



KEEMILISED VOOLUALLIKAD

10.KLASS

2024-2025

Keemilise vooluallika tööpõhimõte

Suures mahus on elektrienergiat toodetud peamiselt soojus-elektrijaamades. Neis muudetakse kütuse põlemisel vabanev keemiline energia kõigepealt soojusenergiaks, edasi mehaaniliseks energiaks ja seejärel elektrienergiaks.

Mitmekordsel energia üleviimisel ühest vormist teise esinevad paratamatult suured kaod, seetõttu on soojuselektrijaamade kasutegur (efektiivsus) küllaltki madal.

Erinevalt soojuselektrijaamadest muudetakse **keemilistes vooluallikates** keemiline energia vahetult, ilma vaheetappideta elektrienergiaks. Kuna keemilistes vooluallikates on energiakaod väga väikesed, on nende kasutegur kõrge.

Keemiline vooluallikas on seade, mis muudab redoksreaktsioonis vabaneva energia vahetult elektrienergiaks.

Üks tuntumaid keemilisi vooluallikaid on nt autode ja lennukite käivitamiseks kasutatav plii- ehk nn autoaku. Ka tillukesed akud, mis annavad elektrit kaasaskantavatele elektroonikaseadmetele, sh nutitelefonidele, on keemilised vooluallikad.

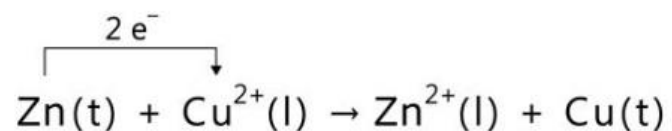
Levinumaid keemilisi vooluallikaid liigitatakse akudeks ja galvaanielementideks (nimetus „element“ tähistab siin vooluallikat, mitte keemilist elementi). **Akud** on vooluallikad, mida saab tühjenemisel uuesti laadida, seetõttu on neid võimalik kasutada pikema aja vältel. **Galvaanielemente** aga uuesti laadida ei saa. Neid saab kasutada vaid ühekordselt, kuni tühjenemiseni.

Seadmeid, kus on ühendatud mitu keemilist vooluallikat järjest, nimetatakse **patareideks** (nimetust kasutatakse eriti galvaanielementide korral).

Vask-tsinkelement

Üks esimesi hästitöötavaid keemilisi vooluallikaid oli **vask-tsinkelement** ehk Danielli-Jacobi element. Vask-tsinkelemendis saadakse elektrit tsingi ja vasksulfaadi vahelise reaktsiooni arvel. Reaktsioon kulgeb isevoolliselt ja on eksotermiline.

Mis toimub, kui panna tsingitükid vahetult vasksulfaadi lahusesse? Tsink kui aktiivsem metall tõrjub vase kui vähem aktiivse metalli tema soola lahusest välja.



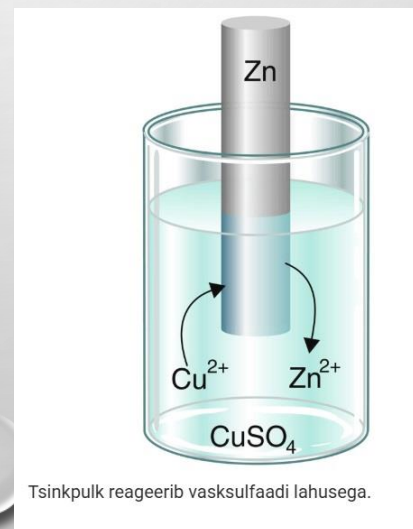
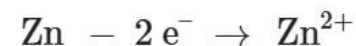
See on tavaline redoksreaktsioon. Mingit elektrivoolu, s.t kindlasuunalist elektronide voogu seejuures süsteemis ei teki. Elektronid lähevad ühtedelt osakestelt (tsingi aatomitelt) vahetult üle teistele (Cu^{2+} -ioonidele).

Selleks, et redoksreaktsiooni arvel **elektrienergiat saada**, peavad oksüdeerumine ja redutseerumine toimuma **erinevatel elektroodidel**, nii et elektronid liiguksid ühelt elektroodilt teisele läbi välisahela.

Vask-tsinkelemendi saamine

Vask-tsinkelemendi saamiseks paneme vaskelektroodi keeduklaasi, milles on CuSO_4 lahus, ja tsinkelektroodi keeduklaasi, milles on ZnSO_4 lahus. Et ioonid saaksid liikuda ühest lahusest teise, ühendame lahused U-kujulise klaastoru ehk elektrolüütsilla abil, mis on täidetud elektrolüüdi (nt KNO_3) lahusega. Elektroodide ühendamisel voolumõõteriistaga (ampermeetriga) vooluring sulgub ja ampermeeter näitab elektrivoolu.

Tsink kui aktiivsem metall oksüdeerub, Zn^{2+} -ioonid lähevad lahusesse. Vabanenud elektronid jäävad tsinkelektroodi, andes sellele **negatiivse laengu** (tekib elektronide liig).



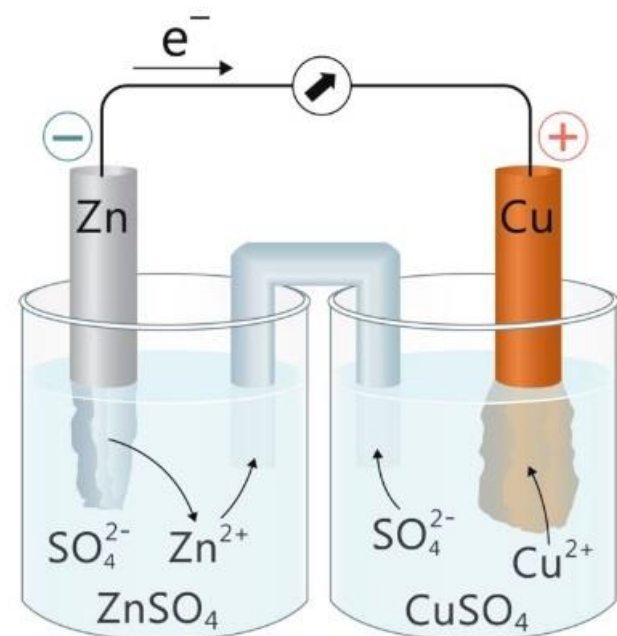
Tsinkpulk reageerib vasksulfaadi lahusega.

Vase kui vähem aktiivse metalli ioonid redutseeruvad, sadenedes vase aatomitena vaskelektroodil. Redutseerumisel seovad nad endaga elektrone vaskelektroodist, millel tekib elektronide puudujääk, s.t **positiivne laeng**.



Erinevalt eespool vaadeldud vahetust keemilisest reaktsioonist Cu^{2+} -ioonide ja tsingi vahel toimuvad keemilistes vooluallikates oksüdeerumine ja redutseerumine **eraldi elektrootodidel**.

Elektrootodide ühendamisel hakkavad elektronid välises vooluahelas liikuma tsingilt (kus oli tekkinud elektronide ülejääk) vasele (kus oli tekkinud elektronide puudujääk). Elektrialahelas tekib vool. Vool kulgeb ka läbi lahuste, kuid seal ei liigu mitte elektronid, vaid ioonid. Vooluallikas töötab seni, kuni redutseerija (tsink) või oksüdeerija (Cu^{2+} -ioonid) pole täielikult ära reageerinud.



Vask-tsinkelement.

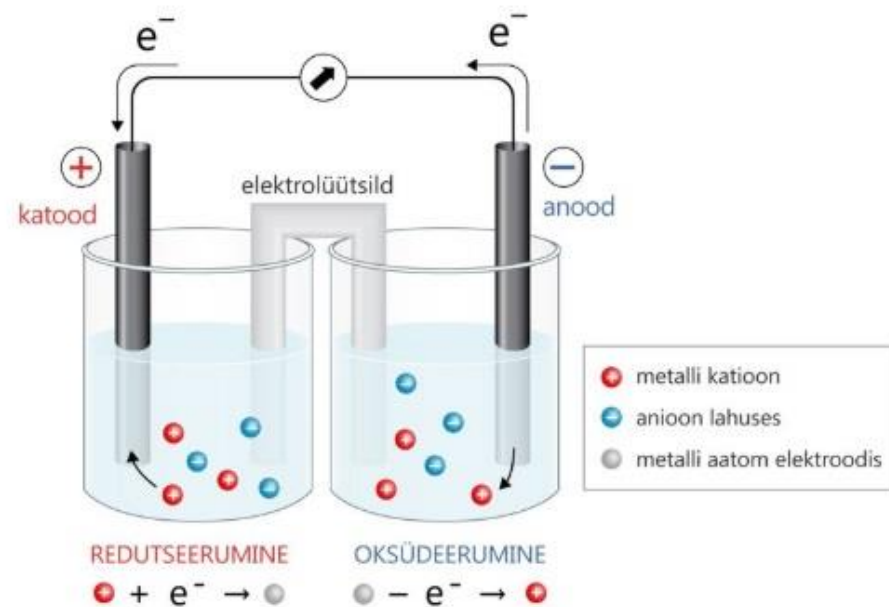
Välisahelas liiguvad elektronid tsingilt vasele, lahustes liiguvad katioonid vaskelektroodi suunas ja anioonid tsinkelektroodi suunas. Ioonid liiguvad ka läbi elektrolüütsilla.

Elektroodiprotsessid keemiliste vooluallikate ja elektrolüüsi korral

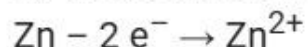
Võrdleme keemilist vooluallikat ja elektrolüüsiseadet: mõlemas toimub **oksüdeerumine anoodil** ja **redutseerumine katoodil**, kuid elektroodide laengud on vastupidised.

Keemilistes vooluallikates tekivad elektroodide laengud isevooluliselt kulgeva reaktsiooni tulemusena. Anoodil toimuva oksüdeerumisreaktsiooni käigus vabanevad elektronid annavad **anoodile negatiivse laengu**. Katoodil toimuva redutseerumisreaktsiooni käigus seotakse elektrone, seetõttu tekib **katoodil positiivne laeng**, s.t elektronide puudujääk. Elektroodidel toimuva isevoolulise redoksreaktsiooni keemiline energia muutub keemilises vooluallikas elektrienergiaks.

Keemilise vooluallika skeem

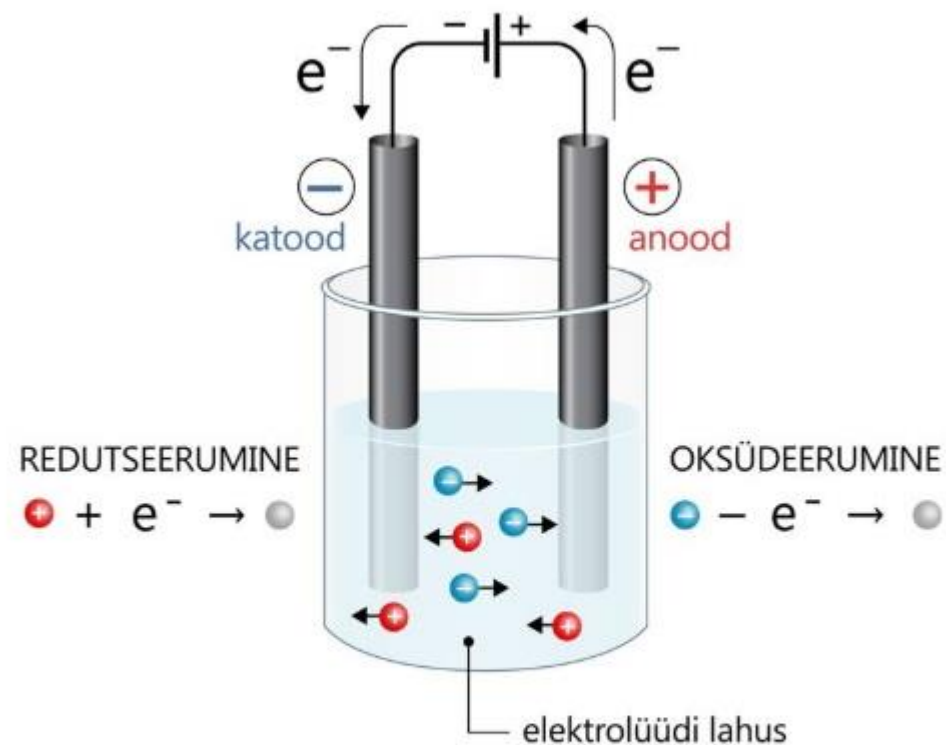


Nt vask-tsinkelemendi korral:

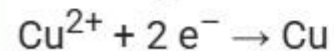


Elektrolüüsi korral antakse elektrodidele laengud välisest vooluallikast. Kulutades elektrienergiat sunnitakse elektrodidel toimuma redoksreaktsioone, mis ise ei kulgeks. **Katoodile antud negatiivse laengu** tõttu toimub sellel redutseerumine, s.t elektronide sidumine. **Anoodile antud positiivse laengu** tõttu toimub sellel oksüdeerumine, s.t elektronide loovutamine. Seega on elektrolüüsi korral protsessi suund vastupidine – välisest vooluallikast saadud elektrienergia muutub elektrolüüsi käigus keemiliseks energiaks, mis talletub elektrolüüsil tekkinud kõrge energiaga saadustesse.

Elektrolüüsiseadme skeem



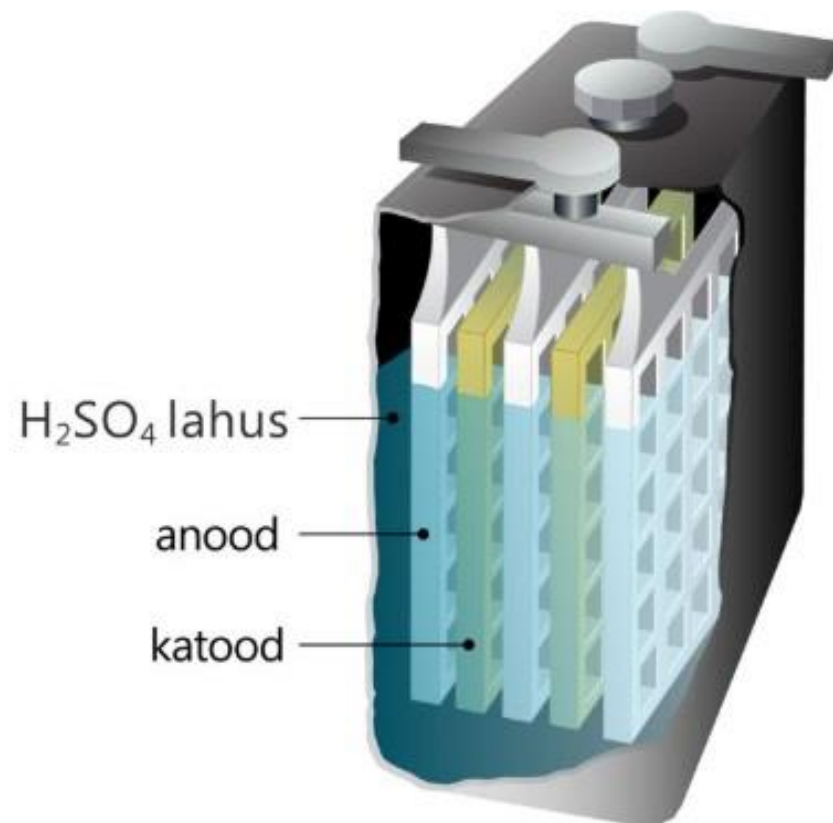
Nt CuCl_2 lahuse elektrolüüsi korral:



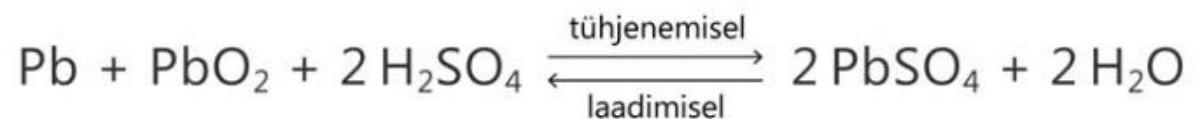
Pliiaku ehk autoaku

Pliiaku on juba üle sajandi olnud üks tähtsamaid keemilisi vooluallikaid. Kuna pliiaku suudab lühiajaliselt anda välja väga suurt voolu, on ta asendamatu energiaallikas autode, lennukite jt transpordivahendite käivitamisel. Pliiakul on küllaltki pikk kasutusaeg: teda on võimalik ikka ja jälle taaslaadida ning uuesti kasutada, ilma et aku omadused oluliselt halveneksid.

Pliiaku **anood on plii**, mis aku töötamisel oksüdeerub Pb^{2+} -katioonideks. Pliiaku **katood on plii(IV)oksiid (PbO_2)**, mis aku töötamisel redutseerub samuti Pb^{2+} -katioonideks (plii(IV)-ühendid on väga tugevad oksüdeerijad). Pliiaku **elektrolüüt on väävelhappe lahus** (~30%-line).



Elektroodide materjal (Pb ja PbO_2) reageerib aku töötamise käigus järjest ära, tekkinud Pb^{2+} -katioonid moodustavad koos lahuse sulfaatioonidega nii anoodil kui ka katoodil vees rasklahustuva **PbSO_4 sademe**. Kuna ka väävelhape osaleb reaktsioonis, väheneb aku töötamisel ühtlasi lahuse kontsentratsioon. Kui elektroodid ja väävelhape on põhiliselt ära reageerinud, on aku tühi ja vajab uuesti laadimist. Selleks juhitakse akust läbi vastassuunalist voolu, mis paneb reaktsioonid kulgema vastassuunas, taastades aku esialgse oleku.



Aku töötamisel, s.t tühjenemisel, väävelhappe kontsentratsioon ja seega ka lahuse tihedus järjest vähenevad. Seega saab aku tühjenemise ulatust määrata lihtsalt – mõõtes lahuse tihedust.

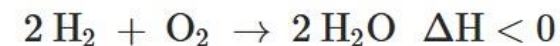
Ohutusnõuded pliiaku kasutamisel

Kuna pliiaku sisaldab suhteliselt kõrge kontsentratsiooniga väävelhappe lahust, tuleb vältida aku ümberminekut või purunemist. Eriti ohtlik on, kui talvel jääb külma kätte laadimata aku, milles lahus on juba tugevasti lahjenenud ja külmub seetõttu kergemini. **Külmudes võib aku puruneda** (tühi aku võib külmuda juba temperatuuril $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, laetud aku peab vastu kuni $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

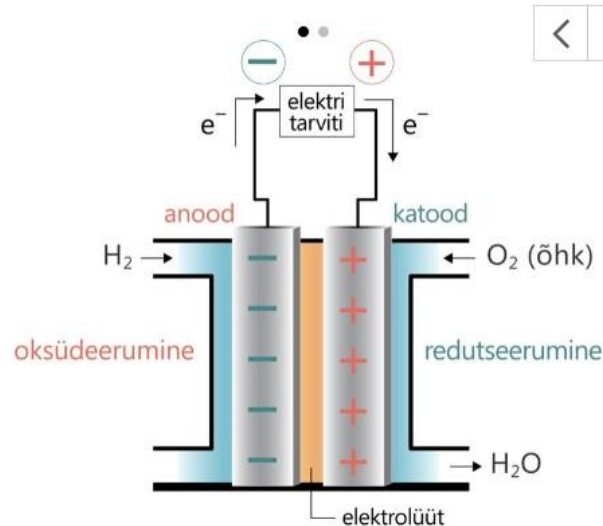
Kütuselemendid

Tänapäeval pööratakse järjest suuremat tähelepanu nn **kütuselementide** (ehk kütuseelementide) edasiarendamisele. Kütuselemendid on sellised vooluallikad, milles **kütuste oksüdeerumisel vabanev energia muudetakse vahetult elektrienergiaks**. Kütusena saab neis kasutada mitmesuguseid energiarikkaid (ja suhteliselt odavaid) gaasilisi või vedelaid aineid, nt **vesinikku, metaani, metanooli** vms. Erinevalt enamikust teistest keemilistest vooluallikatest saavad kütuselemendid töötada pidevalt, ilma vahepealse laadimiseta, sest nii redutseerijat (kütust) kui ka oksüdeerijat (õhuhapnikku) lisatakse järjest juurde.

Eriti perspektiivne kütuselemendi liik on **vesinik-hapnik-element**, milles **redutseerija ehk kütus on vesinik ja oksüdeerija on hapnik**. Reaktsiooni saadusena tekib aga igati keskkonnasõbralik **vesi** (erinevalt süsinikku sisaldavate kütuste oksüdeerumisel tekkivatest saadustest).



Kütuselementide laialdasemat kasutuselevõttu piirab esialgu nende kõrge hind. Nende ehitamisel on vaja lahendada keerulisi tehnilisi probleeme ja välja töötada mitmesuguseid eriliste omadustega materjale, sh ka katalüsaatoreid. Praegu kasutatakse kütuselemente elektri saamiseks nt kosmoselaevades, kuid neid katsetatakse ka elektriautodes jm igapäevaelu valdkondades.



Kütuselemendi skeem

Vesinikuenergeetika

Tänapäeval on seoses taastuvate energiaallikate osatähtsuse suurendamisega hakatud rohkem tähelepanu pöörama ka vesinikuenergeetika väljaarendamisele.

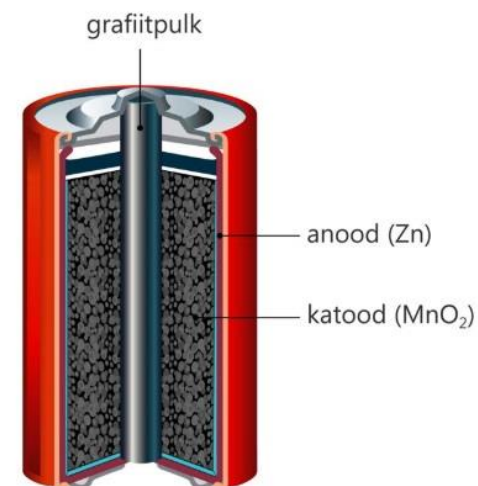
Kahjuks ei võimalda olulisemad taastuvad energiaallikad – ei tuul ega päike – saada pidevalt stabiilset voolu ja neid ei saa soovikohaselt mõjutada. Seetõttu on väga oluline saadud elektrienergiat salvestada, nt toota selle arvel **elektrolüüsi teel vesinikku**, kui väga energiarikast, kuid samas kerget ainet, kasutades lähteainena vett.

Vesinikuenergeetikas toodetakse kütuselementides elektrienergiat, kasutades lähteainena vesinikku. **Vesiniku põhiülesanne** on seega olla **energiasalvestaja**, säilitamaks keemilise energiana seda elektrienergiat, mis on saadud tuule-, päikese- vms energia arvel. Vesinikku hoitakse balloonides kõrge rõhu all või säilitatakse mõnede energiarikaste ja kergesti lagunevate vesinikuühendite (hüdriidide) koostises. Toodetud vesinikust saab aga kütuselementides uuesti elektrienergiat. Kahjuks kaasnevad mitmekordse energia üleviimisega ühest vormist teise ka küllaltki suured energiakaod.

Kuivelement ja selle edasiarendused

Üks esimesi galvaanielemente, mis leidis laialdast kasutamist igapäevaelus, on 19. saj teises pooles konstrueeritud **kuiv-element** ehk **Leclanché element** (nn taskulambipatarei). See on kaasaskantav element, mida on rohkem kui sajandi vältel kasutatud energiaallikana paljudes väiksemates elektri-seadmetes – lampides, raadiotes, mänguasjades jne. Kuiv-elementid on mõeldud ühekordseks kasutamiseks, tühjenemisel neid uuesti laadida ei saa.

Tavalise „taskulambipatarei“ üks elektrood on silindrikujuline tsinkanood, mis on ühtlasi ka vooluallika väliskest. Teine elektrood – **katood** – koosneb mangaandioksiidi (MnO_2) ja söepulbri kokkupressitud segust, mida elektrilise kontakti andmiseks läbib **grafiitpulk**. Elektroode eraldab ammoonium-kloriidi (NH_4Cl) lahusega immutatud täidismaterjal. Vooluallika töötamisel tsink oksüdeerub Zn^{2+} -ioonideks ja MnO_2 redutseerub mangaan(III)oksohüdroksoiidiks (MnOOH).

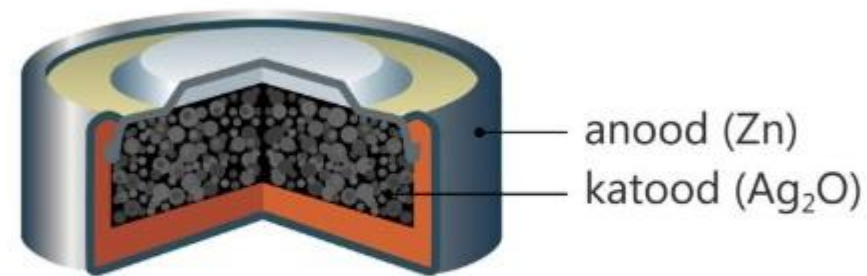


Kuivelemendi (nn taskulambipatarei) skeem

Tänapäeval kasutatakse laialdaselt mitmesuguseid **kuiv-elementi edasiarendusi**. Üks neist on nn **leeliselement**, mis on märgatavalt pikema kasutusajaga kui Leclanché element. Leeliselemendi elektrootideks on samuti tsink ja MnO_2 , kuid elektrolüüdikihi moodustab leelise lahusega immutatud täidismaterjal.

Elektroonikaseadmetes kasutatakse sageli **nööpelemente**. Varasemates nööpelementides on kasutatud tavapäraselt tsinkanoodi, kuid katoodiks on olnud hõbeoksiid (Ag_2O) vm tugev oksüdeerija. Elektrolüüdikihi moodustab nendes enamasti leelise lahusega immutatud täidismaterjal. Neid kasutatakse toiteallikana kellades jt väiksemates seadmetes.

Järjest enam kasutatakse ka nööbikujulisi liitiumelemente, milles on liitiumanood, katoodiks aga enamasti MnO_2 . Sellistes vooluallikates peab kasutama elektrolüüdi mittevesilahust (et anood sellega ei reageeriks). Seda tüüpi galvaanielemente kasutatakse peamiselt väikese voolutarbega elektroonikaseadmetes, milles nad võivad vastu pidada mitmeid aastaid.



Nööpelemendi skeem

Teisi tuntumaid akusid

Lisaks pliiakule kasutatakse ka teistsuguseid akusid. Üks levinumaid tänapäeval on nt **nikkel-metallhüdriidaku**, milles kasutatakse anoodina mõne siirdemetalli hüdriidi, katoodina aga väga tugevat oksüdeerijat nikkel(III)oksohüdrosiidi (NiOOH). Kuna mõlema elektroodi materjal reageerib veega, saab ka nendes kasutada ainult elektrolüüdi mittevesilahust. Algul oli selle akutüübi puuduseks suhteliselt kiire isetühjenemine (s.t tühjenemine ka lihtsalt seismisel), kuid uuemates edasiarendustes on suudetud seda puudust oluliselt vähendada. Need akud sobivad kasutamiseks suure energiatarbega seadmetes, nt kaamerates, taskulampides ja ka elektriautode akudena.

Üks uuemaid akutüüpe on **liitiumioonaku**, mis võeti kasutusele alles eelmise sajandi viimasel aastakümnel. See aku on väga energiamahukas ja samas suhteliselt kerge, tänu sellele, et liitium on väga aktiivne metall ja tema aatommass on samas üsna väike. Liitiumioonaku on tänapäeval põhiline vooluallikas sülearvutites, nutitelefonides jt elektroonikaseadmetes. Samuti on ta üks peamisi vooluallikaid elektriautodes.

Anoodiks on selles akus grafiidikihtidega seostunud metalliline liitium, katoodiks enamasti LiCoO_2 (Co on selles oksüdatsiooniastmes III), mis on väga tugev oksüdeerija. Elektrolüüdiks on enamasti LiPF_6 vm liitiumisool mittevahetavas keskkonnas. Voolu kannavad selles akus liitiumioonid, sellest tuleneb ka aku nimetus.

Algselt olid liitiumioonakud vähese töökindlusega: nad ei talunud ülelaadimist ja ülekuumenemist ega sobinud kasutamiseks madalamal temperatuuril (miinuskraadide juures). Uued, edasiarendatud liitiumioonaku variandid on palju töökindlamad. Liitiumioonakude laialdasemat kasutuselevõttu võib aga hakata piirama liitiuminappus, seepärast püütakse leida võimalusi liitiumi asendamiseks nt naatriumiga.



