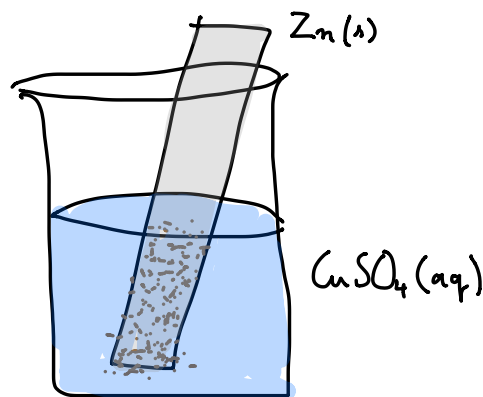


2.1 Sähköä kemiallisesta energiasta

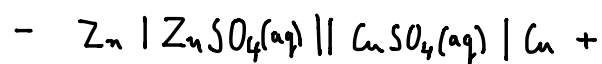
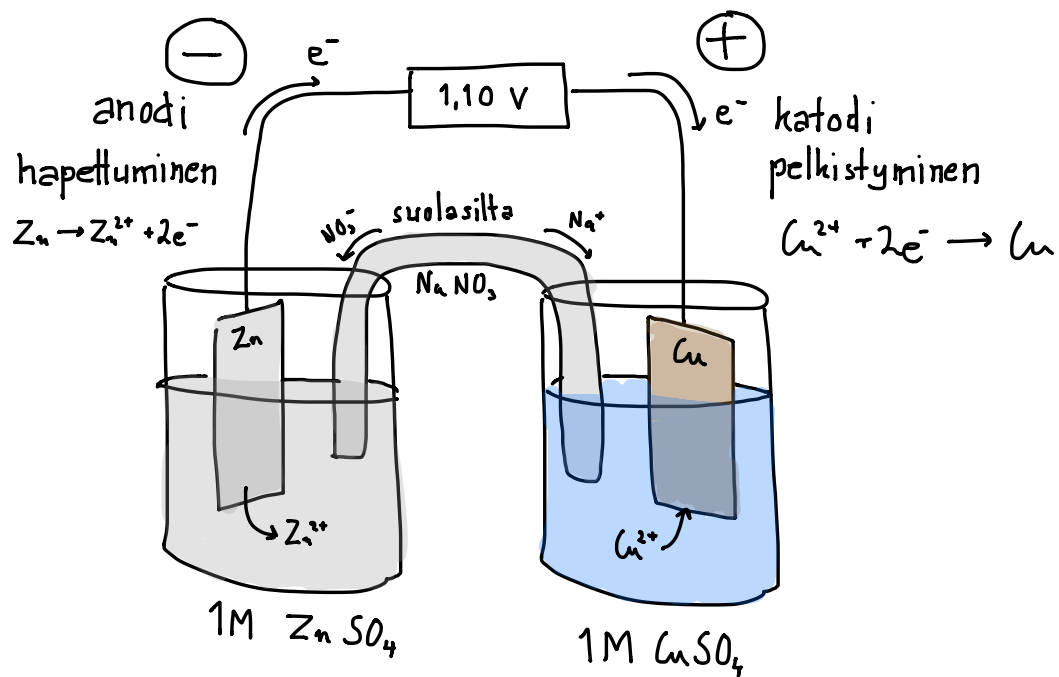
Monet hapettumis ja pelkistymisreaktioista on spontaaneja, jolloin elektronien siirtyminen tapahtuu itsestään. Koska reaktio on spontaani, vapautuu siinä energiaa, yleensä lämpönä. Tämä energia voidaan kuitenkin hyödyntää sähköinä, sillä reaktio on (myös) elektronien liikettä.

Esimerkiksi sinkki hapettuu, jos se pääsee kosketuksiin kupari-ionien kanssa (koska kupari on jalompi). kts. sivun 29 kuva



Englantilainen kemisti John Daniell keksi ensimmäisenä hyödyntää tätä reaktiota sähköenergiaksi.

Daniellin kenno:



2.2 Normaalipotentialit

Miksi Daniellin kenno antaa 1,1 V jännitteen?

Jännitteen suuruus riippuu käytetyistä metalleista, sinkki|kupari yhdistelmä antaa 1,1V.

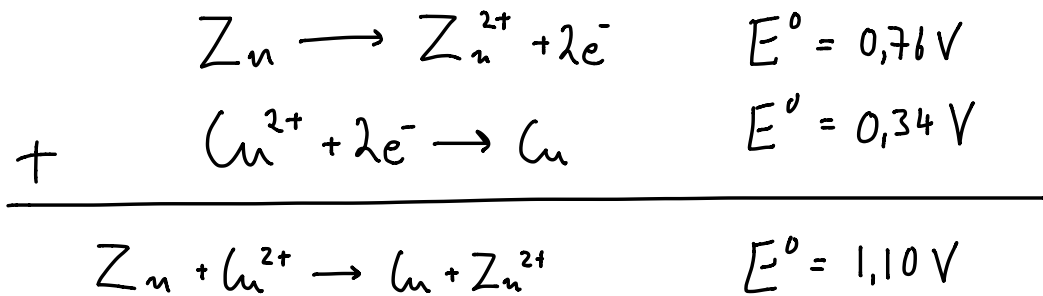
Jännite ei kuitenkaan käytännössä ole vakio, vaan tämä arvo pätee vain perustilassa tehdylle mittaukselle (1,0M konsentraatio, 25°C lämpötila, 101325 Pa paine).

Perustilaisten pelkistysreaktioiden jännitteet on mitattu taulukkokirjaan. Näissä aina verrataan tilannetta vedyn pelkistykseen, jolle on annettu arvo 0,00 V. Näitä jännitteiden arvoja kutsutaan *normaalipotentialeiksi*, merkitään E° .

Esim. sinkille $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ $E^\circ = -0,76 V$

ja kuparille $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E^\circ = 0,34 V$

Kun tapahtuu sinkin hapetusreaktio ja kuparin pelkistysreaktio yhtä aikaa, syntyy 1,10 V:



Vain kun normaalipotentiali on positiivista, niin reaktio tapahtuu (spontaanisti).

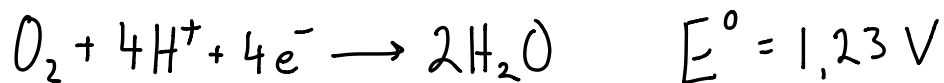
Jos liuoksessa on jotain toista ainetta, jonka hapettuminen/pelkistyminen tuottaa suuremman normaalipotentialin, tapahtuu tämä reaktio sen sijaan!

katso esimerkit 1, 2 ja 3 kirjasta s.35

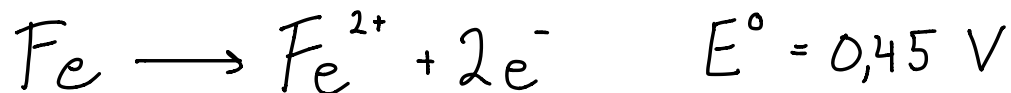
2.3 Korroosio

Normaalipotentiali kertoo, että kaikki paitsi jalometallit hapettuvat spontaanisti.

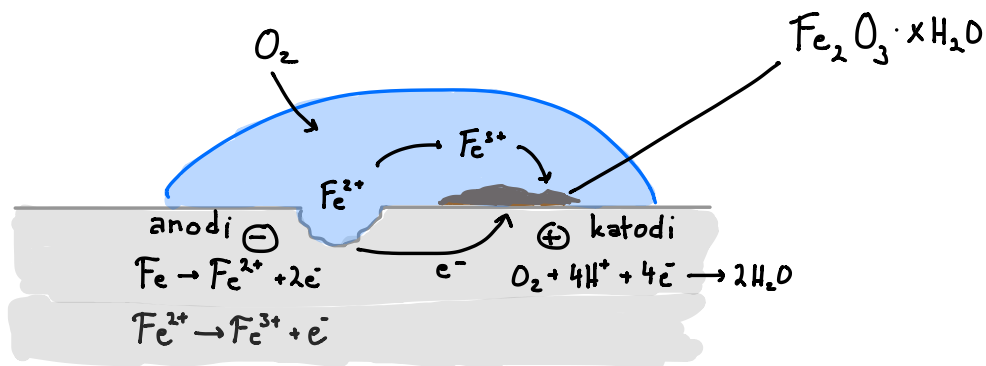
Hapen pelkistyminen:



Raudan hapettuminen:



Tämän vuoksi esim raudasta tulee **ruostetta**.



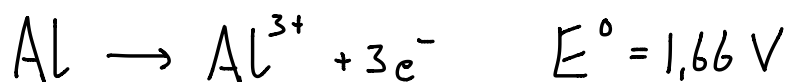
Hapettuminen on nopeampaa, kun vesi on hapanta (H^+ ionit).

Yleisesti ei-toivottua metallien hapettumista kutsutaan *korroosioksi*.

Esim. kulta ei ruostu (hapetu), sillä sen normaalipotentiali on $E^\circ = -1,69 \text{ V}$

Miksei sitten alumiini ruostu?

Alumiinin hapettuminen:



Alumiinin pinnalle syntyy ohut ja tiivis oksidikerros Al_2O_3 hapettuneesta alumiinista.

Sama ilmiö tapahtuu titaanille ja kromille sekä heikommin myös sinkille.

Kromipäällystys antaa raudalle erittäin kiiltävän ja korroosiosuojatun pinnan.



Sinkki on kromia halvempi metalli päällystykseen. Rauta voidaan joko *galvanoida*, eli muodostaa pinnoite elektrolyyttisesti, tai se voidaan *kuumasinkitä* upottamalla se sulaan sinkkimetalliin.

Paraskin pinnoite kuitenkin kuluu ajan myötä, joten se täytyy uusida aika ajoin ja pitää ehyenä.

Suurissa kohteissa, kuten laivoissa, pinnoittaminen tulisi liian kalliiksi, joten korroosion suojaus tehdään *uhrimetalleilla*.

Laivan kylkeen asennetaan sinkkipalikoita, jotka rautaa epäjalompana metallina hapettuvat ensin.



Tätä kutsutaan *katodiseksi suojaukseksi*, sillä raudasta tehdään katodimetalli sinkin joutuessa hapettuvan anodin asemaan.

Katodinen suojaus voidaan tehdä myös ulkoisen virtalähteen ja hiilianodin avulla.

Akut, paristot ja polttokennot

=muuttavat kemiallista energiaa sähköenergiaksi

Paristot ovat kertakäyttöisiä. Kun paristossa oleva aine kuluu loppuun, siitä tulee ongelmajätettä. Käytettyjä (alkali)paristoja voidaan nykyisin hyödyntää ja niissä olevat hivenaineet voidaan muovata lannoitekäyttöön.

<http://yle.fi/uutiset/3-9315923>

Paristotyypppeja on monenlaisia, mutta lähes kaikissa hapettuvana metallina (anodina) on sinkki, pelkistyvänä aineena (katodina) on taas joko mangaani tai nappiparistoissa elohopea/hopea. Elohopea on ympäristöhaitta, ja nappiparistot ovat hengenvaarallisia nieltynä. Sinkki/mangaani antaa 1,5 V jännitteen ja sinkki/elohopea antaa 1,35 V/1,6V jännitteen.

Akut voidaan purkamisen lisäksi ladata sähköllä ja käyttää uudelleen. Tyypillisimpiä akkuja ovat autoissa olevat lyijyakut ja elektroniikassa olevat litiumakut.

Lyijyakussa lyijy sekä hapettuu että pelkistyy. Purkautuessaan lyijy hapettuu lyijysulfaatiksi, ja pelkistyessään lyijyoksidi muuttuu myös lyijysulfaatiksi. Kun akkua ladataan, lyijysulfaatti muuttuu takaisin em. aineiksi. Akun anodi ja katodilevyt ovat rikkihappoliuoksessa, joka toimii elektrolyytinä ja antaa reaktion sulfaatti-ionit.

Lyijyakku antaa vain 2 V jännitteen, minkä vuoksi niitä asetetaan rinnan 6 kpl, jolloin saadaan auton vaatima 12V jännite. Tämä tekee akuista painavia. Akut ovat ongelmajätettä lyijyn takia ja ne ovat riippuvaisia rikkihapon riittävän vahvasta konsentraatiosta.

Litiumakku on hieman monimutkaisempi, mutta siinä on samantyylinen periaate: Litium sekä hapettuu että pelkistyy. Litiumakut antavat suuremman jännitteen 3,6V, mutta ne

rakenteensa vuoksi vanhenevat ajan mittaan, vaikkei niitä käytettäisi.

Akkuteknologia on eräitä suurimpia rajoitteita mm. sähköautojen kehityksessä. Akkuja on hidas ladata ja ne ovat painavia. Nykyaikaiset sähköautot kuitenkin vaativat keveyttä ja nopeaa latautumista, ilman että niiden kapasiteetti heikkenee.

Nykyaikaisuutta edustaa sähköauto Tesla, jonka akun pystyy lataamaan 50% varaukseen jo 20 minuutissa (100% 75 min) ja jonka kantama on n. 500 km. Lisäksi siinä on polttomoottoreihin verrattavissa oleva kiihtyvyys ja huippunopeus.

https://fi.m.wikipedia.org/wiki/Tesla_Model_S

Polttokennot muuttavat polttoaineen (kuten vedyn) kemiallisen energian elektrolyysin avulla sähköenergiaksi. Vetyautot perustuvat tähän teknologiaan, ja ne ovat sähköautojen lailla vähäpäästöisiä. Lähinnä vedyn/sähkön

tuottaminen tarvitsee energiaa, varsinainen auto ei saastuta muuten kuin melulla.

2.4 Elektrolyysi: sähkövirta pakottaa reagoimaan

Spontaanissa reaktiossa sähkövirta (elektronit) liikkuvat ilman ulkoista pakotetta, tällöin kemiallinen energia muuttuu sähköksi (tai lämmöksi).

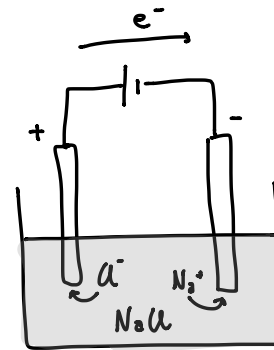
Kun kennoon laitetaan menemään riittävän suuri sähkövirta vastakkaiseen suuntaan, pakottaa se reaktion tapahtumaan ei-spontaanisiin suuntaan. Tällöin sähköenergiaa muutetaan kemialliseksi energiaksi. Tätä kutsutaan *elektrolyysiksi*.

Elektrolyysikennossa on yleensä inertit anodi ja katodi materiaalit (kuten hiilisauvat) tai sitten anodina voi olla hapettuva metalli esim. elektrolyysipäälystyksen tarkoitettuna.

PANK

Positiivinen Anodi

Negatiivinen Katodi



Anodilla hapettuminen

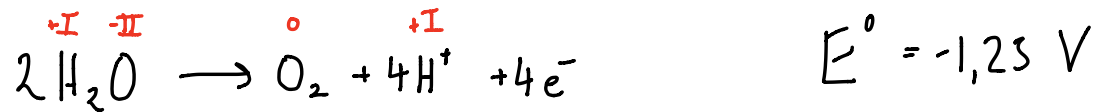
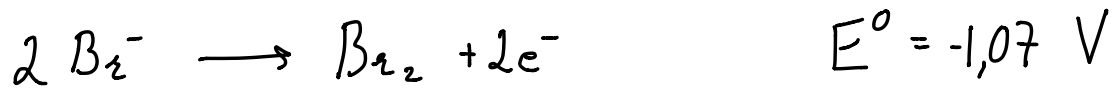
Katodilla pelkistyminen

(Galvaaninen kenno(=spontaani), siellä ei PANK)

Ensin tapahtuu reaktio, jonka normaalipotentiaali on suurin (eli helpoin tapahtua). Koska myös vesimolekyylin vety ja happi voi hapettua ja pelkistyä, kilpailee tämä reaktio aina muiden hapetus/pelkistys reaktioiden kanssa.

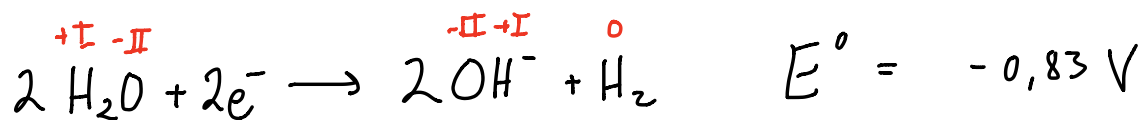
Esim. grafiitti-elektrolyysikennossa on natriumbromidia (aq). Kennoon laitetaan kulkemaan sähkövirta. Mitkä ovat hapetus-, pelkistys- ja kokonaisreaktiot (alussa)?

Hapettumisreaktioita:



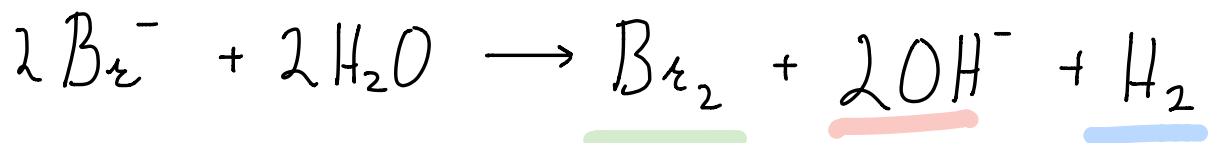
Näistä mieluummin tapahtuu bromin hapetus.

Pelkistysreaktioita:



Näistä mieluummin tapahtuu vedyn pelkistyminen.

Tällöin kokonaisreaktio on:



Reaktioliuoksesta tulee siis emäksinen ja se vapauttaa vetykaasua.

Jotta reaktio voi tapahtua, on siinä käytettävän jännitteen oltava ainakin $0,83 + 1,07 = 1,90 \text{ V}$

Elektrolyysillä voidaan puhdistaa/tuottaa metalleja niiden suoloista, tai tuottaa esim vetykaasua kuten äskeisessä. Sillä voidaan myös pinnoittaa esineitä metalleilla.

Miksi kuparikolikon galvanointi ei tarvinnut sähköä?

Koska sinkistä tehtiin kompleksi-ioni, joka pelkistyy (puhtaan sinkin hapettuessa), jolloin reaktio onkin spontaani!

Elektrolyysin avulla voidaan kuitenkin päällystää metalliesineitä millä tahansa metallilla (joita ei veden kilpaileva elektrolyysi estä), esim hopealla, muttei kullalla.

Elektrolyysissä pelkistyvän metallin (tai hapettuvan aineen) ainemäärä on suoraan verrannollinen kennon läpi kulkeneeseen sähkövaraukseen.

Siksi

$$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$$

tässä

I = sähkövirta

t = aika, jolloin sähkövirta kulki

n = reaktiossa kuluneen/syntyneen
aineen ainemäärä

z = pelk/hap aineen ionivaraus

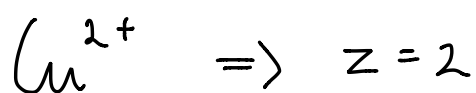
F = faradayn vakio

Esim. Elektrolyysissä päällystettiin metalliesinettä kuparisulfaatissa.

Tällöin metallin pintaan tuli ohut kuparipinta.

Elektrolyysissä oli käytössä 2,0 A sähkövirta 10 minuutin ajan.

Paljonko kuparia jäi metallin pinnalle?



$$I = 2 \text{ A}$$

$$t = 600 \text{ s}$$

$$n = \frac{I t}{z F}$$

$$n = 600/96485 \text{ mol} \approx 0,0062 \text{ mol}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Cu}) = n \cdot M \approx 0,395 \text{ g}$$

Todellisuudessa osa sähköenergiasta menee hukkaan. Jos esim elektrolyysin hyötysuhde on 60%, pitäisi I:n tilalta laskea $0,6 \cdot I$:llä.