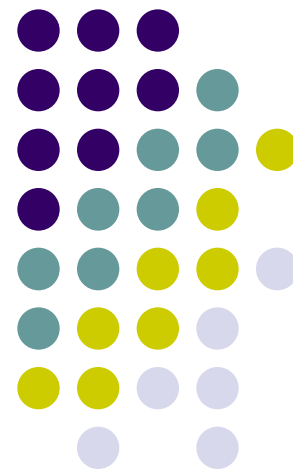


Elektroodipotentsiaalid, elektrokeemiline tasakaal



Karmen Lust



Volta sammast (1799) – esimene patarei

Illustr.: Wikipedia

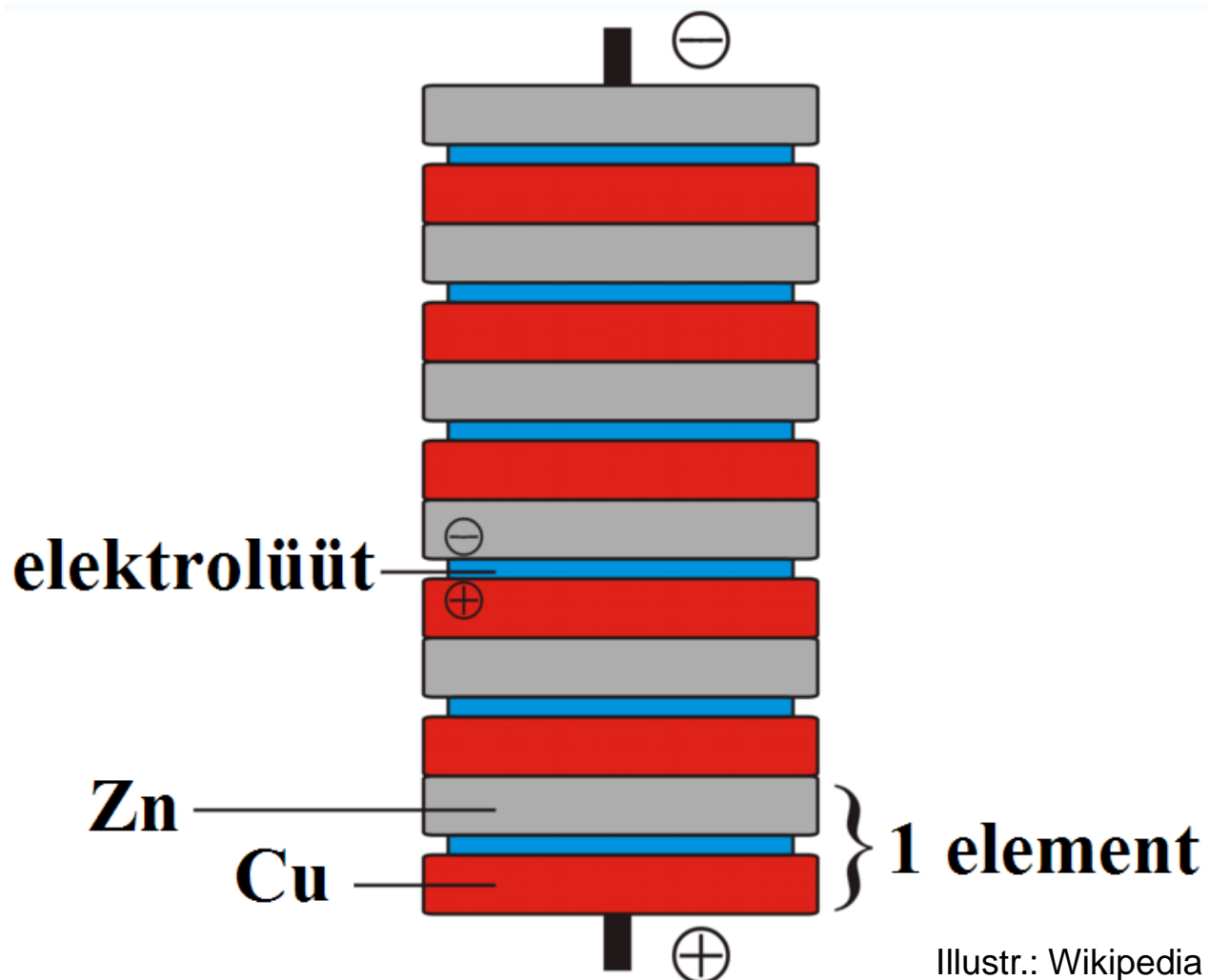
Volta samm

- Cu (või Ag) plaadid vaheldumisi Zn-plaatidega, mille vahel on elektrolüüdilahusega immutatud separaator



Alessandro Volta

1745-1827

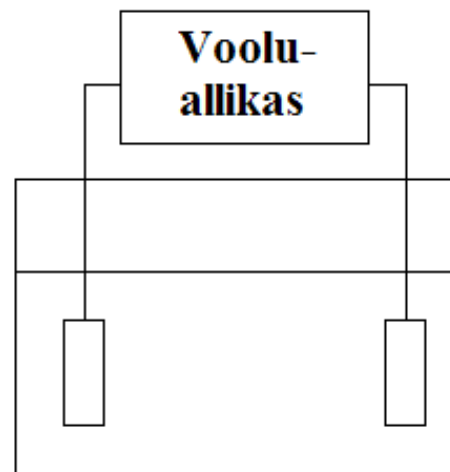
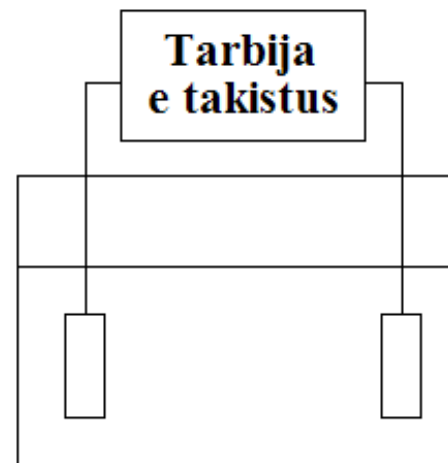
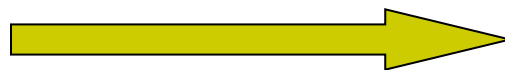
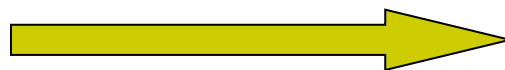


Illustr.: Wikipedia

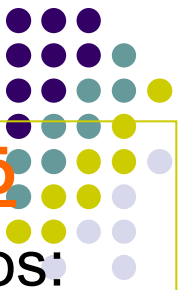
Elektrokeemiline element (rakk)



- **Elektrokeemiline element on**
 - seade elektrivoolu tootmiseks iseveoolulise protsessi käigus vabaneva energia arvel – **galvaanielement** või
 - seade mitteiseveoolulise elektrokeemilise protsessi läbiviimiseks elektrivoolu toimetel – **elektrolüüser e elektrolüütiline rakk.**
- **Rakupotentsiaal** – potentsiaalierinevus kahe elektroodi vahel



Elektrokeemiline tasakaal

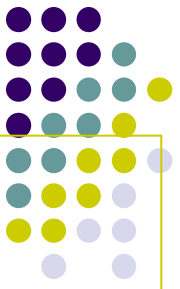


- **Pöörduva iseenesliku elektrokeemilise protsessi töö**
 - Protsessi maksimaalse töö ja Gibbsi vabaenergia seos:
 - $W_{\max} = \Delta_r G_{p,T}$
 - ja nii töö $w_{\max} < 0$ kui ka $\Delta_r G_{p,T} < 0$
 - **Avaldame elektrilise töö** :
 - 1 mooli suvalise laenguga (z) osakeste liigutamiseks kulub energiat
 - $w = zFE$
 - Kui raku on protsess **isevooluline**, siis energia vabaneb:
 - $w = -zFE$
 - Kui protsess on lisaks ka **pöörduv**, siis saame elektrilise töö siduda Gibbsi vabaenergiaga:

$$\Delta_r G_{P,T} = -zFE$$

Raku töövõime ja potentsiaali seos

Elektrokeemiline tasakaal



$$\Delta_r G_{P,T} = -zFE$$

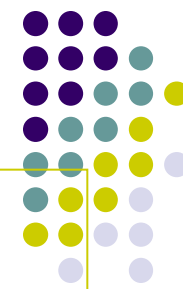


Järeldused

- Iseenesliku protsessi korral on rakupotentsiaal positiivne
- Võrrand kehtib siis, kui P ja T ei muutu
- Tegemist on sõltuvusega reaktsiooni Gibbsi energia ja elemendi potentsiaali vahel tingimustes, kus süsteem töötab pöörduvalt
- **Raku nullvoolupotentsiaal** – rakupotentsiaal, kui süsteemi vool ei läbi
- Kui reaktsioon toimub konstantse V ja T juures, siis

$$\Delta_r F_{V,T} = -zFE$$

Elektrokeemiline tasakaal



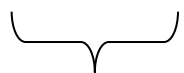
- Nullvoolupotentsiaali kontsetratsioonisõltuvus

- Toimugu rakus reaktsioon $aA + bB \leftrightarrow cC + fF$
- reaktsiooni isotermi võrrandi põhjal

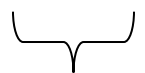
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_F^f}{a_A^a a_B^b} = -zFE$$

- Avaldame nullvoolupotentsiaali:

$$E = -\frac{\Delta_r G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_F^f}{a_A^a a_B^b} \rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_F^f}{a_A^a a_B^b}$$



E^0
↑



Q
↙

Standardne
nullvoolupotentsiaal

Reaktsioonikorrutis

Nernsti võrrand



Walther Nernst
1864-1941

Nernsti võrrand
1889

Nobeli keemiapreemia
1920 (termokeemia)

Elektrokeemiline tasakaal



- Raku standardse nullvoolupotentsiaali seos reaktsiooni tasakaalukonstandiga

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{zF} = \frac{RT \ln K}{zF}$$

- Viime tasakaalukonstandi K avaldise Nernsti võrrandisse:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_C]^c [a_F]^f}{[a_A]^a [a_B]^b} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_F^f}{a_A^a a_B^b}$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Q ja K erinevus

aktiivsused reaktsiooni suvalisel momendil

$$Q = \prod_j a_j^{v_j}$$

aktiivsused tasakaaluolekus

$$K = \prod_j [a_j]^{v_j}$$

Elektrokeemiline tasakaal



- Kui $Q=1$
siis $\ln Q = 0$
 $E = E^0$

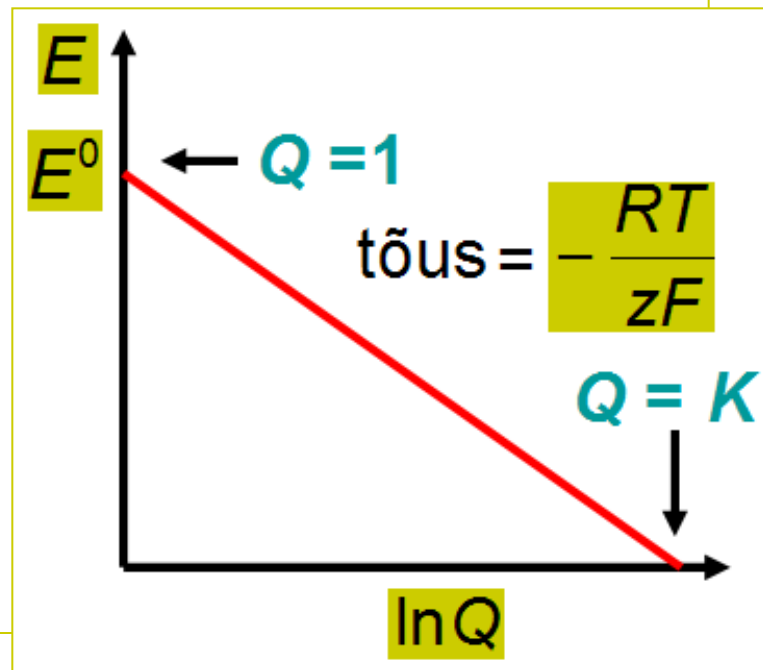
$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

- Kui kõik aktiivsused = 1 siis on tegemist standardtingimusega!
- $Q = 1$ ka siis, kui produktide aktiivsuste korrutis =
= lähteainete aktiivsuste korrutisega

- Kui $Q = K$
siis $E = 0$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

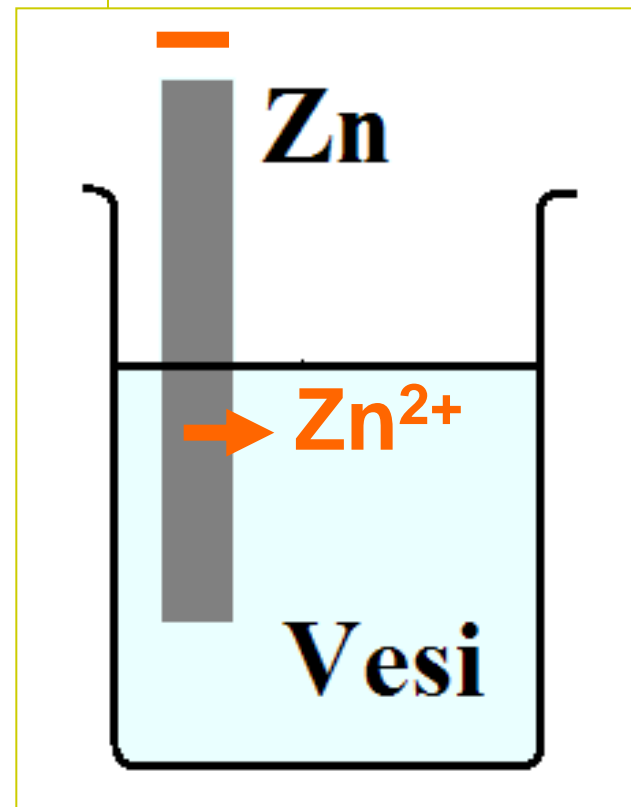
- Rakupotentsiaali sõltuvus
 $\ln Q$ -st on sirge
algordinaat = E_r^0
tõus = $0,0257/z$ V (kui $t=25^\circ\text{C}$)



Elektrokeemiline element



- Potentsiaalihüpped piirpindadel
 - $\mu_{\text{Zn}^{2+}}(t) > \mu_{\text{Zn}^{2+}}(l)$
 - Mingi kogus Zn^{2+} ioone lahustub
 - Mida suuremaks muutub laengute erinevus, seda raskem on Zn^{2+} -ioonidel lahustuda.
 - Tasakaal tekib siis, kui tekkinud potentsiaalihüpe piirpinnal tasakaalustab keemiliste potentsiaalide erinevuse.
 - Piirpinnal tekib potentsiaalihüpe

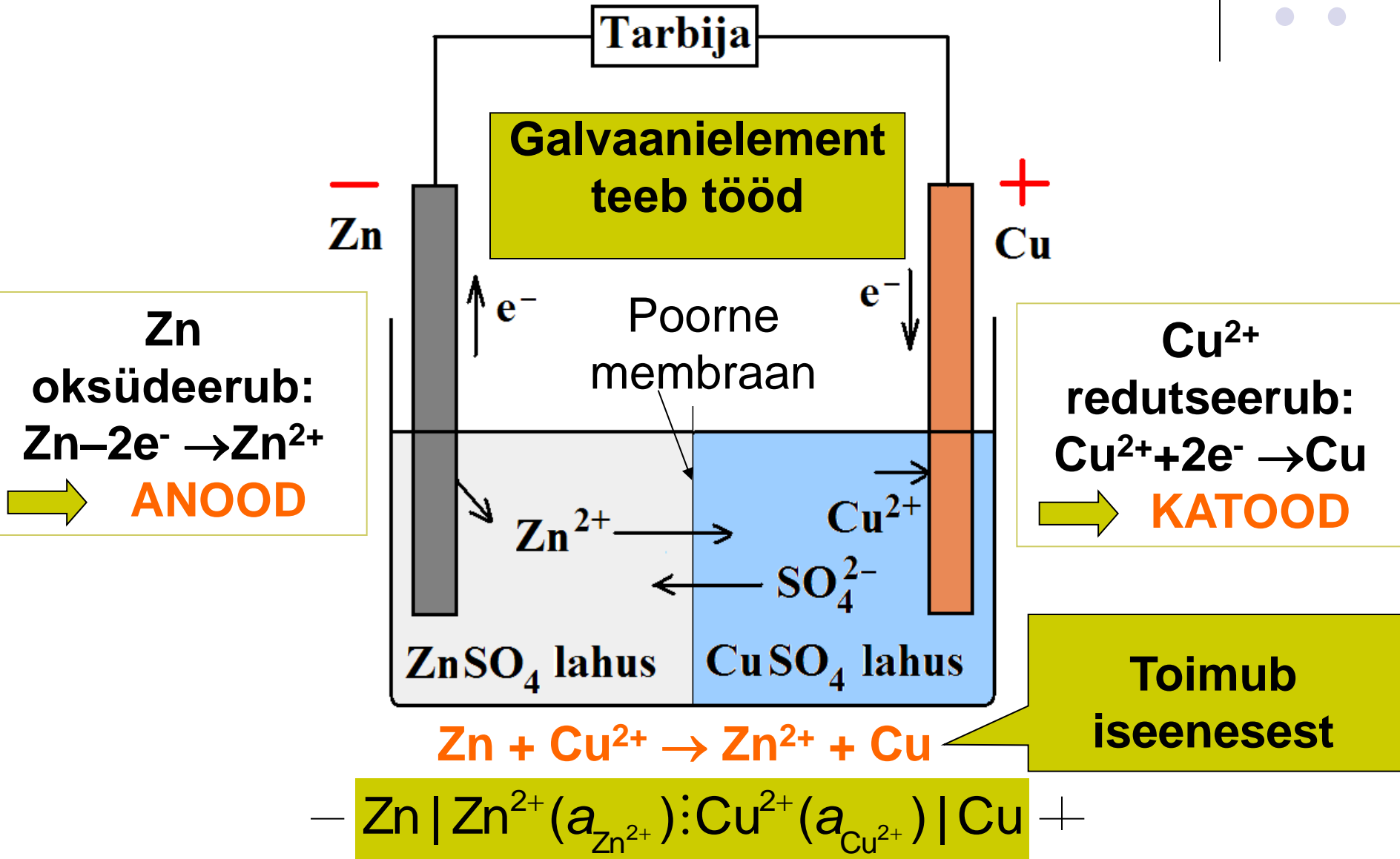


Üksiku elektroodi potentsiaali ei saa mõõta

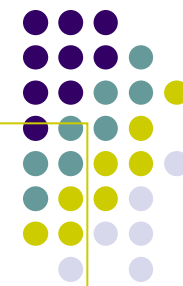
Elektrokeemiline element



- Galvaanielement

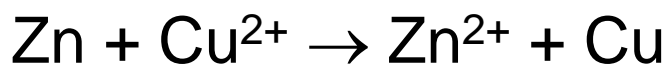


Elektroodipotentsiaalid



- Poolelemendid ja nende potentsiaalid**

Rakureaktsioon ja raku nullvoolupotentsiaal:



$$E_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{\text{Zn}^{2+}}]}{[a_{\text{Zn}}]} \frac{[a_{\text{Cu}}]}{[a_{\text{Cu}^{2+}}]} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Need saame jaotada vase poolelemendi osaks:



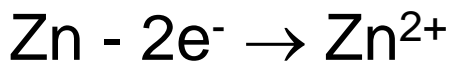
Ox₁

Red₁

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

**Reduktsiooni-
potentsiaal**

...ja tsingi poolelemendi osaks



Red₂

Ox₂

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

**Oksüdatsiooni-
potentsiaal**

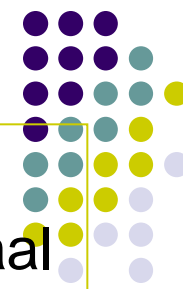
$$E_r = E_{1,\text{red}} + E_{2,\text{ox}}$$

Iga redokspaari $E_{1,\text{ox}} = -E_{1,\text{red}}$

Tahke aine $a = 1$

$$E_r = E_{1,\text{red}} - E_{2,\text{red}}$$

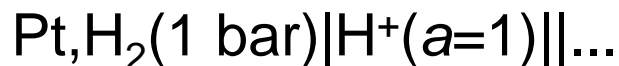
Elektroodipotentsiaalid



- Standardpotentsiaalide tabel

- Standardpotentsiaal = standardne redutseerumispotentsiaal
- Üksiku redokspaari standardset nullvoolupotentsiaali ei saa määrata
- Saab määrata kõigi redokspaaride st. nullvoolupotentsiaalid ühe kindla redokspaari suhtes

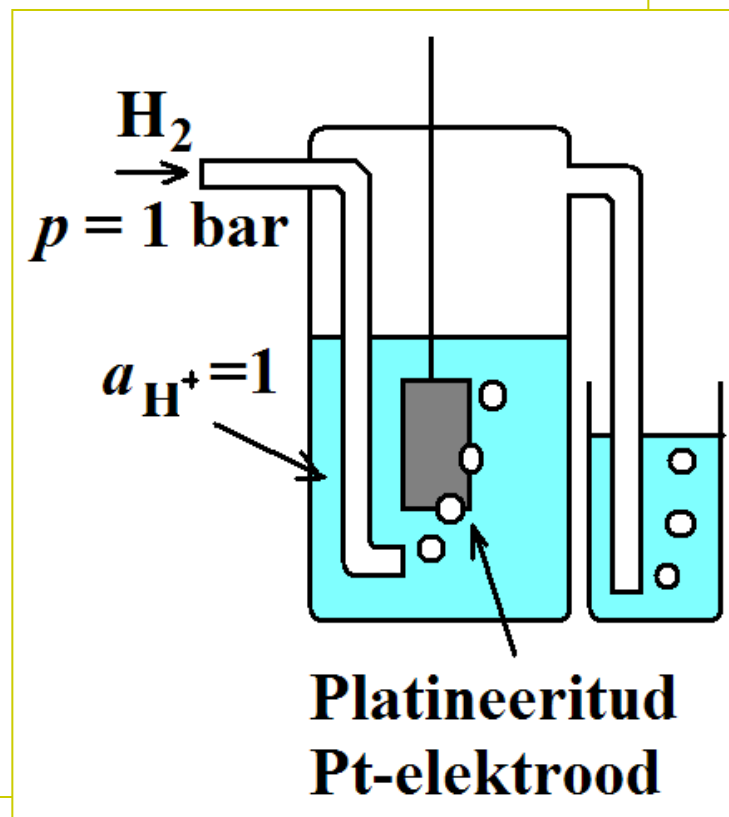
Standardvesinikelektrood (SHE)



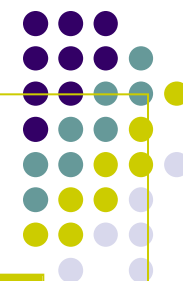
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ igasugusel temperatuuril}$$

(kokkulepe)

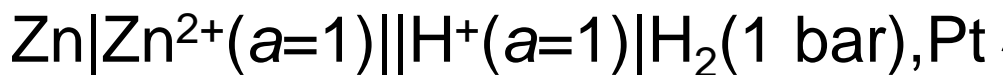


Elektroodipotentsiaalid



- Standardpotentsiaalide tabel

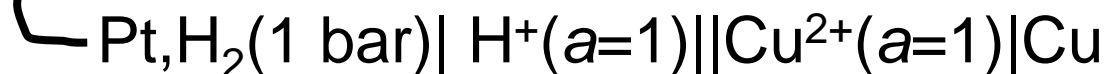
- Zn standardpotentsiaal



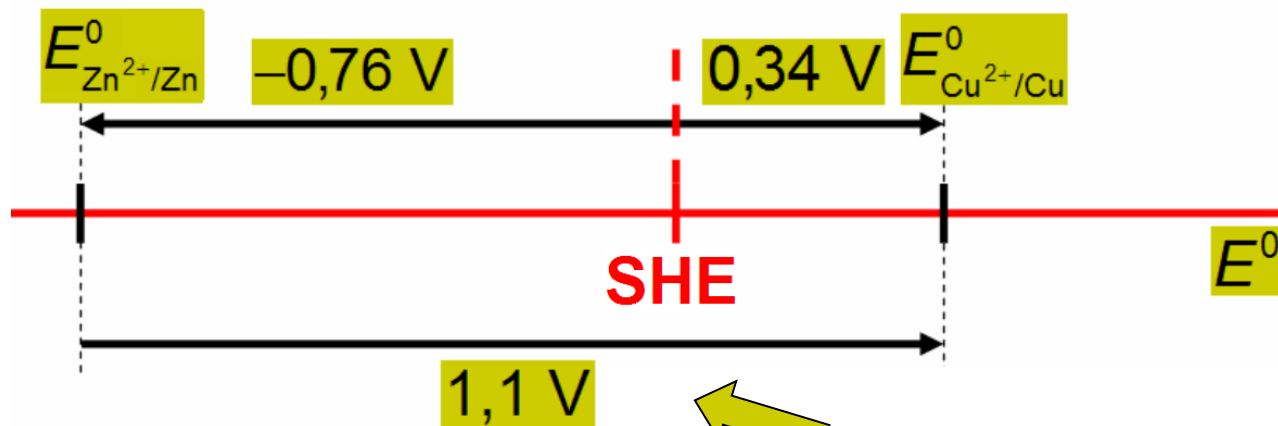
$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

- Cu standardpotentsiaal

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$

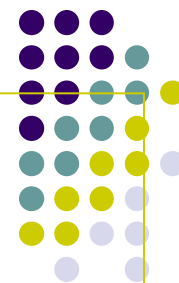


- Standardpotentsiaalide skaala



$$E_r^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Elektroodipotentsiaalid



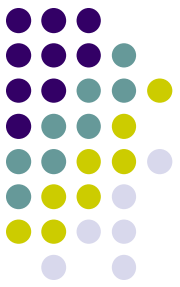
- Elektrokeemilise elemendi potentsiaali arvutamine

$$\begin{aligned} E_r &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \end{aligned}$$

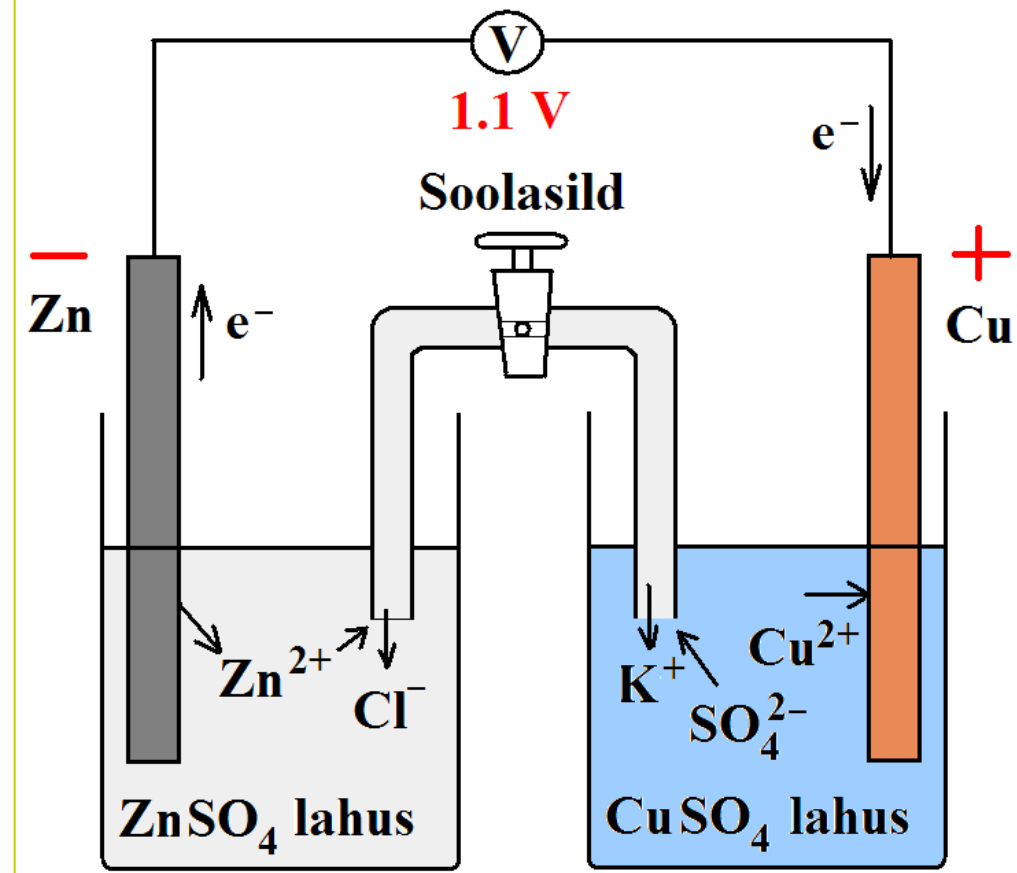
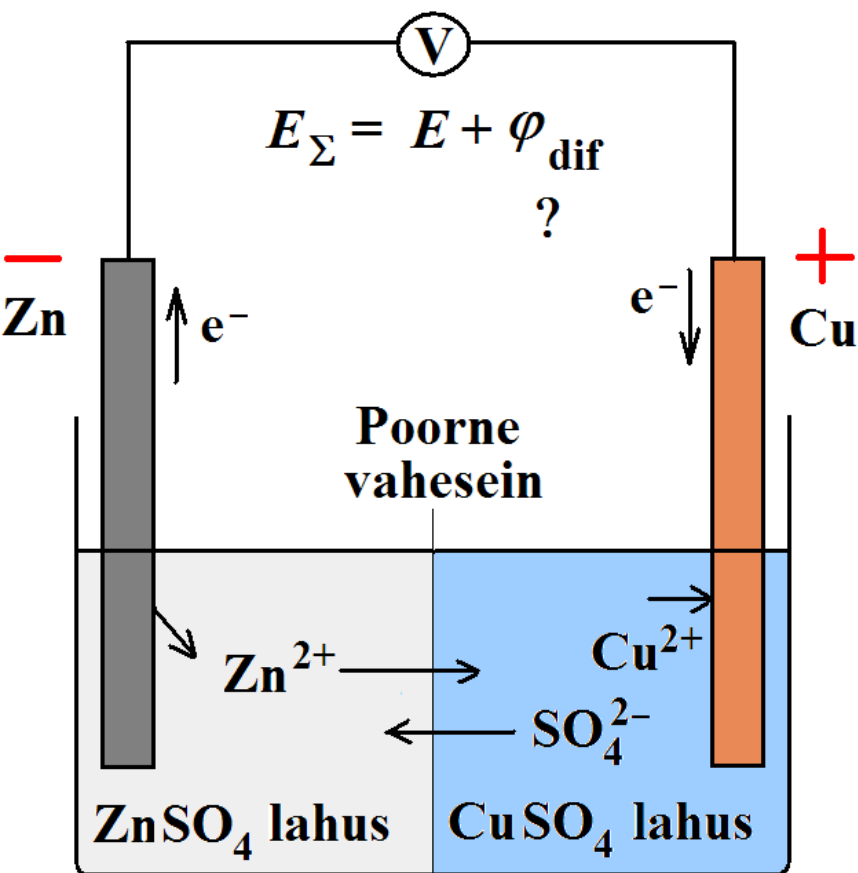
E_r^0

- Positiivsema standardpotentsiaaliga poolelemendi (**elektronaktseptori**) reduktsioonipotentsiaalid lahutatakse vähempositiivsema (või negatiivse) standardpotentsiaaliga poolelemendi (**elektronidoonori**) reduktsioonipotentsiaal
- **Tahkete ainete aktiivsused** loetakse konstantseks
- Q kirjutamisel ei tohi unustada **stöhhiomeetrilisi koefitsiente**
- Kui tulemus (E) on positiivne, siis on tegemist galvaanielemendiga, kui negatiivne, siis antud tingimustes protsess isevooluliselt ei toimu

Elektrokeemiline element

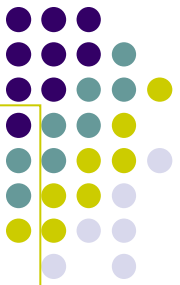


- Nullvoolupotentsiaali määramine



Difusioonipotentsiaal on tingitud ionide erinevast liikuvusest

Difusioonipotentsiaal



- “Ühe iooni” membraan

Vaatleme süsteemi membraaniga, mida saab läbida ainult ühte sortiioon:

H⁺ ioon läbib membraani,

Cl⁻ ioonid ja lahustimolekulid mitte.

- Keemiline ja elektriline energia:

$$\Delta G_{keem.pot} = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$\Delta G_{el} = zF\varphi_d$$

- Tasakaaluolekus:

$$\Delta G_{keem.pot} + \Delta G_{el} = RT \ln \frac{a_1}{a_2} + zF\varphi_d = 0$$

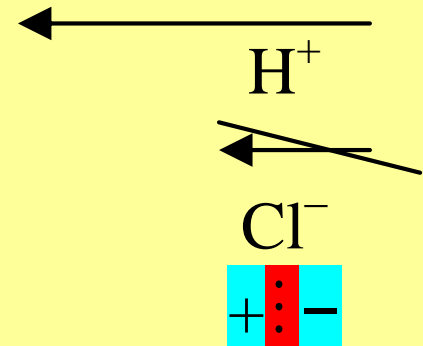
- Difusioonipotentsiaali avaldis:

$$\varphi_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$\Delta_d G = -zF\varphi_d$$

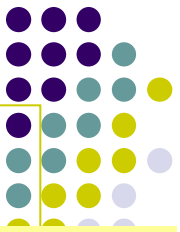


$$a_1 < a_2$$



Difusioonipotentsiaal on alati positiivne!

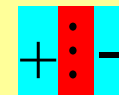
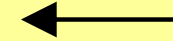
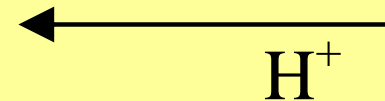
Difusioonipotentsiaal



- Kui mõlemad ioonid läbivad membraani
- Potentsiaalihüpe tekib ionide erinevate liikuvuste tõttu
(H^+ -iooni liikuvus on palju suurem Cl^- -iooni liikuvusest)
- Potentsiaalihüpe on väiksem kui "ühe iooni membraani" korral, sest ka osa negatiivseid laenguid läbib membraani



$$a_1 < a_2$$



kui $t^+ > t^-$

$$\varphi_d = (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

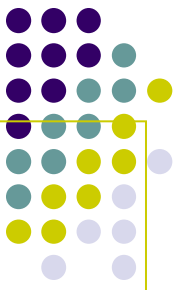
kui $t^+ < t^-$

$$\varphi_d = (t_- - t_+) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Üldjuhul:

$$\varphi_d = |t_- - t_+| \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{suurem aktiivsus}}{\text{väiksem aktiivsus}}$$

Kontsentratsioonielement

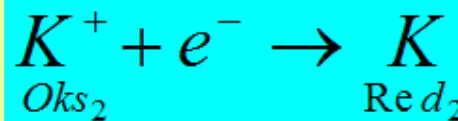
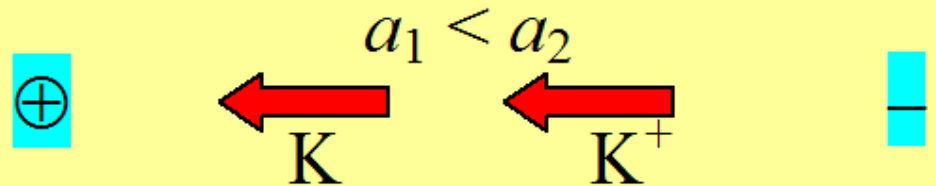
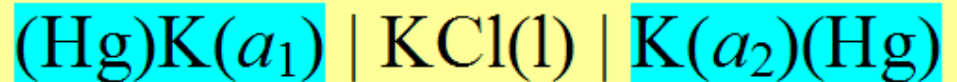


- Amalgaamelektroodidega kontsentratsioonielement
- Amalgaamelektroodides on lahustunud metalli aktiivsus erinev.
- Kui näiteks paremal pool on kaaliumi aktiivsus suurem, siis sealt hakkab kaalium oksüdeeruma.
- Parem elektrood saab positiivse, vasak negatiivse laengu.

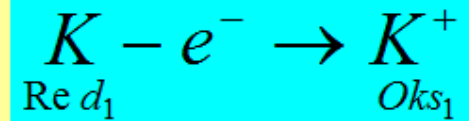
$$E_{\text{RED}} = E_{\text{RED}}^0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_{1(\text{K amalgaamis})}}{a_{\text{K}^+(\text{lahuses})}}$$

$$E_{\text{OX}} = E_{\text{OX}}^0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_{\text{K}^+(\text{lahuses})}}{a_{2(\text{K amalgaamis})}}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$



⇒ KATOOD



⇒ ANOOD

Kontsentratsioonielemendi standardpotentsiaal = 0

Kontsentratsioonielement

- Anioonide suutes pöördvalt töötav element
- Elektroodireaktsioonides osalevad anioonid

Elektriline potentsiaal

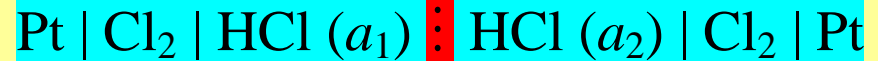
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Difusioonipotentsiaal

$$\varphi_d = |t_- - t_+| \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Summaarne potentsiaal

$$E_\Sigma = 2t_+ \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$



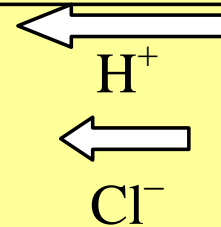
kuna $a_1 < a_2$ siis



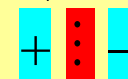
+
Katood

Elektrivälja suund: \rightarrow

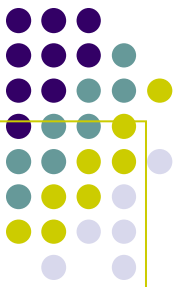
-
Anood



kuna $t_+ > t_-$, siis



Elektrivälja suund: \rightarrow



Pane tähele, et gaas eraldub siin anoodilt (eelmises näites eraldub katoodilt)

Kontsentratsioonielement

- Elektrolüüdisillaga kontsentratsioonielement
- Elektrolüüdisillas on sellise soola lahus, mille anioonide ja kationide ülekandearvud on lähedased (KCl, KNO₃)

Difusioonipotentsiaal

$$\varphi_d = |t_- - t_+| \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \approx 0$$

Summaarne potentsiaal

$$E_\Sigma = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$



kuna $a_1 < a_2$ siis
difusiooni suund: ←



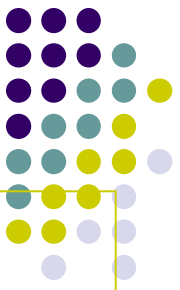
K⁺



NO₃⁻

Elektrolüüdisillaga kontsentratsioonielemendi potentsiaal on võrdne raku elektrilise potentsiaaliga

Potentsiaali sõltuvus temperatuurist



- Nullvoolupotentsiaali temperatuurisõltuvus

→ $\Delta_r G = f(T)$ → $E = f(T)$

Arvestades termodünaamiliste suuruste seoseid ja Gibbsi vabaenergia seost nullvoolupotentsiaaliga,

saab raku nullvoolupotentsiaali temperatuurisõltuvuse kaudu määrata termodünaamilisi parameetreid:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \approx zF\frac{dE}{dT}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zFE + TzF\frac{dE}{dT}$$

$\frac{dE}{dT}$ - nullvoolupotentsiaali temperatuurikoefitsient

Standardpotentsiaalid on tabelites 25° C juures