



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI



CURS DE ELECTROCHIMIE GENERALĂ ȘI COROZIUNE

DANIEL MARECI

CAPITOLUL I. ELECTROLIZA

I.1. Fenomenul de electroliză

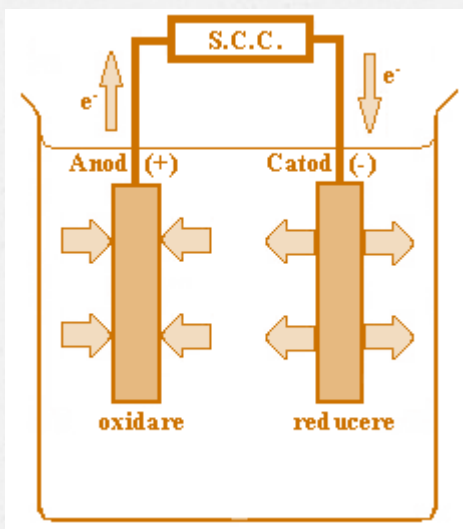


Figura 1. Schema unei celule de electroliză

La electrozi au loc reacțiile:

- la catod (-):
 $K^{z+} + ze \rightarrow K$ (reacție de reducere)
- la anod (+):
 $A^{z-} - ze \rightarrow A$ (reacție de oxidare)

Forma generală:

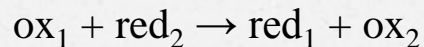
la catod (-):

ox_1 (forma oxidată) + $ze \rightarrow red_1$ (forma redusă)

la anod (+):

red_2 (forma redusă) - $ze \rightarrow ox_2$ (forma oxidată)

Reacția globală, care are loc la cei doi electrozi este:



I.2. Legile cantitative ale electrolizei

Faraday a enunțat legile cantitative ale electrolizei:

1) masa de substanță descărcată prin electroliză, la electrozi, este proporțională cu cantitatea de electricitate care a străbătut electrolitul.

$$m = Kq = Kit \quad (\text{I.1.})$$

I - intensitatea curentului electric, t - timpul de trecere a curentului electric, q - cantitatea de electricitate, K - echivalentul electrochimic

Relația este valabilă când electroliza decurge la curent constant, altfel $q = \int_0^t i(t) dt$.

2) masa de substanță descărcată la electrozi prin trecerea unei cantități de electricitate prin electrolit este proporțională cu echivalentul chimic al substanței descărcate.

Cantitatea de electricitate necesară descărcării unui ion este: $q = |z^i| e_0$
unde e_0 - sarcina elementară = $1,602 \times 10^{-19}$ C, z^i - sarcina ionului.

Pentru descărcarea unui mol de ioni cantitatea de electricitate necesară este:

$$q = |z^i| e_0 N_{AV}, N_{AV} - \text{numărul lui Avogadro} = 6,023 \times 10^{23} \text{ ioni/mol}$$

Produsul $e_0 N_{AV} = 96485 \text{ C/mol} = 1F$ (constanta Faraday).

Din prima lege rezultă, pentru un mol de ioni:

$m = A_i$ (masa atomică a ionului) = $Kq = Kit = K |z^i| F$, de unde: $q = \frac{A_i}{K} |z^i| F$
se găsește valoarea echivalentului electrochimic:

$$K = \frac{A_i}{|z^i| F} \quad (\text{I.2.})$$

Combinând relațiile (I.1.) și (I.2.) rezultă:

$$m_i = \frac{1}{96485} \frac{A_i}{|z^i|} i t \quad (\text{I.3.})$$

Echivalenții electrochimici sunt proporționali cu echivalenții chimici:

$$K = \frac{A_i}{|z^i|} \quad (\text{echivalent chimic}) \quad (\text{I.4.})$$

$$\text{raportul} \quad \frac{i t}{F} = \frac{m_i}{A_i / |z^i|} = p_F \quad (\text{I.5.})$$

→ pierdere Faraday

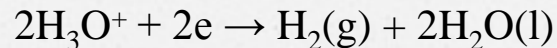
Eventualele abateri de la legea generală a electrolizei sunt datorate reacțiilor paralele care au loc la electrozi, și pentru includerea lor în proces s-a introdus noțiunea de randament, η :

$$\eta = \frac{m_p \text{ (masa practic depusă)}}{m_t \text{ (masa teoretică)}} = \frac{q_u \text{ (cantitatea de electricitate utilă)}}{q_{ef} \text{ (cantitatea de electricitate efectivă)}} = \frac{i_u \text{ (intensitatea utilă)}}{i_{ef} \text{ (intensitatea efectivă)}}$$

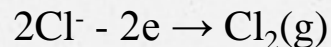
I.3. Aplicațiile electrolizei

Electroliza soluției apoase și a topiturii de clorură de sodiu

- ❖ Într-o soluție apoasă de NaCl se vor găsi patru tipuri de ioni diferiți: Na⁺, Cl⁻, H₃O⁺, OH⁻.

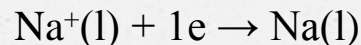


La anod se vor descărca ionii de clor, deoarece sunt în concentrație mai mare.

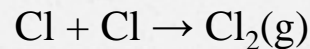


- ❖ În topitura clorurii de sodiu (temperatura de topire 801⁰C) vor exista ioni de sodiu și de clor.

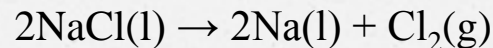
În acest caz se formează atomi de sodiu iar la catod se obține sodiu metalic conform reacției:



Anodul atrage ionii de Cl⁻ încărcăți negativ, care cedează electroni.

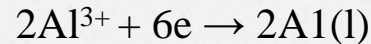


Reacția globală care are loc este:

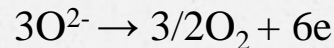


Obținerea și purificarea metalelor

Alumiuniul este preparat prin electroliza topiturii de bauxită (Al_2O_3) conținând ioni de Al^{3+} și ioni de O^{2-} (nu se pot utiliza soluții care conțin Al^{3+} deoarece apa se reduce mai ușor). Reacția care are loc la catod:

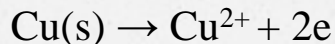


iar la anod:



Electroliza este folosită de asemenea și la purificarea metalelor. De exemplu, când o soluție de sulfat de cupru este electrolizată folosind electrozi de cupru (Figura 2), au loc următoarele reacții:

- anodul de cupru impur ionizează dizolvându-se în soluție:



- la catod ioni de cupru pur câștigă electroni iar cuprul metalic se depune pe catod:

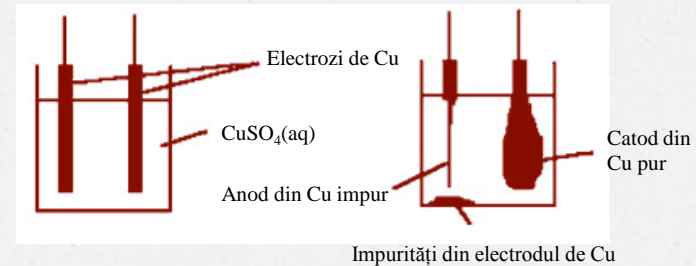
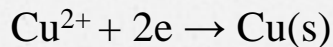


Figura 2. Schema purificării metalelor prin electroliză

Determinarea constantei Faraday

a) Coulometru gravimetric cu anod de argint

Reacțiile care au loc:

- la catod (-): $\text{Ag}^+ + \text{le} \rightarrow \text{Ag}$
- la anod (+): $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{le}$

Cantitatea de electricitate care a străbătut circuitul

rezultă din legea electrolizei: $q = \frac{m F z}{A_{\text{Ag}}}$

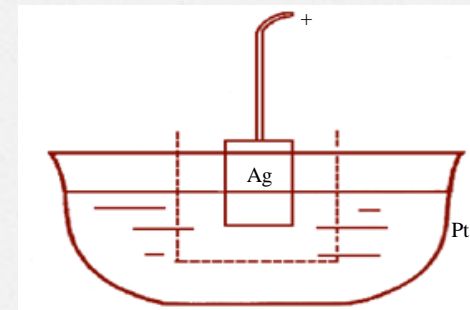


Figura 3. Coulometru cu argint

b) Coulometru gravimetric cu electrozi de cupru

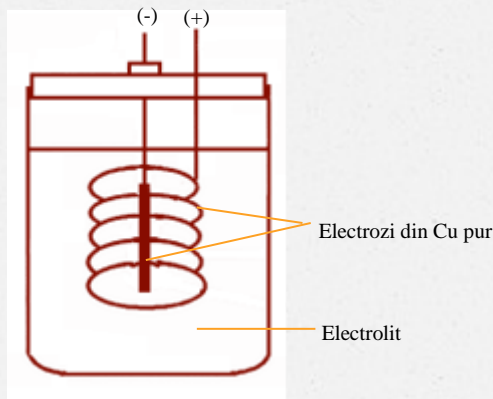


Figura 4. Coulometru cu electrozi de cupru

Reacțiile care au loc la trecerea curentului electric sunt:

- la catod (-):
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$
- la anod (+):
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$

c) Coulometru titrimetric

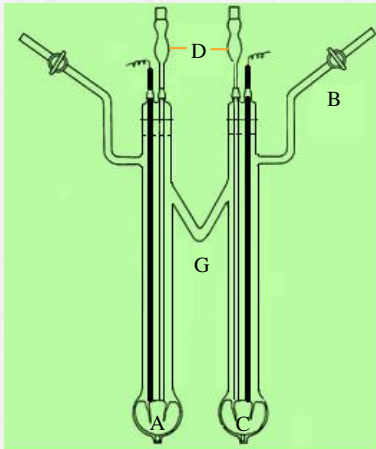


Figura 5. Coulometru titrimetric

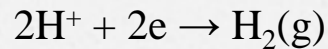
În timpul electrolizei au loc următoarele reacții electrochimice:

- la catod (-): $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$
- la anod (+): $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e$,
exprimate pe baza echilibrului $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ și care corespund următoarelor reacții echivalente:
 - la catod (-): $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$
 - la anod (+): $2I^- - 2e \rightarrow I_2$

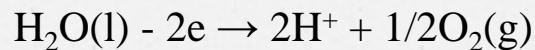
d) Coulometru volumetric

Reacțiile electrochimice care au loc sunt:

- la catod (-):



- la anod (+):



Reacția globală:

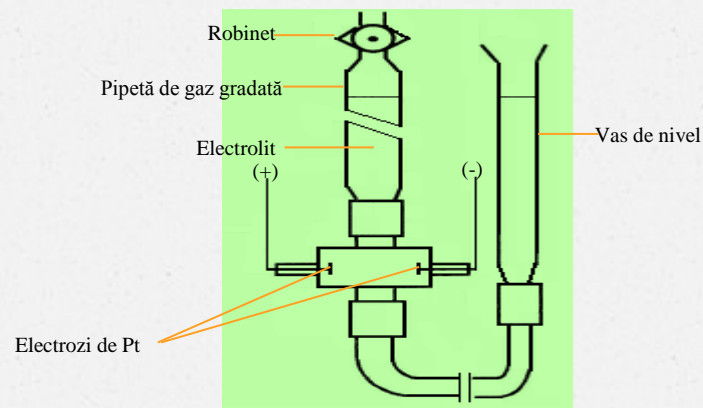
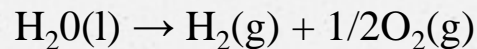


Figura 6. Coulometru volumetric

CAPITOLUL II. PROPRIETĂȚILE TERMODINAMICE, CINETICE ȘI ELECTRICE A IONILOR ÎN SOLUȚIE

II.1. Electroliți. Disociere electrolitică

Teoria clasică elaborată de Arrhenius are la bază două postulate:

Postulatul I

Moleculele electroliților dizolvate în solvenți adecvați scindează spontan în minimum două particule, cu mase atomice mai mici, încărcate electric de semn opus. Conform acestui criteriu:

- *Electroliți binari*: v^+ (numărul de cationi) = v^- (numărul de anioni);
 $v = v^+ + v^- = 2$, sunt electroliți simetrici și pot fi: uni-univalenți: NaCl, KCl;
bi-bivalenți: CaSO₄, MgCO₃;
tri-trivalenți: AlPO₄.
- *Electroliți ternari* care sunt asimetrici, în acest caz, $v = 3$, de tipul:
uni-bivalenți: K₂SO₄, Na₂CO₃; bi-univalenți: CaCl₂, MgCl₂.
- *Electroliți cuaternari* care sunt asimetrici, $v = 4$, la rândul lor sunt:
uni-trivalenți: Na₃PO₄, tri-univalenți: AlCl₃.

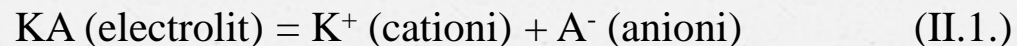
Postulatul II

Din punct de vedere termodinamic, disocierea electrolitică este în general un proces de echilibru. Starea de disociere incompletă a electrolitului este exprimată cantitativ cu ajutorul a două mărimi: *grad de disociere*, α și *constantă de disociere*, K_d .

După gradul de disociere deosebim:

- *Electroliți slabi*, în soluții normale ei disociază sub 1% ($\alpha < 0.01$); acizii și bazele anorganice slabe și sărurile lor, majoritatea substanțelor organice capabile să disocieze;
- *Electroliți tari*, în soluții normale disociază peste 50% ($\alpha > 0.5$); acizii și bazele tari, precum și sărurile acestora;
- *Electroliți intermediari*, în soluții normale, disociază între 1% și 50% ($0.01 < \alpha < 0.5$); săruri ale acizilor tari cu baze slabe sau baze tari cu acizi slabi.

Constanta de disociere K_d este o constantă de echilibru chimic. Pentru cel mai simplu electrolit, considerând echilibrul de disociere realizat la o anumită temperatură:



Constanta de disociere va fi:

$$K_d = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{K^+} a_{A^-}}{a_{KA}}, \text{ pentru concentrații mici } a_i = c_i$$
$$K_d = \prod c_i^{v_i} = \frac{c_{K^+} c_{A^-}}{c_{KA}} \quad (\text{II.2.})$$

Între constanta de disociere și gradul de disociere se poate stabili o relație, cunoscută ca *legea de diluție Ostwald*. Considerăm un electrolit binar care va disocia conform relației II.1. Notăm cu c , concentrația molară inițială a electrolitului și cu α gradul de disociere; la echilibru concentrația fiecărei specii va fi:

$$c_{KA} = c - c\alpha; c_{K^+} = c\alpha \text{ și } c_{A^-} = c\alpha$$

Introducând aceste valori în relația (II.2.):

$$K_d = \prod c_i^{v_i} = \frac{\alpha c \times \alpha c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (\text{II.3.})$$

În cazul electrolitelor slabi, în care α este foarte mic, termenul $(1 - \alpha)$ poate fi aproximat cu 1 și ecuația (II.3.) devine:

$$K_d = \alpha^2 c, \text{ de unde } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

Pentru soluții normale în care $c = 1 \longrightarrow \alpha = \sqrt{K_d}$

II.2. Potențialul chimic al ionilor în soluție. Activitatea ionilor în soluție

Din termodinamica chimică, potențialul chimic al unui component i , μ_i este definit prin relația:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (\text{II.4.})$$

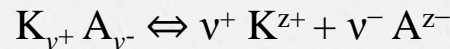
$\mu_i^0(T)$ - potențialul chimic al componentului i în stare standard; a_i - activitatea componentului i ,

$$a_i = \gamma_i m_i = \gamma_i x_i = \gamma_i c_i \quad (\text{II.5.})$$

unde γ_i - coeficientul de activitate; m_i - molalitatea; x_i - fracția molară; c_i - concentrația
Pentru potențialul chimic al unui component dintr-o soluție:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i m_i = \mu_i^0(T) + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.6.})$$

Un electrolit în soluție va disocia conform ecuației generale:



v^+ și v^- , numărul de ioni pozitivi, respectiv negativi care se formează în soluție ca urmare a disocierii electrolitului; z^+ și z^- sarcinile electrice ale ionilor.

Potențialele chimice a ionilor separați pot fi exprimate conform ecuațiilor (II.5.) și (II.6.):

$$\begin{cases} \mu^+ = \mu^{0+} + RT \ln \gamma^+ m^+ \\ \mu^- = \mu^{0-} + RT \ln \gamma^- m^- \end{cases}$$

Potențialul chimic a electrolitului va fi: $\mu = \nu^+ \mu^+ + \nu^- \mu^-$. Prin substituirea lui μ^+ și μ^-

$$\mu = \nu^+ \mu^{0+} + \nu^- \mu^{0-} + RT \ln \gamma^{+\nu^+} \gamma^{-\nu^-} m^{+\nu^+} m^{-\nu^-} \quad (\text{II.7.})$$

Numărul total de ioni formați prin disociere, ν este: $\nu = \nu^+ + \nu^-$. Se definește *coeficientul mediu de activitate*:

$$(\gamma^\pm)^\nu = (\gamma^{+\nu^+} \gamma^{-\nu^-}) \quad (\text{II.8.})$$

În mod analog *molalitatea medie ionică*:

$$(m^\pm)^\nu = (m^{+\nu^+} m^{-\nu^-}) \quad (\text{II.9.})$$

Dacă electrolitul disociază total: $m^+ = \nu^+ m$ și $m^- = \nu^- m$, de unde rezultă pentru molalitatea medie, prin substituție în relația (II.9.):

$$m^\pm = (\nu^{+\nu^+} m^{+\nu^+} \nu^{-\nu^-} m^{-\nu^-})^{1/\nu} = m (\nu^{+\nu^+} \nu^{-\nu^-})^{1/\nu} \quad (\text{II.10.})$$

Potențialul chimic a unui component dintr-o soluție de electrolit:

$$\mu = \nu^+ \mu^{+0} + \nu^- \mu^{-0} + \nu RT \ln \gamma^\pm m^\pm \quad (\text{II.11.})$$

II.3. Potențialul electrochimic

Energia liberă a unui sistem termodinamic este:

$$G = H - TS = (U + pV) - TS \quad (\text{II.12.})$$

La entalpia liberă chimică, se adaugă și energia electrică:

$$G + e_0 z^i \varphi = \bar{G} \quad (\text{II.13.})$$

În cazul unei particule punctiforme, cu încărcarea electrică q , potențialul extern la o distanță r , este

$$\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ϵ_0 - permitivitatea electrică absolută sau constanta dielectrică a vidului

Astfel potențialul intern care intervine în entalpia liberă electrochimică este:

$$\varphi = \phi + \chi$$

Cunoscând expresia entalpiei libere electrochimice, se poate defini potențialul electrochimic, a unui component i :

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{p,T, n_j \neq i} \quad (\text{II.14.})$$

$\bar{\mu}_i$ reprezintă potențialul electrochimic al componentului i , care include variația entalpiei libere a unei reacții chimice și variația entalpiei libere înregistrată în cursul deplasării sarcinii electrice în sistem.

Potențialul electrochimic va include potențialul chimic dat de relația (II.4.) la care se adaugă lucru electric:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z^i F \phi \quad (\text{II.15.})$$

Combinând această relație cu expresia potențialului chimic (II.4.) rezultă:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i + z^i F \phi \quad (\text{II.16.})$$

Mișcarea spontană a unei specii i , are loc din regiuni cu potențial electrochimic mai mare către cele cu potențial electrochimic mai mic, datorat diferenței de concentrație

și de potențial, cu o viteză $v_i = k_i \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x}$

➤ înlocuind activitatea cu concentrația și derivând în raport cu x se obține viteza de deplasare a ionului:

$$v_i = k_i \left[RT \frac{\partial \ln c_i}{\partial x} + z^i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (\text{II.17.})$$

➤ procesele electrochimice au loc pe suprafețe, și apare necesitatea introducerii noțiunii de flux, j_i a ionilor de tip i .

$$j_i = \frac{dn_i}{S dt} = c_i \frac{V}{S} = c_i v_i \quad \text{sau} \quad j_i = k_i c_i \left[RT \frac{\partial \ln c_i}{\partial x} + z^i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (\text{II.18.})$$

Astfel, când $\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$, ecuația (II.18.) devine:

$$j_i = k_i c_i RT \frac{\partial \ln c_i}{\partial x} = k_i RT \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{II.19.})$$

II.4. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți

Conductibilitate specifică sau conductivitate

$U = iR$ \longrightarrow U - tensiunea electrică, i - intensitatea curentului măsurat, R - rezistența soluției între cei doi electrozi.

Rezistența electroliților poate fi exprimată prin relația: $R = \rho \frac{l}{S}$

unde: l - lungimea coloanei de lichid dintre electrozi, S - aria secțiunii unei fețe a electrodului, ρ - rezistența specifică sau rezistivitatea.

Inversul rezistivității $\frac{1}{\rho} = k$, reprezintă *conductibilitatea specifică sau conductivitatea*.

Conductibilitatea specifică, k, reprezintă conductanța unei soluții de electrolit plasată într-o celulă cu electrozi de suprafață egală cu unitatea și situați la distanță de o unitate unul de altul. La electroliți conductivitatea este conductanța unui cub de soluție de dimensiunea unui m^3 sau cm^3 .

Semnificația fizică a lui k se poate deduce utilizând legea Ohm:

$$i = \frac{U}{R} = \frac{US}{\rho l} = \frac{UkS}{l} = \frac{q}{t} \longrightarrow k = \frac{ql}{US t}$$

Determinarea experimentală a conductivității

Din relația $k = \frac{1}{RS}$, se observă că determinarea conductivității constă într-o măsură de rezistență, considerând l și S cunoscute. Raportul l/S pentru conductorii metalici are o semnificație simplă dar pentru conductorii ionici care nu au volum propriu l/S nu este bine precizat. Soluțiile ionice trebuie introduse în celule de conductibilitate pentru a se putea măsura experimental R .

S și l depind de geometria aparatului de măsură, de aceea în practică, relația se exprimă sub forma:

$$k = \frac{1}{R} K$$

unde K - constanta aparatului de conductivitate.

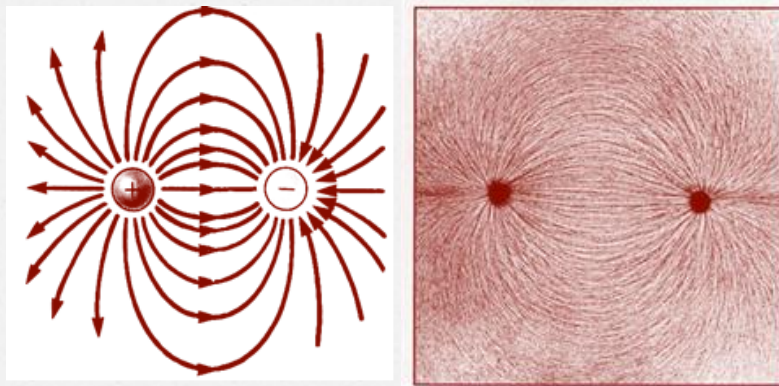


Figura 7. Distribuția linilor de forță în câmpul electric generat de două sarcini electrice opuse

Această mărime se determină experimental pentru fiecare aparat în parte, folosindu-se o soluție cu conductivitate cunoscută, măsurându-i rezistența prin metode obișnuite.

$$K = kR$$

Valoarea constantei K , se determină o singură dată.

Măsurarea rezistenței electrolitului se face cu ajutorul unei punți de curent alternativ. Ideea alimentării punții Wheastone cu, curent alternativ i-a aparținut lui Kohlrausch, și de aceea această punte îi poartă numele.

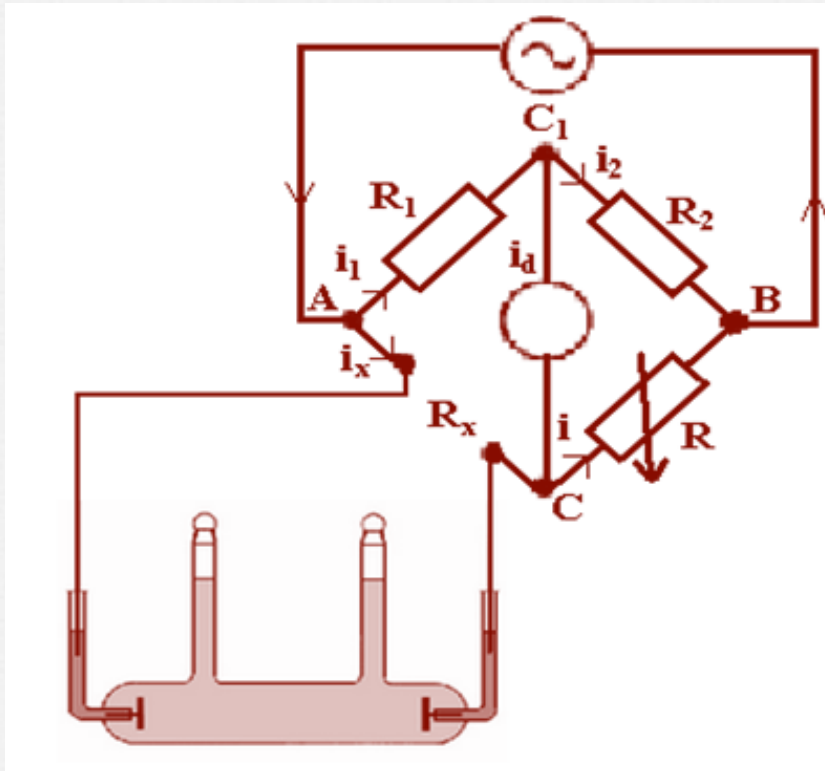


Figura 8. Puntea Kohlrausch

Din teoria punții rezultă pentru regimul echilibrat:

➤ pentru ochiul de rețea

$$i_x R_x = i_1 R_1 (\text{ACC1}) \text{ și } i R = i_2 R_2 (\text{CBC1})$$

➤ pentru noduri

$$i_x = i(\text{C}) \text{ și } i_1 = i_2(\text{C}_1)$$

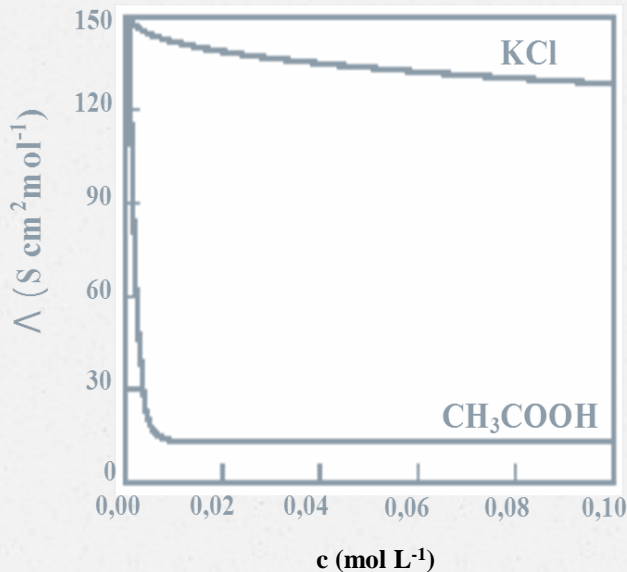
$$\text{Rezultă: } \frac{i_x R_x}{i R} = \frac{i_1 R_1}{i_2 R_2}$$

$$R_x = R \frac{R_1}{R_2}$$

Conductivitate molară și echivalentă

Conductivitatea molară se notează cu Λ și este definită ca fiind conductivitatea soluției raportată la concentrația totală ionică (c):

$$\Lambda = \frac{k}{c} = kV_m \quad (\text{II.20.})$$



Conductivitatea echivalentă ca și cea molară crește la început rapid cu diluția, ca să ajungă la o valoare maximă limită (diluția infinită) atunci când concentrația electrolitului tinde la zero. Această valoare a conductivității echivalente (molare) la diluție infinită se numește *conductivitate echivalentă sau molară limită* și se notează cu Λ_0 sau Λ_∞ . Această mărime poate constitui un criteriu de comparație între electroliți.

Figura 9. Variația conductivității molare cu concentrația

În practică valorile conductivității molare sau echivalente limită pentru electroliți tari se obțin din date experimentale utilizând legea Kohlrausch:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - A\sqrt{c} \quad (\text{II.21.})$$

Legea conductivității independente a ionilor

Pentru a demonstra legea conductivității independente, se știe că densitatea curentului electric (j) care trece prin soluție, este proporțională cu intensitatea câmpului electric (E) care se aplică la deplasarea ionilor în soluție:

$$j = k E \quad (\text{II.22.})$$

$$j = j^+ + j^- \quad (\text{II.23.})$$

Un electrolit disociază în soluție conform relație:



Combinând relațiile (II.22.) și (II.23.) și ținând cont de numărul de cationi și anioni disociați, se obține:

$$kE = (v^+ k^+ + v^- k^-)E \quad (\text{II.24.})$$

În această relație k , k^+ și k^- sunt conductibilitățile specifice pentru soluție, cationi și respectiv anioni. Dacă se raportează la concentrație și se ia în considerație relația de definiție a conductivității molare, se obține:

$$\Lambda = v^+ \Lambda^+ + v^- \Lambda^- \quad (\text{II.25.})$$

Relația este valabilă și la diluție infinită când valorile conductivității molare corespund conductivității limită.

Aplicații ale măsurătorilor de conductivitate

1. Determinarea conductivității limită molare, pentru electroliți slabi

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$$

Din legea migrării independente a ionilor se poate scrie:

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \Lambda_0(\text{H}^+) + \Lambda_0(\text{Cl}^-) \quad (\text{a})$$

$$\Lambda_0(\text{acetat de sodiu}) = \Lambda_0(\text{Na}^+) + \Lambda_0(\text{acetat}) \quad (\text{b})$$

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = \Lambda_0(\text{Na}^+) + \Lambda_0(\text{Cl}^-) \quad (\text{c})$$

Adunând (a) și (b) și scăzând (c) se obține:

$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_0(\text{H}^+) + \Lambda_0(\text{CHCOO}^-) = \Lambda_0(\text{a}) + \Lambda_0(\text{b}) - \Lambda_0(\text{c})$$

2. Determinarea solubilității sărurilor greu solubile

Conductivitatea molară a soluției saturate a unui electrolit greu solubil poate fi aproximată cu conductivitatea limită molară (concentrația ionilor mică, sare greu solubilă), $\Lambda = \Lambda_0 = k/c$ și poate fi calculată din valorile conductivităților limită obținute din măsurători experimentale pentru ionii sărurilor ușor solubile a Ag:

$$\Lambda_0(\text{AgCl}) = \Lambda_0(\text{Ag}^+)$$

Din ecuația $\Lambda_0 = k/c$ se obține valoarea solubilității (c).

3. Produsul ionic al apei

Produsul ionic al apei este dat de expresia: $K_w = c_{H^+} c_{OH^-}$ (II.26.)

Este necesară determinarea experimentală a conductivității specifice a apei pure și cunoscând conductivitățile limită a ionilor din compoziția apei se obține:

$$c = c_{H^+} = c_{OH^-} = \frac{k}{\Lambda_0(H^+) + \Lambda_0(OH^-)}$$

înlocuind în expresia (II.26.) se găsește valoarea produsului ionic.

4. Determinarea constantelor de disociere a electroliților slabi

Pentru astfel de electroliți, Arrhenius a arătat că gradul de disociere este:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (II.27.)$$

Combinând ecuația (II.3.) cu (II.27.) se obține:

$$K_d = \frac{c \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)^2}{\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)} = \frac{c \Lambda^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (II.28.) \quad \text{prin liniarizare} \quad K_d \left(\frac{\Lambda_0^2}{\Lambda} - \Lambda_0 \right) = c \Lambda \quad (II.29.)$$

Reprezentarea grafică a ecuației (II.29.) în coordonate $c\Lambda - 1/\Lambda$ dă o dreaptă a cărei pantă este $(K_d \Lambda_0^2)$ și intercept $(-K_d \Lambda)$, de unde se poate determina constanta de disociere a electrolitului.

5. Titrarea conductometrică

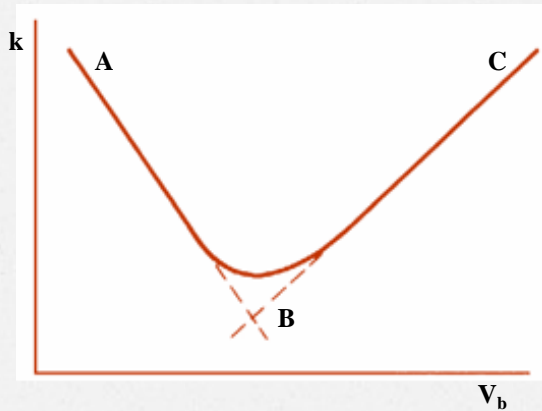


Figura 10. Titrare unui acid tare cu o bază tare

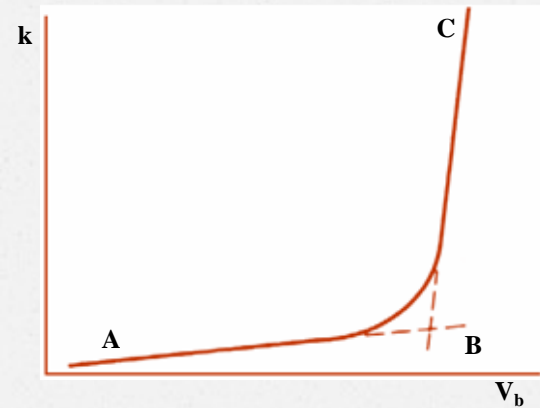


Figura 11. Titrarea unui acid slab cu o bază tare

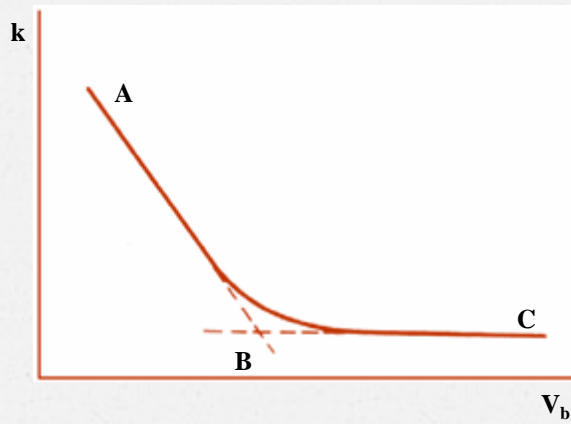


Figura 12. Titrarea unui acid tare cu o bază slabă

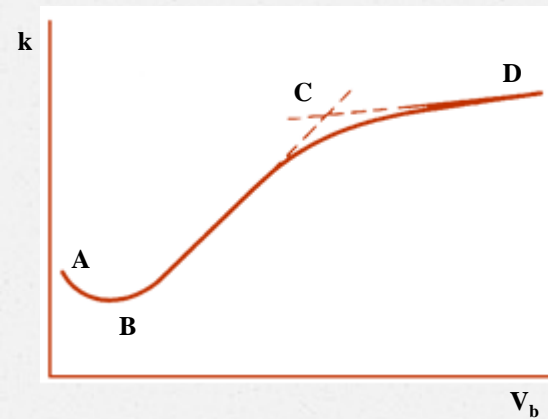


Figura 13. Titrarea unui acid slab cu o bază slabă

II.5. Mobilitatea ionilor în soluție

Ionii aflați în soluție, în absența unui câmp electric extern, se găsesc într-o mișcare dezordonată, efect al agitației termice, astfel că nu există o direcție de mișcare preferențială. În prezența unui câmp electric aplicat prin intermediul a doi electrozi, mișcarea dezordonată a ionilor se transformă într-o mișcare ordonată, orientată către cei doi electrozi.

Ionii se deplasează în soluție ca într-un mediu viscos, sub acțiunea unei forțe electrostatice F_{elec} . Viteza ionilor (v), inițial variabilă, devine constantă în scurt timp datorită forței de frecare F_f care egalează forța electrostatică:

$$F_{\text{elec}} = F_f \quad (\text{II.30.})$$

Forța de frecare, în cazul particulelor de formă sferică, este dată de legea lui Stokes:

$$F_f = 6\pi\eta rv = Rv \quad (\text{II.31.})$$

η - viscozitatea mediului; r - raza ionului; v - viteza de deplasare a ionului.

În coeficientul de frecare internă R , s-au înglobat toate constantele. Viteza de deplasare a ionilor este:

$$v = F_f/R \quad (\text{II.32.})$$

Forța electrostatică atât pentru ionii pozitivi cât și pentru cei negativi este dată de produsul dintre intensitatea câmpului electric E și sarcina ionului, $z^i e_0$:

$$F_{\text{elec}} = z^i e_0 E \quad (\text{II.33.})$$

Egalând cele două forțe, relațiile (II.31.) și (II.33.), obținem *viteza de migrare a ionilor*:

$$v = \frac{z^i e_0}{R} E \quad \text{relație ce poate fi particularizată pentru fiecare specie ionică:}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v^+ = \frac{z^+ e_0}{R} E, \text{ cationi} \\ v^- = \frac{z^- e_0}{R} E, \text{ anioni} \end{array} \right.$$

Dacă intensitatea câmpului electric este egală cu unitatea, $E = 1 \text{ V/m}$, se poate defini

mobilitatea absolută a ionilor:

$$\left\{ \begin{array}{l} u^+ = \frac{z^+ e_0}{R}, \text{ cationi} \\ u^- = \frac{z^- e_0}{R}, \text{ anioni} \end{array} \right.$$

Mobilitatea reprezintă distanța parcursă de ion într-o secundă, sub acțiunea unui gradient de potențial de un volt pe metru, unitatea de măsură a mobilității fiind $\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Vitezele ionilor pot fi scrise funcție de mobilități:
$$\left\{ \begin{array}{l} v^+ = u^+ E \\ v^- = u^- E \end{array} \right. \quad (\text{II.34.})$$

$j = \Sigma z^i F j_i$ - densitatea de curent fiind produsul dintre sarcină și fluxul de ioni, înlocuind valoare lui $j_i = c_i v_i$, concentrațiile cationilor și anionilor și vitezele acestora:

$$j = j^+ + j^- = \alpha c F (v^+ v^+ z^+ + v^- v^- |z^-|) \quad (\text{II.35.})$$

Introducând expresiile vitezelor din ecuațiile (II.34.) în relația (II.35.) se obține:

$$j = \alpha c F E (v^+ u^+ z^+ + v^- u^- |z^-|) \quad (\text{II.36.})$$

Conductivitatea specifică poate fi scrisă astfel:

$$k = \frac{j}{E} = \alpha c F (v^+ u^+ z^+ + v^- u^- |z^-|) \quad (\text{II.37.})$$

iar conductivitatea molară:

$$\Lambda = \frac{k}{c} = \alpha F (v^+ u^+ z^+ + v^- u^- |z^-|) \quad (\text{II.38.})$$

La diluție infinită, $\alpha = 1$ și mobilitățile ionilor (u^+ și u^-) devin mobilități ionice limită (u_0^+ și u_0^-) astfel încât ecuația (II.38.) poate fi scrisă sub forma:

$$\Lambda_0 = F (v^+ u_0^+ z^+ + v^- u_0^- |z^-|) \quad (\text{II.39.})$$

Ecuația (II.39.) trebuie să fie identică cu legea migrării independente a ionilor; prin identificare rezultă:

$$\Lambda_0^+ = u_0^+ z^+ F \quad \text{și} \quad \Lambda_0^- = u_0^- |z^-| F \quad (\text{II.40.})$$

II.6. Numere de transport

Pentru a caracteriza transportul de electricitate al ionilor, se definește mărimea numită număr de transport, t^i care reprezintă raportul între cantitatea de electricitate transportată de un ion i (q^i) și cantitatea totală de electricitate transportată de toți ionii din soluție (q):

$$t^i = \frac{q^i}{q} \quad (\text{II.41.})$$

Cantitatea de electricitate transportată de ionii de specia i va fi:

$$q^i = n^i z^i F \quad (\text{II.42.})$$

La trecerea curentului electric, cationii se vor deplasa spre catod cu viteza v^+ iar anionii spre anod cu viteza v^- .

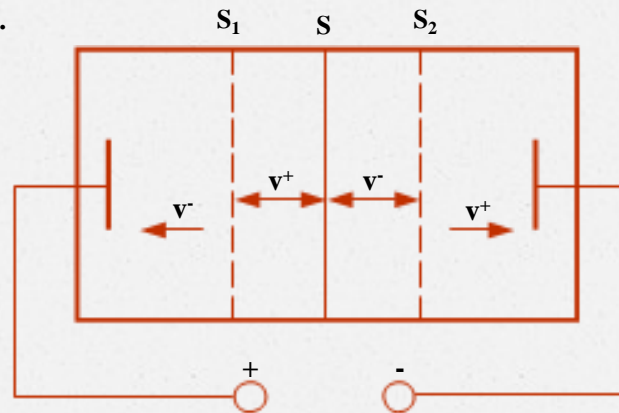


Figura 14. Schema deplasării ionilor în câmp electric

Numărul de ioni ce trec prin secțiunea S în unitatea de timp va fi egal cu:

$$n^i = c^i V = c^i S v^i \quad (\text{II.43.})$$

Se poate calcula cantitatea de electricitate transportată de o specie ionică:

$$q^i = c^i v^i z^i S F \quad (\text{II.44.})$$

Pentru electroliții tari univalenți, $c^i = c$ (concentrația electrolitului), iar pentru electroliții slabi depinde și de gradul de disociere α :

$$c^i = v^i c \alpha \quad (\text{II.45.})$$

Pentru cationi:

$$t^+ = \frac{\alpha c S F v^+ z^+ v^+}{\alpha c S F v^+ z^+ v^+ + \alpha c S F v^- v^- |z^-|} = \frac{v^+ v^+ z^+}{(v^+ v^+ z^+ + v^- v^- |z^-|)} \quad (\text{II.46.})$$

Similar se obține pentru anioni:

$$t^- = \frac{v^- v^- z^-}{(v^+ v^+ z^+ + v^- v^- |z^-|)} \quad (\text{II.47.})$$

Ținând cont de condiția de neutralitate a soluției, $v^+ z^+ = v^- |z^-|$ rezultă:

$$\text{pentru cationi: } t^+ = \frac{v^+}{v^+ + v^-} \text{ și pentru anioni: } t^- = \frac{v^-}{v^+ + v^-}$$

Pentru o soluție conținând mai mulți electroliți, numărul de transport al unei specii

individuale este definit similar:
$$t^i = \frac{v^i}{\sum v_j^i} \quad (\text{II.48.})$$

Înlocuind vitezele cu mobilitățile limită date de expresiile (II.40.) se obține:

$$t_0^+ = \frac{u_0^+}{u_0^+ + u_0^-} = \frac{\Lambda_0^+/z^+F}{\Lambda_0^+/z^+F + \Lambda_0^-/z^-F} \quad t_0^- = \frac{\Lambda_0^-/z^-F}{\Lambda_0^+/z^+F + \Lambda_0^-/z^-F}$$

impunând condiția de neutralitate rezultă:

$$t_0^+ = \frac{v^+ \Lambda_0^+}{v^+ \Lambda_0^+ + v^- \Lambda_0^-} \quad t_0^- = \frac{v^- \Lambda_0^-}{v^+ \Lambda_0^+ + v^- \Lambda_0^-}$$

sau în funcție de legea Kohlrausch modificată:

$$\Lambda_0 = v^+ \Lambda_0^+ + v^- \Lambda_0^-$$

$$t_0^+ = \frac{v^+ \Lambda_0^+}{\Lambda_0} \quad t_0^- = \frac{v^- \Lambda_0^-}{\Lambda_0} \quad (\text{II.49.})$$

Ecuțiile (II.49.) permit determinarea numerelor de transport cunoscând conductivitățile molare limită pentru ioni.

Determinarea numerelor de transport

Metoda Hittorf

În funcție de natura anodului există două variante de funcționare a celulelor de electroliză:

- 1) anodul este de aceeași natură cu cationul a cărui număr de transport se determină (anod solubil)
- 2) anod inert

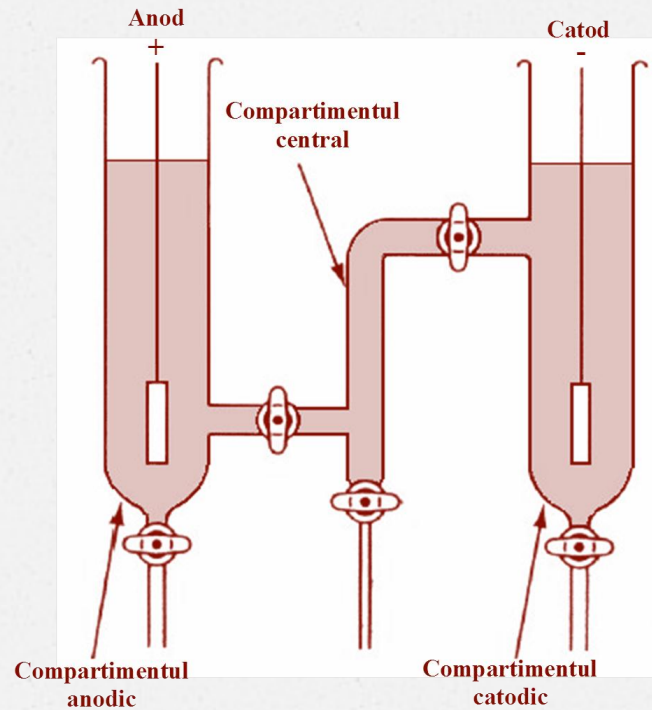


Figura 15. Celula de electroliză în metoda Hittorf

Cazul 1. Considerăm că în celula de electroliză este un electrolit MA care disociază în M^{z+} și A^{z-} , anodul și catodul sunt constituiți din metalul M iar $z^+ = z^-$. La trecerea curentului electric prin soluție au loc două fenomene: electroliza și migrarea ionilor în compartimentele celulei.

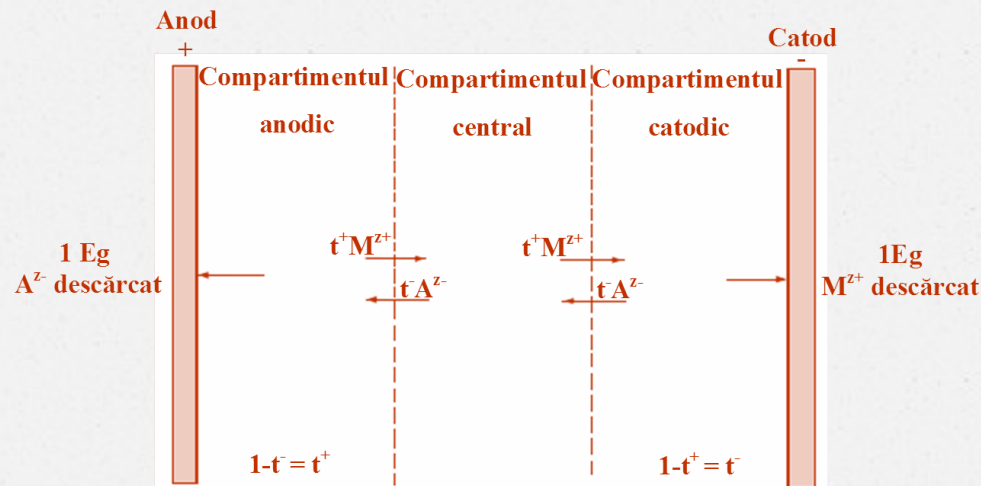
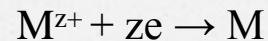


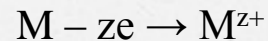
Figura 16. Schema de principiu a metodei Hittorf

Reacțiile electrochimice care au loc la cei doi electrozi, ce însoțesc fenomenul de electroliză sunt:

- la catod se vor descărca ionii M^{z+}



- la anod se dizolvă metalul



Bilanțul de materiale în cele două compartimente:

□ compartimentul catodic

- 1 echivalent gram din cationul M^{z+} descărcat pe catod;
- t^+ echivalenți gram de cationi M^{z+} veniți prin migrare;
- t^- echivalenți gram de anioni A^{z-} plecați prin migrare.

În acest compartiment variația concentrației în cationi are valoarea de $(-1 + t^+) = -t^-$, echivalenți gram de cationi.

□ compartimentul anodic

- 1 echivalent gram se va dizolva din anodul M;
- t^- echivalenți gram de anioni A^{z-} veniți prin migrare;
- t^+ echivalenți gram de cationi M^{z+} plecați prin migrare.

În acest compartiment variația concentrație în cationi va fi: $(1 - t^+) = t^-$ echivalenți gram.

Tabelul 1. Metoda Hittrof în cazul în care electrozii sunt de aceeași natură cu cationii soluției de electrolit

Cantitatea de electricitate care trece prin soluție, $q = 1F$	Compartimentul catodic	Compartimentul anodic
1. Modificarea concentrației datorită fenomenului de electroliză, în echivalenți gram (Eg)		
Reacția la electrod	$M^{z+} + ze \rightarrow M$	$M - ze \rightarrow M^{z+}$
cationi	$-1 Eg (M^{z+})$	$+1 Eg (M^{z+})$
anioni	$0 Eg (A^{z-})$	$0 Eg (A^{z-})$
2. Modificarea concentrației datorită fenomenului de migrare		
cationi	$+t^+ Eg (M^{z+})$ veniți	$-t^+ Eg (M^{z+})$ plecați
anioni	$-t^- Eg (A^{z-})$ plecați	$+t^- Eg (A^{z-})$ veniți
3. Modificarea totală a concentrației		
cationi	$-1 + t^+ = -(1 - t^+) = -t^-$	$1 - t^+ = t^-$
anioni	$-t^-$	$+t^-$
electrolit	$-t^-$	$+t^-$

Cazul 2. Electrozii sunt inerti (de platină) iar în această situație reacțiile electrochimice care au loc la cei doi electrozi sunt diferite de primul caz:

- la catod se vor depune ionii M^{z+} : $M^{z+} + ze \rightarrow M$
- la anod se vor descărca ionii A^{z-} : $A^{z-} - ze \rightarrow A$

Bilanțul de materiale este:

□ compartimentul catodic

- 1 echivalent gram de cationi

M^{z+} se descarcă pe electrod;

- t^+ echivalenți gram de cationi M^{z+} vin prin migrare;

- t^- echivalenți gram de anioni

A^{z-} pleacă prin migrare.

Variația concentrației cationilor în acest compartiment este de $(-1 + t^+) = -t^-$ echivalenți gram.

□ compartimentul anodic

- 1 echivalent gram de anioni

A^{z-} se descarcă la electrod;

- t^- echivalenți gram de anioni

A^{z-} vin prin migrare;

- t^+ echivalenți gram de cationi

M^{z+} pleacă prin migrare.

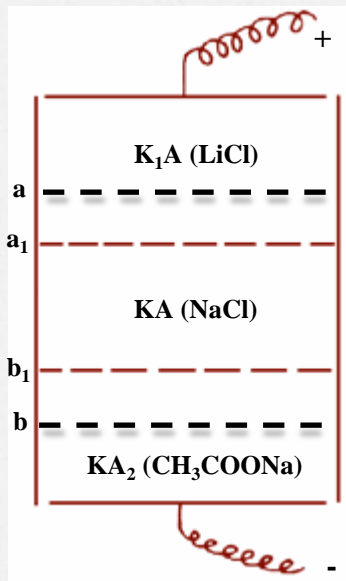
Tabelul 2. Metoda Hittrof în cazul în care electrozii sunt inerti

Cantitatea de electricitate care trece prin soluție, $q = 1F$	Compartimentul catodic	Compartimentul anodic
1. Modificarea concentrației datorită fenomenului de electroliză, în echivalenți gram (Eg)		
Reacția la electrod	$M^{z+} + ze \rightarrow M$	$A^{z-} - ze \rightarrow A$
cationi	- 1 Eg (M^{z+})	0 Eg (M^{z+})
anioni	0 Eg (A^{z-})	-1 Eg (A^{z-})
2. Modificarea concentrației datorită fenomenului de migrare		
cationi	+ t^+ Eg (M^{z+}) veniți	- t^+ Eg (M^{z+}) plecați
anioni	- t^- Eg (A^{z-}) plecați	+ t^- Eg (A^{z-}) veniți
3. Modificarea totală a concentrației		
cationi	$-1 + t^+ = -(1 - t^+) =$ $-t^-$	t^+
anioni	$-t^-$	$-1 + t^- = -t^+$
electrolit	$-t^-$	+ t^+

Metoda interfeței mobile

În esență constă în măsurarea distanței la care se deplasează limita de separație între două soluții, care conțin un ion comun, la trecerea curentului electric.

Soluția electrolitului de cercetat, KA, (de exemplu NaCl) este plasată între două soluții indicatoare K_1A și KA_2 (LiCl și CH_3COONa). Pentru ca interfețele create între soluții să rămână distincte la trecerea curentului electric, mobilitățile ionilor indicatori K_1 și A_2 trebuie să fie mai mici decât mobilitățile ionilor K și A. Sub influența curentului electric, interfața **a** se deplasează până la a_1 și **b** la distanța b_1 .



Distanțele aa_1 și bb_1 depind de vitezele ionilor K^+ și A^- ; cum gradientul de potențial este uniform prin soluție, distanțele vor fi proporționale cu vitezele sau mobilitățile ionice u^+ și u^- , și deci:

$$\frac{aa_1}{aa_1+bb_1} = \frac{u^+}{u^++u^-} = t^+$$

și

$$\frac{bb_1}{aa_1+bb_1} = \frac{u^-}{u^++u^-} = t^-$$

Figura 17. Metoda interfeței mobile

CAPITOLUL III. TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ

III.1. Ecuația Nernst

Ecuația Nernst poate fi dedusă utilizând condiția generală de echilibru, pentru un sistem termodinamic:

$$d\bar{G} = 0 \quad (\text{III.1.})$$

\bar{G} - entalpia liberă electrochimică.

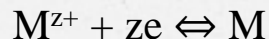
$$d\bar{G} = \sum \bar{\mu}_i \nu_i d\xi \quad (\text{III.2.})$$

Împărțind prin $d\xi$ rezultă:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi}\right)_{p,T, n_{j \neq i}} = \Delta_R \bar{G} = \sum \bar{\mu}_i \nu_i = 0 \quad (\text{III.3.})$$

Ecuația (III.3) exprimă condiția de echilibru termodinamic, pentru o reacție electrochimică.

În cazul general al unei reacții de reducere, cu un schimb de ze :



care are loc la interfața $M(\text{metal})/M^{z+}$ (soluție de electrolit care conține cationii metalului), relația (III.3.) poate fi scrisă:

$$\Delta_R \bar{G} = \bar{\mu}_M - z \bar{\mu}_e - \bar{\mu}_{M^{z+}} = 0 \quad (\text{III.4.})$$

- $\bar{\mu}_M = \mu_M^0 + RT \ln a_M = \mu_M^0$ (activitatea metalului pur este egală cu unitatea)
- $\bar{\mu}_e = \mu_e^0 + RT \ln a_e + zF\phi_M = \mu_e^0 - F\phi_M$ (activitatea electronilor este 1; sarcina $z = -1$)
- $\bar{\mu}_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} + zF\phi_S$

Înlocuind valorile potențialelor electrochimice pentru fiecare specie în relația (III.4.) se obține:

$$\Delta_R \bar{G} = \mu_M^0 - z\mu_e^0 - \mu_{Mz+0} + zF\phi_M - RT \ln a_{M^{z+}} - zF\phi_S \quad (\text{III.5.})$$

$$zF(\phi_M - \phi_S) = -\Delta_R G^0 + RT \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{III.6.})$$

Împărțind ecuația (III.6.) prin zF , se obține:

$$\text{ecuația Nernst} \longrightarrow \Delta\phi_e = \Delta\phi_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{III.7.})$$

Similar se poate obține o altă formă mai generală a ecuației (III.7.) când activitatea formei reduse este $\neq 1$: $\text{ox (forma oxidată)} + ze \Leftrightarrow \text{red (forma redusă)}$

- $\bar{\mu}_{\text{ox}} = \mu_{\text{ox}}^0 + RT \ln a_{\text{ox}} + zF\phi_S$
- $\bar{\mu}_{\text{red}} = \mu_{\text{red}}^0 + RT \ln a_{\text{red}} \quad (\phi_S^{\text{red/soluție}} = 0)$
- $\bar{\mu}_e = \mu_e^0 - F\phi_M$

Înlocuind în relația (III.3.) se obține:

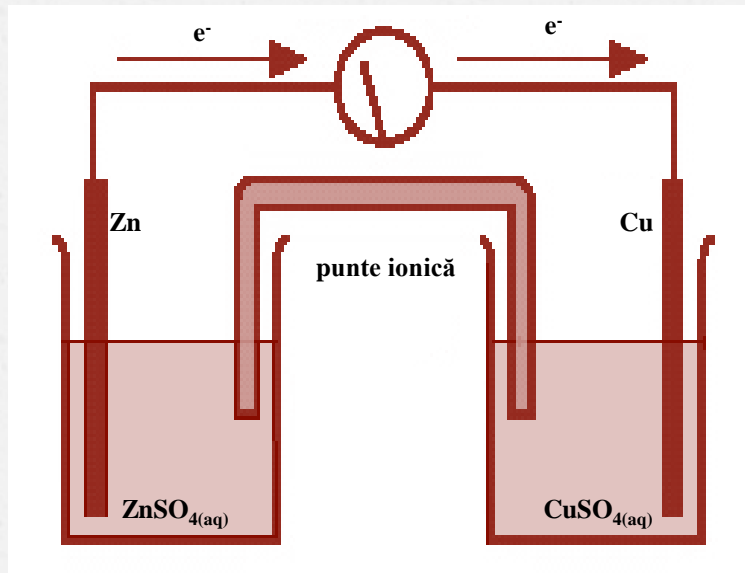
$$\Delta\phi_e = \Delta\phi_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (\text{III.8.})$$

Dacă se presupune că reacția de transfer de electroni studiată, la interfața electrolit/metal (M) este următoarea: $\text{Cu}^{2+} (\text{soluție}) + 2e \Leftrightarrow \text{Cu}$

$$\Delta\phi_e = \Delta\phi_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (\text{III.9.})$$

III.2. Determinarea potențialului de electrod. Celule galvanice

Să considerăm reacția de oxido-reducere: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} (\text{soluție}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{soluție}) + \text{Cu}$



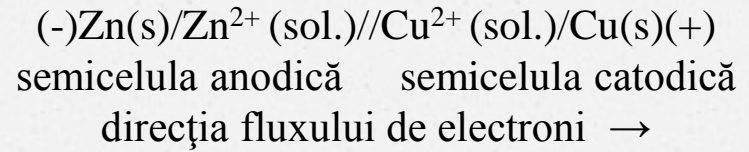
- la anod (-) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ (reacție de oxidare)

- la catod (+) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ (reacție de reducere)

Reacția globală este:
 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}(\text{s})$

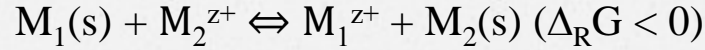
Figura 18. Celulă galvanică

Lanțul electrochimic se reprezintă astfel:



Expresia tensiunii electrice a unei celule galvanice

Reacția generală care loc într-o celulă galvanică poate fi scrisă:



$$\bar{\mu}_{M_1} = \mu_{M_1}^0$$

$$\bar{\mu}_{M_2^{z+}} = \mu_{M_2^{z+}}^0 + RT \ln a_{M_2^{z+}} + zF\phi_{S_2}$$

$$\bar{\mu}_{M_1^{z+}} = \mu_{M_1^{z+}}^0 + RT \ln a_{M_1^{z+}} + zF\phi_{S_1}$$

$$\bar{\mu}_{M_2} = \mu_{M_2}^0$$

ϕ_{S_2} – potențialul intern la interfața M_1 / M_2^{z+});
 ϕ_{S_1} – potențialul intern la interfața M_1 / M_1^{z+});

Înlocuind expresiile potențialelor electrochimice în relația (III.3.), se obține:

$$\Delta_R \bar{G} = \mu_{M_2}^0 + \mu_{M_1^{z+}}^0 - \mu_{M_1}^0 - \mu_{M_2^{z+}}^0 + RT \frac{a_{M_1^{z+}}}{a_{M_2^{z+}}} + (\phi_{S_1} - \phi_{S_2})zF$$

$$\Delta_R \bar{G} = \Delta_r G^0 + RT \frac{a_{M_1^{z+}}}{a_{M_2^{z+}}} + (\phi_{S_1} - \phi_{S_2})zF = 0 \quad \text{(III.10.)}$$

$$\left. \begin{aligned} -\Delta_R G &= (\phi_{S_1} - \phi_{S_2})zF < 0 \\ -\Delta_R G^0 &= (\phi_{S_1}^0 - \phi_{S_2}^0)zF \end{aligned} \right\} \longrightarrow (\phi_{S_1} - \phi_{S_2})zF = -(\phi_{S_1}^0 - \phi_{S_2}^0)zF - RT \frac{a_{M_1^{z+}}}{a_{M_2^{z+}}}$$

$$\begin{aligned} (\phi_{S_1} - \phi_{S_2}) &= (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = E \\ (\phi_{S_1}^0 - \phi_{S_2}^0) &= (\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) = E^0 \end{aligned} \longrightarrow E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_2^{z+}}}{a_{M_1^{z+}}}$$

III.3. Potențialul de electrod în stare standard

$$E^0 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_2^{z+}}}{a_{M_1^{z+}}} \quad (\text{III.11.})$$

Rezultă în cazul în care M_1 este înlocuit cu un electrod introdus într-o soluție cu activitatea electrolitului egală cu unitatea; din ecuația Nernst rezultă că, $\varepsilon_1^0 = 0$, tensiunea măsurată într-un circuit a unei celule galvanice, care are electrozii M_1 și M_2 va fi tocmai potențialul standard al metalului 2, $\varepsilon_2^0 = 0$. Se alege ca electrod de referință, electrodul de hidrogen a cărei interfață nu este polarizabilă. El constă dintr-o placă platinată (acoperită cu platină neagră, foarte fin divizată), introdus într-o soluție de electrolit, în care activitatea ionilor de hidrogen, $a_{H^+} = 1$, presiunea hidrogenului de 1 bar, acesta fiind în contact cu placa de platină (ESH). Prin definiție pentru acest electrod $E^0 = \varepsilon_1^0 = 0$, la toate temperaturile.

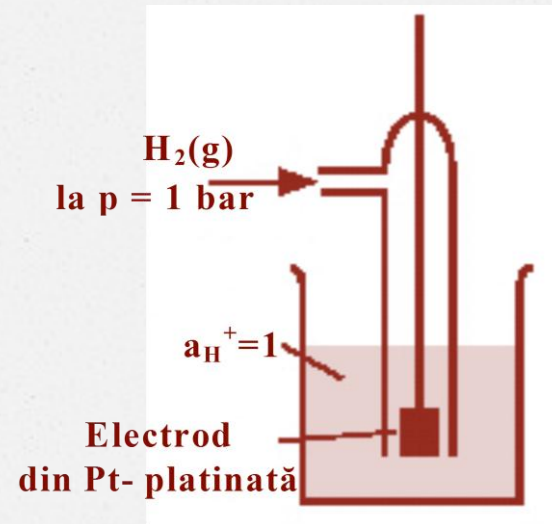


Figura 19. Electrodul standard de hidrogen

Potențialul standard a electrodului este definit ca fiind tensiunea electromotoare (T.E.M.) a unei celule în care electrodul standard de hidrogen constituie semicelula din stânga și este legat la borna negativă a aparatului de măsură, și electrodul a cărui potențial se determină, semicelula din dreapta celulei, legat la borna pozitivă a aparatului de măsură.

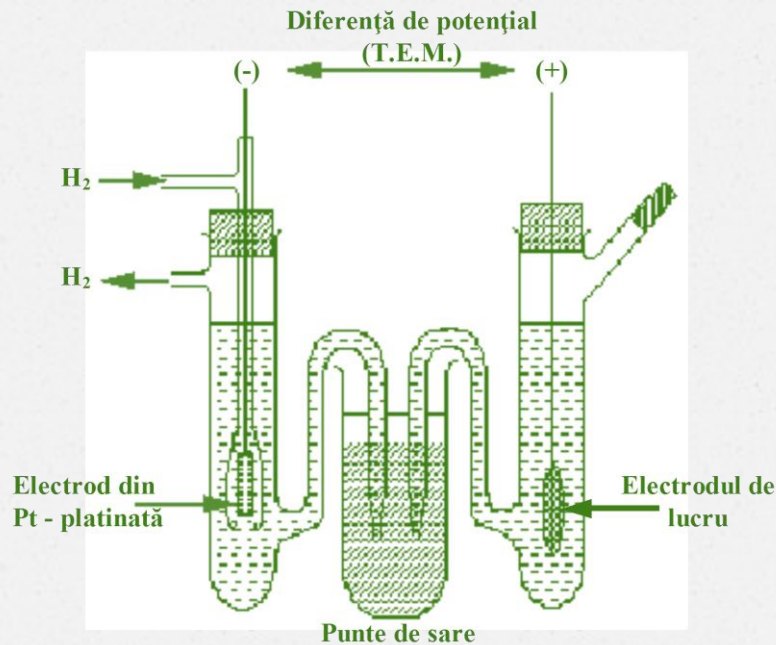


Figura 20. Celula de măsurare a potențialului de electrod standard

Celula poate fi reprezentată astfel:
 $\text{Pt}/\text{H}_2(p = 1 \text{ bar}) \text{H}^+(\text{sol.}) // \text{M}^{z+}/\text{M}$

Potențialul de electrod a cuplului M^{z+}/M este definit ca:

$$E^0_{\text{celulă}} = E^0_{\text{dreapta}} - E^0_{\text{stînga}}$$

$$E^0_{\text{stînga}} = 0$$

Tipuri de electrozi

Electrozi de specia I-a

Constau dintr-un metal imersat în soluția ce conține cationii proprii și este reversibil în raport cu aceștia. De exemplu, se poate lua cupru în soluție de sulfat de cupru. Reacția reversibilă care are loc la acești electrozi, constă în trecerea ionilor metalici din soluția de electrolit în rețeaua metalică și invers:

$M^{z+} + ze \Leftrightarrow M$, diagrama electrochimică este M / M^{z+} (soluție)

$$E_{M^{z+}/M} = E^0_{M^{z+}/M} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}}, \quad a_M = 1 \text{ și atunci pentru acest tip de electrod rezultă:}$$

$$E_{M^{z+}/M} = E^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{III.12.})$$

Există situații când electrodul este reversibil în raport cu anioni săi: $2Te + 2e \Leftrightarrow Te_2^{2-}$

$$E_{Te/Te_2^{2-}} = E^0_{Te/Te_2^{2-}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Te_2^{2-}}$$

Din această categorie de electrozi, de ordinul I, fac parte și electrozii amalgamați. Ca exemplu, electrodul amalgamat de talie: $Tl^+ + 1e \Leftrightarrow Tl(Hg)$

$$E_{Tl^+/Tl(Hg)} = E^0_{Tl^+/Tl(Hg)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Tl^+}}{a_{Tl(Hg)}}$$

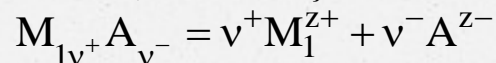
Electrozi de specia a II-a

Electrozii din această categorie constau dintr-un metal acoperit cu o sare greu solubilă, imersat într-o soluție de electrolit ce conține un anion comun cu sarea ce acoperă metalul. Reacția reversibilă de electrod este asigurată în acest caz de anioni.

Ca exemplu, electrodul de calomel, electrodul de sulfat de mercur, electrodul de argint – clorură de argint.

Diagrama electrochimică în acest caz este: $M / M_1^{z+} A_{v-}^{z-} / A^{z-}$

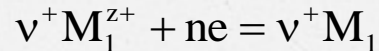
Fiind vorba de o sare greu solubilă, la interfața electrodului se va stabili echilibrul:



când soluția devine saturată se obține produsul de solubilitate al sării:

$$P_s = a_{M_1^{z+}}^{v+} \cdot a_{A^{z-}}^{v-} \quad (\text{III.13.})$$

Reacția electrochimică de reducere care are loc la electrod este următoarea:



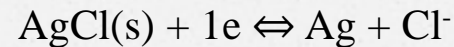
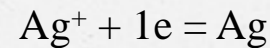
unde ne este numărul de electroni implicați în reacție, $n = v^+ z^+ = v^- |z^-|$ care exprimă condiția de neutralitate a soluției. Potențialul electrodului va fi:

$$E_{M_1^{z+}/M} = E_{M_1^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M_1^{z+}}^{v+} \quad (\text{III.14.})$$

înlocuind din relația (III.13.), valoarea activității ionilor se obține:

$$E_{M_1^{z+}/M} = E_{M_1^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln P_s - \frac{RTv^-}{v^+ z^+ F} \ln a_{A^{z-}} \longrightarrow E_{M_1^{z+}/M} = E_{II}^0 - \frac{RT}{|z^-| F} \ln a_{A^{z-}}$$

□ Electrodul Ag/AgCl, la care au loc reacțiile: $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

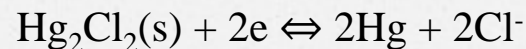
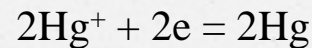
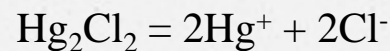


Se utilizează ca electrod de referință și este prezentat în Figura 21.

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{II}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{III.15.})$$

Lanțul electrochimic se reprezintă astfel: $\text{Ag/AgCl/Cl}^-//\text{alt electrod}$

□ Electrodul de calomel (calomelul este denumirea comună a clorurii mercurioase (Hg^+)). La acest electrod au loc reacțiile:



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{II}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{III.16.})$$

Lanțul electrochimic: $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}^-//\text{alt electrod}$

□ Electrodul de oxid de mercur: $\text{Hg}_2\text{O} + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$

$$E_{\text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}} = E_{\text{II}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \quad (\text{III.17.})$$

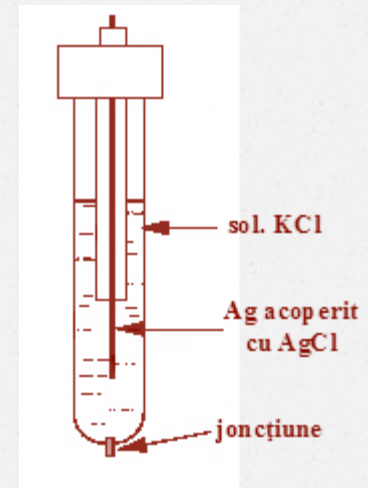


Figura 21. Electrodul Ag-AgCl

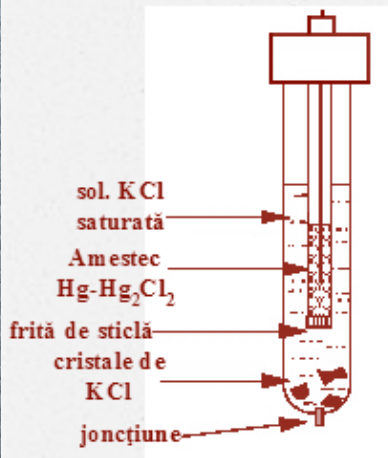
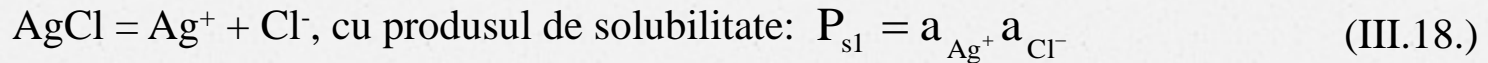


Figura 22. Electrodul de calomel

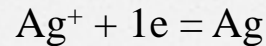
Electrozi de specia a III-a

Au fost dezvoltati mai ales pentru a obtine electrozi care sunt reversibili in raport cu metalele care descompun apa (metale alcaline si alcalino-terose). Acesti electrozi se obtin prin imersarea unui metal pe care s-au depus doua saruri greu solubile intr-o solutie de electrolit. De exemplu, depunerea pe un fir de Ag a AgCl(s) si $\text{PbCl}_2(\text{s})$.

Cele doua sari disociaza conform echilibrelor:



Produsul de solubilitate a AgCl este mai mic decat cel al PbCl_2 ; are loc transformarea sarii mai greu solubile in sarea mai usor solubila. Va avea loc deci reducerea ionilor de argint:



Potențialul electrodului în acest caz este:

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (\text{III.20.})$$

înlocuind activitatea ionilor de argint din expresia (III.18.) și a ionilor de clor din (III.19.) se obține:

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{s1} - \frac{RT}{2F} \ln P_{s2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}$$

În condiții de temperatură și presiune constantă, primii trei termeni sunt constanți, și se notează cu E^0_{III} și deci:

$$E = E^0_{\text{III}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \quad (\text{III.21.})$$

CAPITOLUL IV. CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ A ENERGIEI

IV.1. Calculul tensiunii electromotoare a celulelor galvanice

Pentru a furniza energie electrică o celulă electrochimică denumită și celulă galvanică (voltaică) \longrightarrow lucrul electric $W_{\text{electric}} < 0$ conform convenției termodinamicii. Lucrul electric generat de o celulă electrochimică este datorat reacției chimice și va fi egal cu entalpia liberă de reacție: $W_{\text{electric}} = -\Delta_R G = zFE$ (IV.1.)

Pentru determinarea teoretică a tensiunii electromotoare a unei celule galvanice se pot utiliza două variante.

Varianta I.

- Se scriu toate reacțiile de la electrozi ca reacții de reducere.
- Se iau din tabele potențialele de electrod în stare standard ca potențiale de reducere sau se calculează din date termodinamice pe baza reacției care are loc la electrod și generează energie electrică, cu relația:

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta_R G^{\circ}}{zF} \quad \text{iar} \quad \Delta_R G^{\circ} = \sum \nu_i G_{fi}^{\circ} \quad \text{sau} \quad \Delta_R G^{\circ} = \Delta_R H^{\circ} - T\Delta_R S^{\circ} \quad \text{se determină}$$

din date calorice.

- Se calculează potențialele electrozilor cu relația: $E_{\text{electrod}} = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q_a$ (IV.2.)
 Q_a (constanta actuala) = $(\pi a_i^{\nu_i})_{\text{actual}} = (\pi c_i^{\nu_i})_{\text{actual}}$
- Electrodul, a cărui potențial are valoarea cea mai mare va fi catodul, iar celălalt anodul.
- Tensiunea electromotoare a celulei este: $E_{\text{celula}} = E_{\text{catod}} - E_{\text{anod}}$

Varianta II.

- Din tabele se iau valorile potențialelor de electrod sau se calculează ca în prima variantă, din date calorice oferite de termodinamica chimică.
- Electrocul cu valoarea cea mai mare a potențialului electric este catodul unde are loc reacția de reducere iar la celălalt electrod anodul, unde are loc reacția de oxidare. Se scriu reacțiile care au loc la electrod ca reacție de reducere la catod și reacție de oxidare la anod.
- Se calculează potențialele electrozilor cu relația (IV.2.) ținând însă seama că potențialul în stare standard pentru anod, unde are loc reacția de oxidare este același cu potențialul de reducere, dar cu semn schimbat.
- Tensiunea electromotoare a celulei va fi:

$$E_{\text{celulă}} = E_{\text{catod(red)}} + E_{\text{anod(ox)}}$$

IV.2. Factorii care influențează tensiunea electromotoare

Influența temperaturii

$$W_{\text{electric}} = \Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \quad (\text{IV.3.})$$

$$\Delta_R S = -\left(\frac{d\Delta_R G}{dT}\right)_p = zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (\text{IV.4.})$$

valoarea derivatei $\left(\frac{d\Delta_R G}{dT}\right)_p$ se obține din expresia (IV.1.); combinând (IV.4.) cu (IV.1.) și (IV.3.) rezultă:

$$W_{\text{electric}} = \Delta_R H - TzF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (\text{IV.5.})$$

Prin identificarea expresiei (IV.3.) cu (IV.5.) se obține: $TzF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = T\Delta_R S = Q$

Q este căldura schimbată de celula galvanică cu mediul exterior și relația (IV.5.) se scrie:

$$W_{\text{electric}} = -zFE = \Delta_R H - TzF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \Delta_R H - Q \quad (\text{IV.6.})$$

Influența temperaturii asupra tensiunii electromotoare poate fi discutată prin intermediul relației (IV.6.) în care $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ derivata este coeficientul de temperatură al celulei și reprezintă variația tensiunii electromotoare, când temperatura variază cu un grad.

În practică se întâlnesc *două cazuri*, funcție de semnul efectului caloric de reacție:

1) Reacția de oxido-reducere din celulă, care furnizează energie electrică este endotermă ($\Delta_R H > 0$); în timpul funcționării celula se răcește, $T_{\text{celulă}} < T_{\text{mediu exterior}}$; celula poate primi căldură din mediul exterior conform unuia din postulatele principiului II al termodinamicii, $Q > 0$ și atunci și termenul $T_{zF} \left(\frac{dE}{dT} \right)_p > 0$.

Deoarece produsul T_{zF} este pozitiv rezultă în acest caz $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p > 0$ tensiunea electromotoare crește cu creșterea temperaturii.

Pentru ca elementul galvanic să furnizeze lucru electric ($\Delta_R G < 0$) trebuie ca produsul $T_{zF} \left(\frac{dE}{dT} \right)_p > 0$ să fie și mai mare decât efectul caloric de reacție. În cazul reacțiilor

endoterme din celulă, aceasta va debita o energie mai mare decât efectul caloric de reacție: $Q > \Delta_R H$

2) Reacția de oxido-reducere din celulă este exotermă ($\Delta_R H < 0$). În acest caz în timpul funcționării, celula se încălzește $T_{\text{celulă}} > T_{\text{mediu exterior}}$, celula va ceda căldură mediului

exterior $Q < 0$ și atunci $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p < 0$; tensiunea electromotoare scade cu creșterea

temperaturii; din căldura de reacție numai o parte se transformă în energie electrică.

Influența presiunii

$$\left(\frac{d\Delta_R G}{dp}\right)_T = -zF\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = \Delta_R V \quad (\text{IV.7.})$$

Pentru o reacție chimică ecuația de stare pentru un amestec de gaze perfecte este:

$$pV = \Sigma(n_{oi} + \nu_i \xi)RT \quad (\text{IV.8.})$$

de unde rezultă valoarea lui :

$$\Delta_R V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{p,T} = (\Sigma \nu_i)_{\text{gaze}} \frac{RT}{p} \quad (\text{IV.9.})$$

înlocuind în (IV.7.) se obține valoarea coeficientului de presiune:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_p = -\frac{\Delta_R V}{zF} = -\frac{(\Sigma \nu_i)_{\text{gaze}} RT}{zFp} \quad (\text{IV.10.})$$

Există trei cazuri: 1) $(\Sigma \nu_i)_{\text{gaze}} = 0$; $\left(\frac{dE}{dp}\right)_p = 0$ presiunea nu influențează asupra t.e.m.

2) $\Sigma \nu_i)_{\text{gaze}} < 0$; $\left(\frac{dE}{dp}\right)_p > 0$ cu creșterea presiunii crește t.e.m.

3) $\Sigma \nu_i)_{\text{gaze}} > 0$; $\left(\frac{dE}{dp}\right)_p < 0$ cu creșterea presiunii scade t.e.m.

Separând variabilele în relația (IV.10.) și integrând limitat între $p_0 = 1 \text{ atm}$ și p , se obține:

$$\int_{E^0}^E dE = -\frac{\Sigma \nu_i RT}{zF} \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} \Rightarrow E = E^0 - \frac{(\Sigma \nu_i)_{\text{gaze}} RT}{zF} \ln p/p^0 \quad (\text{IV.11.})$$

Influența concentrației

Din termodinamica chimică este cunoscută izoterma de reacție cu ajutorul căreia se poate studia sensul de desfășurare a unei reacții chimice:

$$\Delta_R G = RT \ln \frac{Q_a}{K_a} \quad (\text{IV.12.})$$

Q_a este constanta actuală,

$$Q_a = \left(\pi a_i^{v_i} \right)_{\text{actual}} = \left(\pi c_i^{v_i} \right)_{\text{actual}} = \left[\frac{\left(\pi c_i^{v_i} \right)_{\text{produsi}}}{\left(\pi c_i^{v_i} \right)_{\text{reac tan ti}}} \right]_{\text{actual}} \quad (\text{IV.13.})$$

Pentru ca celula să furnizeze energie, $\Delta_R G < 0$ \longrightarrow că trebuie îndeplinită condiția $Q_a < K_a$.

IV.3. Celule galvanice

Din variația entalpiei libere de reacție, relația (IV.1.), se poate calcula tensiunea electromotoare a unei celule galvanice, care trebuie să fie de ordinul unui volt sau mai mult:

$$E = -\frac{\Delta_R G}{zF}$$

În practică se definește eficiența termodinamică a unei celule galvanice, E_g :

$$E_g = \frac{\text{energia electrică}}{\text{efectul caloric de reacție}} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H} \quad (\text{IV.14.})$$

ea poate fi calculată folosind expresia, (IV.6.): $\Delta_R G = -zFE = \Delta_R H - TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
de unde:

$$\Delta_R H = -zFE + TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -zF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right]$$

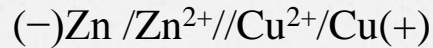
înlocuind în (IV.14.) se obține:

$$E_g = \frac{-zFE}{-zF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right]} = \frac{E}{E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p} \quad (\text{IV.15.})$$

Pentru celulele galvanice, în care reacția este endotermă, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$ eficiența termodinamică poate fi mai mare de 100%.

Celule galvanice primare

O celulă galvanică primară este *celula Daniell*. Lanțul electrochimic pentru acest tip de celulă este:



O altă celulă utilizată pe scară largă în practică este *celula galvanică Leclanché*. Lanțul electrochimic este:

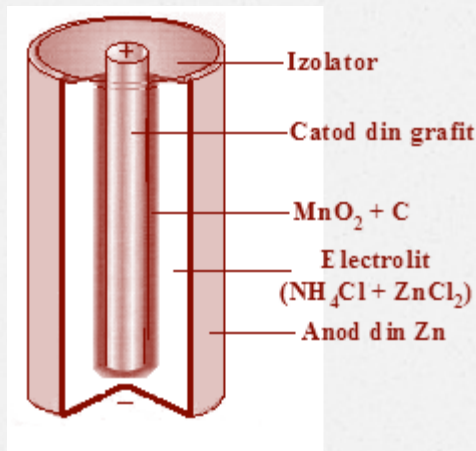
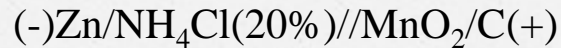
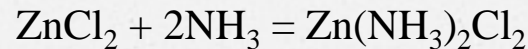
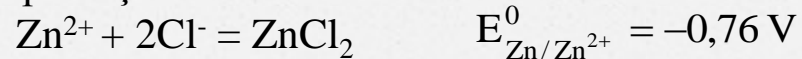


Figura 23. Celula galvanică Leclanché

Reacțiile care produc energie în celulă sunt:

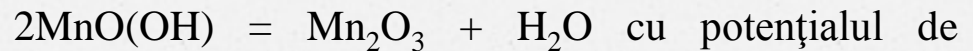
- la anod (-): $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$, reacție primară cu potențialul de reducere:



Această reacție scoate din sistem NH_3 și ZnCl_2 (ambii compuși sunt nedorți).

- la catod (+): $2\text{Mn}^{4+}\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$

În această reacție se consumă hidrogenul din sistem evitând astfel polarizarea electrodului.



reducere: $E_{\text{cat}}^0 = 0,74\text{V}$

$$E_{\text{celula}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{anod}}^0 = 0,74 - (-0,76) = 1,5\text{V}$$

În mediul alcalin, NH_4Cl se înlocuiește cu soluție de KOH sau NaOH , obținându-se o celulă cu putere mai mare (Figura 24).

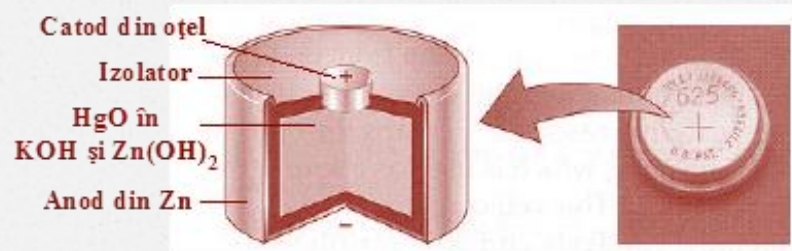


Figura 24. Celula galvanică Ruben cu electrolit alcalin

Reacțiile care au loc în mediu bazic:

- la anod (-): $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$
 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- la catod (+): $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}^-$

O altă *celulă galvanică* primară este cea a lui *Ruben*: $(-)\text{Zn}/\text{KOH}/\text{HgO}/\text{C}(+)$

Reacțiile care se desfășoară la cei doi electrozi:

la anod (-): $\text{Zn} + 2\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e$

la catod (+): $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{HO}^-$

Celule galvanice secundare (acumulatori)

Acumulatori acizi

❖ acumulatorul cu plumb: (-)Pb//soluție H₂SO₄, 33%, ρ = 1.28 g/cm³/Pb/PbO₂(+)

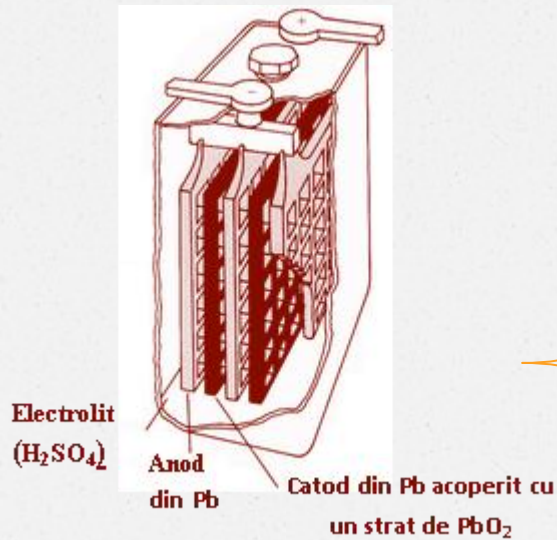
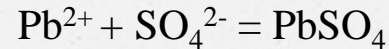


Figura 25. Acumulatorul cu plumb

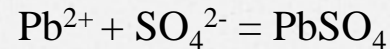
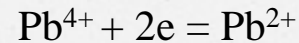
Reacțiile care au loc la cei doi electrozi atunci când acumulatorul furnizează energie electrică (se descarcă) sunt:

▪ la anod (-): $\text{Pb} - 2\text{e} = \text{Pb}^{2+}$



$$E_{\text{anod}} = E_{\text{Pb/Pb}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = -0,28 \text{ V}$$

▪ la catod (+): $\text{Pb}^{4+}\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Pb}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$



$$E_{\text{catod}} = E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{4+}}}$$

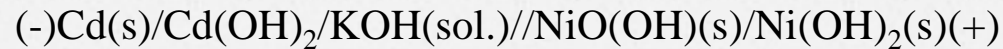
$$a_{\text{Pb}^{2+}} \approx a_{\text{Pb}^{4+}} \longrightarrow E_{\text{catod}} = E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} = 1,70 \text{ V}$$

$$E_{\text{celula}} = E_{\text{catod}} - E_{\text{anod}} = 1,70 - (-0,28) = 1,98 \text{ V}$$

Reacția globală care are loc în acest acumulator este:

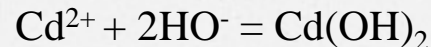


Acumulatorii alcalini folosesc ca electrolit, soluții de KOH de concentrație 4-12 N, iar electrozii sunt din Ni-Cd sau Ni-Fe.



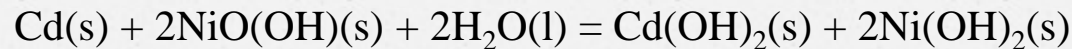
Reacțiile care au loc când acumulatorul Cd-Ni generează energie electrică sunt:

La anod (-): $\text{Cd} - 2e = \text{Cd}^{2+}$



La catod (+): $2\text{Ni}^{3+}\text{O(OH)} + 2e + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni}^{2+}(\text{OH})_2 + 2\text{HO}^-$

Reacția globală în acumulatorul Cd-Ni este:



Celule de combustie

Printre cei mai utilizați combustibili sunt: H_2 , CH_3OH , hidrocarburi, CO, iar ca agent oxidant, oxigenul pur sau aerul.

Cea mai studiată și utilizată celulă de combustie este cea pe bază de H_2 și O_2 care furnizează energie electrică, căldură și apă. Ea este utilizată în proiectele spațiale și este construită în principiu conform schemei din figura 26.

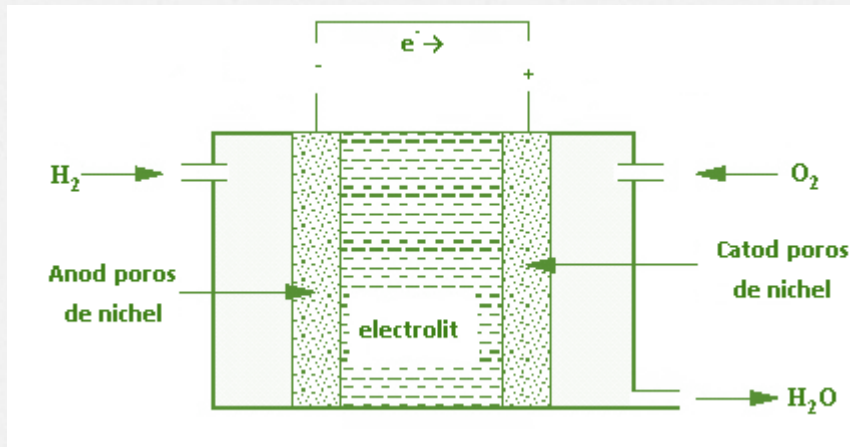
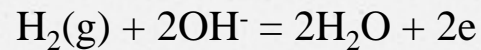


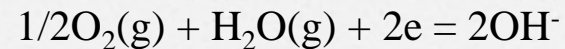
Figura 26. Schema celulei de combustie

Electrozii sunt din nichel iar electrolitul este o soluție de KOH. Reacțiile care au loc la electrozi sunt:

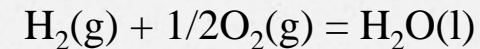
- la anod (-):



- la catod (+):



Reacția globală:



Din date termodinamice, $D_R G^0 = -G_{\text{fH}_2\text{O}}^0 = -237200 \text{ J/mol}$. Se poate calcula t.e.m. în stare standard a acestei celule:

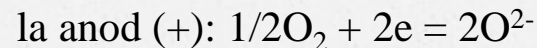
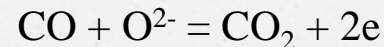
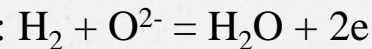
$$E^0 = -\frac{\Delta_R G^0}{zF} = \frac{237200}{2 \times 96500} = 1,23 \text{ V}$$

Celula produce energie electrică și apă. În cazul când se utilizează metanol în locul hidrogenului, reacțiile care au loc la cei doi electrozi sunt:

- la anod (-): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

- la catod (+): $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + 3/2\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O}$

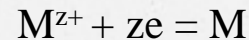
Iar în varianta în care se folosește oxidul de carbon, reacțiile care produc energie și au loc la cei doi electrozi sunt:



CAPITOLUL V. CINETICA ELECTROCHIMICĂ

V.1. Fenomenul de polarizare

Potențialul de electrod obținut cu ajutorul ecuației Nernst (III.7.) este un potențial de echilibru între starea oxidată și cea redusă:



În acest caz viteza reacției de reducere este egală cu viteza reacției de oxidare și potențialul electrodului este cel de echilibru (E^0). Dacă sistemului i se aplică din exterior o tensiune electrică astfel încât electrodul să fie polarizat fie pozitiv sau negativ, atunci viteza uneia din reacțiile posibile de oxidare sau de reducere este mărită în detrimentul celeilalte. În acest caz potențialul electrodului se deplasează de la valoarea de echilibru (E^0), la o altă valoare E , numită potențial de electrod.

Diferența dintre potențialul electrodului polarizat și potențialul aceluiași electrod aflat la echilibru se numește supratensiune sau suprapotențial. Se notează cu η și va fi egal cu:

$$\eta = E - E^0 \quad (V.1.)$$

V.2. Suprapotențialul de difuziune

Suprapotențialul catodic de difuziune. Polarizarea catodică de difuziune

Dacă într-un proces care are loc la un electrod difuziunea reactanților este lentă reprezentând treapta determinantă de viteză în procesul electrochimic, atunci ea va determina pe electrod, un suprapotențial denumit de difuziune.

În cazul în care electrodul este legat la polul negativ a unei surse de curent continuu, va fi polarizat catodic, iar la interfața electrodului concentrația în cationi se va micșora.

Potențialul electrodului se va deplasa în sensul indicat de ecuația Nernst:

$$E_{\text{electrod}} = E_{\text{electrod}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q_a = E_{\text{electrod}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \left(\prod a_i^{v_i} \right)_{\text{actual}}$$

Reacția care are loc la catod este: $M^{z+} + ze = M$

$$E_{\text{electrod}} = E_{\text{electrod}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M (=1)}{a_{M^{z+}}} = E_{\text{electrod}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{V.2.})$$

Concentrația cationilor în timp, în urma electrolizei se modifică.

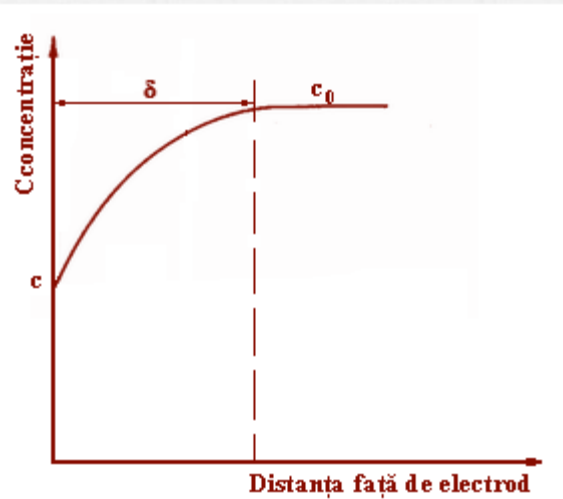


Figura 27. Variația concentrației cationilor în vecinătatea catodului

c_0 - concentrația inițială a ionilor din masa principală de electrolit, electrolit total disociaț;

c - concentrația ionilor la interfața electrod-soluție de electrolit;

δ - grosimea stratului de difuzie.

Cu ajutorul ecuației Nernst se poate calcula potențialul electrodului în funcție de activitatea ionilor în condiții inițiale, înainte procesului de electroliză:

$$E_o = E_o^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{c_{oM^+}} = E_o^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_o \quad (\text{V.3.})$$

și în timpul desfășurării reacției electrochimice de la electrod:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{c_{M^+}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c \quad (\text{V.4.})$$

Valoarea supratensiunii de difuziune rezultă ca diferență între cele două potențiale (potențialele în stare standard sunt aceleași):

$$\eta_D = E - E_o = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_o} \quad (\text{V.5.})$$

Concentrația c poate fi exprimată cu ajutorul legii difuziunii. Conform legii I a lui Fick:

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx}$$

n - numărul de moli care difuzează;

t - timpul;

D - coeficientul de difuziune;

S - aria electrodului implicată în difuziunea ionilor;

x - distanța de la electrod până la un punct din masa principală de soluție unde concentrația ionilor nu se modifică.

Gradientul de concentrație este pozitiv deoarece concentrația crește cu creșterea distanței față de electrod.

Se poate considera la limită că:

$$\frac{dc}{dx} \approx \frac{\Delta c}{\delta} = \frac{c_o - c}{\delta} \quad \longrightarrow \quad \frac{dn}{dt} = \frac{S \cdot D}{\delta} \cdot (c_o - c) \quad (\text{V.6.})$$

Din legea a doua a electrolizei:

$$m = n \cdot A = \frac{A}{zF} \cdot i \cdot t \quad \longrightarrow \quad n = \frac{i \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow \frac{dn}{dt} = \frac{i}{zF} \quad (\text{V.7.})$$

Substituind această valoare în relația (V.6.) rezultă:

$$\frac{i}{zF} = \frac{S \cdot D}{\delta} (c_o - c) \quad \text{sau} \quad i = \frac{z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} (c_o - c) = K \cdot S \cdot (c_o - c)$$

Densitatea de curent va fi:

$$j = \frac{i}{S} = K(c_o - c) \quad (\text{V.8.})$$

Din relația (V.8.) se obține:

$$c = \frac{K \cdot c_o - j}{K}$$

Substituind în relația (V.5.) rezultă că:

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K \cdot c_o - j}{K \cdot c_o} \quad (\text{V.9.})$$

Dacă toți cationii se depun pe catod, $c \rightarrow 0$ și vom avea o densitate de curent limită de difuziune, j_{lim} . Din relația (V.8.) rezultă:

$$j_{\text{lim}} = K \cdot c_o \quad (\text{V.10.})$$

Înlocuind în relația (V.9.):

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \frac{j_{\text{lim}} - j}{j_{\text{lim}}} \quad \text{sau} \quad \eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}} \right)$$

Se poate calcula densitatea curentului de difuziune:

$$j = j_{\text{lim}} \left(1 - \exp \left(\frac{zF|\eta_D|}{RT} \right) \right) \quad (\text{V.11.})$$

Se pot deosebi următoarele situații:

1. Suprapotențialul de difuzie este zero, difuziunea nu este treapta determinantă a procesului ce are loc pe electrod: $\eta_D = 0$ și $j = 0$.
2. Electrocul este puternic polarizat negativ (catod):

$$\eta_D \ll 0, \exp \left(\frac{zF|\eta_D|}{RT} \right) \rightarrow 0, j = j_{\text{lim}}$$

Conform convenției, curentul catodic și implicit densitatea de curent sunt negative având în vedere că și supratensiunea este negativă.

3. Electrocul este puțin polarizat pozitiv sau negativ, $\eta_D \rightarrow 0$, exponențiala se poate dezvolta în serie de puteri, reținându-se primii doi termeni:

$$\exp\left(\frac{zF\eta_D}{RT}\right) = 1 \pm \frac{zF}{RT} \eta_D \longrightarrow j_D = \pm j_{\text{lim}} \cdot \frac{zF}{RT} \eta_D$$

4. $\eta_D \neq 0$ supratensiunea de difuziune este diferită de zero.

$$\eta_D < 0 \longrightarrow j_D = j_{\text{lim}} \left[1 - \exp\left(\frac{-zF \cdot \eta_D}{RT}\right) \right] \text{ scade exponențial cu potențialul}$$

până când $\exp\left(\frac{zF \cdot \eta_D}{RT}\right) \rightarrow 0$ și curentul de difuzie tinde la j_{lim} .

$$\eta_D > 0 \longrightarrow j_D = j_{\text{lim}} \left[1 - \exp\left(\frac{zF \cdot \eta_D}{RT}\right) \right] \text{ crește exponențial cu potențialul}$$

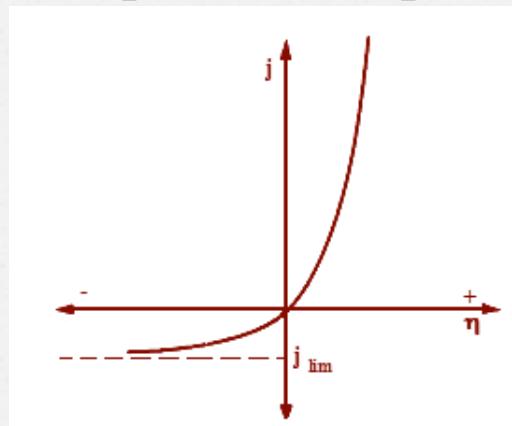


Figura 28. Variația densității de curent funcție de suprapotențial

Suprapotențialul anodic de difuziune

Reacția electrochimică ce are loc la anod este: $M - ze = M^{z+}$

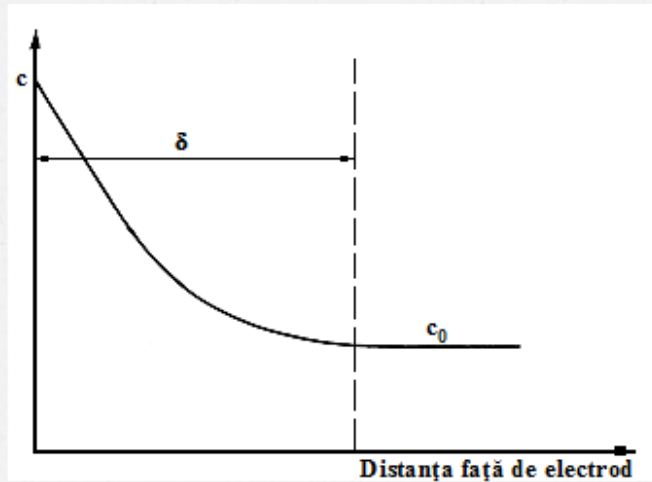
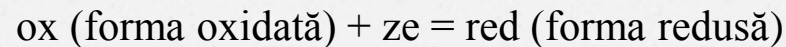


Figura 29. Variația concentrație cationilor în vecinătatea anodului

Polarizarea de transfer de sarcină. Ecuația Butler-Volmer

Presupunem o reacție generală care are loc la electroliză (poate fi studiată mai ușor, modificând tensiunea din exterior):



Viteza reacției directe de reducere este: $r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \times c_{\text{ox}} = -\frac{dn_{\text{ox}}}{S \times dt}$ (V.12.)

k_{red} – constanta de viteză a reacției de reducere; c_{ox} – concentrația formei oxidate; n_{red} – numărul de moli de formă redusă; S - aria suprafeței electrodului imersat în soluție; t - timpul de electroliză

Viteza reacției inverse de oxidare este :

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \times c_{\text{red}} = \frac{dn_{\text{red}}}{S \times dt} \quad (\text{V.13.})$$

k_{ox} - constanta de viteză a reacției de oxidare; c_{red} - concentrația formei reduse;
 n_{ox} - numărul de moli de formă oxidată.

Din relația (V.7.): $\frac{dn}{dt} = \frac{i}{zF}$ înlocuind în relațiile (V.12.) și (V.13.) rezultă:

$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \cdot c_{\text{ox}} = -\frac{i_c}{S \cdot z \cdot F} = -\frac{j_c}{z \cdot F} \quad (\text{V.14.})$$

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{red}} = \frac{i_a}{S \cdot z \cdot F} = \frac{j_a}{z \cdot F} \quad (\text{V.15.})$$

$$j_c = -zFr_{\text{red}} = -k_{\text{red}} \cdot c_{\text{ox}} \qquad j_a = zFr_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{red}}$$

j_c și j_a - reprezintă intensitatea curentului catodic, respectiv anodic raportate la aria suprafeței electrodului de cele două densități de curent.

Vom considera că viteza reacției de reducere este mult mai mare decât viteza reacției de oxidare (reacție catodică indusă). Suprapotențialul negativ, potențialul electrodului E, departe de valoarea de echilibru E^0 : $\eta = E - E^0 < 0$

Din teoria complexului activat, valoarea constantei de viteză:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^{o\#}}{RT}\right) \quad (V.16.)$$

k_B - constanta lui Boltzman; h - constanta lui Planck;

$\Delta G^{o\#}$ - entalpia liberă de activare în stare standard, în absența câmpului electric.

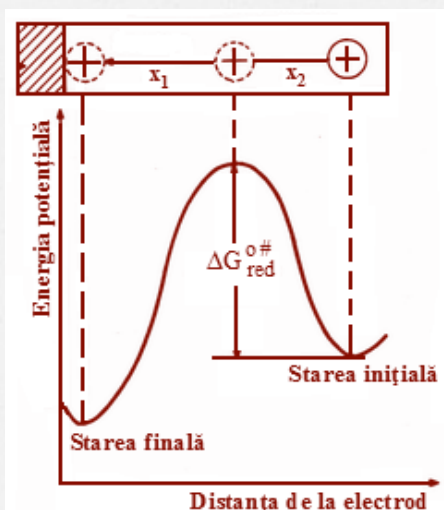


Figura 30. Variația entalpiei libere în stare standard într-o reacție chimică

Se poate scrie viteza celor două reacții, în absența câmpului electric, viteza reacției de reducere respectiv viteza reacției de oxidare:

$$r_{\text{red}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{red}}^{o\#}}{RT}\right) \times c_{\text{ox}}$$

$$r_{\text{ox}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ox}}^{o\#}}{RT}\right) \times c_{\text{red}}$$

În prezența unui câmp electric efectul suprapotențialului, negativ în cazul considerat, se manifestă pe de o parte în creșterea vitezei reacției de reducere iar pe de altă parte în scăderea vitezei reacției de oxidare. Aceasta datorită modificării barierei energetice de la interfața electrod - soluție. Numai o fracțiune β din energia electrică, obținută din suprapotențial este utilizată la modificarea energiei libere de activare. Semnificația factorului β este ilustrată în Figura 31 și poartă numele de factor de simetrie.

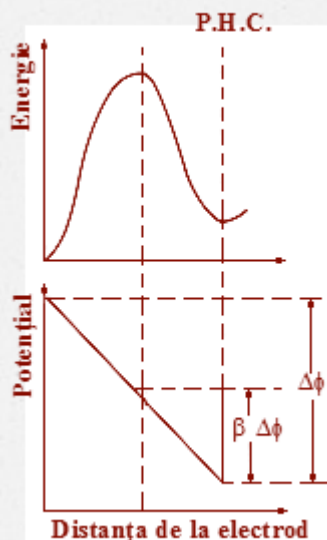


Figura 31. Variația potențialului de electrod și a entalpiei libere de activare cu distanța față de electrod

$\beta|\eta|zF$ - este energia electrică pentru 1 mol de ioni cu care se va micșora energia liberă standard în reacția de reducere, iar $(1-\beta)\eta zF$ cu care această energie va fi mărită în reacția de oxidare.

Energia liberă totală de activare pentru reacția de reducere este mai mare (energia de activare mai mică) în prezența unui câmp electric:

$$\Delta G_{\text{red}}^{0\#} - zF\beta\eta \quad (\text{V.17.})$$

iar pentru reacția de oxidare, mai mică (energia de activare mai mare):

$$\Delta G_{\text{ox}}^{0\#} + (1-\beta)\eta zF \quad (\text{V.18.})$$

Ținând cont că $\eta < 0$ se obține:

$$r_{\text{red}} = \frac{k_B T}{h} \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{red}}^{\text{o}\#} - \beta z F \eta}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{red}}^{\text{o}\#}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\beta z F \eta}{RT}\right)$$

$$\exp\left(\frac{-\beta z F \eta}{RT}\right)$$

$$r_{\text{ox}} = \frac{k_B T}{h} \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{red}}^{\text{o}\#} + (1-\beta) z F \eta}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ox}}^{\text{o}\#}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}\right)$$

$$\exp\left(\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}\right)$$

$$j_c = -z \cdot F \cdot k'_{\text{red}} \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_c^{\text{o}\#}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\beta z F \eta}{RT}\right)$$

$$j_a = z \cdot F \cdot k'_{\text{ox}} \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_a^{\text{o}\#}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}\right)$$

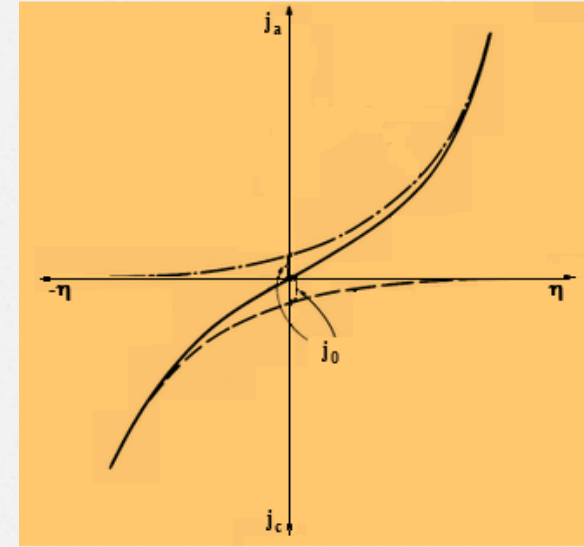


Figura 32. Variația densităților de curent funcție de suprapotențial

Pentru valoarea $\eta = 0$ a supratensiunii, la echilibru densitățile de curent sunt egale:

$$j_a = |j_c| = z \cdot F \cdot k'_{\text{ox}} \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_a^{\text{o}\#}}{RT}\right) = -z \cdot F \cdot k'_{\text{red}} \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_c^{\text{o}\#}}{RT}\right) = j_0$$

$$|j_c| = j_0 \cdot \exp\left(\frac{-\beta z F \eta}{RT}\right)$$

$$j_a = j_0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}\right)$$



$$j = j_a + |j_c| = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta z F \eta}{RT}\right) \right]$$

Ecuția Tafel

$$\ln |j_c| = \ln j_o - \frac{\beta zF}{RT} \cdot \eta \quad \longleftrightarrow \quad \ln j_a = \ln j_o + \frac{(1-\beta)zF}{RT} \cdot \eta$$

unde:

$$\eta = a + b \ln j \quad (\text{V.19.})$$

$$a = \frac{RT}{\beta zF} \ln j_o \quad b = -\frac{RT}{\beta zF} \quad \text{pentru densitatea de curent catodică}$$

$$a = -\frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln j_o \quad b = \frac{RT}{(1-\beta)zF} \quad \text{pentru densitatea de curent anodică}$$

Ecuția (V.19.) poartă numele de ecuația Tafel și exprimă dependența suprapotențialului ca o funcție liniară de $\ln j$.

Ecuția se verifică pentru valori ale suprapotențialului, $\eta \gg \frac{RT}{zF}$

Pentru cazul în care $|\eta| \ll \frac{RT}{zF}$ exponențialele din ecuația Butler-Volmer pot fi dezvoltate

în serie de puteri, obținându-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \exp\left(\frac{-\beta zF\eta}{RT}\right) = 1 - \frac{\beta zF}{RT} \cdot \eta \\ \exp\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right) = 1 + \frac{(1-\beta)zF}{RT} \cdot \eta \end{array} \right.$$

Densitățile de curent se pot scrie: $|j_c| = j_o \cdot \left(1 - \frac{\beta z F}{RT} \cdot \eta\right)$ $j_a = j_o \cdot \left(1 + \frac{(1-\beta) z F}{RT} \cdot \eta\right)$

Atunci densitatea de curent totală:

$$j = j_a + |j_c| = j_a - j_c = j_o \cdot \left(1 + \frac{(1-\beta) z F}{RT} \cdot \eta - 1 + \frac{\beta z F}{RT} \cdot \eta\right) = j_o \cdot \frac{z F \eta}{RT}$$

de unde se poate obține valoarea supratensiunii:

$$\eta = \frac{RT}{z F j_o} \cdot j = K \cdot j \quad \text{(relația este analogă cu legea lui Ohm și permite aprecierea gradului de polarizabilitate a electrozilor)}$$

$\frac{RT}{z F j_o} = K$ constantă denumită și rezistență de transfer prin analogie cu rezistența exprimată de legea lui Ohm. K este o măsură a efectelor care se opun trecerii unei particule încărcate electric (electron, ion) prin stratul dublu electric.

$\left(\frac{d\eta}{dj}\right) = \frac{RT}{z F j_o}$ din care rezultă că pentru $j_o \rightarrow \infty$, rezistența de transfer K și suprapotențialul tind la zero, deși prin interfață trece un curent exterior; electrodul nu se polarizează.

În cazul în care $j_o \rightarrow 0$, $\left(\frac{d\eta}{dj}\right) \rightarrow \infty$ potențialul electrozilor se depărtează de valoarea sa

de echilibru (chiar și atunci când prin interfață trece un curent foarte mic); un astfel de electrodul este *ideal polarizabil*. În cazuri reale, j_o nu are valori extreme, polarizabilitatea având valori finite.

CAPITOLUL VI. COROZIUNE

VI.1. Fenomenul de coroziune

Procesul de coroziune reprezintă modificarea chimică, spontană a compoziției metalelor sau aliajelor în urma unei reacții chimice, electrochimice sau biochimice, în cursul interacțiunii acestora cu mediul exterior.

Coroziunea prin acțiunea ei conduce la modificarea proprietăților fizice ale materialelor: structura cristalină, duritate, rezistență, conductibilitate termică și electrică etc., precum și la modificarea proprietăților chimice, transformând o parte din masa metalului în compuși chimici.

Procesul de coroziune, este spontan din punct de vedere termodinamic.

Pe baza datelor termodinamice se poate stabili dacă un metal este corodat sau nu, spontaneitatea procesului de coroziune fiind dată de variația entalpiei libere pentru reacția:



Nu orice degradare fizică sau chimică a unui metal reprezintă o coroziune. De exemplu transformarea Fe, pentru obținerea reactivului FeSO₄ este un proces chimic intenționat, deci nu este o coroziune, sau electrodisolvarea anozilor de Cu pirometalurgic, nu este o coroziune.

Pentru ca un proces fizico-chimic de distrugere a rețelei cristaline a unui material metalic să fie considerat drept coroziune trebuie ca acest proces să fie nedorit și neintenționat.

VI.2. Tipuri de coroziune

În funcție de mecanismul de desfășurare a procesului de coroziune sub influența factorilor: fizici, chimici sau biochimici sunt trei tipuri de coroziune: *chimică*, *electrochimică* și *biochimică*.

- *Coroziunea chimică* are loc sub acțiunea reactivilor chimici în stare de gaz sau lichid: acizi, baze, săruri, aer, O₂ etc. și este caracteristică atât metalelor cât și nemetalelor.

Ca exemplu corodarea Cu în aer:



când se formează un strat de oxid de cupru protector, a zincului în soluții acide:



- *Coroziunea electrochimică* este cea mai agresivă și extinsă formă de distrugere a metalelor și aliajelor și are loc la contactul acestora cu soluții de electroliți.

Reacția chimică care are loc generează și energie electrică. Ea urmează legile cineticii electrochimice.

- *Coroziunea biochimică* (biocoroziunea) are loc sub acțiunea microorganismelor, care folosesc metalul ca mediu de cultură sau elimină produși de reacție ce atacă metalul. Ea poate avea loc în condiții aerobe sau anaerobe.

Circuitul metalelor în natură în urma procesului de coroziune este:

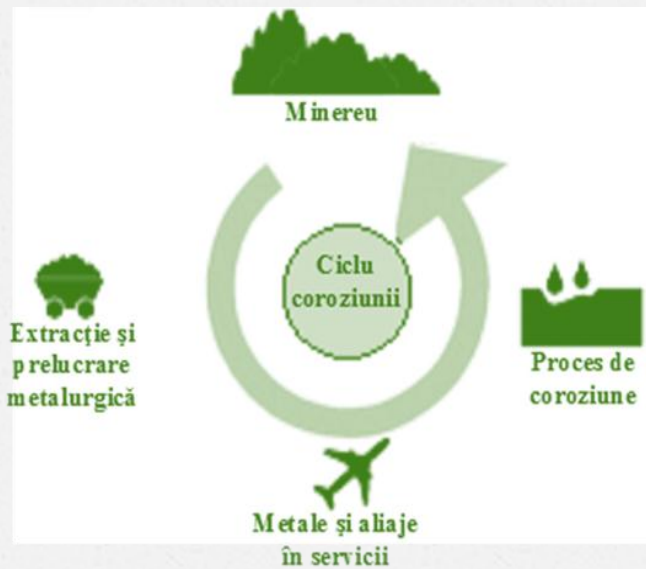


Figura 33. Circuitul metalelor în natură

În urma efectuării unui studiu statistic s-a constatat că cele mai dese forme de coroziune întâlnite sunt: *coroziunea uniformă* și *coroziunea în puncte*. În Figura 34 sunt prezentate rezultatele statistice a diferitelor forme de coroziune întâlnite în natură.

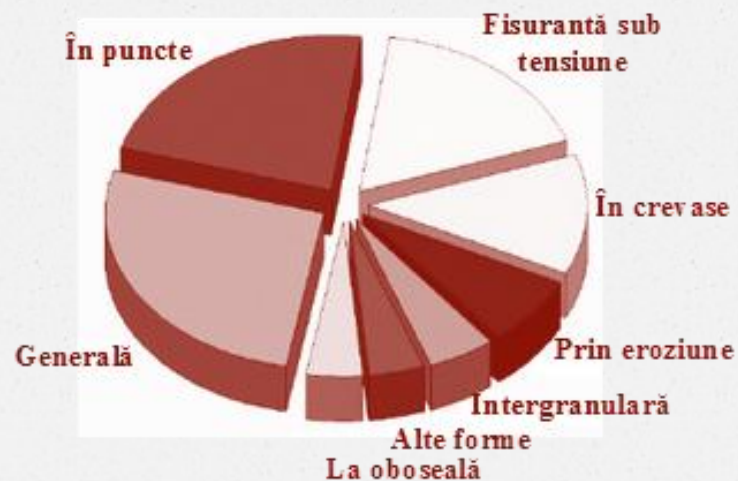


Figura 34. Statistica diferitelor forme de coroziune

❑ Coroziunea uniformă (generală)

Coroziunea uniformă este caracterizată de faptul că întreaga suprafață sau o mare parte din aceasta a fost atacată de mediul corosiv.



❑ Coroziunea în puncte (pitting)

Coroziunea în puncte este o formă de coroziune localizată care produce în material orificii. Este considerată mai periculoasă decât coroziunea uniformă deoarece este mai greu de detectat.

Dacă se consideră sistemul Cr-soluție apoasă de NaCl aerată; în prezența ionilor Cl^- metalele devin solubile astfel stratul protector de Cr_2O_3 poate fi străpuns. În interiorul punctului de coroziune are loc hidroliza ionilor Cr^{3+} iar în afara acestuia continuă reacția catodică de reducere a oxigenului. Dacă condițiile inițiale nu suferă modificări, coroziunea continuă până la penetrarea stratului de crom. Filmul superficial format pe suprafața materialului metalic are un rol important în procesul de coroziune în puncte. Filmul protector se poate forma spontan (pasivare) sau în urma unui tratament superficial (anodizare).

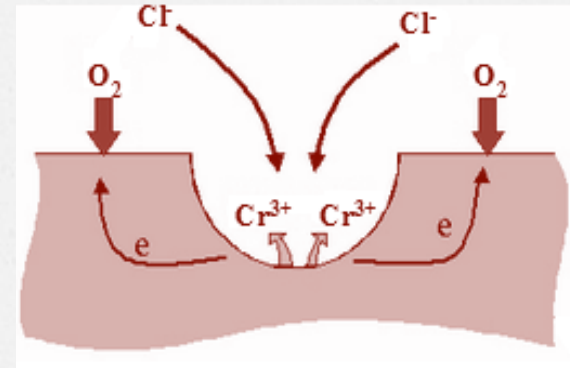


Figura 35. Mecanismul fenomenului de piting

❑ Coroziunea în crevase

Coroziunea în crevase are la bază aerarea deficitară cu apariția reacției anodice în această zonă și a celei catodice pe suprafața liberă bine aerată. În tot acest timp filmul de oxid pasivant dispare în crevasă.



Mecanismul coroziunii în crevase prezintă 4 etape:

- 1) Oxigenul din crevase este consumat, pe suprafața metalului formându-se un strat protector (pasiv) de oxid de crom (Cr_2O_3).
- 2) Procesul de pasivare continuă, pH-ul soluției scade ca urmare a hidrolizei ionilor Cr^{3+} reacția în mediul apos fiind: $2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$.
- 3) În mediul acid are loc străpungerea filmului protector, fiind inițiată coroziunea.
- 4) În faza finală are loc propagarea coroziunii în crevase, crevasa fiind zona anodică, în timp ce înafara acesteia continuă reacția de reducere a oxigenului.

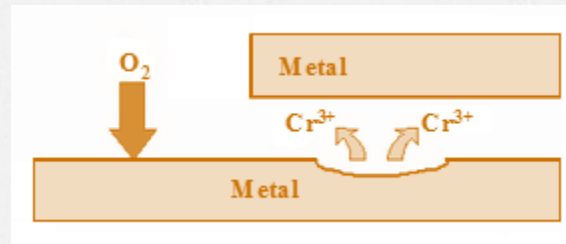


Figura 36. Mecanismul coroziunii în crevase

❑ Coroziunea galvanică

Coroziunea galvanică poate să apară în cazurile în care metalele cu potențiale electrochimice diferite sunt în contact între ele iar conductibilitatea electrică este asigurată de prezența unui electrolit.



❑ Coroziunea prin eroziune

Coroziunea prin eroziune este un proces de distrugere datorat abraziunii mecanice și atacului coroziv al unui fluid.



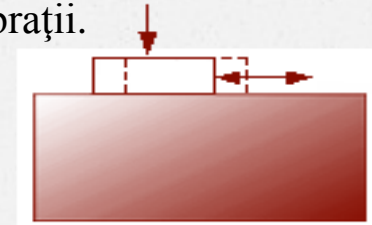
❑ Cavitația

La viteze foarte mari de curgere, când se formează în fluid goluri de presiune înaltă are loc nu numai distrugerea peliculei materialului dar și smulgerea unor porțiuni mici de metal. Acest fenomen a fost denumit cavitație. Suprafața metalului în urma distrugerii prin cavitație prezintă adâncituri sub formă de scoică.



❑ Coroziunea prin frecare

Coroziunea prin frecare se produce la interfaza a două suprafețe aflate sub sarcină. Coroziunea de acest tip este cauzată de cele mai multe ori de vibrații.



❑ Coroziunea intercristalină

Coroziunea intercristalină reprezintă una dintre cele mai periculoase forme de distrugere. Atacul se desfășoară intern, la limita cristalitelor și are ca efect o pronunțată înrăutățire a proprietăților mecanice și anticorozive ale aliajului.



❑ Exfolierea

Exfolierea este o formă a coroziunii intergranulare. Constă în modificarea compoziției în aceeași fază și este specifică pieselor laminate (aliaje Cu-Al).



❑ Coroziunea selectivă

În contactul unor aliaje cu diferite medii agresive se constată un tip de distrugere cunoscut sub denumirea de coroziune selectivă.



❑ Coroziunea fisurantă sub tensiune

Prin coroziunea fisurantă sub tensiune se înțelege distrugerea unui metal sau aliaj supus acțiunii combinate a unui agent agresiv și a unei solicitări mecanice statice (alungire). Ea se manifestă prin fisuri inter sau transcristaline sau chiar prin ruperea piesei. Din această cauză ea este una din cele mai periculoase forme de coroziune întâlnite în practică.



❑ Coroziunea la oboseală

În lipsa coroziunii, oțelurile obișnuite în condiții de solicitare periodică posedă ceea ce se cunoaște sub denumirea de limita de oboseală. Aceasta poate fi definită ca valoarea maximă a solicitării aplicabile unui metal pe o perioadă de timp, fără a provoca ruperea lui.



VI.3. Coroziunea electrochimică

Prima teorie de explicare a fenomenului de coroziune electrochimică aparține lui De la Rive care consideră că la contactul metalului cu o soluție de electrolit, pe suprafața acestuia se formează microcelule galvanice. Din punct de vedere al acestui mecanism se pot considera trei tipuri de celule electrochimice:

- celule de coroziune galvanică;
- celule de concentrație;
- celule cu temperatură diferită.

1) Formarea de celule de coroziune galvanică

La contactul a două metale diferite cu un/o soluție electrolit se poate forma o microcelulă galvanică unde au loc reacții de oxido-reducere.

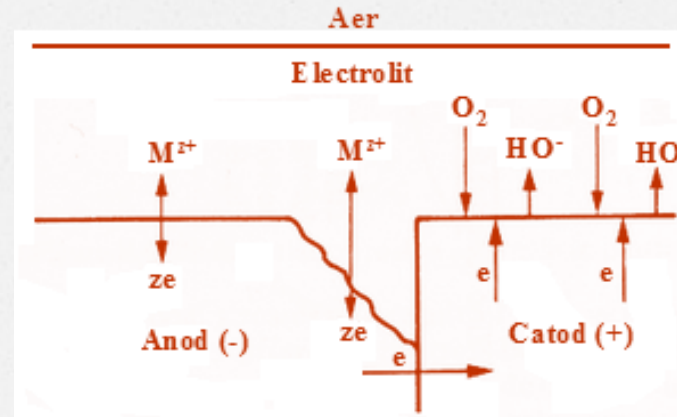
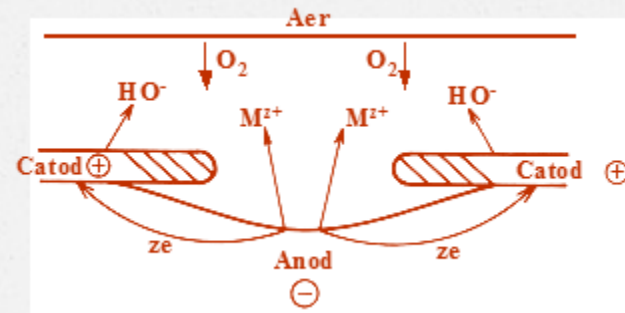
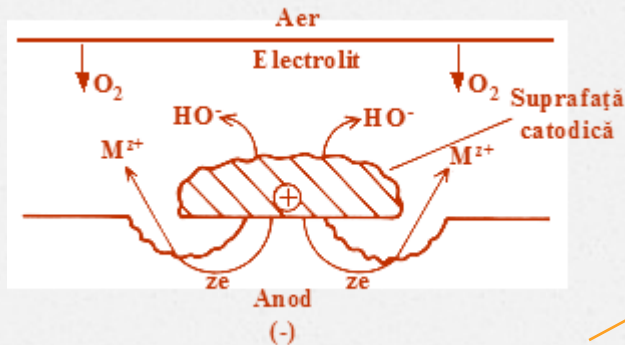


Figura 37. Microcelulă galvanică la contactul a două metale

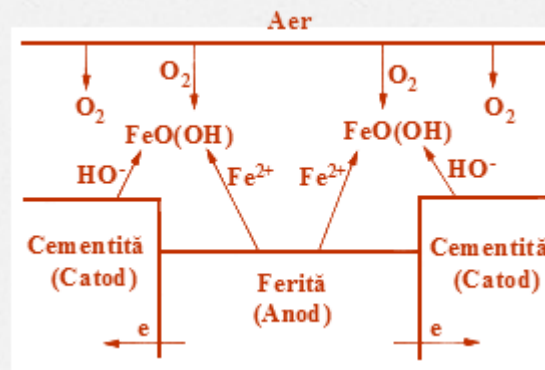
Acest tip de coroziune datorat formării unei celule electrochimice, poate să apară în următoarele cazuri:

a) Coroziunea rezultată din contactul unui fragment metallic mai nobil cu o altă suprafață metallică mai puțin nobilă, care se va dizolva în regiunea de contact.



b) Coroziunea unui substrat metallic protector cauzată de o ruptură în stratul catodic.

c) Prezența a două faze metalice pe aceeași suprafață.



2) Formare de celule de concentrație

Coroziunea datorată diferenței de concentrație a electrolitului, pe diverse zone ale materialului metalic este prezentată în figura de mai jos. Principiul de funcționare a unei astfel de celule a fost descris în capitolul IV.

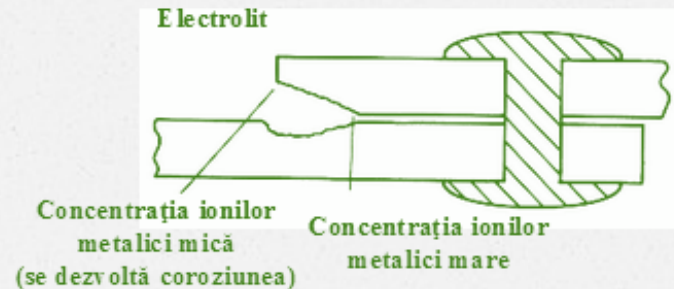


Figura 38. Formarea unei celule de concentrație

În această categorie intră și celulele cu aerare diferențială care pot explica coroziunea pe suprafața metalelor în prezența umidității și a aerului.

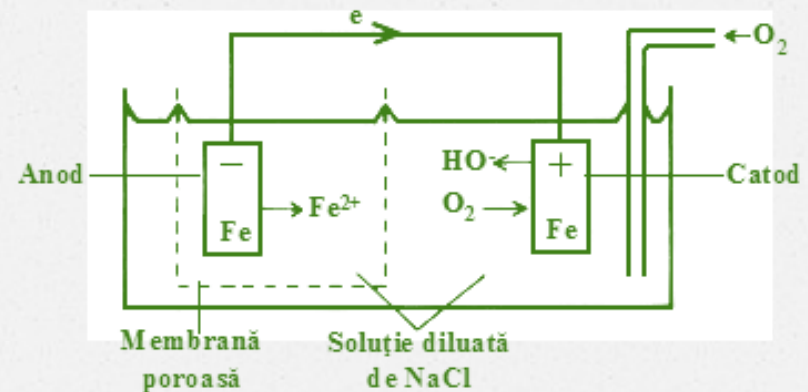


Figura 39. Schema unei celule galvanice cu aerare

Considerând o picătură de apă pe suprafața fierului, datorită concentrației mici a oxigenului în centru predomină reacția: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$

În regiunea periferică are loc reacția: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{HO}^-$

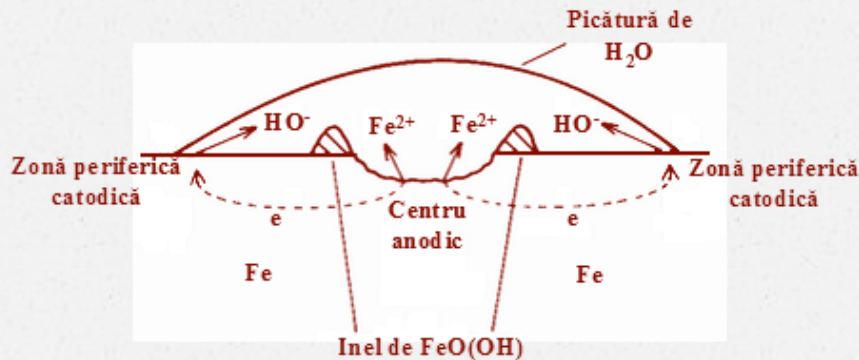
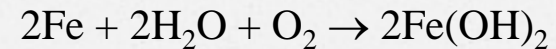


Figura 40. Coroziunea pe suprafața fierului

Reacția globală va fi:



Acest tip de coroziune se dezvoltă și în cazul pieselor metalice imersate parțial într-un mediu agresiv.

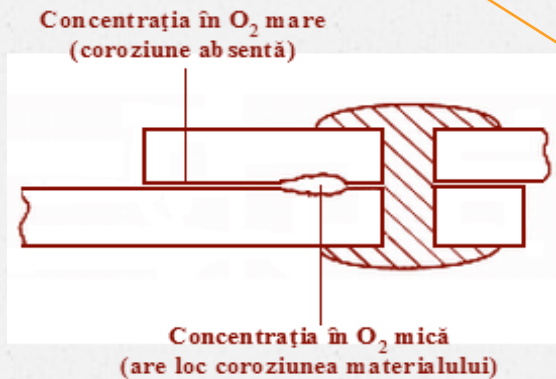
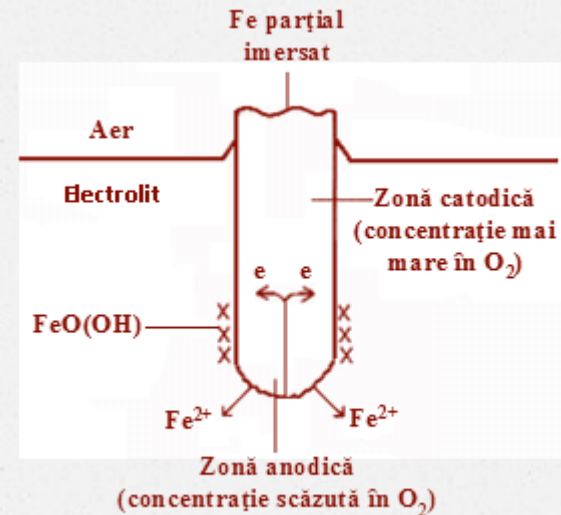


Figura 41. Coroziunea prin formare a celulei de concentrație în aer



3) Celule cu temperatură diferită

Aceste celule se formează în cazul în care același material este imersat într-un electrolit a cărui concentrație este constantă dar cu temperatură variabilă.

Nu există o regulă generală pentru determinarea polarității electrodului, astfel, același electrod poate fi anod sau catod în funcție de natura sistemului.

Din ecuația Nernst, potențialul de electrod devine mai pozitiv cu cât temperatura este mai mare însă depinde și de potențialul de electrod în stare standard. Creșterea temperaturii poate avea și alte efecte cum ar fi creșterea solubilității precipitatelor obținute în urma coroziunii precum și creșterea conductivității electrolitului.

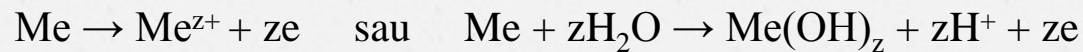
Mecanismul coroziunii electrochimice

Teoria Wagner-Traud arată că transformarea metalului prin coroziune electrochimică este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului și simultan un proces de reducere catodică, în care se consumă electronii generați în procesul anodic. Procesul de oxidare a metalului decurge în paralel cu procesul de depolarizare, la un potențial comun denumit *potențial mixt* E_m , care reprezintă de fapt și *potențialul de coroziune*.

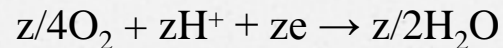
Această teorie se bazează pe *două ipoteze*:

1. Orice reacție electrochimică poate fi divizată în două sau mai multe reacții de oxidare sau reducere.
2. În cursul unei reacții electrochimice nu poate exista o acumulare netă de sarcini electrice.

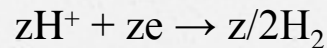
Reacția anodică se poate scrie:



Reacția catodică constă în reducerea oxigenului în mediu neutru și bazic:



degajarea hidrogenului în mediu acid:



sau reducerea unei alte substanțe depolarizante disponibile în mediul de coroziune:



VI.4. Termodinamica procesului de coroziune

În urma tabelării potențialelor standard în raport cu potențialul electrodului standard de hidrogen (seria potențialelor de electrod) se definesc ca metale nobile sau nenobile acele metale ale căror potențiale standard au o valoare pozitivă respectiv negativă în raport cu E.S.H. Metalele nenobile, în condiții standard se dizolvă în medii acide cu degajare de H_2 în timp ce, cele nobile în absența altor oxidanți în afară de H^+ sunt stabile termodinamic și nu se dizolvă.

Pentru coroziunea electrochimică variația energiei libere Gibbs este echivalentă cu lucrul electric efectuat de 1 echivalent gram de ioni la $T, p = \text{constante}$.

$$\Delta G = -zFE \quad (\text{VI.1.})$$

E – tensiunea electromotoare a celulei în care se realizează reversibil reacția anodică și catodică a procesului de coroziune.

$$E = E_c - E_a \quad (\text{VI.2.})$$

unde E_a, E_c reprezintă potențialele reacțiilor anodice și catodice ale metalului în soluție.

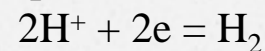
Procesul de coroziune este posibil dacă $\Delta G_{p,T} < 0$, adică $E_a < E_c$; potențialul reversibil al metalului în soluția dată este mai electronegativ decât potențialul reversibil al unui agent oxidant în aceeași soluție în care se poate reduce.

Potențialul reversibil al reacției anodice de coroziune ($M = M^{z+} + ze$) se calculează cu relația lui Nernst:

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{VI.3.})$$

E_M° - reprezintă potențialul standard al metalului; $a_{M^{z+}}$ - reprezintă activitatea ionilor în soluție.

Dacă transferul de sarcină are loc în mediu apos, în reacție vor fi implicate și molecule de apă. Dacă coroziunea se produce în medii acide, se degajă H_2 :



Potențialul de electrod al acestei reacții:

$$E_{H_2} = E_{H_2}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (\text{VI.4.})$$

Sau ținând cont că $E_{H_2}^{\circ} = 0$:

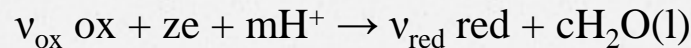
$$E_{H_2} = \frac{2,303RT}{zF} \log a_{H^+}^2 = 0,059 \log a_{H^+} = -0,059pH \quad (\text{VI.5.})$$

Diagrame Pourbaix

În urma reprezentării potențialului de echilibru în funcție de pH pentru sisteme care conțin specii metalice, se obțin diagramele Pourbaix, publicate de acesta și colaboratorii săi în anul 1963.

Aceste diagrame de fază izoterme conțin informații referitoare la domeniile de stabilitate (imunitate), de coroziune și de pasivare ale metalelor. Ele furnizează date termodinamice asupra procesului de coroziune.

O reacție generală de reducere la care participă și ionii de hidrogen poate fi scrisă:



Potențialul electrodului în prezența ionilor de H^+ va fi:

$$E = E_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right)_{\text{actual}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}^{v_{\text{red}}}}{a_{\text{ox}}^{v_{\text{ox}}}} \cdot \frac{1}{a_{\text{H}^+}^m}$$

$$E = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{v_{\text{ox}}}}{a_{\text{red}}^{v_{\text{red}}}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+}^m \Rightarrow E = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \log \frac{a_{\text{ox}}^{v_{\text{ox}}}}{a_{\text{red}}^{v_{\text{red}}}} - \frac{m}{z} \cdot 0,059 \text{pH} \quad (\text{VI.6.})$$

$E_{\text{ox/red}}^{\circ}$ poate fi calculat din date termodinamice:

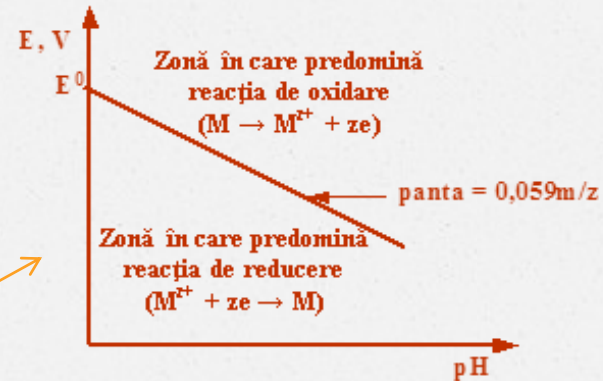
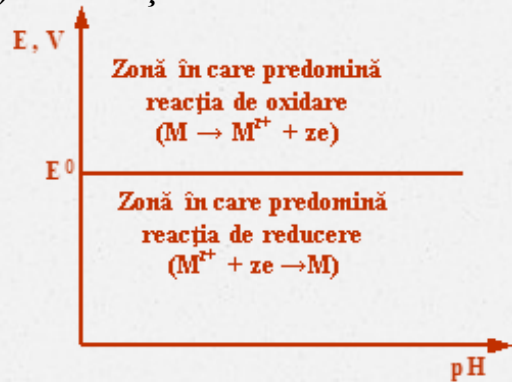
$$E_{\text{ox/red}}^{\circ} = -\frac{\Delta_{\text{R}}G^{\circ}}{zF} = -\frac{1}{zF} \left(v_{\text{red}} G_{\text{f,red}}^{\circ} + c G_{\text{f,H}_2\text{O}}^{\circ} - v_{\text{ox}} G_{\text{f,ox}}^{\circ} \right) \quad (\text{VI.7.})$$

$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}$ reprezintă incrementul de reacție al entalpiei libere de formare în stare standard.

Termenul $E_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{m}{z} \cdot 0,059\text{pH}$ din ecuația (VI.6.) corespunde influenței pH-ului asupra

potențialului electrodului. Pot exista următoarele cazuri:

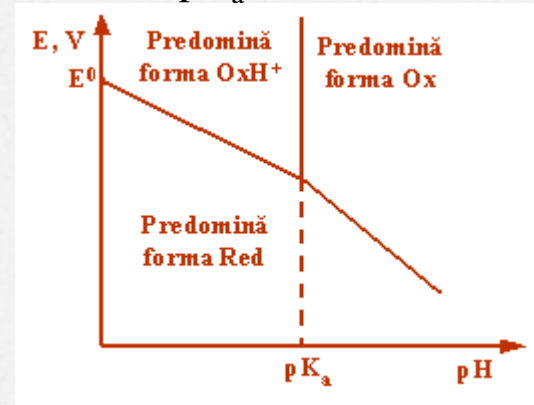
1) Potențialul electrodului E nu depinde de pH.



2) Potențialul electrodului E este funcție de pH.

3) Domenii în care există echilibrul $\text{H}^+_{\text{ox}}/\text{ox}$, caracterizat de pK_a .

Forma redusă poate fi sau nu protonizată funcție de pH. În reprezentarea E-pH se obține o dreaptă verticală care reprezintă locul geometric al echilibrelor în care este implicat protonul de H^+ . În acest caz nu au loc reacții de transfer de electroni.



VI.5. Cinetica coroziunii electrochimice

Presupunem o piesă dintr-un metal (M) introdusă într-o soluție ionică a unei sări a metalului (MA). După un timp oarecare la interfața metal/soluție ionică se va instala o diferență de potențial care va fi constantă pe toată durata procesului de coroziune. Această constanță a potențialului metalului se datorează:

- a) fie instalării unei stări de echilibru între metal și soluție;
- b) fie instalării unei stări staționare a procesului de electrod.

Situațiile întâlnite în practică depind de mărimea potențialului metalului.

1. Potențialul reversibil al metalului M, $E_{\text{rev.M}}$ are o valoare proprie încât între metal și soluție nu au loc alte schimburi decât între ionii metalici M^{z+} și metal, potențialul în acest caz fiind de echilibru. Dar în condițiile de echilibru, vitezele de transfer ale ionilor metalici dinspre soluție către metal și invers vor fi egale cu curentul de schimb:

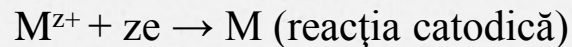
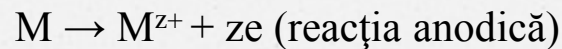
$$j_a = |j_c| = j_M^0 \quad (\text{VI.8.})$$

iar valoarea potențialului de electrod al metalului va corespunde exact valorii potențialului de echilibru al metalului.

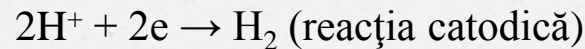
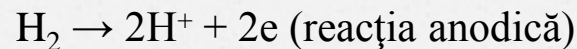
2. Situația se schimbă atunci când potențialul reversibil al metalului are o valoare proprie la care, în afara proceselor de ionizare a metalului și de descărcare a ionilor metalului M^{z+} pe electrod se mai poate produce cel puțin o reacție. În acest caz, prin interfața metal/soluție ionică transferul de sarcină va fi realizat de către două specii ionice. De această dată potențialul constant al metalului nu impune realizarea unei stări de echilibru, ci indică faptul că numărul total de sarcini electrice care străbate interfața într-o direcție este egal cu numărul de sarcini electrice care o străbat în sens invers.

Curbele de polarizare sunt diagrame în coordonate potențial-curent. Trasarea curbelor de polarizare se bazează pe concepția formulată de Wagner și Traud și anume că toate reacțiile electrochimice care se desfășoară pe suprafața unui electrod sunt aditive.

Curbele de polarizare raportate la unitatea de arie a suprafeței corodate ($j-\eta$) descriu reacțiile de oxido-reducere:



Dacă corозиunea are loc în mediu acid, pe suprafața metalului în prezența ionilor de hidrogen, aceștia participă la reacția de oxido-reducere:



j_1 reprezintă curba de polarizare pentru metal care este compusă din curba de polarizare pentru reacția parțial anodică, j_{a1} și curba de polarizare pentru reacția parțial catodică, j_{c1} .

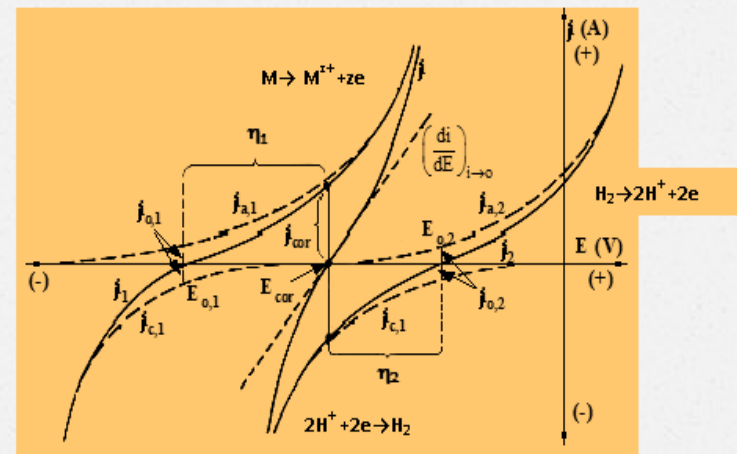


Figura 42. Formarea potențialului mixt al unui metal

Pe baza principiului suprapunerii curbelor de polarizare:

$$j_1 = j_{a1} - j_{c1} \quad (\text{VI.9.})$$

Dacă treapta determinantă de viteză a celor două reacții parțiale este transferul de sarcină, din ecuația (VI.9.) rezultă:

$$j_{a1} = j_{o1} \exp\left(\frac{(1-\beta_1)z_1F}{RT} \eta_1\right) \quad \text{și} \quad j_{c1} = j_{o1} \exp\left(-\frac{\beta_1z_1F}{RT} \eta_1\right) \quad (\text{VI.10.})$$

j_{o1} - densitatea curentului de schimb pentru metal; $\eta_1 = E - E_1^{\circ}$ - suprapotențialul;

E_1° - potențialul standard al metalului.

Similar se pot scrie densitățile de curent pentru reacțiile hidrogenului:

$$j_{a2} = j_{o2} \exp\left(\frac{(1-\beta_2)z_2F}{RT} \eta_2\right) \quad \text{și} \quad j_{c2} = j_{o2} \exp\left(-\frac{\beta_2z_2F}{RT} \eta_2\right) \quad (\text{VI.11.})$$

j_{o2} - densitatea curentului de schimb pentru hidrogen; $\eta_2 = E - E_2^{\circ}$ - suprapotențialul;

E_2° - potențialul standard al hidrogenului.

Deoarece $E_2^0 < E_1^0$ metalul va reprezenta anodul, deci *pentru metal este predominantă reacția de oxidare* (anodică), $M \rightarrow M^{z+} + ze$; viteza reacției anodice este mult mai mare decât viteza reacției catodice, $M^{z+} + ze \rightarrow M$, rezultă:

$$j_1 = j_{a1} - j_{c1} \cong j_{a1} \quad (\text{VI.12.})$$

Pentru hidrogen viteza reacției de reducere, $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ este mult mai mare decât viteza reacției de oxidare, $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$, rezultă:

$$j_2 = j_{a2} - j_{c2} \cong -j_{c2} \quad (\text{VI.13.})$$

În reprezentare pentru hidrogen poate fi reținută numai ramura catodică din diagrama curbelor de polarizare.

Deoarece ambele reacții au loc pe suprafața aceluiași metal (pe același electrod), potențialul care se va stabili va fi un potențial staționar sau potențial de coroziune (E_{cor}) pentru care viteza reacției anodice este egală cu viteza reacției catodice. Se știe că vitezele proceselor electrochimice depind de densitățile de curent.

$$j_{a1} = j_{c2} \quad (\text{VI.14.})$$

iar intensitatea curentului în circuitul exterior este zero.

Reacțiile de pe suprafața metalului sunt:

$$j_{a1} - j_{c2} = 0 \quad \text{și} \quad j_{\text{cor}} = j_a = |j_c| \quad (\text{VI.15.})$$

iar

$$\eta_1 = E_{\text{cor}} - E_1^{\circ} \quad \text{și} \quad \eta_2 = E_{\text{cor}} - E_2^{\circ} \quad (\text{VI.16.})$$

deci:

$$j_{\text{cor}} = j_{o1} \exp\left(\frac{(1-\beta_1)z_1F}{RT}(E_{\text{cor}} - E_1^{\circ})\right) - j_{o2} \exp\left(\frac{\beta_2z_2F}{RT}(E_{\text{cor}} - E_2^{\circ})\right) \quad (\text{VI.17.})$$

Potențialul de coroziune poate fi măsurat experimental față de un electrod de referință (electrodul de calomel). Se observă că potențialul de coroziune este situat între potențialul de echilibru al metalului care se oxidează și potențialul de echilibru de reducere al hidrogenului.

Din analiza diagramei rezultă:

- viteza de coroziune este mai mare cu cât E_1° este mai mic.
- metalele care au potențial de echilibru mai mare decât potențialul de echilibru al hidrogenului nu vor fi corodate în prezența ionilor de hidrogen.

Determinarea curentului de coroziune

Această mărime poate fi determinată la potențialul de coroziune prin metoda rezistenței la polarizare. Se presupune că reacțiile de dizolvare a metalului (anodică) și cea de reducere (catodică) sunt ireversibile, astfel se consideră că există o singură reacție anodică $j_a = j_{a,1}$ și una catodică $j_c = j_{c,2}$.

Vitezele de reacție se exprimă cu ajutorul legii lui Tafel.

Pentru reacția anodică:

$$j_a = j_{o,1} \exp\left(\frac{2,303(E - E_{o,1})}{b_a}\right) \text{ unde } b_a \text{ reprezintă panta Tafel anodică}$$

Pentru o variație mică a potențialului:

$$\frac{dj_a}{dE} = \frac{2,303 \cdot j_a}{b_a} \quad (\text{VI.18.})$$

Se definește rezistența de transfer de sarcină $R_{p,a}$ ca fiind egală cu:

$$R_{p,a} = \frac{dE}{dj_a} \quad (\text{VI.19.})$$

În mod asemănător pentru reacția catodică:

$$j_c = j_{o,2} \exp\left(-\frac{2,303(E - E_{o,2})}{b_c}\right) \text{ unde } b_c \text{ reprezintă panta Tafel catodică}$$

$$\frac{dj_c}{dE} = \frac{2,303 \cdot j_c}{b_c} \quad \longrightarrow \quad R_{p,c} = \frac{dE}{dj_c} \quad (\text{VI.20.})$$

Pentru o suprafață corodată, curentul net, presupunând că vitezele celor două reacții (anodică și catodică) inverse sunt neglijabile, este:

$$j_{\text{net}} = j_a - |j_c| \Rightarrow \frac{dj}{dE} = \frac{dj_a}{dE} - \frac{dj_c}{dE} \Rightarrow \frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_{p,a}} + \frac{1}{R_{p,c}} \quad (\text{VI.21.})$$

În cazul coroziunii spontane curentul măsurabil, $i = 0$:

$$\frac{1}{R_p} = 2,303 \cdot j_{\text{cor}} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (\text{VI.22.})$$

unde R_p este panta curbei E-i în jurul lui E_{cor} .

Densitatea curentului de coroziune, j_{cor} este corelată cu rezistența de polarizare, R_p :

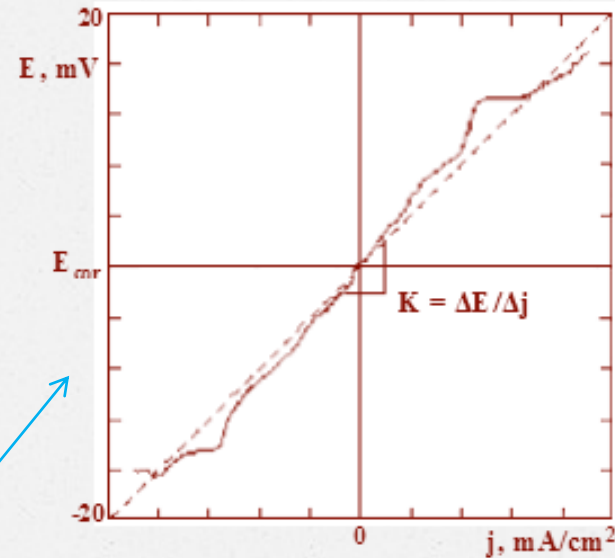
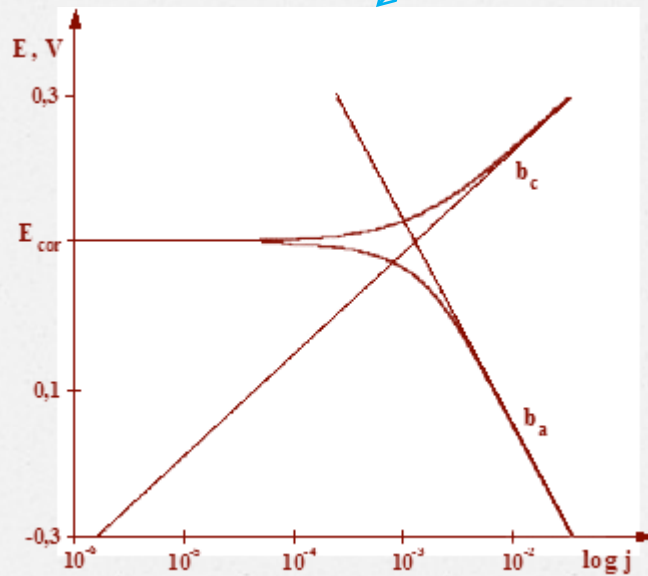
$$j_{\text{cor}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{VI.23.})$$

unde:

$$B = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \quad (\text{VI.24.})$$

Ecuția este cunoscută sub numele de *ecuația Stern-Geary* și este folosită pentru măsurătorile rezistenței la polarizare.

Pantele Tafel catodică și anodică se determină trasând curbele de polarizare în coordonate semilogaritmice, în jurul potențialului de coroziune, conform figurii de mai jos:



Pentru determinarea rezistenței la polarizare este necesară trasarea curbelor de polarizare anodică și catodică, în preajma potențialului de coroziune. Extrapolarea dreptei se face la potențiale cuprinse în intervalul $\pm 1-10$ mV față de potențialul de coroziune. *Rezistența la polarizare* reprezintă panta dreptei care trece prin origine.