetting :

Plaatsen we nu in een y-as de potentiaal-as per verhouding en in de x-as de - potentiaal die berekend

werd en verbinden we de respectievelijke punten, dan bekomen we figuur 1 :

Nota : sommige auteurs (o.a. Monnier, Haerdi en Rusconi in Chimie Analytique, Dunod) nemen in de x-as een positieve potentiaal; anderen (o.a. Hoste en Verbeeck UG) nemen in de x-as een negatieve potentiaal.



Figuur 1

Figuur 1 is ook de theoretische titratiecurve van het oxidans met een reductans met lagere potentiaal.

De figuur kan eveneens vergeleken worden met de stroom-spanningscurve die experimenteel bepaald wordt bij polarografie, wanneer men in de y-as kathodestroom plaatst en in de x-as een stijgende spanning.

Vervolgens kan deze curve ook gevonden worden vanuit de zuur/base-problematiek (6) (7):



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$C_0 = [HA] + [A^-]$$

$$[A^-] = \frac{C_0 \cdot K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

$$[HA] = \frac{C_0 \cdot [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

De berekening van  $[A^-]$  of  $[HA]$  in functie van  $[H_3O^+]$  in een conc.-pH-grafiek geeft namelijk volledige identieke cijfers voor het geval  $pK_a = 5$  en  $C_0 = 1$  :

[A <sup>-</sup> ]	[HA]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	pH
0,99	0,01	10 <sup>-7</sup>	7
0,9090909	0,09090909	10 <sup>-6</sup>	6
0,8	0,2	10 <sup>-5,6</sup>	5,6
0,6666666	0,3333333	10 <sup>-5,3</sup>	5,3
0,5	0,5	10 <sup>-5</sup>	5
0,3333333	0,6666666	10 <sup>-4,7</sup>	4,7
0,2	0,8	10 <sup>-4,3</sup>	4,4
0,09090909	0,9090909	10 <sup>-4</sup>	4
0,01	0,99	10 <sup>-3</sup>	3

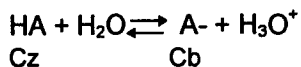
Of meer algemeen, de curve van figuur 1 is gelijk aan die welke ontstaat uit de berekening van de concentratie ligand in een complex :  $[M] = C_{\text{ligand}} / (1 + K_{\text{ls}} \cdot [L])$  (8). Op de gelijkheid tussen zuren en basen moet sinds de theorie van Lewis, zeker niet meer teruggekommen worden.

Uit de curve van figuur 1 kan men ook afleiden dat  $pK_a = \log K_a = U_0 / 0,059$ , waardoor de gelijkheid tussen zuren en basen, complexen en redoxreacties zichtbaar aangetoond wordt.

De gelijkheid tussen redoxreacties en zuren/ basen, complexen kan men verder ook nog wiskundig waarnemen in de gelijkheid tussen de formule van Peters

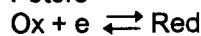
en de formule van Henderson Hasselbalch om de pH van buffers te berekenen.

In 1908 heeft *Henderson - Hasselbalch* de algemeen gebruikte bufferformule ontwikkeld voor een mengsel zwak zuur met geconjugeerde base:



$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Bij redoxreacties met de formule van Peters



$$U = U_0 + 0,059 \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

of

$$U = U_0 + 0,059 \log \frac{[ox]}{[red]}$$

kan men, zoals gezien, alle factoren door 0,059 delen en bekomt men:

$$\frac{U}{0,059} = \frac{U_0}{0,059} + \log \frac{[ox]}{[red]}$$

En wanneer men dan  $U/0,059$  vervangt door pH en  $U_0/0,059$  vervangt door  $pK_a$ , bekomt men als het ware de formule van Henderson-Hasselbalch voor redoxreacties:

$$pH = pK_a + \log \frac{[ox]}{[red]} ???$$

In feite zijn alle zuur/base- of complexreacties in werkelijkheid redoxreacties, kan men dus ook stellen.

En er is natuurlijk nog meer. Wie aanneemt dat de activiteit van een reductans 1 kan blijven, zoals

dit bij redoxsystemen met metalen voorkomt, verkrijgt andere waarden met de vergelijking van Nernst :

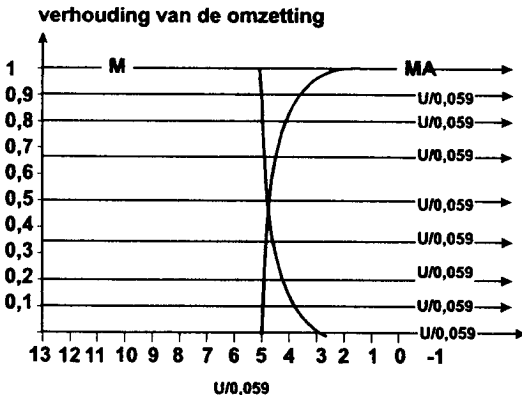
conc. ox mol/l	activiteit red	log ox/red	U/0,059
0,99	1	0	5
0,9090909	1	-0,04	4,96
0,8	1	-0,1	4,9
0,6666666	1	-0,18	4,82
0,5	1	-0,3	4,7
0,3333333	1	-0,48	4,52
0,2	1	-0,7	4,3
0,09090909	1	-1	4
0,01	1	-2	3

[A]	[HA]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	pH
0,99	10 <sup>-5</sup>	0,01	5
0,9090909	10 <sup>-4,96</sup>	0,09090909	4,96
0,8	10 <sup>-4,9</sup>	0,2	4,9
0,6666666	10 <sup>-4,82</sup>	0,3333333	4,82
0,5	10 <sup>-4,7</sup>	0,5	4,7
0,3333333	10 <sup>-4,52</sup>	0,6666666	4,52
0,2	10 <sup>-4,3</sup>	0,8	4,3
0,09090909	10 <sup>-4</sup>	0,9090909	4
0,01	10 <sup>-3</sup>	0,99	3

De elektrolyse van een metaalion naar een metaal volgt klaarblijkelijk dezelfde numerieke wetmatigheid als het ontstaan van neerslagen.

Wie begint door te denken en verfijnd waarneemt heeft het een beetje moeilijker. De polarografische curve van de reductie van metalen (zink, cadmium ...) volgt nooit figuur 2 maar wel figuur 1.

Men kan zich afvragen of het begrip *activiteit van een metaal en een neerslag* = 1 wel echt zo wetenschappelijk is als het zich voordoet. Natuurlijk kan men niet ontkennen dat alle deeltjes in een oplossing een invloed op elkaar uitoefenen. Anderzijds is het niet vanzelfsprekend om die invloed over een zelfde kam te scheren. Wie beweert dat de activiteit van een neerslag, een vast product, een gas activiteit één heeft, vergeet in feite rekening te houden met de realiteit, al werd het begrip "activiteit" juist ingevoerd om met de realiteit rekening te houden.



Figuur 2

De waarden en de curve van figuur 2 zijn ook terug te vinden bij neerslagen.

Nemen we als voorbeeld 1 mol M<sup>+</sup> dat met A<sup>-</sup> een neerslag vormt :



Om het evenwicht te berekenen van neerslagreacties wordt algemeen gewerkt met een ionenproduct of oplosbaarheidsproduct :  $K_{\text{solubility}} = K_s$ . Neem voor het neerslag MA volgende waarde  $K_s = [M^+][A^-] = 10^{-5}$  (9) en bereken [A] in functie van [M<sup>+</sup>] met volgend schema:

In werkelijkheid wordt figuur 2 terug figuur 1 wanneer we ons indenken dat de activiteit van een vast product, een neerslag, een gas NIET gelijk is aan één, maar dat de vaste deeltjes wel degelijk aanwezig zijn in de oplossing, zoals de deeltjes van een complex dit ook zijn. In dat geval is het ionenproduct en de vergelijking van Nernst een erg kunstmatige constructie en worden in de redoxreacties, neerslagreacties, complexen, zuren en basen parallelen zichtbaar. Valt de vergelijking van Nernst voor metaal- en gasen hierdoor in

ongenade? Waarschijnlijk niet, want het scheikundige denkwerk met "activiteiten" voor gassen en vaste stoffen gelijk aan één is zo ingeburgerd en zo eenvoudig

om ermee te werken, dat het waarschijnlijk wel nooit zal verdwijnen, zelfs niet wanneer men kan bewijzen dat een neerslag een "niet opgelost complex" is.

---

## LITERATUUR

- (1) Metrohm titratordagen 6 - 7 juni 1991, Pleuger Wijnegem
- (2) N.V. Alexeyev *Quantitative Analysis* vertaald door E.B. UVAROV Mir Publishers
- (3) Douglas, A. Skoog en Donald M. West *Fundamentals of Analytical Chemistry* Holt, Rinehart Winston
- (4) Mertens, W." - '*Activiteit/evenwichtsconstanten, bepaal zelf de pK en maak de activiteit zichtbaar*', VCV-Tijdingen 1989/1.
- (5) Brockhaus ABC Chemie VEB F.A. Brockhaus Verlag Leipzig 1969
- (6) Mertens, W. "*Zuur/base analyse*," Acco, Leuven, 1989.
- (7) Freiser, H., and Fernando, Q., "*Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*," John Wiley & Sons Inc., NY, London, p 238 (1963).
- (8) Mertens, W., '*Complexometrische titraties in grafieken*', VCV Tijdingen 1988
- (9) Mertens, W. *Neerslagen en oplosbaarheid een evenwicht of een overgang tussen twee toestanden. Kan de werkelijkheid achterhaald worden?* VCV Tijdingen 1991

---

Walter Mertens  
Karel de Grote-Hogeschool  
Dept. IW&T

### Een toemaatje

Wanneer het begrip activiteit verbonden blijft met concentratie kan men een mooi verhaal bedenken dat over een boekhouder gaat, waarvan de kas niet klopt met de ingebrachte bedragen. Die boekhouder is niet dom en komt op het begrip "activiteit van het kapitaal", om de kas te laten kloppen.

Stel dat de boekhouder 1 000 000 000,- BEF heeft ontvangen als KAPITAAL (concentratie:  $10^{+9}$  BEF.kas<sup>-1</sup>). Na enige tijd vindt de boekhouder zonder meer en zonder enige aanleiding of uitleg slechts 800 000 000,-BEF terug, want in de wereld kunnen er sommige sommen plots verdwijnen door de aanwezigheid van meerdere mensen (zouden dit ionen zijn).

De oplossing voor dit probleem is volgens boekhouder, die steeds voldoende punten haalde in het vak Chemie zeer eenvoudig: vermenigvuldig  $10^{+9}$ BEF.kas<sup>-1</sup> (concentratie) met  $0,8 \cdot 10^{+9}$  kas.BEF<sup>-1</sup> (activiteitscoëfficiënt) en men bekomt het terug te vinden bedrag = "activiteit van het kapitaal"

Deze boekhouder heeft een schouderklopje gekregen maar het was niet met de opmerking dat hij dat bijzonder goed gevonden had en dat inderdaad de balans in evenwicht was..., het schouderklopje kwam van de man met een stok (een "gent armé"), die nooit voldoende punten had behaald in het vak Chemie en die zijn "activiteit" op een duidelijk andere wijze demonstreerde dan in de scheikundige oplossing, waar concentratie "activiteit" zou zijn.