



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tea Ostojić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

NERNSTOVA JEDNADŽBA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Preočanin

Zagreb, 2018. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

1. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Preočanin

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	- 9 -
§ 2. POVIJESNI PREGLED.....	- 11 -
2.1. Život Walthera Hermanna Nernsta	- 11 -
2.2. Potreba za Nernstovom jednažbom	- 12 -
§ 3. IZVOD NERNSTOVE JEDNADŽBE	- 15 -
§ 4. PRIMJENA NERNSTOVE JEDNADŽBE	- 18 -
4.1. Primarni elektrokemijski članci	- 18 -
4.2. Sekundarni elektrokemijski članci	- 20 -
4.3. Elektrokemijski senzori.....	- 21 -
4.3.1. Referentne elektrode	- 22 -
4.4. Biološke membrane.....	- 23 -
LITERATURNI IZVORI	- 25 -

§ Sažetak

Walther Hermann Nernst, iako najpoznatiji po svojoj jednadžbi i trećem zakonu termodinamike, bavio se različitim granama kemije i u svakoj ostavio značajan trag. Njaveći je trag ostavio u elektrokemiji i termodinamici. Nernstova jednadžba, temeljna jednadžba elektrokemije, je jednadžba koja opisuje ovisnost elektrodnog potencijala članka o koncentraciji iona elektrolita. Njome je omogućen daljnji razvoj elektrokemijskih članaka i njihova šira primjena.

Danas Nernstova jednadžba pronalazi primjenu u različitim granama znanosti, posebice u fizikalnoj i analitičkoj kemiji, biokemiji te medicini, a u industriji je primjena šira nego što se to čini na prvi pogled, npr. u razvoju baterija, tehnologije, akumulatora i medicinskih pomagala.

Ovaj rad daje povijesni pregled, razvoj i izvod same Nernstove jednadžbe te navodi neke njezine primjene.

§ 1. UVOD

Elektrokemija je grana fizikalne kemije koja svoju veliku primjenu pronalazi još od 19. stoljeća, posebice u industrijskoj sferi. Počela se značajno razvijati otkrićem elektrokemijskog članka početkom 18. stoljeća, ali za postavljanje Nernstove jednadžbe i pobliže opisivanje elektromotivnosti ili elektromotorne sile bilo je potrebno više od jednog stoljeća.

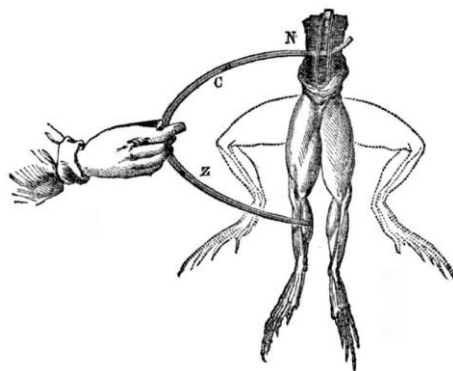
Elektrokemija proučava kemijske promjene uslijed djelovanja električne struje. Elektrokemija se može podijeliti u 3 grane¹: ioniku, elektrodiku i elektroanalitiku.

Ionika daje teorijski opis elektrolitnih otopina i modela poput Debye-Hückel modela, Bjerrum modela; te objašnjava vodljivost elektrolita i utjecaj ionskih interakcija na kemijsku ravnotežu.

Elektrodika se bavi proučavanjem elektrokemijskih članaka, odnosno vrstama elektroda koje se mogu koristiti; kemijskom ravnotežom unutar elektrokemijskih članaka, elektrodnim potencijalom i Nernstovim zakonom. Također, proučava i kinetiku elektrokemijskih procesa.

Elektroanalitika se bavi metodama primjene elektrokemije u analitičke svrhe, poput razvoja ion-selektivnih elektroda, mjerenjem pH-vrijednosti, stacionarnom, cikličkom i pravokutnom voltametrijom i sl.

Početak elektrokemije kao zasebne grane fizikalne kemije seže u 16. stoljeće kada je prvi put opisana pojava magnetizma i statički elektricitet² (tzv. „jantarni efekt“). Sredinom 17. stoljeća kada je osmišljen generator statičkog elektriciteta, stakleni balon sa sumpornom kuglom, započeli su opsežnija istraživanja s elektricitetom te primjena elektriciteta u medicinske svrhe. Već se tada raspravljalo o prirodi i porijeklu elektriciteta koji je krajem 18. stoljeća interpretiran kao biološki efekt. Tu mu je „definiciju“ pripisao poznati talijanski fizičar i pionir bioelektromagnetizma L. Galvani nakon što je izveo pokus sa žabom i metalnim pločicama (slika 1.).



Slika 1. Galvanijev pokus s elektrodama i žabom.³

Krajem 18. stoljeća razvijene su prve baterije i započeo je razvoj tehnologije. Početkom 19. stoljeća razvijene su metode elektrolize koje su omogućile otkrivanje novih elemenata i daljnji razvoj industrije. Već se tada znalo za postojanje elektromotorne sile, ali je njezino porijeklo sve do kraja 19. stoljeća bilo nerazjašnjeno kada je W. H. Nernst pobliže objasnio kako i zbog čega dolazi do te pojave. Tada je povezoa kemijsku termodinamiku s elektrokemijskim člancima te izveo Nernstovu jednadžbu.⁴

§ 2. POVIJESNI PREGLED

2.1. Život Walthera Hermanna Nernsta

Walther Hermann Nernst, njemački fizičar i kemičar, rođen je 25. lipnja 1864. u Wąbrzeźnu u Poljskoj. Od početka djetinjstva je pokazivao zainteresiranost za znanost i nova otkrića te je uvijek bio u potrazi primjene istih u industriji. Svoje je znanstveno školovanje započeo u Zurichu 1883., a također se školovao u Berlinu, Grazu i Wurzburgu.⁵

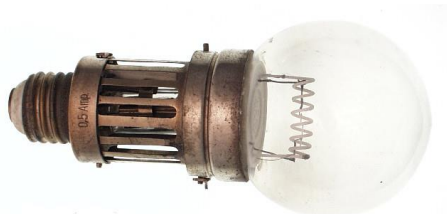


Slika 2. Walther Hermann Nernst.⁶

Na Sveučilištu u Grazu publicirao je svoj prvi rad pod mentorstvom A. von Ettinghausena u kojemu su prezentirali otkriće Ettinghausenovog ili Nernstovog efekta. Nernstov efekt⁷ je termomagnetska pojava uslijed koje se u (polu)vodiču uz magnetsko polje, okomito na smjer temperaturnog gradijenta uzrokovanog različitim temperaturama na njegovim krajevima, javlja poprečna termoelektrična sila; te obrnuto ukoliko se primjeni magnetsko polje i tok struje dolazi do pojave temperaturnog gradijenta. Nedugo kasnije je u suradnji s F. Kohlrauschom svoju teoriju potvrdio na Sveučilištu u Wurzburgu.

Potom je radio kao asistent na Sveučilištu u Leipzigu na prvom Zavodu za fizikalnu kemiju gdje je istraživao termodinamiku otopina i efekte pri prolasku električne struje kroz njih. Kratko je poučavao studente u Heidelbergu, a potom u Gottingenu. Nakon što mu je ponuđena pozicija profesora u Münchenu, u Gottingenu su mu osigurali mjesto na Sveučilištu kako bi ga zadržali u tadašnjoj Pruskoj. Tada je napisao svoju knjigu *Theoretische Chemie* (Teorijska kemija) koja je zbog popularnosti prevedena na engleski, francuski i ruski jezik. Izveo je Nernstovu jednadžbu, kojom je opisao elektrokemijski potencijal kao rezultat razlike koncentracija iona u otopinama povezanih polupropusnom membranom.

Izumio je Nernstovu lampu, žarulju koja ima niti oksida rijetkih metala na Zemlji i keramički dio, koji emitira zračenje bliskog infracrvenog područja elektromagnetskog spektra⁸ (780 – 2500 nm) kada se zagrije na visoku temperaturu. Njegova je lampa bila popularna zbog niže cijene od tada dostupnih lampi, a koristi se i danas u IR spektroskopiji (infracrvenoj spektroskopiji) i FTIR spektrometrima.



Slika 3. Nernstova lampa.⁹

Kako je oduvijek težio novim otkrićima počeo je proučavati osmotski tlak, tražeći poveznicu s elektrokemijom, te je postavio teoriju o prijenosu živčanog impulsa.

Iako je Nernst poznat po jednadžbi koja se smatra temeljnom jednadžbom elektrokemije, 1905. godine je postavio Nernstov toplinski teorem koji je kasnije doveo do razvoja trećeg zakona termodinamike. Nernst je tim teoremom iznio da prilikom približavanja temperaturi apsolutne nule ($T = 0$ K) promjena entropije pri fizikalnoj ili kemijskoj promjeni također teži nuli:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (1)$$

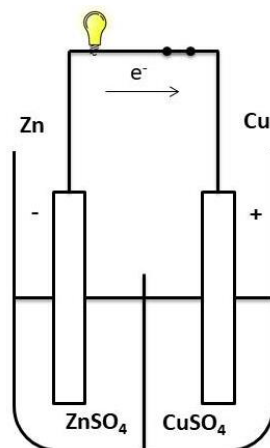
za što je 1920. godine dobio Nobelovu nagradu za kemiju.

Pored svega bio je izvrstan teoretičar te je objavom knjige 1893. godine *Teoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik* (Teorijska kemija sa stajališta Avogadrova zakona i termodinamike), koja je tada smatrana najboljom knjigom fizikalne kemije, pridonio prihvaćanju teorijske i kvantne kemije; a bavio se i astrofizikom.⁹

2.2. Potreba za Nernstovom jednadžbom

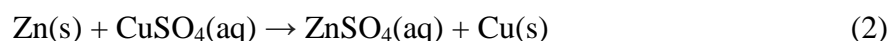
Već nekoliko desetljeća prije Nernstova rođenja znanstvenici su se pitali što je to elektromotorna sila i od kuda ona potječe. U tom se području 1793. godine istaknuo A. Volta; konstruirao je Voltin stup, elektrokemijsku bateriju koja se sastoji od naizmjenice poredanih pločica bakra i cinka uronjenih u vodenu otopinu sumporne kiseline i natrijevog klorida. Elektromotornu silu opisao je kao posljedicu dodira dvaju različitih metala te je naišao na neslaganje s dijelom znanstvenika (Voltini kritičari) koji su elektromotornu silu opisivali

isključivo kao posljedicu kemijske reakcije. Nakon više godina zagovaranja ovog načina tumačenja, M. Faraday je 1839. godine zaključio da se kemijska energija u Voltinom stupu pretvara u električnu energiju. J. F. Daniell je 1836. godine isto i dokazao tako što je preuredio Voltin stup i konstruirao Daniellov članak.



Slika 4. Daniellov članak.

Kemijska reakcija koja se odvija u Daniellovom članku je:



Standardna elektromotorna sila Daniellovog članka iznosi 1,1 V. Ovaj je članak bio jedini izvor struje u telegrafiji¹⁰ tijekom cijelog stoljeća te ima značajnu povijesnu ulogu u razvoju elektrokemije.

Poslije Daniellovog članka izumljen je niz članaka, između ostalog suha baterija i olovni akumulator koji i danas imaju široku upotrebu. H. E. Armstrong je 1886. godine tvrdio da kemijska pretvorba u članku nije ništa drugo nego „suprotna elektroliza“ čime je potvrdio Jouelovu teoriju iz 1841. godine kako je energija koju članak daje proporcionalna promjeni entalpije reakcije ΔH . Napredak u samoj teoriji dogodio se 1864. godine kad je A. Favre ustanovio da ne prelazi sva kemijska energija u električnu, nego da dio ostaje kao toplina u članku te je uveo jedinicu topline *calorie*.¹¹

U skladu s današnjim tumačenjem, W. Gibbs je 1878. godine izjednačio električnu energiju koju članak daje s Gibbsovom slobodnom energijom ΔG . Toplinski učinak reakcije, odnosno promjena entalpije ΔH daje električnu energiju samo promjenom slobodne Gibbsove energije, a ostalo je toplina¹¹:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (3)$$

gdje umnožak temperature i promjene entropije predstavlja toplinu.

H. von Helmholtz je 1882. godine promjenu slobodne Gibbsove energije izjednačio s radom koji obavi elektromotorna sila ako u reakciji u članku sudjeluju ioni:

$$\Delta G = -z F E \quad (4)$$

gdje z predstavlja naboj iona, F Faradayevu konstantu, a E elektromotornu silu. U Daniellovom je članku toplina zanemariva pa je rad koji obavi elektromotorna sila jednak promjeni entalpije reakcije.

Iako je time dan odgovor na pitanje što elektromotorna sila jest, pitanje o njenom porijeklu je i dalje bilo neodgovoreno. A. C. Becquerel je 1827. godine konstruirano koncentracijski članak^{11,12} od dvije bakrene elektrode uronjene u vodene otopine bakrova nitrata različitih koncentracija. Tim je člankom dobio struju i dokazao kako metal ima elektrodni potencijal prema otopini svoje soli, a ovisi o metalu i koncentraciji iona u otopini.

Tim se problemom bavio i sam Nernst koji je 1889. godine u Časopisu za fizikalnu kemiju objavio da svaki metal ima svojstven tlak otapanja P , a ion tog metala u otopini ima osmotski tlak p . Kad se metal uroni u otopinu svoje soli dolazi do „ulaženja“ iona metala u otopinu ako je $P > p$; odnosno metal dobije negativan naboj, a otopina pozitivan, a vrijedi i obrnuto. Tada je za elektromotornu silu napisao:

$$E = \frac{R T}{z F} \ln \frac{P}{p} \quad (5)$$

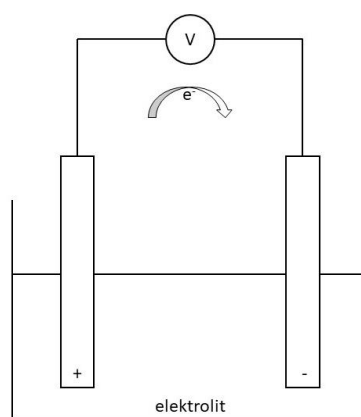
gdje je R opća plinska konstanta, F Faradayeva konstanta, T termodinamička temperatura, a z naboj metalnog iona. Poopćio je izraz uzevši da je omjer P/p jednak omjeru c_0/c , gdje c_0 predstavlja koncentraciju iona na metalu, a c koncentraciju iona u otopini te se uz uvjet da je $c_0 > c$ dobije:

$$E = E_0 + \frac{R T}{z F} \ln c \quad (6)$$

gdje je E_0 , prema Nernstu¹¹, elektrodni potencijal metala u odnosu na otopinu njegovih iona koncentracije c , ali elektrodni se potencijal ne može mjeriti nego usporediti s potencijalom druge elektrode u polučlanku spojenom preko otopine. Tada je predložio vodikovu plinsku elektrodu u kojoj vodik struji preko platinirane platinske elektrode. Vodik pod standardnim tlakom je u dodiru s otopinom u kojoj je aktivitet vodikovih iona jednak jedinici ($c(\text{HCl}) = 1,35 \text{ mol dm}^{-3}$). Prema takvoj „standardnoj“ vodikovoj plinskoj elektrodi određuju se elektrodni potencijali drugih elektroda (dogovorno za standardnu vodikovu elektrodu pri svim temperaturama vrijedi $E^\circ = 0$).

§ 3. IZVOD NERNSTOVE JEDNADŽBE

Elektrokemijski članak je članak u kojemu se kemijska energija pretvara u električnu energiju (galvanski članak) i obrnuto (elektrolizni članak). Sastoji se od dvije elektronski vodljive faze (metal ili poluvodič) koje se zovu elektrode, međusobno povezane ionski vodljivom fazom (vodene i nevodene otopine elektrolita, taline ili ionski vodljive čvrste tvari).¹³ Ukoliko se elektrolit razlikuje za pojedine polučlanke onda ih odvajamo polupropusnom membranom ili solnim mostom. Kao mjerni uređaj spaja se voltmetar.



Slika 5. Osnovni prikaz galvanskog članka

Elektrokemijski se članci najčešće prikazuju shematski i to tako da se članak u kojemu se odvija oksidacija piše s lijeve strane, a redukcija s desne strane:



gdje M_i i M_j predstavljaju elektrode, M_i^{n+} i M_j^{m+} ione metala elektroda odnosno elektrolit u koji su elektrode uronjene, $|$ granicu faza između elektroda i elektrolita, a $||$ solni most. Ukoliko su polučlanak odvojeni polupropusnom membranom umjesto dvije pune okomite linije koristi se jedna iscrtkana okomita linija.¹⁴ Lijevi polučlanak predstavlja članak u kojem dolazi do oksidacije:



a desni članak onaj u kojemu dolazi do redukcije:



Za svaki polučlanak definira se elektrodni potencijal (E_L i E_D) koji predstavlja potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao desna elektroda, a standardna vodikova elektroda kao lijeva elektroda i označava se simbolom E .

Standardni elektrodni potencijal E° pojedinih elektroda je potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda pri standardnim uvjetima, a standardna vodikova elektroda kao anoda. Standardni uvjeti prema IUPAC-u podrazumijevaju da su aktiviteti svih vrsta koje sudjeluju u reakciji jednaki 1, a tlak iznosi 1 bar. Unatoč dogovorenim standardnim uvjetima, u starijoj se literaturi često mogu pronaći „standardni“ elektrodni potencijali koji su određeni pri tlaku od jedne atmosfere (1 atm = 101325,15 Pa) i temperaturi od 25 °C.

Elektromotorna sila ili elektromotivnost je napon članka kada krugom ne teče struja i definirana je razlikom električnih potencijala elektroda:

$$E = \Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{red.}} - \Delta\varphi_{\text{oks.}} \quad (10)$$

Analogno, standardna elektromotorna sila ili standardna elektromotivnost je napon članka kada krugom ne teče struja, definirana razlikom standardnih električnih potencijala elektroda.

Općenito za električni rad vrijedi:

$$dW_{\text{el.}} = -\Delta\varphi dq \quad (11)$$

Kada krugom teče zanemariva struja, $\Delta\varphi$ možemo zamijeniti s elektromotornom silom E pa iz jednadžbe (11) slijedi:

$$dW_{\text{el.}} = -E dq \quad (12)$$

U tim uvjetima članak radi reverzibilno te je izvršeni električni rad maksimalan, a on je jednak promjeni slobodne Gibbsove energije dG pa iz jednadžbe (12) slijedi:

$$dG = -E dq \quad (13)$$

Ukupni naboj koji prođe kroz članak jednak je umnošku elementarnog naboja e i broju izmijenjenih elektrona N_e odnosno:

$$dq = e dN_e \quad (14)$$

$$dq = e L dn_e \quad (15)$$

gdje e predstavlja elementarni naboj elektrona, L Avogadrovu konstantu, a n_e množinu elektrona koja prođe kroz članak. Elementarni naboj elektrona e iznosi $1,602 \times 10^{-19}$ C, a Avogadrova konstanta $L = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹.

Iz jednadžbi (13) i (15) slijedi:

$$dG = -E e L dn_e \quad (16)$$

Doseg reakcije u članku jednak je množini izmijenjenih elektrona podijeljen s njegovim stehiometrijskim koeficijentom:

$$d\xi = \frac{dn_e}{z} \quad (17)$$

gdje z predstavlja stehiometrijski koeficijent elektrona.

Reakcijska Gibbsova energija odnosno parcijalna molarna Gibbsova energija je:

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} \quad (18)$$

pa kombinacijom jednadžbi (16), (17) i (18) slijedi:

$$\Delta_r G = -E e L z \quad (19)$$

Umnožak elementarnog naboja elektrona e i Avogadrove konstante L jednak je Faradayevoj konstanti¹⁵ $F = 96485,33 \text{ C mol}^{-1}$, pa slijedi:

$$\Delta_r G = -E F z \quad (20)$$

Prema Gibbs-Duhemovoj jednadžbi¹⁶ reakcijska Gibbsova energija jednaka je zbroju umnoška stehiometrijskog koeficijenta i kemijskog potencijala pojedinih vrsta odnosno:

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + R T \ln a_i) \quad (21)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (20) u jednadžbu (21) slijedi:

$$-z E F = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + R T \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (22)$$

Analogno, suma umnoška stehiometrijskog koeficijenta i standardnog kemijskog potencijala odgovara standardnoj Gibbsovoj energiji, pa dijeljenjem jednadžbe (22) sa $(-z \times F)$ slijedi:

$$E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{z F} - \frac{R T}{z F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (23)$$

Prema analogiji s jednadžbom (20) slijedi da je standardna elektromotivnost:

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{z F} \quad (24)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (24) u jednadžbu (23) slijedi Nernstova jednadžba:

$$E = E^\circ - \frac{R T}{z F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (25)$$

u kojoj se aktiviteti radi jednostavnosti i lakše primjenjivosti često zamjenjuju koncentracijama, odnosno umnožak aktiviteta eksponiranih na stehiometrijski koeficijent s reakcijskim kvocijentom Q :

$$E = E^\circ - \frac{R T}{z F} \ln Q \quad (26)$$

Osim ovog oblika Nernstove jednadžbe, često se u literaturi pronalazi:

$$E = E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log Q \quad (27)$$

koja vrijedi samo pri $T = 298,15 \text{ K}$, a dobije se uvrštavanjem konstanti R , F i prebacivanjem iz baze prirodnog logaritma u dekadski logaritama.

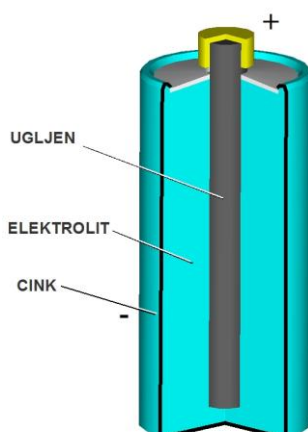
§ 4. PRIMJENA NERNSTOVE JEDNADŽBE

4.1. Primarni elektrokemijski članci

Galvanski su članci elektrokemijski članci u kojima dolazi do spontane oksido-redukcijske reakcije. Njih svrstavamo pod primarne elektrokemijske članke odnosno neobnovljive izvore električne energije. Najpoznatiji galvanski članci su Voltin, Daniellov, Leclanchéov, Westonov i litijski članak te su upravo tim redom razvijeni kroz povijest.

Voltin i Daniellov članak bili su u upotrebi sve do prvih desetljeća 20. stoljeća kada su radi praktičnosti i iskoristivosti zamijenjeni boljim inačicama.

Leclanché je 1868. godine načinio članak koji kao pozitivnu elektrodu ima ugljen u vrećici s manganovim dioksidom kao depolarizatorom, negativnu elektrodu od cinka, a elektrolit mu je otopina amonijeva klorida.¹⁷ Taj članak ima napon od 1,5 V, a koristi se i danas u fotoaparatom, radijskim prijemnicima i mnogim elektroničkim uređajima. Prednost ovog članka u odnosu na prijašnje članke je u njegovoj sigurnosti i duljini trajanja.



Slika 5. Leclanchéov članak.¹⁸

U Leclanchéovom članku na lijevoj se elektrodi odvija:



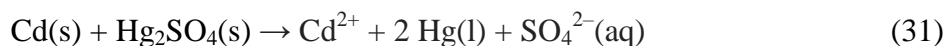
a na desnoj elektrodi:



Pojednostavljena Nernstova jednadžba za Leclanchéov članak glasi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{NH}_4^+}} \quad (30)$$

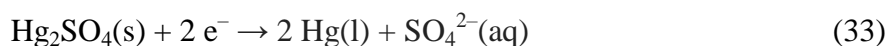
Krajem 19. stoljeća Weston je načinio Westonov članak koji pri temperaturi oko 20 °C i malim strujama ima točan i stalan napon^{19, 20} od 1,01862 V pa se radi korištenja u normativne svrhe naziva „normalnim člankom“. Sastoji se od pozitivne elektrode načinjene od žive prekrivene živinim(I) sulfatom kao depolarizatorom, negativne elektrode od kadmijeva amalgama prekrivenim kadmijevim(II) sulfatom te vodene otopine kadmijeva sulfata kao elektrolita, a elektrode su spojene platinskim žicama. Reakcija do koje dolazi u Westonovom članku je:



Reakcija na lijevoj elektrodi je:



a na desnoj:



Nernstova jednadžba za Westonov članak nakon zanemarivanja članova čiji su aktiviteti jednaki 1, glasi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{Cd}^{2+}}) \quad (34)$$

Litijski članak je suvremeni galvanski članak kojemu je negativna elektroda od litija, a pozitivna varira u ovisnosti o željenom naponu. Elektrolit litijskog članka je bezvodan, a najčešće se koristi sumporov dioksid otopljen u acetonitrilu. Naponi litijskih članaka su između 1,5 i 3,7 V, a životni vijek im je do 10 godina zbog čega im je cijena visoka i koriste se u elektroničkim uređajima za koje je potrebno vrlo pouzdano napajanje poput srčanih stimulatora i sl.²¹

Baterija predstavlja niz spojenih galvanskih članaka, iako se danas taj naziv koristi i za jedan samostalni članak. Naponi koje daju baterije su shodno tome višekratnici napona pojedinih članaka od kojih se one sastoje. Kako je kapacitet baterija jako malen koriste se samo za uređaje s malom potrošnjom struje, a za veće potrošnje se koriste sekundarni elektrokemijski članci.

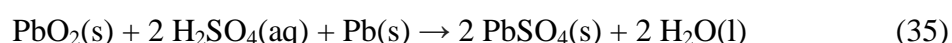
4.2. Sekundarni elektrokemijski članci

Sekundarni elektrokemijski članci su članci koji imaju mogućnost ponovnog punjenja poput akumulatora. U akumulatorima se električna energija pretvara u kemijsku energiju i taj se proces zove „punjenje akumulatora“. Kemijska energija ostaje pohranjena u njemu i onda se prilikom korištenja ponovno pretvara u električnu energiju, a taj se suprotan proces zove „pražnjenje akumulatora“.

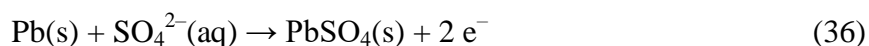
Najpoznatije vrste sekundarnih članaka su olovno-kiselinski i nikal-kadmij akumulator, nikal-metal-hidrid baterija i litij-ionska baterija.

Olovni akumulator²² izumljen je 1859. godine, a najčešće se upotrebljava u automobilima. Sastoji se od jednog ili više članaka od dvije olovne pločice, koje predstavljaju anodu i katodu, uronjene u razrijeđenu sumpornu kiselinu (najčešće 38%-tna kiselina). Takav članak daje napon od otprilike 2V; za automobile se najčešće upotrebljava akumulator koji se sastoji od 6 članaka budući da je za rad potreban napon od 12 V.

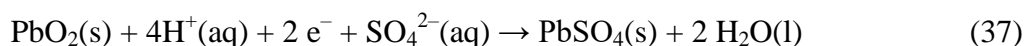
Olovne se ploče stajanjem u sumpornoj kiselinu presvlače slojem ovoljeva(II) sulfata koji se prilikom punjenja akumulatora složenim kemijskim procesima oksidira u ovoljev(IV) oksid, a na negativnoj se ploči reducira do elementarnog olova. Proces punjenja akumulatora traje dok se sav ovoljev(II) sulfat ne potroši, odnosno prevede u oksid. Potom započinje elektroliza vode iz elektrolita te nastaju vodik i kisik uz povećanje koncentracije oksonijevih iona. Tada je akumulator spreman za stvaranje električne energije, pa kada se na njega priključi trošilo započinje kemijska reakcija u suprotnom smjeru čime nastaje električna energija. Reakcija u olovnom akumulatoru može se opisati jednadžbom:



Na lijevoj se elektrodi odvija:



a na desnoj:



Nakon zanemarivanja članova čiji aktiviteti iznose 1, pojednostavljena Nernstova jednadžba glasi:

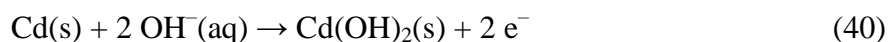
$$E = E^\circ - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{1}{a^2_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (38)$$

Nikal-kadmij akumulator jedan je od alkalijskih akumulatora kojemu je katoda niklov oksid hidrat (NiOOH), anoda kadmij, a elektrolit vodena otopina kalijeva hidroksida. Prednost ove

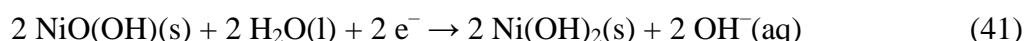
vrste akumulatora u odnosu na olovni je ta što je uz jednaki kapacitet lakši i čvršći, a može izdržati veća opterećenja i pražnjenja. Iako zbog navedenog dulje traje, nedostatak mu je cijena, a i iskoristivost mu je nešto manja nego kod olovnog akumulatora.²² Reakcija koja se odvija u nikal-kadmij akumulatoru je:



Na lijevoj se elektrodi odvija:



a na desnoj:



Nikal-metal-hidrid baterija se često naziva nasljednicom nikal-kadmijevih baterija odnosno akumulatora. Prednost ovih baterija je ta što ne sadrže kadmij koji je toksičan nego je on zamijenjen metalnim hidridima. Osim toga, prednost joj je što ima kapacitet čak do tri puta veći u odnosu na prijašnje baterije, a najveći nedostatak joj je upola kraći životni vijek. Reakcije do kojih dolazi kod nikal-metal-hidrid baterije su:



gdje M predstavlja metal.

Litij-ionska baterija je baterija koja ima najduži životni vijek i najmanje je podložna štetnim efektima. Za vrijeme pražnjenja litij-ionske baterije litijevi se ioni kreću od negativne elektrode prema pozitivnoj. U njoj se ne koristi metalni litij kao u litijevim člancima prve vrste, nego interkalacijski litijevi spojevi kao katoda, a ugljik kao anoda. Elektrolit je najčešće litijeva sol otopljena u organskom otapalu. Najveća mana ove vrste baterija je osjetljivost na pretjerano pražnjenje ili punjenje, ali je taj problem najčešće riješen elektronički. Također, ponekad dolazi do pregrijavanja baterije što može dovesti do eksplozije, a najčešće se koristi u mobilnim uređajima.²³ Danas se radi na razvoju litij-polimer baterija koje nemaju probleme s pregrijavanjem.

4.3. Elektrokemijski senzori

Elektrokemijski senzori su najveća i najstarija skupina kemijskih senzora. Iako je većina doseže maksimum svog komercijalnog potencijala, ova se vrsta senzora i dalje proučava i nastoji razviti. Postoje različite vrste podjele elektrokemijskih senzora, a najčešća se temelji na veličini koju senzori mjere; i to su potenciometrijski, amperometrijski i konduktometrijski senzori. Vrsta senzora koja se koristi ovisi o samom eksperimentu koji se provodi.

4.3.1. Referentne elektrode

Referentna elektroda, osim gore navedenih uvjeta za kemijske senzore, mora biti stabilna, reverzibilna i reproducibilna. Stabilnost elektrode znači da se ne smije mijenjati niti biti osjetljiva na promjenu sastava otopina u kojima se koristi, reverzibilnost da će brzo postići ravnotežno stanje kada u sustavu dođe do male kratkotrajne perturbacije, a reproducibilnost da će se ta elektroda, ukoliko uvijek bude načinjena od istih materijala i korištena u istim otopinama, isto ponašati.

Reverzibilnost elektrode je lako postići birajući brze reakcije za koje je promjena gustoće struje velika tj. reda veličine 10^{-3} A cm⁻² ili većeg. Neophodno je i da su vrste koje sudjeluju u prijenosu naboja kemijski stabilne.

Referentne se elektrode dijele u tri skupine: prve vrste, druge vrste i redoks referentne elektrode. Postoje i pseudo-referentne elektrode koje nemaju svojstvo stabilnosti i/ili reproducibilnosti, pa se koriste kao signalne elektrode kako bi se postigao uvjet zatvorenog električnog kruga.

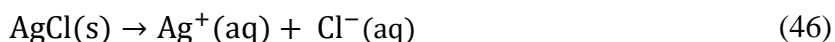
Elektrode prve vrste su elektrode načinjene od metala uronjenog u otopinu svoje soli. Najjednostavniji primjer takve elektrode je Ag/Ag⁺ elektroda, odnosno elektroda načinjena od srebra uronjenog u otopinu topljivih srebrovih soli, npr. srebrova(I) nitrata. Kod ove elektrode dolazi do redoks ravnoteže između srebrova(I) kationa i elementarnog srebra:



Ova se elektroda često koristi kao referentna u nevodenim otopinama. Nernstova jednadžba za ovu elektrodu je:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}} \quad (45)$$

Elektrode druge vrste su elektrode načinjene od metala presvučenog slojem svoje slabo topljive soli (slika 6.). Najjednostavniji primjer takve elektrode jest Ag/AgCl elektroda. Redoks reakcija koja se odvija ista je kao i ona kod Ag/Ag⁺ elektrode, ali dolazi i do otapanja srebrova(I) klorida koje je opisano konstantom topljivosti K_{sp} . Kako je srebrov(I) klorid relativno netopljiv, osigurava konstantan aktivitet srebrovih(I) iona u otopini:

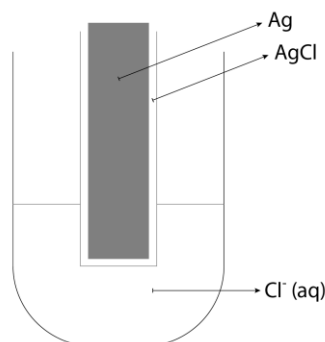


Konstanta topljivosti srebrova(I) klorida pri 25 °C iznosi $1,8 \times 10^{-10}$, a definirana je umnoškom aktiviteta srebrovih(I) iona i kloridnih iona:

$$K_{sp} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (47)$$

Potencijal Ag/AgCl elektrode stoga pri 25 °C ovisi samo o aktivitetu kloridnih iona:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (48)$$



Slika 6. Osnovni prikaz Ag/AgCl referentne elektrode.

S obzirom na to da aktivitet kloridnih iona ovisi o koncentraciji kloridnih iona, određeni su potencijali referentne elektrode Ag/AgCl u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu što je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Potencijal Ag/AgCl referentne elektrode u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.²⁴

$c(\text{KCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	E° / V
0,01	+0,343
0,1	+0,288
1,0	+0,235
zasićena otopina (pri $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	+0,199

4.4. Biološke membrane

Biološke membrane osim strukturne uloge služe kao i barijere za ione i polarne molekule te zato imaju veliku elektrokemijsku otpornost. Na vanjskoj se strani membrane najčešće nalazi negativan naboj kao rezultat fosfatnih grupa fosfolipida i karboksilatnih grupa proteina. Te su negativno nabijene skupine u interakciji s pozitivno nabijenim ionima poput protona i kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.

Jedna od važnih karakteristika žive stanice je održavanje ionskog gradijenta preko plazmatske membrane. Većina stanica u unutarstaničnom prostoru akumulira kalijeve ione tako što ih uvlači iz izvanstaničnih odjeljaka u unutrašnjost, dok se natrijevi ioni izbacuju u izvanstanični prostor. Ukoliko se u staničnu membranu umetne mikroelektroda moguće je

izmjeriti potencijal od 90 mV. Razlog nastanka tog potencijala je razlika koncentracija nabijenih vrsta s unutarnje i vanjske strane membrane.²⁵

Uz poznate koncentracije natrija u unutarstaničnom i izvanstaničnom prostoru moguće je prema Nernstovoj jednadžbi (49) izračunati membranski potencijal:

$$E_m = \frac{R T}{z F} \ln \frac{[\text{Na}^+]_{\text{izvanstanični}}}{[\text{Na}^+]_{\text{unutarstanični}}} \quad (49)$$

Za stanicu i njezino normalno funkcioniranje neophodno je održavati razliku tog potencijala konstantnom i mijenjati je u određenim uvjetima kako bi se pokrenuli ili utišali određeni metabolički putevi, na primjer kada se stanica nalazi u uvjetima visokog stresa, stanica mora biti u mogućnosti u što kraćem vremenu promijeniti potencijal koji je okidač za metaboličke puteve s ciljem preživljavanja.

Natrij-kalij ATP-aza ili natrij-kalij pumpa je aktivni prijenosnik koji troši energiju stanice kako bi izbacio natrijeve ione u izvanstanični i pritom unio kalijeve ione u unutarstanični prostor. Oba su prijenosa u suprotnosti s koncentracijskim gradijentom navedenih iona. Prilikom tog prijenosa dolazi do hidrolize molekule ATP-a čime se oslobađa energija za prijenos tri natrijeva iona i dva kalijeva iona. Nernstova se jednadžba, uz manje pretpostavke, može iskoristiti za izračun promjene potencijala do kojeg dolazi prilikom prijenosa nabijenih vrsti preko membrane te koliku je količinu adenozin trifosfata po jednom prijenosu potrebno hidrolizirati.²⁶

LITERATURNI IZVORI

1. *Interna skripta iz Elektrokemije*, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2017.
2. Dr. sc. Mirjana Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, interni udžbenik, Zagreb, 2000, str. 1-2
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Luigi_Galvani#/media/File:Galvani-frogs-legs-electricity.jpg (datum pristupa: 28. lipnja 2018.)
4. J. T. Stock, M. V. Orna, *Electrochemistry, Past and Present*, American Chemical Society, 1989, str. 115
5. https://hr.wikipedia.org/wiki/Walther_Hermann_Nernst (datum pristupa 21. ožujka 2018.)
6. <http://www.nernst.de/> (datum pristupa 21. ožujka 2018.)
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_effect (datum pristupa 2. kolovoza 2018.)
8. <http://www.impublications.com/content/introduction-near-infrared-nir-spectroscopy> (datum pristupa 12. lipnja 2018.)
9. <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=568> (datum pristupa 21. ožujka 2018.)
10. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw Hill Education, New Delhi, 2009, str. 405
11. D. Grdenić, *Povijest kemije*, Novi Liber, Zagreb, Školska knjiga, Zagreb, 2001, str. 857-860.
12. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw Hill Education, New Delhi, 2009, str. 421
13. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektrokemijski+%C4%8Dlanak> (datum pristupa 21. svibnja 2018.)
14. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, J. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 230
15. Ira N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw Hill, New York, 2009, str. 399
16. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, J. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 160
17. https://hr.wikipedia.org/wiki/Galvanski_elementi (datum pristupa 20. svibnja 2018.)
18. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Leclanshe.JPG> (datum pristupa 19. svibnja 2018.)
19. <http://conradhoffman.com/stdcell.htm> (datum pristupa 12. lipnja 2018.)

-
20. https://hr.wikipedia.org/wiki/Galvanski_elementi#Westonov_%C4%8Dlanak (datum pristupa 12. lipnja 2018.)
 21. https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_battery (datum pristupa 10. lipnja 2018.)
 22. https://en.wikipedia.org/wiki/Lead-acid_battery (datum pristupa 21. svibnja 2018.)
 23. https://hr.wikipedia.org/wiki/Litij-ionska_baterija (datum pristupa 20. svibnja 2018.)
 24. Jiří Janata, *Principles of Chemical Sensors*, Springer, New York, 2009, str. 134
 25. D. E. Metzler, C. M. Metzler, *Biochemistry: The Chemical Reactions of Living Cells*, Academic press, Cambridge , 2001, str. 400
 26. D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2008, str. 403