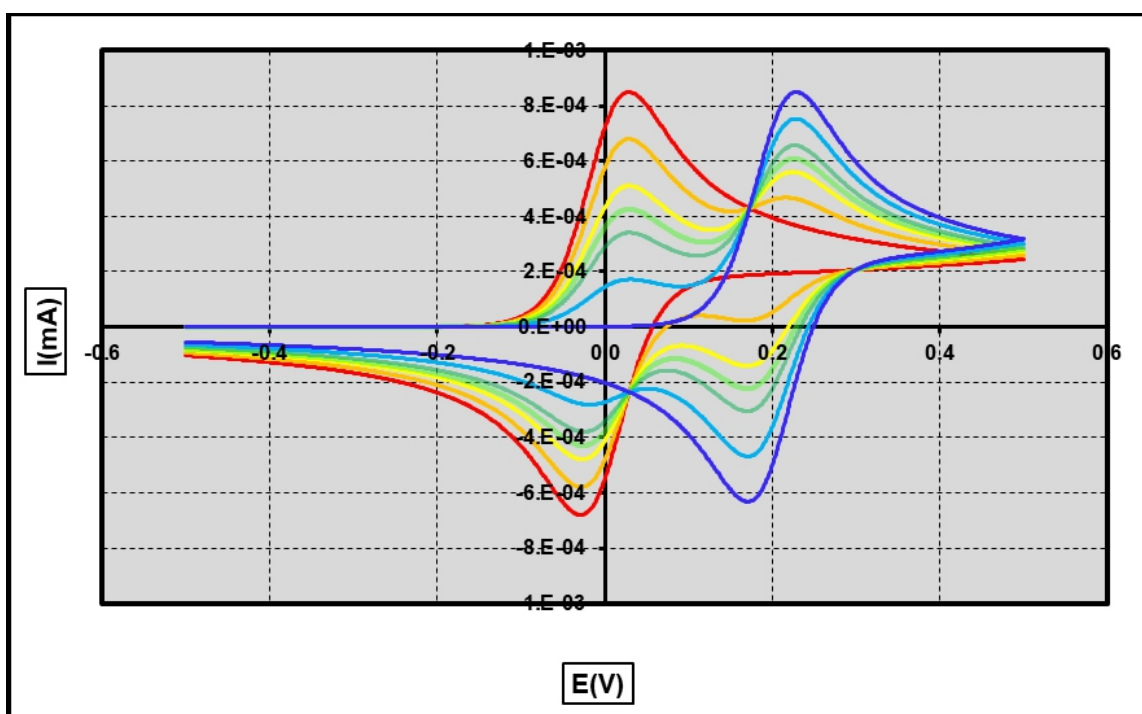


Leonard MIHALY-COZMUȚA

# ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ



**U.T.PRESS**  
Cluj-Napoca, 2025  
ISBN 978-606-737-757-6

**Leonard MIHALY-COZMUȚA**

**ELECTROCHIMIE ȘI  
METODE ELECTROCHIMICE  
DE ANALIZĂ**



**U.T. PRESS**

**Cluj-Napoca, 2025**

**ISBN 978-606-737-757-6**



Editura U.T.PRESS  
Str. Observatorului nr. 34  
400775 Cluj-Napoca  
Tel.: 0264-401.999  
e-mail: utpress@biblio.utcluj.ro  
www.utcluj.ro/editura

Recenzia: Prof.dr. Anca Peter  
Conf.dr. Camelia Nicula

Pregătire format electronic on-line: Gabriela Groza

Copyright © 2025 Editura U.T.PRESS  
Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte  
este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii U.T.PRESS.

**ISBN 978-606-737-757-6**

## CUPRINS

<b>1. Electroliți. Interfața electrod - electrolit. Stratul dublu electric.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Proprietățile soluțiilor de electroliți.....</b>	<b>7</b>
1.1.1. Disocierea electroliților.....	7
1.1.2. Activitatea. Teoria Debye - Huckel.....	9
1.1.3. Mobilitatea ionilor în soluțiile de electroliți. Numere de transport.....	11
<b>1.2. Interfața electrod - electrolit. Stratul dublu electric.....</b>	<b>19</b>
1.2.1. Modelul Helmholtz.....	21
1.2.2. Modelul Gouy - Chapman.....	23
1.2.3. Modelul Stern.....	24
1.2.4. Modelul Grahame.....	25
1.2.5. Modelul Bockris - Devanathan - Muller (BDM).....	26
<b>2. Potențialul de electrod.....</b>	<b>27</b>
2.1. Ecuația lui Nernst.....	27
2.2. Electrodul normal de hidrogen.....	29
2.3. Seria potențialelor de reducere.....	30
2.4. Clasificarea electrozilor.....	36
2.4.1. Electrozi de ordinul zero (electrozi redox).....	36
2.4.2. Electrozi de ordinul unu.....	38
2.4.3. Electrozi de ordinul doi (electrozi de referință).....	39
2.4.4. Electrozi de ordinul trei.....	43
2.4.5. Electrozi de gaz.....	45
2.5. Determinarea potențialului de electrod în funcție de electrodul de referință.....	46
<b>3. Aplicații ale măsurătorilor de tensiune electromotoare.....</b>	<b>47</b>
3.1. Determinarea pH-ului.....	47
3.2. Determinarea produsului de solubilitate al sărurilor greu solubile.....	51
3.3. Determinarea constantei de disociere a unui acid slab.....	55
3.4. Titrări potențimetrice.....	56
3.4.1. Titrări potențimetrice acido-bazice cu utilizarea electrozilor din pastă de carbune.....	58
3.4.2. Titrarea potențimetrică a unei soluții acide cu conținut de impurități cationice.....	64
<b>4. Electroliza.....</b>	<b>68</b>
4.1. Legile lui Faraday.....	70
4.2. Electroliza apei.....	73
4.2.1. Mecanismul de descărcare al hidrogenului.....	75
4.2.2. Mecanismul de descărcare al oxigenului.....	76
4.3. Supratensiunea la descărcarea gazelor.....	77
4.3.1. Supratensiunea de descărcare a hidrogenului.....	77

4.3.2. Supratensiunea de descărcare a oxigenului.....	79
<b>4.4. Descărcări simultane la electrod.....</b>	<b>79</b>
4.4.1. Depunerea aliajelor. Cinetica de transfer de sarcină.....	82
4.4.2. Depunerea aliajelor. Cinetica mixtă de transfer de sarcină și transfer de masă.....	87
<b>4.5. Utilizările electrolizei.....</b>	<b>92</b>
4.5.1. Electroliza soluțiilor apoase de NaCl.....	92
4.5.2. Obținerea apei grele.....	96
<b>5. Surse chimice de energie electrică.....</b>	<b>98</b>
<b>5.1. Pile galvanice.....</b>	<b>98</b>
5.1.1. Pile de concentrație.....	99
5.1.2. Pila Volta.....	101
5.1.3. Pila Daniel.....	102
5.1.4. Pila Leclanche.....	104
5.1.5. Pila cu Litiu.....	105
<b>5.2. Acumulatori.....</b>	<b>106</b>
5.2.1. Acumulatorul cu plumb.....	106
5.2.2. Acumulatorul Ni-Cd.....	108
5.2.3. Acumulatorul Ni-Fe.....	108
5.2.4. Acumulatorul Zn-Ag.....	109
5.2.5. Acumulatorul cu Li.....	109
<b>5.3. Pile de combustie.....</b>	<b>110</b>
<b>6. Cinetica proceselor electrochimice.....</b>	<b>113</b>
<b>6.1. Etapele procesului redox. Polarizare și supratensiune. Pasivare.....</b>	<b>113</b>
<b>6.2. Suprapotențialul de transfer de sarcină     (cinetica transferului de sarcină electrică).....</b>	<b>117</b>
6.2.1. Relația Butler-Volmer.....	119
6.2.2. Relațiile Tafel.....	122
6.2.3. Intensitatea curentului de schimb la echilibru și factorul de simetrie.....	125
6.2.4. Evaluarea domeniilor de variație ale curentului global în funcție de suprapotențialul aplicat.....	130
6.2.5. Modelarea cineticii de transfer de sarcină.....	132
<b>6.3. Suprapotențialul de difuzie (cinetica transferului de masă)     Curent limită de difuzie.....</b>	<b>140</b>
6.3.1. Deducerea relației de dependență curent – potențial.....	140
6.3.2. Cazuri particulare ale cineticii difuzionale.....	144
6.3.3. Modelarea cineticii de transfer difuzional.....	149
<b>6.4. Suprapotențialul mixt de transfer de sarcină și difuzional     (cinetica mixtă de transfer de sarcină și transfer de masă).....</b>	<b>164</b>
6.4.1. Deducerea relației de dependență curent – potențial.....	164
6.4.2. Modelarea cineticii mixte.....	167

<b>7. Metode conductometrice de analiză.....</b>	<b>183</b>
7.1. Bazele teoretice ale conductometriei.....	183
7.2. Aplicații ale măsurătorilor de conductivitate electrică.....	184
<b>8. Metode electrochimice de analiză.....</b>	<b>186</b>
8.1. Metode voltametrice de analiză.....	190
8.1.1. Voltametria cu salt de potențial PSV (potențial step voltammetry)	
Cronoamperometria.....	193
8.1.1.1. Modelarea matematică a PSV.....	195
8.1.2. Voltametria liniară LSV (linear sweep voltammetry).....	197
8.1.2.1. Modelarea matematică a LSV.....	202
8.1.3. Voltametria ciclică CV (cyclic voltammetry).....	206
8.1.3.1. Modelarea matematică a CV (SR).....	210
8.1.3.2. Modelarea matematică a CV (SC)-(SR)-(SI).....	214
8.1.3.3. Modelarea matematică a CV (SC)-(SR)-(SI)	
în sisteme cu mai mulți componenți.....	218
8.1.4. Voltametria cu puls normal NPV	
(normal pulse voltammetry).....	226
8.1.4.1. Modelarea matematică a NPV.....	227
8.1.5. Voltametria cu puls diferențial DPV	
(differential pulse voltammetry).....	231
8.1.5.1. Modelarea matematică a DPV.....	233
8.1.5.2. Modelarea matematică a DPV cu trei analiți.....	236
8.1.6. Voltametria cu undă pătrată SWV (square-wave voltammetry).....	240
8.1.6.1. Modelarea matematică a SWV.....	242
8.1.6.2. Modelarea matematică a SWV cu trei analiți.....	245
8.2. Electrocul picurător de mercur. Polarografia.....	249
8.3. Voltametria cu preconcentrare	
(voltametria cu stripare anodică sau catodică).....	252
8.4. Metode coulometrice de analiză.....	253
8.5. Analiza electrogravimetrică.....	254
8.6. Titrări coulometrice (amperostatice și potențiostatice).....	254
8.7. Mediatori electrochimici.....	257
8.8. Voltametria hidrodinamică. Electrocul disc rotativ.....	258
<b>9. Modelarea metodelor voltametrice de analiză (CV).....</b>	<b>261</b>
9.1. Introducere.....	261
9.2. Parametrii implicați în modelarea voltametriei ciclice.....	263
9.3. Modele de difuzie pentru speciile electroactive.....	265
9.3.1. Prezența inițială în electrolit a unei singure specii electroactive.....	265
9.3.2. Prezența inițială în electrolit a două specii electroactive	
interconectate.....	267
9.4. Conectarea fluxurilor de masă cu variabilele electrice.....	269
9.5. Modul de realizare al algoritmului de semiintegrare.....	272
9.6. Modelarea numerică a voltametriei ciclice: transferul reversibil	
al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SR).....	275

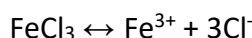
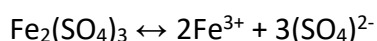
9.7. Modelarea numerică a voltametriei ciclice: transferul cvasireversibil al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SC).....	283
9.8. Modelarea numerică a voltametriei ciclice: transferul ireversibil al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SI).....	287
9.9. Analiza comparativă a variantelor de modelare. Concluzii.....	290
<b>10. Bibliografie.....</b>	<b>293</b>

## 1. Electroliți. Interfața electrod - electrolit. Stratul dublu electric

### 1.1. Proprietățile soluțiilor de electroliți

#### 1.1.1. Disocierea electroliților

La dizolvarea unui electrolit în apă are loc o reacție de disociere cu formarea ionilor componenți. Această reacție este una de echilibru și poate fi reprezentată astfel:



Între moleculele nedisociate și ionii formați în urma disocierii se stabilește un echilibru cu constanta:

$$K_d = \frac{[A^{a+}]^b \cdot [B^{b-}]^a}{[A_bB_a]}$$

Constanta de disociere  $K_d$  depinde de echilibrul stabilit între moleculele disociate și nedisociate ale electrolitului la dizolvarea lui în apă. Această constantă de disociere depinde de temperatura soluției și este independentă de concentrația electrolitului ([www1](#)).

Se definește **gradul de disociere al electrolitului ( $\alpha$ )** ca raportul dintre numărul moleculelor disociate ( $n$ ) și numărul total al moleculelor de electrolit ( $N$ ) supus dizolvării în apă:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Acest număr este cuprins între 0 și 1 și poate fi exprimat și procentual între 0 și 100%. În funcție de valoarea gradului de disociere, se poate realiza o clasificare a electroliților:

- electroliți tari:  $30\% < \alpha < 100\%$
- electroliți intermediari:  $5\% < \alpha < 30\%$
- electroliți slabi:  $0\% < \alpha < 5\%$

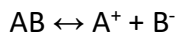
Gradul de disociere al electrolitului depinde de următorii factori:

- natura electrolitului
- natura solventului utilizat la dizolvarea electrolitului
- concentrația electrolitului (gradul de disociere în general crește cu creșterea diluției cu toate că valoarea constantei de disociere  $K_d$  este independentă de gradul de diluție)
- temperatura



- prezența altor compuși în soluție, capabili de a disocia

**Legea lui Oswald** (sau legea diluției), pentru un electrolit binar, arată dependența dintre valoarea constantei de disociere ( $K_d$ ) și gradul de disociere ( $\alpha$ ) prin intermediul concentrației ( $C$ ) a electrolitului:



$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{(1-\alpha) \cdot C} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

Pentru electroliții slabi, gradul de disociere este redus, numitorul poate fi considerat egal cu unitatea iar relația devine:

$$K_d = C \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Conform relației, gradul de disociere scade cu creșterea concentrației.

**Dizolvarea electroliților va avea loc în mod diferit în solvenți diferiți.** Parametrul care caracterizează un anumit solvent în raport cu dizolvarea diferiților electroliți este **constanta dielectrică** a solventului. Termenul dielectric a fost introdus prima dată de **William Whewell** iar descoperirea constantei dielectrice a fost realizată de laureatul Nobel **Peter Debye**. Constanta dielectrică se definește ca raportul dintre permeabilitatea electrică a solventului și permeabilitatea electrică a vidului și reprezintă o mărime care caracterizează gradul de izolație electrică a mediului.

Ce este permeabilitatea electrică? Conform legii lui Coulomb, între două particule încărcate electric se exercită forțe de natura electrostatică. Dacă aceste particule sunt separate de un anumit mediu, forțele de natură electrostatică se vor modifica în funcție de natura mediului respectiv. Comportarea este asemănătoare unui condensator, permeabilitatea putând fi asimilată cu raportul dintre capacitatea unui condensator care are între plăcile lui materialul respectiv și capacitatea condensatorului la care între plăcile lui spațiul este vidat. Permeabilitatea electrică și implicit constanta dielectrică caracterizează starea de polarizație a materialului.

În compararea a doi solvenți, cu cât **constanta dielectrică a solventului este mai redusă** cu atât forțele de atracție electrostatică între sarcinile opuse (între care spațiul este umplut cu mediul dielectric) este mai mare, generând o **scădere a gradului de disociere a electrolitului în solventul respectiv**. Gradul de disociere al electrolitului în solvenți diferiți va fi cu atât mai mare cu cât constanta dielectrică a solventului este mai mare. Apa are constantă dielectrică de 78.5 iar alcoolul

metilic de 32.7. Clorura de sodiu se va dizolva și va disocia mult mai bine în apă decât în alcoolul metilic. Solubilitatea clorurii de sodiu în apa este de 359 g/L iar solubilitatea în metanol este de 14.9 g/L (20°C). Constanta dielectrică scade la creșterea concentrației electrolitului în solvent, deoarece la creșterea concentrației, cu toate că scade gradul de disociere, se va înregistra o creștere a concentrației ionilor în masa de solvent și implicit o creștere a gradului de polarizare a solventului.

### 1.1.2. Activitatea. Teoria Debye – Huckel

În cazul electroliților tari, a fost observat faptul că la concentrații ridicate, aceștia au un comportament de electroliți slabi, adică gradul de disociere este scăzut, fapt contrar celor prezentate anterior. Această comportare contradictorie este cauzată de apariția unor forțe electrostatice puternice între ionii disociați care astfel au o comportare similară moleculelor nedisociate (Oniciu și Mureșan, 1998). Din acest motiv a fost necesar introducerea unui factor de corecție a concentrației ( $f$ ), care se realizează prin intermediul noțiunii de **activitate** ( $a$ ):

$$a = f \cdot C$$

Factorul de corecție a concentrației sau **factorul de activitate**  $f$  este un număr adimensional cuprins între 0 și 1. El reprezintă proporția activă a concentrației. Pentru înțelegere, să considerăm reacția chimică de dizolvare a cuprului în acid azotic. Introducem două sârme din cupru de aceleași dimensiuni în două eprubete, peste care adăugăm volume egale de acid azotic de concentrație 65% în prima, respectiv de 30% în cea de-a doua eprubetă (experimentul trebuie realizat în etuvă). După un timp scurt se observă că reacția are loc cu o intensitate mult mai ridicată în eprubeta în care am adăugat acidul azotic de concentrație 30%. Acidul azotic de concentrație 65% are comportarea unui acid azotic de o concentrație mai mică decât 30%. Experiența poate fi explicată în baza noțiunilor de activitate ( $a$ ) sau factor de activitate ( $f$ ), prezentate anterior.

**Activitatea (sau concentrația activă)** este întotdeauna mai mică decât concentrația totală a unui compus. La diluții foarte mari (< 0.001 mol/L) factorul de activitate este unitar iar activitatea este egală cu concentrația.

### Activitatea molară medie

La disocierea unui electrolit, anionii și cationii formați vor coexista. Activitatea molară medie a electrolitului se introduce ca **media geometrică** a activității ionilor componenți.

Pentru un electrolit, forma generală de disociere este:



Activitățile ionilor vor fi date de relațiile:

$$a_+ = f_+ \cdot c_+ = f_{A^{a+}} \cdot c_{A^{a+}}$$

$$a_- = f_- \cdot c_- = f_{B^{b-}} \cdot c_{B^{b-}}$$

Activitatea medie molară este media geometrică a activităților ionilor componenți:

$$a_{\pm} = \left[ a_{+}^b \cdot a_{-}^a \right]^{\frac{1}{a+b}} = \left[ (f_{A^{a+}} \cdot c_{A^{a+}})_{+}^b \cdot (f_{B^{b-}} \cdot c_{B^{b-}})_{-}^a \right]^{\frac{1}{a+b}} = \left[ (f_{A^{a+}})_{+}^b \cdot (f_{B^{b-}})_{-}^a \right]^{\frac{1}{a+b}} \cdot \left[ (c_{A^{a+}})_{+}^b \cdot (c_{B^{b-}})_{-}^a \right]^{\frac{1}{a+b}}$$

### Teoria Debye – Huckel

Apa este un solvent polar cauzat de legătura covalentă polară care stă la baza formării moleculelor. Datorită polarizării moleculelor de apă, acestea pot fi considerate ca dipoli. La introducerea unui ion în apă, moleculele de apă din apropierea ionului vor suferi o anumită orientare spațială. Dacă ionul are sarcină pozitivă, acesta va fi înconjurat de molecule de apă orientate cu polul negativ către ion; aceste molecule de apă vor forma prima sferă de hidratare al ionului (datorită forțelor de interacțiune ion – dipol). Această primă sferă de hidratare va înconjura în permanență ionul respectiv. Moleculele de apă din prima sferă de hidratare nu vor avea o mișcare independentă ci vor însoți în permanență ionul în mișcarea lui în masa de soluție. Datorită orientării moleculelor de apă cu polul negativ spre ionul pozitiv central, pe suprafața exterioară a primei sfere de hidratare va exista o slabă polarizare pozitivă, care va genera formarea unei sfere secundare de hidratare (datorită forțelor electrostatice de interacțiune dipol – dipol). Această sferă secundară de hidratare se interpune între sfera primară de hidratare și masa internă a soluției.

Dimensiunea sferei primare de hidratare se poate caracteriza prin numărul de hidratare (care reprezintă numărul moleculelor de apă din prima sferă de hidratare). Prima sferă de hidratare și implicit dimensiunea sferei secundare de hidratare, depind în principal de doi parametri:

i) sarcina ionului (1+, 2+, 3+)

ii) volumul ionului în stare nehidratată (din rețeaua ionică a stării solide)

Un volum redus al ionului (în rețea) combinat cu o sarcină ridicată, va genera volume mari ale sferelor de hidratare, deoarece în acest caz se obține o densitate de sarcină ridicată (o sarcină mare repartizată pe o suprafață redusă). Aceste sfere de hidratare influențează mobilitățile ionilor în soluțiile de electroliți. Prin hidratare, volumele unor perechi de ioni se pot inversa ca mărime.

Teoria electroliților tari (dedusă pentru soluțiile diluate de electroliți tari), sau teoria lui Debye – Huckel, are la bază modelul hidratării ionilor, prezentat anterior și face legătura între coeficientul de activitate ( $f_{\pm}$ ) și tăria ionică a soluției de electrolit ( $I$ ).

Tăria ionică a soluției a fost introdusă de Lewis în 1921, în cadrul studiului asupra coeficienților de activitate în cazul electroliților tari. Ea se definește, în termeni de concentrație molară, ca semisuma produselor dintre concentrațiile ionilor pozitivi și negativi ( $C_i$ ) și pătratul sarcinilor corespunzătoare ionilor ( $z_i$ ):

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot (z_i)^2$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot [a^2 \cdot C_A + b^2 \cdot C_B]$$

Tăria ionică a soluțiilor de electroliți influențează constanta de disociere a electroliților și solubilitățile sărurilor.

Legătura dintre coeficientul de activitate și tăria ionică este dată de relația:

$$\lg(f_{\pm}) = -A \cdot \sqrt{I}$$

unde:

A = o constantă dependentă de natura solventului și temperatură. Pentru apă, valoarea constantei A este de 0.5070 la 20°C și de 0.5115 la 25°C.

Se observă faptul că pentru soluții care conțin concentrații foarte reduse de electroliți, termenul din dreapta a relației tinde spre zero iar valoarea coeficientului de activitate tinde la 1. În acest caz, concentrațiile sunt asimilate activităților. Pe măsura creșterii concentrației electrolitului, valoarea factorului de activitate scade, iar activitatea devine mai mică decât valoarea concentrației.

Legea **Debye – Huckel** confirmă legea empirică **Lewis - Randal** care spune ca în soluții cu aceeași tărie ionică, coeficientul de activitate al unui electrolit este același.

### 1.1.3. Mobilitatea ionilor in soluțiile de electroliți. Numere de transport

Transportul curentului electric în soluțiile de electroliți se realizează datorită ionilor. Ionii pozitivi se vor mișca spre catod (-) iar ionii negativi se vor deplasa spre anod (+). Deplasarea acestor ioni se realizează prin migrare în câmp electric. Acest fenomen a fost descoperit în 1857 de **Johann Hittorf**.

Migrarea ionilor în soluțiile de electroliți este dependentă de intensitatea câmpului electric, de natura electrolitului și de natura solventului în care se găsește dizolvat electrolitul. Natura electrolitului și natura solventului vor determina interacțiuni reciproce care vor influența procesul de migrare (se consideră interacțiuni dipol – dipol și ioni – dipol).

În soluțiile de electroliți, ionii pot fi considerați particule punctiforme încărcate electric care se deplasează într-un mediu (care opune o rezistență cauzată de constanta dielectrică) sub influența unui câmp electric.

Pentru a se produce mișcarea ionului, forța care acționează asupra lui cauzată de câmpul electric ( $F_c$ ), trebuie să compenseze forța de rezistență ( $F_r$ ) care se opune mișcării ionului cauzată de natura solventului.

Forța cauzată de câmpul electric este:

$$F_c = v_i \cdot e \cdot \frac{dU}{dx}$$

Forța de frânare care se opune mișcării, cauzată de natura solventului este proporțională cu viteza de migrare a ionului:

$$F_f = k \cdot u_i$$

unde:

$v_i$  = valența ionului

$e$  = sarcina electrică a electronului

$\frac{dU}{dx}$  = gradientul de tensiune pe direcția de mișcare  $x$  a ionului

$k$  = coeficientul de frânare al ionului

$u$  = viteza de migrare a ionului

Din egalizarea celor două forțe se obține viteza de migrare a ionului:

$$F_c = F_f$$

$$v_i \cdot e \cdot \frac{dU}{dx} = k \cdot u_i$$

$$u_i = \frac{v_i \cdot e}{k} \cdot \frac{dU}{dx}$$

**Viteza de migrare** crește cu creșterea sarcinii ionului și cu creșterea gradientului de tensiune și scade cu creșterea rezistenței opusă mișcării ionului de către solvent.

Pentru a crea posibilitatea de comparare a vitezelor de migrare se consideră noțiunea de **mobilitate a ionului** ( $M$ ) în cazul aceluiși gradient de tensiune de 1V/cm. În aceste condiții mobilitățile ionilor sunt:

$$M_+ = \frac{z_+ \cdot e}{k} = \frac{z_+ \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

$$M_- = \frac{z_- \cdot e}{k} = \frac{z_- \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

În aceste relații, coeficientul de frânare al ionilor a fost înlocuit în conformitate cu legea lui **Stokes**, în funcție de vâscozitatea soluției ( $\eta$ ) și raza ionului ( $r$ ).

Pentru un anumit electrolit, anionii și cationii pot avea atât sarcini diferite cât și raze (volume) diferite, ceea ce cauzează apariția unor diferențe între mobilități. Ca și consecință, anionii și cationii vor avea o participare inegală la transportul curentului electric în soluțiile de electroliti. Pentru a se măsura această diferențiere, **Hittorf** a introdus noțiunea de **număr de transport**.

**Numărul de transport al unui ion** ( $t$ ) reprezintă proporția din cantitatea totală de sarcină electrică transportată de ionul respectiv din cantitatea totală de sarcină electrică transportată:

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-}$$

$$t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-}$$

Suma tuturor numerelor de transport este unitară (egala cu 1). Cantitatea de electricitate transportată de un ion este proporțională cu sarcina ionului ( $q$ ), cu concentrația ionului ( $C$ ) și cu mobilitatea acestuia ( $M$ ):

$$q_i = K \cdot v_i \cdot e \cdot C_i \cdot M_i$$

unde:

$K$  = constanta de proporționalitate

Înlocuind relația care exprimă cantitatea de electricitate transportată în funcție de mobilitatea ionului (în relațiile care exprimă numerele de transport), se obțin relațiile:

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} = \frac{K \cdot v_+ \cdot e \cdot C_+ \cdot M_+}{K \cdot v_+ \cdot e \cdot C_+ \cdot M_+ + K \cdot v_- \cdot e \cdot C_- \cdot M_-} = \frac{v_+ \cdot C_+ \cdot M_+}{v_+ \cdot C_+ \cdot M_+ + v_- \cdot C_- \cdot M_-}$$

$$t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} = \frac{K \cdot v_- \cdot e \cdot C_- \cdot M_-}{K \cdot v_+ \cdot e \cdot C_+ \cdot M_+ + K \cdot v_- \cdot e \cdot C_- \cdot M_-} = \frac{v_- \cdot C_- \cdot M_-}{v_+ \cdot C_+ \cdot M_+ + v_- \cdot C_- \cdot M_-}$$

În cazul unui electrolit binar  $v_+ \cdot C_+ = v_- \cdot C_-$  iar relațiile devin:

$$t_+ = \frac{M_+}{M_+ + M_-}$$

$$t_- = \frac{M_-}{M_+ + M_-}$$

Datorită numerelor de transport diferite (cauzate de mobilitățile diferite ale ionilor), în spațiul catodic și anodic al unui sistem de electroliză se vor genera modificări ale concentrațiilor ionilor (și

implicit modificări ale compoziției). Scăderea concentrației anionilor în spațiul catodic și scăderea concentrației cationilor în spațiul anodic) se datorează migrării diferite a ionilor. Pentru exemplificare putem considera electroliza apei într-un tub în formă de U (vezi capitolul 4.2.). Dacă electroliza se realizează în mediu ușor acid iar în electrolit se adaugă fenolftaleină, în compartimentul anodic va apărea colorația slab roz caracteristică fenolftaleinei în mediu bazic. Formarea mediului bazic în compartimentul anodic este cauzată de migrarea cationilor spre catod și migrarea anionilor pe direcția inversă spre anod. Datorită acestor aspecte, numerele de transport se pot determina experimental în procese de electroliză cu separarea spațiilor anodice și catodice.

**Mobilitățile ionilor și implicit numerele de transport sunt influențate de următorii parametrii:**

i) ionul de semn contrar cu care este asociat: în soluții de săruri simple, numerele de transport sunt apropiate de 0.5. În acizi și baze, ionii de hidrogen și ionii hidroxil participă în proporție de peste 80% la transportul sarcinii electrice în soluție mult mai mult decât ionii de semn contrar asociați. În acest caz **Grotthus** a propus un mecanism cu un raționament diferit: acesta consideră orientarea moleculelor polare de apă în câmpul electric și că la descărcarea fiecărei perechi de ioni are loc o regrupare a moleculelor cu transferarea simultană a protonilor din aproape în aproape. În acest mecanism nu mai este vorba despre migrarea ionilor.

În unele cazuri este posibilă formarea, cu ionul de semn contrar, de combinații complexe cu sarcina opusă ionului central. Datorită acestui fapt se pot înregistra numere de transport negative. Spre exemplu, ionii complecși de  $[CdI_4]^{2-}$  vor migra spre anod în timp ce ionii de  $Cd^{2+}$  vor migra spre catod.

ii) concentrația electrolitului în solvent: la electrolizii simetrici prin diluție, numerele de transport tind spre valoarea de 0,5. La electrolizii nesimetrice relațiile sunt mai complicate dar se pot evalua. A fost propusă o relație empirică de variație a numerelor de transport cu concentrația, de tipul:

$$t = t_0 - A \cdot \sqrt{C}$$

unde:

$t_0$  = numărul de transport la diluție infinită

Gradul de disociere (constanta de disociere) a electrolitului nu modifică numerele de transport. La creșterea concentrației soluției de electrolit se observă o scădere a numerelor de transport și implicit o scădere a mobilității ionilor. Aceasta se poate explica prin asocierea ionilor de semn contrar hidratați în soluția de electrolit. Formarea perechilor de ioni de semn contrar (hidratați) are loc cu atât mai intens cu cât concentrația electrolitului din soluție este mai ridicată. Mobilitatea acestora este mai redusă comparativ cu mobilitatea ionilor individuali hidratați, datorită volumului lor mai mare.

iii) temperatura : Temperatura se poate considera că acționează pe două direcții. Pe de o parte modifică într-o măsură redusă vitezele de migrare ale ionilor și pe de altă parte poate acționa mai intens asupra vâscozității soluției de electrolit. Creșterea temperaturii are tendința de a egaliza

perechea de ioni la transportul de sarcină electrică, numerele de transport (pentru un electrolit binar) tind spre 0.5 (la creșterea temperaturii).

iii) constanta dielectrică a solventului

În cazul deplasării ionilor în câmp electric, trebuie să avem în vedere solvatarea ionilor: ionii se vor deplasa în câmp însoțiți de sfera primară de solvatare. În consecință modificarea concentrațiilor prin migrare este însoțită și de un transport de solvent. Câmpul electric va acționa nu numai asupra ionului central ci și asupra sferelor de hidratare ale ionului. Ca și consecință forma sferică simetrică în cazul static (în lipsa câmpului electric extern) se va modifica pe direcția de deplasare în câmp electric (ionul și sferile de hidratare vor primi un aspect aerodinamic caracteristic picăturilor de ploaie).

Foarte sugestiv este [experimentul Hittorf](#) în explicarea diferențelor dintre mobilitățile anionilor și cationilor. Considerăm că realizăm o electroliză a unei soluții de azotat de argint într-un sistem experimental care prevede posibilitatea de separare a spațiilor anodic și catodic. Astfel, sistemul de electroliză va avea trei zone: spațiul anodic, spațiul intermediar și spațiul catodic. Presupunem că ionii prezenți au viteze de deplasare diferite în câmpul electric dintre electrozi ([Nenițescu, 1979](#)). Viteza de deplasare a cationilor o considerăm de 3 ori mai mare decât viteza de deplasare a anionilor:

$$\frac{v_+}{v_-} = \frac{3}{1}$$

**Faza 1:** Inițial, în lipsa unui câmp electric, între catod și anod, în toate cele trei compartimente repartizarea ionilor este uniformă. Fiecare compartiment va conține câte 5 cationi și 5 anioni.

**Faza 2:** După aplicarea tensiunii electrice între cei doi electrozi, se va realiza migrarea ionilor spre electrozii de semn contrar. Datorită vitezei de deplasare diferite considerăm faptul că într-un anumit interval de timp, spațiul catodic se va îmbogăți cu 3 cationi iar spațiul anodic se va îmbogăți cu 1 anion. Astfel spațiul catodic va conține 8 cationi iar spațiul anodic va avea 6 anioni. În spațiul intermediar numărul ionilor rămâne constant.

**Faza 3:** La trecerea unui curent de 4 electroni, la catod se vor reduce 4 cationi iar la anod se vor oxida 4 anioni (care vor dispărea din soluția de electrolit). În consecință în spațiul catodic vor rămâne 4 cationi (din 8) iar în spațiul anodic vor rămâne 2 anioni (din 6).



Figura nr. 1.1.3.1. Mobilitățile ionilor. Experimentul Hittorf

		Spațiu catodic	Spațiu intermediar	Spațiu anodic	
Faza 1:	Catod [-]	+++++ ----- [5+] si [5_]	+++++ ----- [5+] si [5_]	+++++ ----- [5+] si [5_]	[+] Anod
Faza 2:	Catod [-]	+++++ ----- [8+] si [4_]	+++++ ----- [5+] si [5_]	++ ----- [2+] si [6_]	[+] Anod
Faza 3:	Catod [-] reducere [4+]	++++ ----- [4+] si [4_]	+++++ ----- [5+] si [5_]	++ ----- [2+] si [2_]	[+] Anod oxidare [4-]

Se observă corelația dintre cea mai mică viteză de migrare a anionului și cea mai mare scădere a concentrației în spațiul anodic. În spațiul intermediar concentrația rămâne constantă. Acest experiment imaginar a fost validat experimental de Hittorf în condiții reale (figura 1.1.3.2.). A fost utilizată o soluție de azotat de argint într-o celulă de electroliză (modificată pentru determinarea numerelor de transport). Între electrozi a fost circulat un curent de 96.5 coulombi. La catod au fost depuși 107.9 mg Ag. În spațiul catodic a fost pierdută o cantitate de 56.2 mg Ag iar în spațiul anodic conținutul de argint a scăzut cu 51.7 mg. Aceste cantități au fost determinate ca diferențe între concentrația inițială și concentrațiile după finalizarea electrolizei. Suma cantităților dispărute în spațiile catodice și anodice corespund cantității de argint depusă la catod (care respectă legea lui Faraday).

Raportul dintre cantitățile dispărute (sau raportul dintre variațiile de concentrație) în spațiile catodic și anodic sunt invers proporționale cu mobilitățile cationilor și anionilor (cu vitezele de deplasare ale cationilor și anionilor):

$$\frac{\Delta C_-}{\Delta C_+} = \frac{v_+}{v_-} = \frac{3}{1}$$

Din totalul cantității de electricitate de 4 electroni, 3 electroni au fost transportați de cationi și 1 electron a fost transportat de anion. Numărul de transport al cationului va fi de  $\frac{3}{4}=0.75$  iar numărul de transport al anionului va fi de  $\frac{1}{4}=0.25$ . Aceste numere de transport sunt invers proporționale cu scăderile de concentrație din spațiile catodice și anodice.

În cazul experimentului practic, numerele de transport al ionilor de argint și azotat se calculează cu relațiile:

$$t_{Ag^+} = \frac{51.7}{107.9} = 0.48$$

$$t_{NO_3^-} = \frac{56.2}{107.9} = 0.52$$

**Numerele de transport** au aceleași valori indiferent de intensitatea curentului electric utilizat la determinarea lor. Diferențele de concentrație dintre spațiul anodic și catodic se mențin constante la modificarea densităților de curent aplicate electrozilor. Numărul de transport al unui ion este influențat de natura ionului de semn contrar care îl însoțește în cadrul electrolitului și de concentrație. Pentru o concentrație a soluțiilor de 0.1N, numărul de transport al cationului  $Na^+$  este de 0.385 în soluțiile de NaCl și de 0.157 în soluțiile de NaOH. În soluția de NaCl de concentrație mai redusă de 0.01N, numărul de transport al ionului  $Na^+$  crește ușor la valoarea de 0.392.

În urma determinării numerelor de transport al speciilor cationice, a fost observat faptul că în cazul electroliților care au același anion (în concentrații egale), aceste numere de transport cresc în ordinea creșterii razei ionice (corespunzătoare rețelei cristaline). Acest fapt este contrar așteptărilor ca ionul cu volum mai redus să aibă o mobilitate mai ridicată ca urmare a diminuării rezistenței opusă de solvent la mișcare. Acest comportament de scădere a mobilităților ionilor cu creșterea razei (corespunzătoare razei ionice din rețeaua cristalină) se explică considerând (solvatarea) hidratarea acestora.

Ionii de aceeași sarcină, care vor avea o rază mai mare în rețeaua cristalină, la dizolvarea în apă vor avea un grad de hidratare mai redus ca urmare a interacțiunilor mai reduse ion – solvent. Aceeași sarcină repartizată pe o suprafață mai mare a ionului, va genera o polarizare mai redusă și implicit formarea unor sfere de hidratare mai reduse. Ca urmare, la aceeași sarcină, o raza ionica în rețeaua cristalină mai mică, va genera o raza mai mare în stare hidratată. Razele ionilor hidratați (din soluțiile de electroliți) variază în sens invers razelor ionilor nehidratați (corespunzătoare rețelelor cristaline).

**Vitezele de migrare** (vitezele de deplasare cauzate de un câmp electric) pot fi determinate direct în cazul ionilor colorați. În figura 1.1.3.3. se prezintă o celulă de electroliză în forma literei U în care se introduce o soluție de permanganat de potasiu. Deasupra acesteia se introduce cu grijă (pentru a evita amestecarea) o soluție incoloră de clorura de potasiu și se marchează zona de separare dintre acestea. Se utilizează doi electrozi din platină care se introduc în celulă prin părțile superioare. Între cei doi electrozi se aplică o tensiune de 110 V iar după 15 minute se măsoară diferența de nivel a soluției colorate de permanganat de potasiu între cele două ramuri ale celulei electrochimice. Știind distanța dintre cei doi electrozi de platină (de-a lungul tubului) de 30 cm și denivelarea dintre ramuri de 3.7 cm se poate calcula viteza de migrare cu relația:

$$V_{MnO_4^-} = \frac{\Delta H(cm) \cdot L(cm)}{2 \cdot t(s) \cdot U(V)} = \frac{3.7 \cdot 30}{2 \cdot 15 \cdot 60 \cdot 110} = 5.606 \cdot 10^{-4} (cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$$

Cele mai mari viteze de migrare sunt ale ionilor  $H^+$  și  $HO^-$ . Acestea se explică prin faptul că ei sunt ioni comuni ai solventului ( $H_2O$ ) și arată faptul că mecanismul de conducere a curentului electric pentru acești ioni este diferit (mecanismul propus de [Grotthus](#)).

**Vitezele de deplasare ale ionilor** în absența unui câmp electric extern (realizate prin difuzie pură ca urmare a unui gradient de concentrație) sunt mărimi caracteristice independente de valoarea concentrației soluției. Viteza de deplasare al unui ion nu este influențată de natura ionului de semn contrar cu care este cuplat.

Figura nr. 1.1.3.2. Dispozitiv experimental pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf (a diferențelor de concentrație dintre spațiile anodic și catodic)

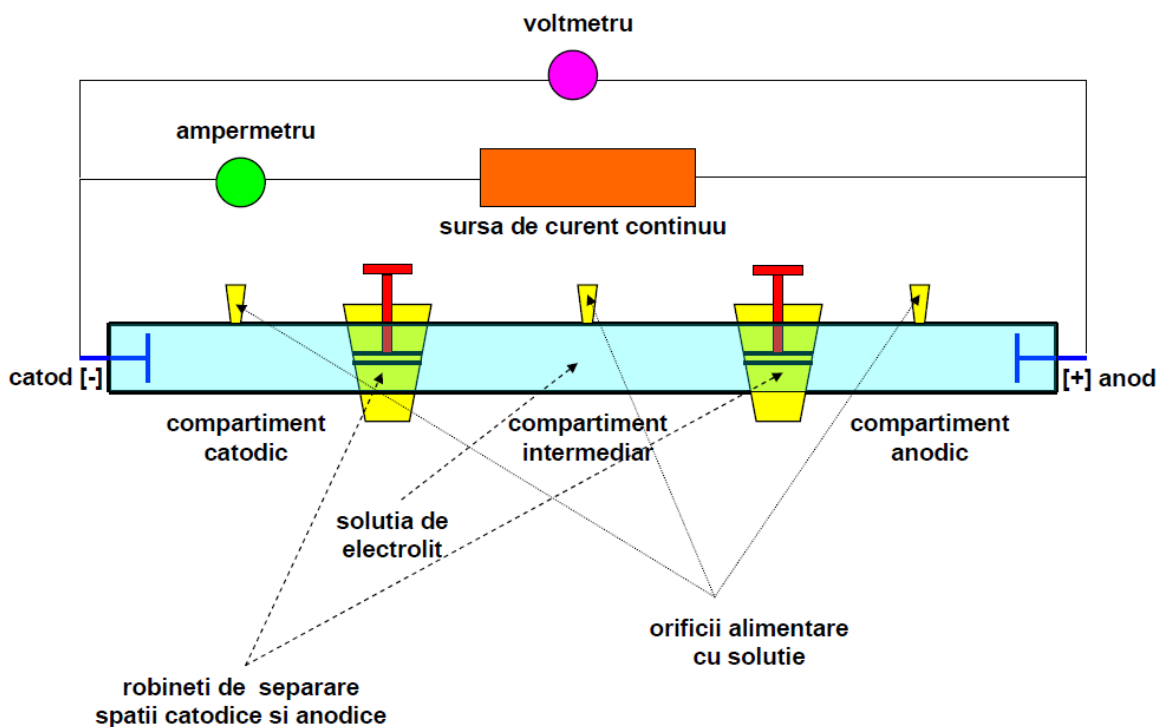
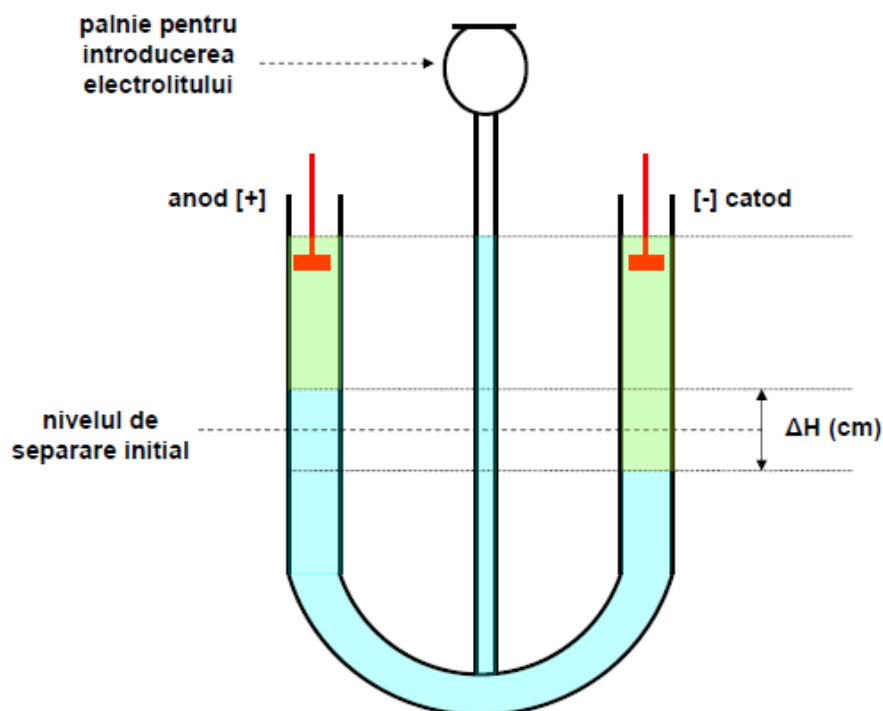


Figura nr. 1.1.3.3. Dispozitiv experimental pentru determinarea vitezelor de migrare pentru electroliții colorați



## 1.2. Interfața electrod - electrolit. Stratul dublu electric

Considerăm cel mai simplu caz al unui electrod de ordinul 1: un electrod metalic în contact cu o soluție de electrolit care conține ioni proprii. Acest caz corespunde unui sistem de două faze heterogene (metal – solid și electrolit – lichid) în contact direct. Individual, fiecare fază are la bază un anumit tip de legături între particulele componente, adică fiecare fază are, în mod caracteristic, o anumită structură intimă de aranjare a particulelor cauzată de forțe de interacțiune caracteristice.

La suprafața de contact dintre cele două faze apare o zonă de interfață care prezintă proprietăți diferite de proprietățile caracteristice fazelor individuale. Această zonă este alcătuită din "două felii aflate în contact", felii ale celor două faze distincte, fiecare dintre acestea fiind caracterizate de grosimi diferite. În această zonă interfazică, atât faza solidă (metalul) cât și faza lichidă (electrolitul), vor avea proprietăți diferite față de proprietățile interne ale fazelor individuale. Interacțiunile dintre cele două faze individuale (interacțiuni interfazice) vor genera în "zona de graniță" modificări ale stărilor individuale caracteristice și anume: modificarea distribuțiilor particulelor și a forțelor caracteristice.

Dacă cele două faze conțin particule încărcate electric, între acestea se poate produce un transfer de sarcini electrice. Acest transfer are ca rezultat apariția în interfața de separare a unui strat dublu electrochimic. Cele două faze se vor încărca cu sarcini electrice diferite, cu respectarea neutralității electrochimice a zonei de interfață.

În cadrul proceselor electrochimice este foarte important să înțelegem “cum arată” și “ce se întâmplă” în interfața de separare dintre electrod și soluția de electrolit, adică în stratul dublu electrochimic.

În soluția de electrolit transportul de masă (a ionilor sau moleculelor) se poate realiza prin 3 mecanisme:

- i) prin difuzie (deplasarea particulelor sub acțiunea forțelor generate de o diferență de concentrație)
- ii) prin convecție (care reprezintă mișcarea particulelor cauzată de agitarea electrolitului)
- iii) prin migrare electrică (deplasarea particulelor încărcate sau a particulelor polare sub acțiunea unui câmp electric extern)

În masa interioară a metalului, mișcarea electronilor se realizează prin conducție. În cazul electrodului metalic, la suprafața acestuia, electronii din stratul de conducție prezintă o mobilitate proprie mai mare comparativ cu electronii similari din interiorul rețelei metalice interioare, datorită faptului că din zona externă nu se manifestă respingeri cauzate de electronii atomilor proprii. Din acest motiv, pe zona exterioară, electronii se vor putea deplasa pe distanțe mai mari comparativ cu electronii interiori care au o mobilitate mai redusă. (Un exemplu care validează această teorie este întâlnit în cazul în care un avion în zbor este lovit de un fulger. Electricitatea fulgerului va “curge” pe suprafața exterioară a avionului după care își va continua traseul către pământ, fără a afecta mediul interior al avionului sau funcționarea lui și asta deoarece mobilitatea electronilor este mai mare pe suprafața metalului comparativ cu mobilitatea electronilor atomilor interiori.) Ca o consecință a acestui fenomen există posibilitatea apariției unei polarizări la suprafața fazei metalice (a electrodului).

Formarea stratului dublu electric este cauzată de această posibilitate de modificare a distribuției electronilor pe suprafața metalului și implică:

- i) Procese de absorbție electrostatică a particulelor încărcate electric (ioni) sau polarizate (dipolii solventului electrolitului).
- ii) Procese de formare a unor specii la suprafața electrodului ca urmare a proceselor redox. Fenomene de transport ca transferul ionilor proprii ai metalului din soluție pe suprafața electrodului urmat de procese de reducere și fenomenul invers care implică procesul de oxidare cu generarea și eliberarea ionilor metalici proprii lângă suprafața electrodului sunt alte cauze care pot participa la formarea stratului dublu electric.
- ii) Procese de absorbție specifică a particulelor neutre.

Tensiunea de 1V se poate defini ca tensiunea de la capetele unui conductor care străbătut de un curent cu o intensitate de 1A (amper) disipă o energie de 1W (watt). Pentru a transporta o sarcină electrică de 1C (coulomb) între două puncte situate la o diferență de potențial de 1V este necesar un consum de energie de 1J (joule):

$$W = V \cdot A$$

$$V = \frac{W}{A} = \frac{W \cdot s}{A \cdot s} = \frac{J}{C}$$

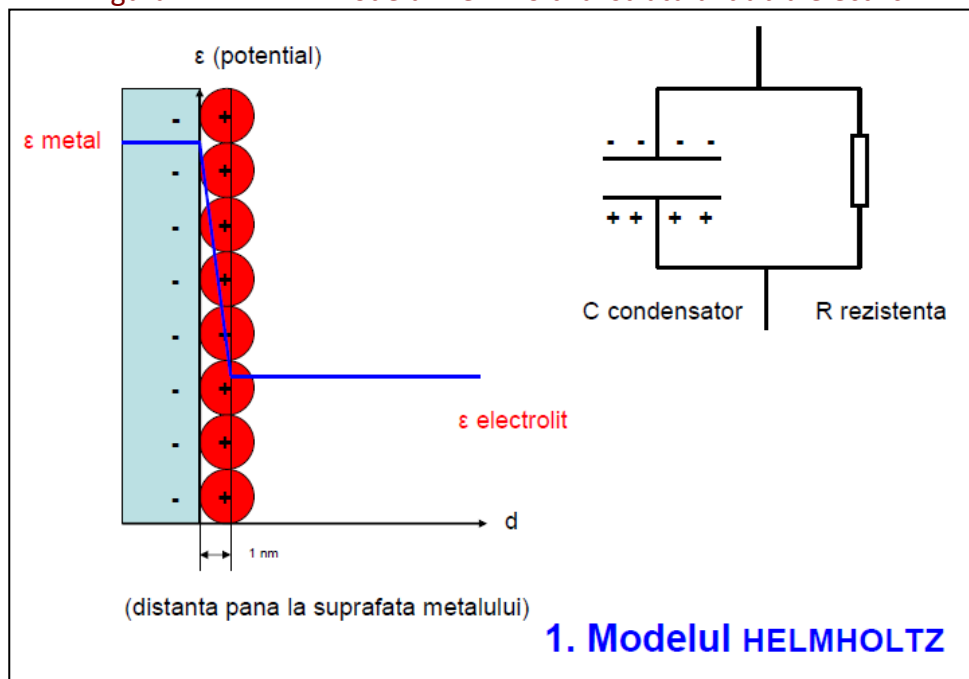
În baza acestui considerent putem considera definiția **potențialului de electrod ca energia necesară sarcinii elementare pentru a traversa stratul dublu electric între cele două faze aflate în contact.**

### 1.2.1. Modelul Helmholtz

**Modelul Helmholtz** este primul model care încearcă să explice formarea stratului dublu electric. În zona de interfață a electrolitului se consideră formarea unui strat compact de particule încărcate electric (ioni pozitivi sau negativi) care sunt compensate de electroni (cu sarcina negativă) sau de goluri (sarcini pozitive) în zona de interfață a fazei metalice (a electrodului).

La interfață (în electrolit) grosimea stratului este foarte redusă (fiind considerată distanța dintre suprafața metalului și axa care trece prin centrele particulelor încărcate absorbite pe suprafață). Stratul Helmholtz depinde de dimensiunea ionilor și de voltajul exterior aplicat electrodului. Căderea de potențial prin interfață este liniară iar în soluția de electrolit se consideră constantă.

Figura nr. 1.2.1.1. Modelul Helmholtz al stratului dublu electric



Modelul Helmholtz al stratului dublu electric prezintă o serie de deficiențe:

i) Stratul dublu electric prezintă un caracter capacitiv (se poate asimila unui condensator) și presupune inexistența posibilității de scurgere a curentului, adică nu permite autodescărcarea prin reacții de transfer de sarcină. Datorită acestui aspect, stratul dublu electric este mai potrivit să se asemăna cu un sistem paralel de legare a unui condensator și a unei rezistențe electrice. În acest fel este posibilă o descărcare a interfeței prin scurgerea curentului prin intermediul rezistenței electrice, care nu este considerată de model.

ii) Modelul Helmholtz consideră o variație liniară a potențialului în zona de interfață (cu creșterea distanței față de electrodul metalic) și o menținere constantă a potențialului electric în electrolit de la interfață în masa de soluție. În cazul unui condensator (cu care se asimilează stratul dublu electric) sarcina acestuia nu variază liniar cu diferența de tensiune dintre plăcile componente.

iii) În cazul electrozilor de ordinul unu, modelul nu explică legătura dintre valoarea potențialului de electrod și concentrația ionilor metalici proprii electrodului care sunt prezenți în soluția de electrolit.

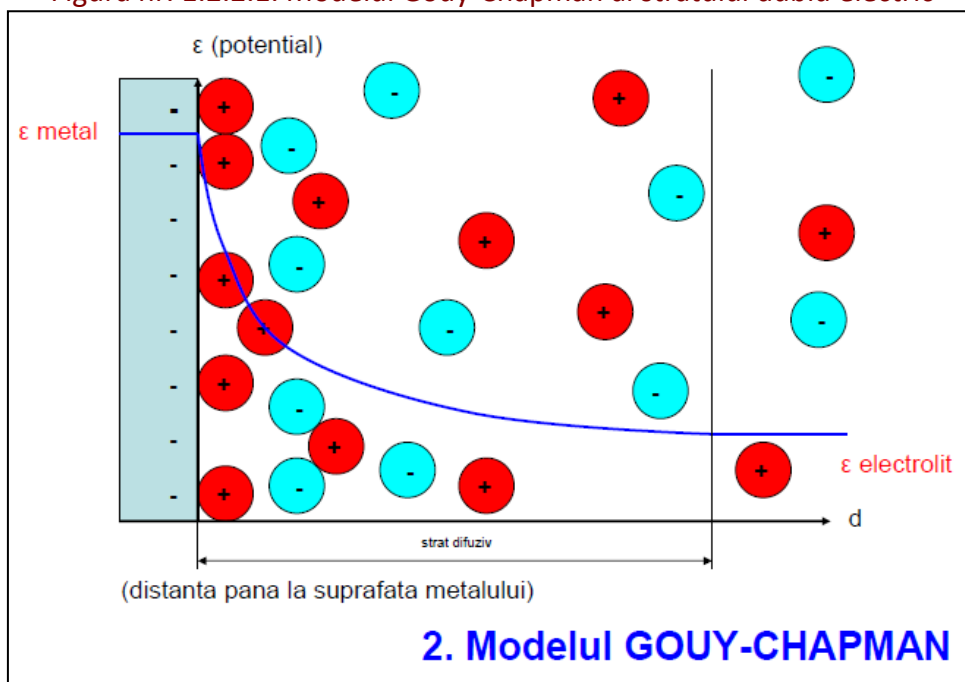
### 1.2.2. Modelul Gouy-Chapman

Modelul Gouy-Chapman are la bază încercarea de a corela dependența dintre valoarea potențialului de electrod și concentrația electrolitului în ioni proprii electrodului metalic. Modelul consideră că pe suprafața electrodului metalic sarcinile nu sunt depuse în strat compact. Acestea vor difuza din soluția de electrolit spre suprafața electrodului ca urmare a forțelor electrostatice de atracție din zona de interfață și a gradientului de concentrație stabilit între zona de interfață și masa soluției de electrolit din apropiere, între cele două tipuri de forțe stabilindu-se un echilibru. Din acest motiv modelul Gouy-Chapman poartă numele de modelul stratului difuziv.

În condițiile în care faza solidă (electrodul) va fi polarizat negativ, va provoca absorbția ionilor pozitivi din soluție pe suprafața lui în interiorul interfeței. Această absorbție va genera sărăcirea electrolitului în zona apropiată electrodului în ioni pozitivi. Scăderea concentrației acestor ioni va genera apariția unui gradient de concentrație (diferență de concentrație) față de concentrația ionilor din masa externă a electrolitului, care va genera apariția unor procese de difuzie (care au tendința de egalizare a concentrațiilor). Intensitatea proceselor de difuzie este influențată de concentrația ionilor din masa externă a electrolitului, acest fapt fiind logica prin care modelul Gouy-Chapman încearcă să coreleze valoarea potențialului de electrod cu concentrația electrolitului în ionii proprii electrodului metalic.

Variația potențialului electric cu distanța față de suprafața electrodului se consideră a fi exponențială. Cu toate că modelul este superior modelului Helmholtz, nu se validează experimental decât în cazul soluțiilor foarte diluate. Defectul modelului este că nu consideră dimensiunile proprii ale ionilor în soluțiile de electrolit.

Figura nr. 1.2.2.1. Modelul Gouy-Chapman al stratului dublu electric





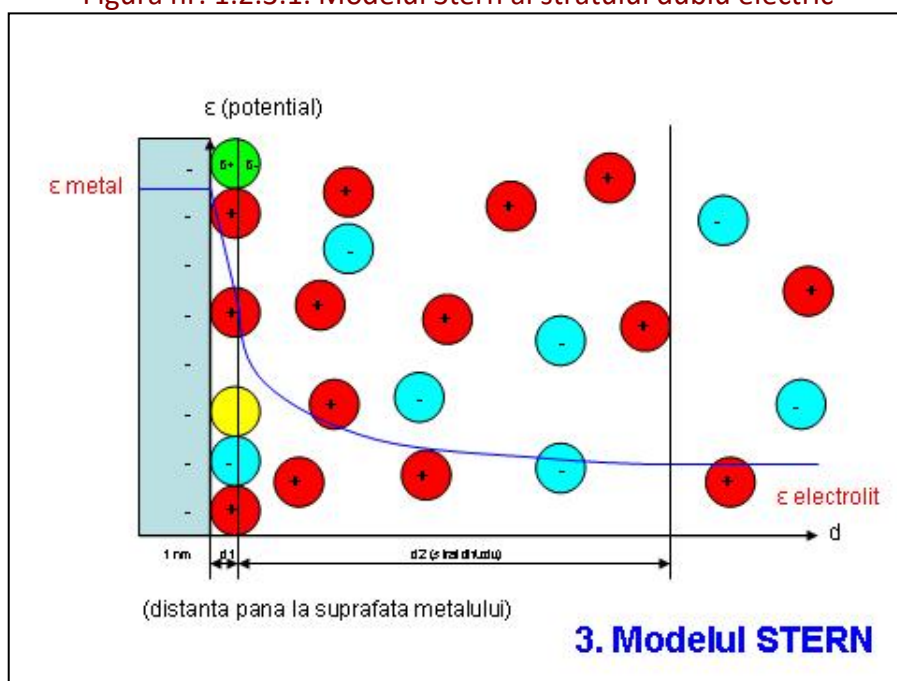
### 1.2.3. Modelul Stern

**Modelul Stern** este o combinație între cele două modele prezentate anterior. Are în vedere dimensiunile proprii ale ionilor. Astfel, grosimea stratului Helmholtz este distanța de la suprafața electrodului până la axa care trece prin centrul ionilor absorbiți pe aceasta și depinde de razele (volumele) acestora. Lângă acest strat, modelul consideră existența unui strat difuziv de tip Gouy-Chapman. Modelul Stern consideră variația potențialului în funcție de distanța până la suprafața electrodului liniară în stratul Helmholtz și exponențială în stratul difuziv Gouy-Chapman.

Ca noutate, modelul Stern prezintă două considerente:

- i) moleculele polare ale solventului pot fi fixate electrostatic la suprafața electrodului în stratul Helmholtz
- ii) modelul consideră posibilitatea de fixare a unei particule sau a unei molecule neutre la suprafața electrodului prin chemosorbție specifică (când se manifestă alte forțe decât forțele de natură electrostatică).

Figura nr. 1.2.3.1. Modelul Stern al stratului dublu electric

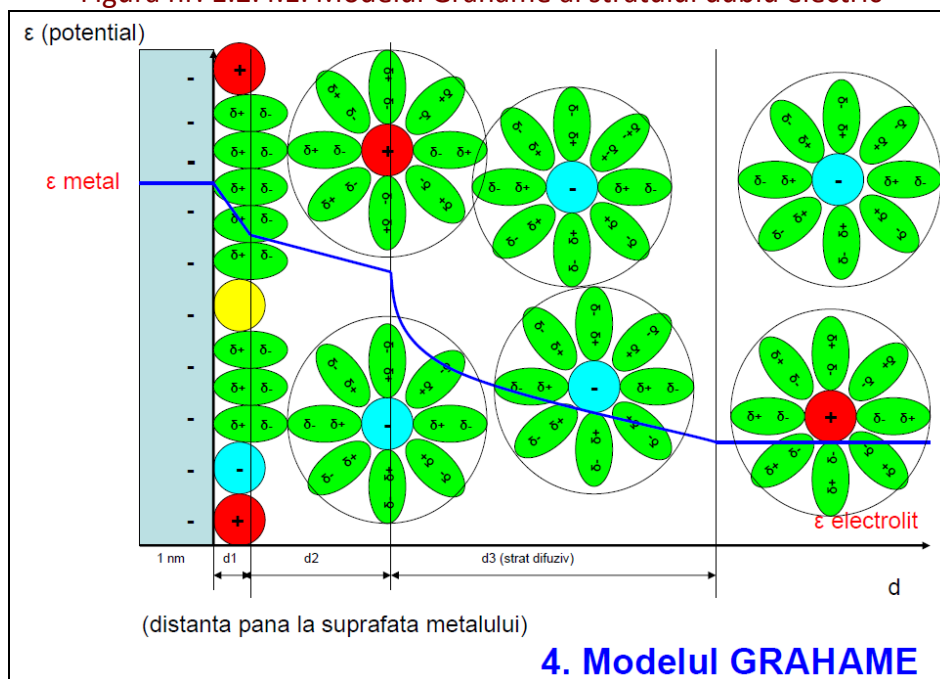


### 1.2.4. Modelul Grahame

**Modelul Grahame** este un model mai elaborat al stratului dublu electric și consideră ca noutate formele hidratate ale ionilor în soluțiile de electroliți. Consideră posibilitatea de absorbție a ionilor hidratați la suprafața electrodului dar la o distanță mai mare comparativ cu distanța stratului care conține ionii nehidratați (sau hidratați parțial) sau molecule de solvent absorbite. În consecință, Grahame împarte stratul interior Helmholtz în două substraturi. Primul substrat (cel mai apropiat de suprafața electrodului) este considerat un plan care trece prin centrul ionilor sau speciilor absorbite nehidratate, în timp ce al doilea substrat Helmholtz este considerat planul care trece prin centrul ionilor hidratați (considerând distanța minimă de apropiere față de suprafața electrodului dependentă de sfera de hidratare).

Căderile de potențial în cele două zone sunt considerate liniare, iar în zona exterioară de difuzie situată spre soluția de electrolit (de tip Stern) căderea de potențial este considerată exponențială. În masa externă a electrolitului potențialul este constant.

Figura nr. 1.2.4.1. Modelul Grahame al stratului dublu electric



### 1.2.5. Modelul Bockris-Devanathan-Muller (BDM)

Modelul BDM descrie cel mai bine stratul dublu electric. Are la bază modelul Grahame și are în vedere următoarele aspecte:

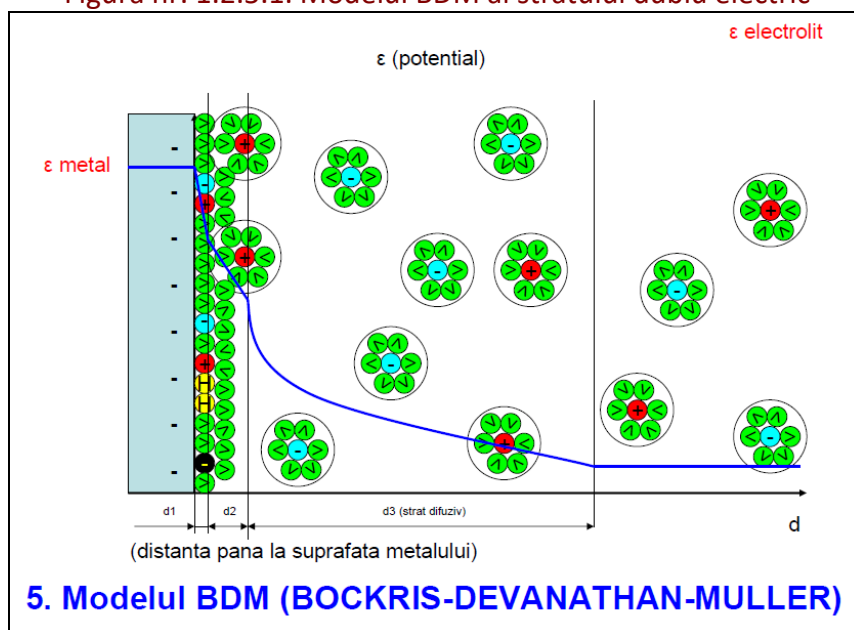
- i) Suprafața electrodului este ocupată în totalitate de molecule de apă (sau de solvent polar), molecule absorbite electrostatic datorită caracterului polar al acestora.
- ii) Pentru a se fixa de suprafața electrodului ionii trebuie să penetreze stratul moleculelor solventului fixate prin forțe de atracție electrostatică. În condiții de echilibru (fără polarizarea exterioră a electrodului) stratul Helmholtz interior va depinde de intensitatea diferită a forțelor electrostatice electrod – solvent și electrod – ioni, între care va exista o competiție și care va crea un echilibru între absorbția moleculelor polare ale solventului și absorbția ionilor la suprafața electrodului.

În cazul ionilor absorbiți se consideră existența a două posibilități. O posibilitate presupune absorbția ionilor cu sarcină opusă polarizării electrodului metalic la suprafața acestuia. În acest caz ionii rămân parțial hidratați (solvatați). Acest strat corespunde primului strat de tip Helmholtz. O altă posibilitate se referă la absorbția ionilor în stare complet hidratată pe suprafața hidratată a electrodului (care rămân în afara primei zonei care cuprinde stratul moleculelor de solvent absorbite). În acest caz planul care trece prin centrul ionilor complet hidratați corespunde celui de-al doilea strat Helmholtz.

iii) La suprafața electrodului în primul strat Helmholtz pot fi absorbiți specific ioni de aceeași sarcină cu polarizarea electrodului metalic (în stare parțial hidratată).

iv) Pe suprafața electrodului pot fi absorbite specific specii neutre din punct de vedere electric (sau se pot genera ca urmare a reacțiilor redox).

Figura nr. 1.2.5.1. Modelul BDM al stratului dublu electric



## 2. Potențialul de electrod

### 2.1. Ecuația lui Nernst

Nernst explică apariția potențialului de electrod ca urmare a potențialului diferit al ionilor metalici din electrolit comparativ cu potențialul chimic al atomilor (corespunzători) din masa metalică a electrodului. La realizarea contactului dintre cele două faze, pentru stabilirea echilibrului termodinamic apare o tendință de egalizare a celor două potențiale chimice. Un element chimic va putea exista atât în forma redusă cât și în forma oxidată dar va avea o preferință majoritară pentru una dintre aceste forme.

Pentru atingerea stării de echilibru, după realizarea contactului dintre faze, dacă potențialul ionilor metalici (a elementului) este mai mare în metal decât în soluție, aceștia vor avea tendința de a trece din electrod în soluție. Electronii eliberați la această trecere vor rămâne pe suprafața electrodului metalic având ca urmare încărcarea negativă a acestuia, atracția ionilor pozitivi din soluție și formarea stratului dublu electric la interfață. Aceste fenomene corespund unei reacții de oxidare.

În situația inversă, dacă potențialul chimic al cationilor din soluție este mai mare decât potențialul chimic al elementului redus din masa metalică a electrodului, la realizarea contactului electrod – electrolit, pentru stabilirea echilibrului termodinamic aceștia se vor reduce pe suprafața electrodului cauzând o încărcare pozitivă a acestuia, atracția ionilor negativi și implicit formarea stratului dublu electric.

Atingerea echilibrului termodinamic se realizează în momentul în care diferența dintre potențialul chimic al atomilor din electrodul metalic și potențialul chimic al ionilor din electrolit este compensată de diferența de potențial electric la interfața de separare.

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \varepsilon_{(\pm)}$$

unde:

$\Delta G$  = variația energiei libere Gibbs (J/mol)

F = constanta lui Faraday (96485 C/mol)

z = numărul de electroni implicați în procesele de oxidare sau reducere

$\varepsilon_{(\pm)}$  = potențialul de electrod (V)

Considerăm că la interfață are loc procesul redox general scris în forma:



Variația energiei libere va fi dată de relația:

$$\Delta G = \mu_{M^0} - \mu_{M^{z+}} = [\mu_{M^0}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{M^0})] - [\mu_{M^{z+}}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{M^{z+}})]$$

$$\Delta G = (\mu_{M^0}^0 - \mu_{M^{z+}}^0) + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{M^0}}{a_{M^{z+}}}$$

$$-z \cdot F \cdot \varepsilon_{(\pm)} = [(\mu_{M^0}^0 - \mu_{M^{z+}}^0) + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{M^0}}{a_{M^{z+}}}]$$

unde:

$\mu_{M^0}^0$  = potențialul metalului în faza solidă (J/mol)

$\mu_{M^+}^0$  = potențialul metalului în faza lichidă (J/mol)

$a_{M^0}^0$  = activitatea metalului în faza solidă (mol/L)

$a_{M^+}^0$  = activitatea metalului în faza lichidă (mol/L)

(pentru soluții diluate activitatea este egală cu concentrația ionului metalic din soluția de electrolit)

R = constanta universală a gazelor (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)

T = temperatura (K)

Din ultima relație se obține formula potențialului de electrod:

$$\varepsilon_{(\pm)} = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 - \mu_{M^0}^0}{z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}} = \varepsilon_{(\pm)}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}}$$

Pentru temperatura de 25°C (cu trecerea de la logaritm natural la cel zecimal) formula potențialului de electrod este:

$$\varepsilon_{(\pm)} = \varepsilon_{(\pm)}^0 + \frac{8.31 \cdot (273.15 + 25)}{z \cdot 96500} \cdot \ln(10) \cdot \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}} = \varepsilon_{(\pm)}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}}$$

Pentru starea pură (dacă electrodul este confecționat dintr-un metal pur)  $a_{M^0} = 1$  iar formula potențialului de electrod se poate scrie în forma:

$$\varepsilon_{(\pm)} = \varepsilon_{(\pm)}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg a_{M^{z+}}$$

În cazul metalelor nobile potențialul chimic al ionilor este mai mare decât potențialul atomilor, în consecință va exista tendința de trecere a acestor ioni din soluție pe suprafața metalului în stare redusă.



Datorită reducerii ionilor metalelor nobile, pe suprafața electrodului metalic se va genera un deficit de electroni (o sarcină pozitivă) care va respinge ionii pozitivi din interfață participând astfel la formarea stratului dublu electric și la frânarea procesului.

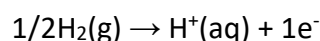
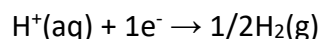
În cazul metalelor active potențialul chimic al metalului este mai mare decât potențialul chimic al ionilor. În consecință, va exista tendința de eliminare a acestor ioni pozitivi în faza electrolitului ce va cauza apariția unei sarcini negative pe suprafața exterioară a metalului (corespunzător unui proces de oxidare). Ionii pozitivi eliberați în electrolit vor fi atrași de sarcinile negative de pe suprafața electrodului metalic, participând la realizarea stratului dublu electric și la frânarea procesului.



Diferența de potențial care apare între cele două faze aflate în contact în condiții de echilibru ca urmare a stratului dublu electric reprezintă potențialul de electrod. Acesta nu poate fi determinat sau calculat individual, dar poate fi măsurat prin cuplarea (compararea) lui cu un alt electrod (de referință) formând astfel o pila electrochimică. Cunoscând potențialul electrodului de referință cu care se cuplează electrodul analizat se poate măsura potențialul de electrod ca o diferență de tensiune. Pentru stabilirea potențialelor electrochimice s-a utilizat ca electrod de referință electrodul standard de hidrogen, pentru care prin convenție s-a stabilit ca are potențialul zero.

## 2.2. Electrodul normal de hidrogen

Electrodul de hidrogen, este un electrod gazos, care constă dintr-o plăcuță de platină poroasă introdusă într-o soluție acidă peste care se realizează o barbotare de hidrogen gazos. În mod convențional, în condiții standard (temperatura de 25°C, presiunea hidrogenului barbotat de 1 atm și concentrația acidului de 1 mol/L), potențialul electrodului de hidrogen se considera nul. În electrodul de hidrogen pot avea loc următoarele procese redox:



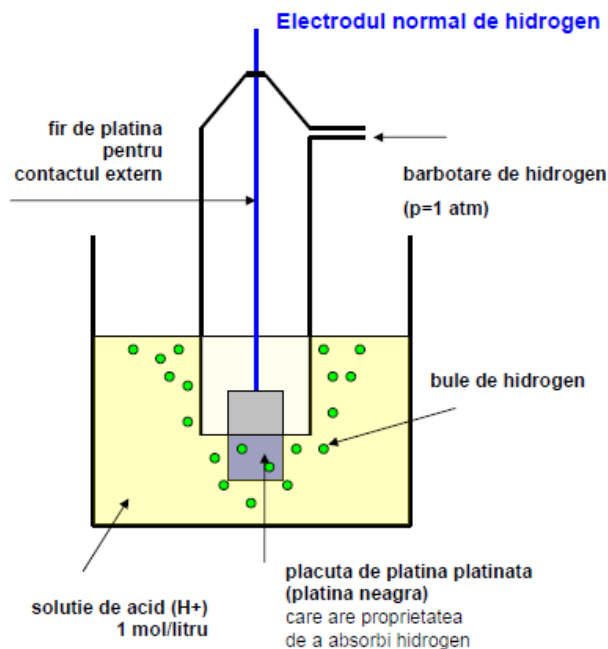
Potențialul este dat de relația:

$$\varepsilon_{H^+/1/2H_2} = \varepsilon_{H^+/1/2H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{1/2}}$$

În condiții standard:

$$\varepsilon_{H^+/1/2H_2} = \varepsilon_{H^+/1/2H_2}^0 = 0$$

Figura nr. 2.2.1. Schematizarea electrodului de hidrogen

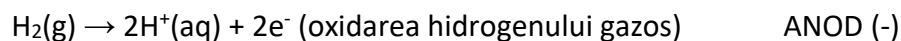
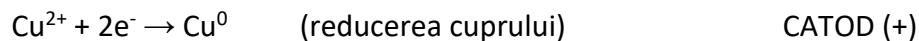


În cazul electrodului de hidrogen se poate face legătura dintre potențialul electrodului și valoarea de pH a soluției:

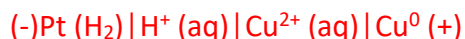
$$\varepsilon_{H^+ / \frac{1}{2}H_2} = \varepsilon_{H^+ / \frac{1}{2}H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{1/2}} = 0.059 \cdot \lg a_{H^+} = -0.059 \cdot pH$$

### 2.3. Seria potențialelor de reducere

a) **La cuplarea unui electrod de cupru** (o plăcuță metalică de cupru în contact cu o soluție care conține ionii de  $Cu^{2+}$  cu concentrația de 1 mol/L) cu electrodul de hidrogen, au loc următoarele reacții electrochimice:



Simbolizarea pilei formate de cei doi electrozi este:



În toate sistemele electrochimice (în pile sau în sisteme de electroliză) **reacțiile de reducere au loc la catod** iar **reacțiile de oxidare au loc la anod**, **semnul acestora diferind în funcție de sistem**.

## ELECTROCHIMIE ȘI METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

În cazul sistemelor de electroliză (a sistemelor electrochimice conduse) catodul este considerat negativ (-) iar anodul pozitiv (+). În acest caz pe suprafața catodului sunt aduși electroni prin intermediul unei surse externe de curent continuu. În consecință semnul catodului va fi negativ (-) iar semnul anodului va fi pozitiv (+).

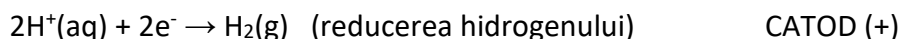
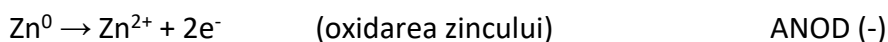
În cazul pilelor electrochimice (a sistemelor autoconduse) datorită faptului că la catod au loc reacții de reducere care provoacă apariția unui deficit de sarcină electrică pe suprafața acestuia, semnul este inversat. În acest caz, semnul catodului este pozitiv (+) iar a anodului negativ (-).

Convențional, la simbolizarea pilelor anodul (-) se va trece în partea stângă iar în partea dreaptă se va trece catodul (+).

Tensiunea electromotoare a pilei formate la cuplarea electrodului de cupru cu electrodul normal de hidrogen (în condiții standard) este dată de relația:

$$E = E_+ - E_- = [\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^0}}] - [\mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}] = \mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^0}} = \mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu^0}^0$$

b) **La cuplarea unui electrod de zinc** (o plăcuță metalică de zinc în contact cu o soluție care conține ionii de  $Zn^{2+}$  cu concentrația de 1 mol/L) cu electrodul de hidrogen, au loc următoarele reacții electrochimice:



Simbolizarea pilei este:



Tensiunea electromotoare a pilei formate la cuplarea electrodului de zinc cu electrodul normal de hidrogen este dată de relația:

$$E = E_+ - E_- = [\mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}] - [\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn^0}}] = -[\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn^0}}] = -\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn^0}^0$$

Semnul potențialului de electrod a fost dată de polaritatea observată la măsurarea tensiunii în pila electrochimică obținută la cuplarea electrodului cu electrodul normal de hidrogen (de sensul deviației acului aparatului de măsurare a tensiunii).

În acest fel, prin cuplarea electrozilor metalici cu electrodul de hidrogen a fost posibilă obținerea **seriei potențialelor de reducere**. Pentru determinarea potențialelor de electrod față de electrodul de hidrogen, în cazul metalelor alcaline au fost utilizați electrozi de amalgam în medii



apoase sau neapoase. Față de poziția hidrogenului, metalele care au un potențial de reducere pozitiv se vor reduce iar metalele care au un potențial de reducere negativ se vor oxida.

**Seria potențialelor de reducere (oxidare) reprezintă seria activității chimice a metalelor Beketov-Volta și are o importanță deosebită.**

Metalele care au valori pozitive ale potențialelor de reducere vor prezenta o reactivitate redusă. Aceasta reactivitate scade pe măsura creșterii valorii potențialului de reducere. Scăderea reactivității metalului înseamnă scăderea preferinței de a participa în reacții chimice și preferința pentru forma fundamentală a acestuia (forma redusă).

Metalele cu valori negative ale potențialelor de reducere vor fi metale active cu o reactivitate ridicată. În consecință vor avea o tendință ridicată de a participa la reacții chimice și vor prezenta preferința pentru forma cationică (forma oxidată). Cu cât valoarea potențialului de reducere este mai mic (mai negativ), cu atât reactivitatea metalului va fi mai ridicată.

Un metal cu un potențial de reducere mai mic, în contact cu o soluție care conține cationi ai unui metal cu un potențial de reducere mai mare, se va oxida (deci va trece în soluție în forma oxidată). Cationii metalului cu potențialul de reducere mai mare se va reduce (deci va trece în forma fundamentală adică în forma redusă). Un exemplu clasic este **reacția de cementare** a argintului prezent în forma ionică în soluție, pe plăcuțe de cupru solid, când la punerea în contact a plăcuței de cupru cu o soluție care conține ioni de argint va avea loc reducerea (depunerea) argintului, simultan cu oxidarea (dizolvarea) cuprului care va trece în soluție. În seria activității metalelor (seria de variație a potențialelor de reducere), metalele cu valori negative vor reacționa cu acizii cu eliberare de hidrogen iar metalele cu potențial de reducere pozitiv vor reacționa prin descompunerea acizilor (fără eliberare de hidrogen).

**ELECTROCHIMIE ȘI METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ**

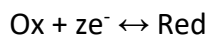
Tabelul nr. 2.3.1. Seria potențialelor de reducere în cazul electrozilor de ordinul unu

$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0.0000	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0.0000
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.037	$\text{W}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{W}$	0.1
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0.1262	$\text{Ge}^{4+} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Ge}$	0.124
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}$	-0.1375	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ge}$	0.24
$\text{In}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{In}$	-0.14	$\text{Re}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Re}$	0.3
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Mo}$	-0.2	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Bi}$	0.308
$\text{Ga}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ga}$	-0.2	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	0.341
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0.257	$\text{Tc}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Tc}$	0.4
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{Ru}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ru}$	0.455
$\text{In}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{In}$	-0.3382	$\text{Bi}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Bi}$	0.5
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cd}$	-0.4030	$\text{Cu}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.447	$\text{Te}^{4+} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Te}$	0.568
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Ga}$	-0.549	$\text{Rh}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Rh}$	0.6
$\text{Ta}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Ta}$	-0.6	$\text{Tl}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Tl}$	0.741
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0.744	$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Rh}$	0.758
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0.7618	$\text{Po}^{4+} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Po}$	0.76
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0.913	$\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	0.7996
$\text{V}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{V}$	-1.175	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Hg}$	0.851
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}$	-1.185	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pd}$	0.951
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ti}$	-1.630	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Ir}$	1.156
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Al}$	-1.662	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt}$	1.18
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sr}$	-1.793	$\text{Cr}^{5+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	1.34
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Be}$	-1.847	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Au}$	1.498
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mg}$	-2.372	$\text{Au}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Au}$	1.692
$\text{Mg}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Mg}$	-2.70		
$\text{Na}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Na}$	-2.71		
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ca}$	-2.868		
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sr}$	-2.899		
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ba}$	-2.912		
$\text{K}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{K}$	-2.931		
$\text{Rb}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Rb}$	-2.98		
$\text{Cs}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Cs}$	-3.026		
$\text{Li}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Li}$	-3.0401		
$\text{Ca}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ca}$	-3.80		
$\text{Sr}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Sr}$	-4.10		

Acest tabel cuprinde valori ale potențialelor de reducere pentru electrozii de ordinul întâi. Electrozii de ordinul întâi sunt electrozi metalici în contact cu o soluție care conține ionii proprii ai metalului (sisteme heterogene).

Reacțiile de transfer de electroni decurg între două faze diferite (solid-lichid). Există posibilitatea ca aceste reacții de transfer de electroni să decurgă între două specii diferite aflate ambele în faza lichidă (sisteme omogene). În acest caz, electrodul poartă denumirea de **electrod redox**. În cazul electrozilor redox transferul de electroni decurge prin intermediul unui **electrod inert** care este confecționat de obicei dintr-un metal nobile (aur sau platină) care nu reacționează cu electrolitul cu care este în contact direct (electrolitul conține speciile participante la procesul redox). Metalul inert este utilizat pentru măsurarea potențialului și reprezintă un suport pentru electronii implicați în procesul redox care decurge la suprafața inertă a acestuia.

Considerăm următoarea formă a unui proces redox:



Cu **Ox** și **Red** am simbolizat forma oxidată și forma redusă a aceleiași substanțe. Potențialul redox se poate scrie în forma:

$$\varepsilon_{\text{Ox/Red}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Potențialul standard  $\varepsilon_{\text{Ox/Red}}$  se obține în condiții standard în care activitățile celor două forme sunt egale cu unitatea (temperatura standard este considerată de 25°C).

Cu ajutorul electrozilor redox au fost stabilite **potențialele de reducere** (similare potențialelor de reducere pentru electrozii de ordinul întâi) **pentru diferite reacții care implică un transfer de electroni**. Semnificația acestei serii este similară cu seria potențialelor de reducere a electrozilor de ordinul unu. Cu cât valoarea potențialului de reducere este mai pozitiv cu atât reacția de reducere va decurge mai ușor. Sistemul se va reduce și va acționa ca un agent oxidant mai pronunțat comparativ cu un sistem care are un potențial de reducere mai scăzut. La cuplarea a două sisteme diferite, sistemul care are potențialul de reducere mai mare se va reduce și va provoca oxidarea celui de-al doilea sistem care are potențialul de reducere mai scăzut (similar cu cuplarea a două sisteme de electrozi de ordinul întâi).

**ELECTROCHIMIE ȘI METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ**

Tabelul nr. 2.3.2. Seria potențialelor de reducere în cazul unor procese redox

$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0.0000	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0.0000
$\text{AgCN} + \text{e} \leftrightarrow \text{AgCN}^-$	-0.017	$\text{Ge}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ge}^{2+}$	0.00
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.0366	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{HO}^-$	0.01
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.0405	$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pd} + 2\text{HO}^-$	0.07
$\text{TiOH}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0.055	$\text{AgBr} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07133
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076	$\text{AgSCN} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.08951
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.080	$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{HO}^-$	0.123
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{HO}^-$	-0.13	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt} + 2\text{HO}^-$	0.14
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^-$	-0.146	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{HO}^-$	0.15
$\text{AgI} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1522	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{HCOOH}$	-0.199	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu} + 2\text{HO}^-$	-0.222	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.16
$\text{V}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{V}^{2+}$	-0.255	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{HO}^-$	0.17
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cu} + 2\text{HO}^-$	-0.360	$\text{Bi}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Bi}^{2+}$	0.2
$\text{In}^{2+} + \text{e} \leftrightarrow \text{In}^+$	-0.4	$\text{AgCl} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{Ru}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ru}^{2+}$	0.2487
$\text{In}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{In}^+$	-0.443	$\text{Tc}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Tc}^{2+}$	0.3
$\text{In}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{HO}^-$	0.342
$\text{ZnOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$	-0.497	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow 4\text{HO}^-$	0.401
$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.502	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0.447
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HO}^-$	-0.56	$\text{AgNO}_2 + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	0.564
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{HO}^-$	-0.571	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.654
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ni} + 2\text{HO}^-$	-0.72	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.755
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Co} + 2\text{HO}^-$	-0.73	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$	-0.8277	$\text{AgF} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	0.779
$\text{Ti}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.9	$\text{Po}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Po}^{2+}$	0.9
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{HO}^-$	-0.93	$\text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Sn} + 4\text{HO}^-$	-0.945	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{e} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	1.103
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{HO}^-$	-1.12	$\text{PtOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$	1.20
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{HO}^-$	-1.199	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.224
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn} + 2\text{HO}^-$	-1.249	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn} + 2\text{HO}^-$	-1.260	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{HO}^-$	1.24
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mn} + 2\text{HO}^-$	-1.56	$\text{TI}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{TI}^+$	1.252
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Al} + 3\text{HO}^-$	-2.31	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.35827
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ba} + 2\text{HO}^-$	-2.99	$\text{Au}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Au}^+$	1.401
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ca} + 2\text{HO}^-$	-3.02	$\text{PtO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.5
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{HN}_3$	-3.09	$\text{Mn}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.5415
		$\text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.70
		$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.72
		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
		$\text{Ag}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}^{2+}$	1.8

		$Au^{2+} + e \leftrightarrow Au^+$	1.8
		$Ag^{3+} + 2e \leftrightarrow Ag^+$	1.9
		$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	1.92
		$Ag^{2+} + e \leftrightarrow Ag^+$	1.98
		$O_3 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.076
		$Cu^{3+} + e \leftrightarrow Cu^{2+}$	2.4
		$O(g) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O$	2.421

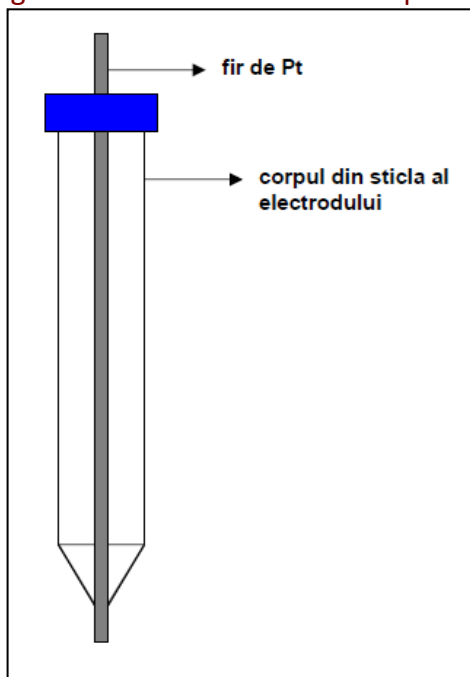
## 2.4. Clasificarea electrozilor

### 2.4.1. Electrozi de ordinul zero (electrozi redox)

Electrozii de ordin zero (denumiți și electrozi redox) sunt confecționați dintr-un metal inert (metal nobile Au, Pt, Ag sau grafit) scufundați într-o soluție de electrolit care conține speciile electroactive. Aceste specii vor putea trece din forma redusă în forma oxidată (și invers) prin intermediul proceselor de oxidare (reducere) care vor avea loc pe suprafața electrodului. În acest caz, electrodul redox are rolul de intermediere a transferului de sarcină electrică între cele două specii electroactive.

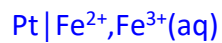
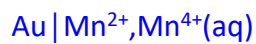
Electrozii redox au avantajul simplității construcției lor dar au dezavantaje legate de prețul ridicat al metalelor nobile și dezavantajul modificării suprafeței electrozilor care duce la o modificare a potențialului. Nu pot fi utilizați în medii puternic agresive care ar duce la dizolvarea metalului.

Figura nr. 2.4.1.1. Electrodul de platină

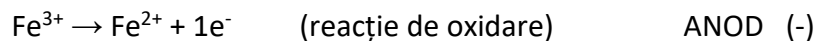
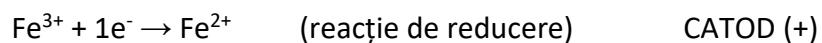


## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Reprezentarea electrodului se face în baza metalului din care este confecționat electrodul și în baza speciilor electroactive participante:



Pentru ultimul electrod considerat, reacțiile care au loc sunt:



Potențialul electrodului este dat de relația lui Nerst:

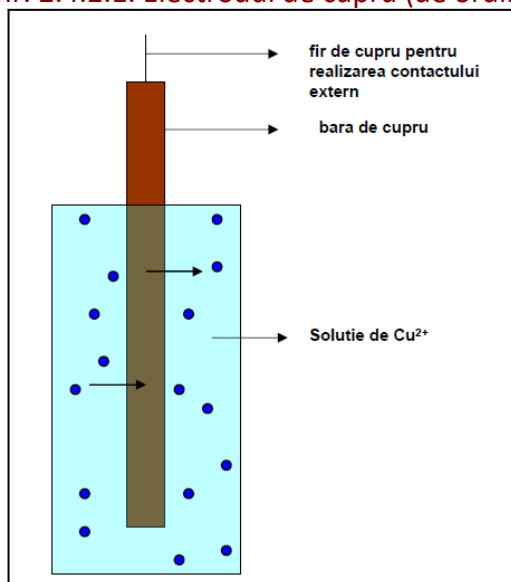
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

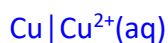
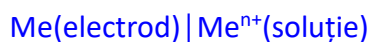
## 2.4.2. Electrozi de ordinul unu

Electrozii de ordinul unu sunt confecționați dintr-un metal în contact cu o soluție de electrolit care conține ionii proprii metalului electrodului. În acest fel pot avea loc ambele reacții electrochimice: de reducere a ionilor din soluție pe suprafața electrodului și de oxidare a atomilor de pe suprafața electrodului cu eliberarea ionilor în electrolit.

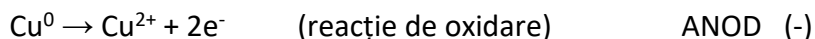
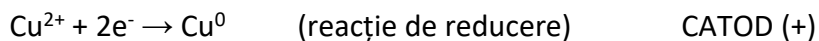
Figura nr. 2.4.2.1. Electrocul de cupru (de ordinul unu)



Reprezentarea electrodului se face în baza metalului din care este confecționat electrodul și în baza ionului comun:



Pentru electrodul considerat, reacțiile care au loc sunt:



Potențialul electrodului este dat de relația lui Nerst:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

În cazul metalelor se considera că  $a_{\text{Red}}=1$  iar forma potențialului de electrod se poate scrie în forma:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Electrozii de ordinul unu se caracterizează prin simplitatea construcției dar prezintă dezavantajul modificării suprafeței electrodului ceea ce induce modificări ale valorilor de potențial măsurate. Nu pot fi utilizați în medii agresive care ar duce la dizolvarea metalului din care sunt confecționați.

### 2.4.3. Electrozi de ordinul doi (electrozi de referință)

**Electrozii de ordinul doi** au un potențial stabil și sunt utilizați ca electrozi de referință în cadrul măsurătorilor electrochimice datorită faptului că sunt mai simpli și mai ușor de utilizat comparativ cu electrodul normal de hidrogen.

Sunt construiți dintr-un metal aflat în contact cu o sare în stare solidă (greu solubilă) care conține cationul caracteristic metalului. Această sare este în contact cu o soluție saturată (sau cu o soluție de concentrație fixă și cunoscută) a unei sări care are același anion ca sarea greu solubilă. Contactul cu electrolitul extern se realizează de soluția care conține anionul comun sării greu solubile prin intermediul unei diafragme poroase.

Reprezentarea electrodului se face în baza metalului din care este confecționat electrodul, în baza sării greu solubile și în baza soluției care conține anionul comun sării.

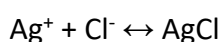


Cei mai utilizați electrozi de referință (de ordinul doi) sunt electrozii de **argint-clorura de argint** și electrozii de calomel (**mercur-calomel**).

Electrodul de argint-clorura de argint constă dintr-un fir de argint pe care a fost depus un strat de clorura de argint care este în contact cu o soluție de clorura de potasiu. Contactul cu soluția externă se realizează prin intermediul unei diafragme poroase.

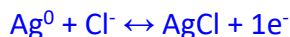
Electrodul de calomel este confecționat dintr-un strat de mercur în contact cu calomelul ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Calomelul este în contact cu o soluție de clorura de potasiu care prin intermediul unei diafragme face contactul cu electrolitul extern. Contactul electric extern se realizează printr-un fir de platina în contact cu stratul de mercur.

**Pentru electrodul de argint-clorura de argint** reacțiile reversibile care au loc sunt următoarele:

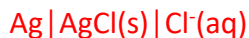




Reacția globală:



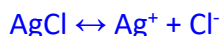
Simbolizarea electrodului:



În condiții standard, potențialul de electrod va fi dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}^0}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0.059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Considerăm reacția de disociere a clorurii de argint și produsul de solubilitate:



$$Ps = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{Ps}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Înlocuind activitatea ionilor de argint în funcție de produsul de solubilitate și de activitatea ionilor de clor în formula potențialului de electrod se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0.059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0.059 \cdot \lg \frac{Ps}{a_{\text{Cl}^-}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0.059 \cdot \lg Ps - 0.059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0.059 \cdot \lg Ps - 0.059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{0*} - 0.059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Potențialul electrodului de argint-clorură de argint depinde de concentrația soluției de clorura de potasiu care face legătura cu electrolitul extern. În cazul în care se utilizează o soluție saturată de clorura de potasiu, potențialul electrodului este de 0.197V. La o concentrație de 3 mol/L potențialul este de 0.210V. La o concentrație de 1 mol/L potențialul este de 0.235V. Se observă o scădere (conform relației de calcul) a valorii potențialului cu creșterea concentrației soluției de clorura de potasiu. Sensibilitatea și rapiditatea răspunsului electrodului va crește pe măsura creșterii concentrației soluției de clorura de potasiu datorită creșterii gradientului de concentrație față de electrolitul extern electrodului.

Figura nr. 2.4.3.1. Electrocul de Ag/AgCl

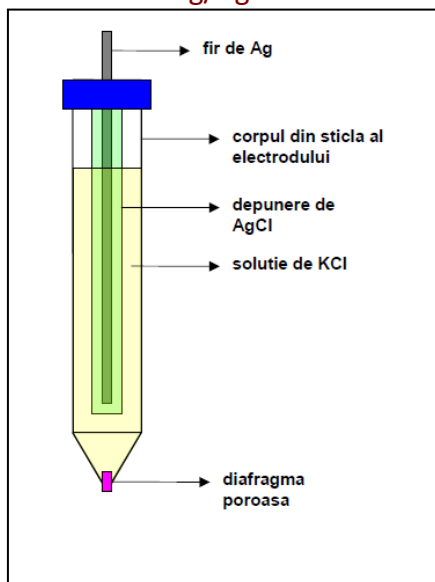
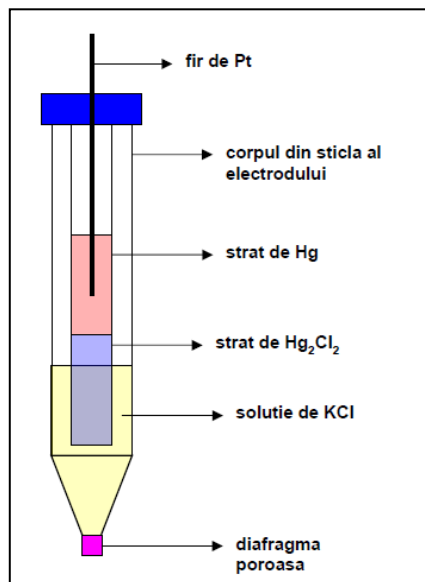
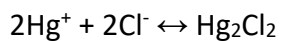
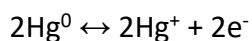


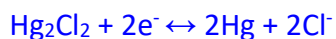
Figura nr. 2.4.3.2. Electrocul de calomel



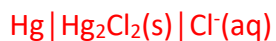
Pentru electrocul de calomel reacțiile reversibile care au loc sunt următoarele:



Reacția globală:



Simbolizarea electrocului:



Potențialul de electrod va fi dat de relația:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{(a_{\text{Hg}^0})^2} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

Considerăm reacția de disociere a calomelului și produsul de solubilitate:



$$Ps = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2$$

$$a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{Ps}{(a_{\text{Cl}^-})^2}$$

Înlocuind activitatea ionilor de  $\text{Hg}_2^{2+}$  în formula potențialului de electrod se obține:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{Ps}{(a_{\text{Cl}^-})^2} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg Ps - 0.059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg Ps - 0.059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} = \mathcal{E}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^{0*} - 0.059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Potențialul electrodului de calomel depinde de concentrația soluției de clorura de potasiu care face legătura cu electrolitul extern. În cazul în care se utilizează o soluție saturată de clorură de potasiu, potențialul electrodului este de 0.244V. La o concentrație de 1 mol/L potențialul este de 0.290V. La o concentrație de 0.1 mol/L potențialul este de 0.334V. **Se observă o scădere a valorii potențialului cu creșterea concentrației soluției de clorura de potasiu. Sensibilitatea și rapiditatea răspunsului electrodului va crește pe măsura creșterii concentrației soluției de clorură de potasiu datorită creșterii gradientului de concentrație față de electrolitul extern electrodului.**

## 2.4.4. Electrozi de ordinul trei

Electrozii de ordinul trei sunt asemănători electrozilor de ordinul doi în sensul în care sunt confecționați dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă care conține cationul metalului. Această sare este în contact cu o altă sare care are anionul comun și un cation diferit de cationul caracteristic metalului de bază. Contactul electric cu soluția externă a electrolitului se realizează prin intermediul unei soluții care conține cele de-al doilea cation. Electrocul de ordinul trei este reversibil față de cel de-al doilea cation.

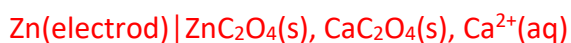
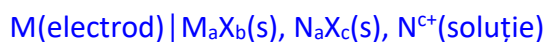
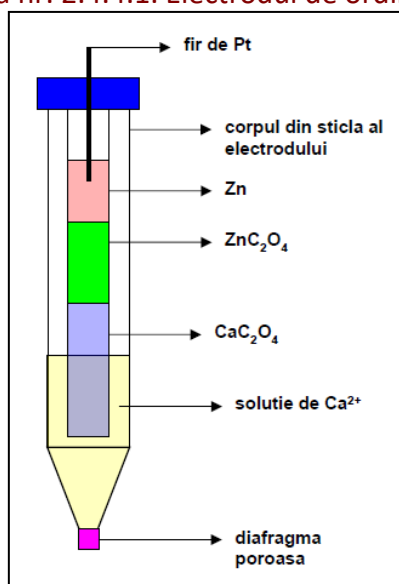
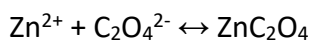
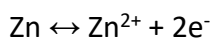


Figura nr. 2.4.4.1. Electrocul de ordinul trei



Reacțiile care au loc sunt:



Reacția globală este:



Considerând electrocul ca un electrod de ordinul 1, potențialul de electrod se obține în baza următoarelor relații:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^0} = 1} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Activitatea ionilor de zinc se poate calcula ținând cont de produsele de solubilitate ale sărurilor implicate:

$$P_{\text{ZnC}_2\text{O}_4} = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$P_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{P_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}}{P_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}$$

Potențialul de electrod se poate scrie în forma:

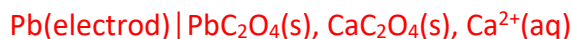
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \left[ a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{P_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}}{P_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} \right]$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \left[ \frac{P_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}}{P_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} \right] + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^{0*} + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$

Această ultimă relație dă legătura dintre potențialul electrodului de ordinul trei și concentrația cationilor de  $\text{Ca}^{2+}$ . Electrocul de ordinul trei este reversibil cu concentrația ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  și poate fi utilizat în cazul titrării complexonometrice a soluțiilor conținând ioni de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Un alt electrod de ordinul trei poate fi construit considerând oxalatul de plumb și oxalatul de calciu:



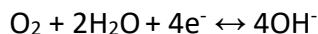
Și în acest caz potențialul de electrod se poate calcula cu relația:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^{0*} + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$

### 2.4.5. Electrozi de gaz

Sunt similari electrodului de hidrogen. Sunt confecționați dintr-un metal inert (platină) cufundat într-o soluție de electrolit prin care se bobotează un gaz, electrolitul conținând ionii gazului respectiv.

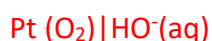
În cazul **electrodului de oxigen**, electrolitul va conține ioni de hidroxil  $\text{OH}^-$ . Reacția de echilibru va fi:



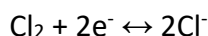
Dacă gazul se bobotează la o presiune de 1 atm, potențialul de electrod va fi dat de relația:

$$\varepsilon_{\text{O}_2/4\text{HO}^-} = \varepsilon_{\text{O}_2/4\text{HO}^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{(a_{\text{HO}^-})^4} = \varepsilon_{\text{O}_2/4\text{HO}^-}^0 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{(a_{\text{HO}^-})^4} = \varepsilon_{\text{O}_2/4\text{HO}^-}^0 - 0.059 \lg a_{\text{HO}^-}$$

Electrodul de oxigen poate fi simbolizat în modul următor:



În cazul **electrodului de clor** electrolitul va conține ioni de  $\text{Cl}^-$ . Reacția de echilibru va fi:



Potențialul de electrod va fi dat de relația (presiunea de barbotare a gazului de 1 atm):

$$\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Potențialele standard ale electrozilor de gaz sunt similare potențialelor standard de reducere, pentru condițiile de barbotare a gazelor la presiunea de 1 atm și concentrația de 1 mol/L pentru ionii caracteristici gazelor în soluția de electrolit.

## 2.5. Determinarea potențialului de electrod în funcție de electrodul de referință

Cei mai utilizați electrozi de referință sunt electrozii de Ag/AgCl și electrodul de calomel Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Valoarea potențialului de electrod măsurată față de unul dintre acești electrozi de referință se poate transforma în valoarea absolută a electrodului (raportată la electrodul normal de hidrogen) ([www2](#)).

Valorile de potențial sunt:

- pentru ENH (electrodul normal de hidrogen):  $E_{\text{ENH}} = 0.000 \text{ V}$

- pentru EAg/AgCl (electrodul saturat de Ag/AgCl):  $E_{\text{EAg/AgCl}} = 0.197 \text{ V}$

- pentru ESC (electrodul saturat de calomel):  $E_{\text{ESC}} = 0.244 \text{ V}$

i) Presupunem valoarea potențialului electrodului de 0.500 V măsurată față de electrodul de Ag/AgCl:

$$E_x(\text{EAg/AgCl}) = 0.500 \text{ V}$$

Valoarea potențialului raportată la ENH se va calcula astfel:

$$E_x(\text{ENH}) = E_x(\text{EAg/AgCl}) + E_{\text{EAg/AgCl}} = 0.500 + 0.197 = 0.697 \text{ V}$$

ii) Presupunem valoarea potențialului electrodului de 0.500 V măsurată față de ESC:

$$E_x(\text{ESC}) = 0.500 \text{ V}$$

Valoarea potențialului raportată la ENH se va calcula astfel:

$$E_x(\text{ENH}) = E_x(\text{ESC}) + E_{\text{ESC}} = 0.500 + 0.244 = 0.744 \text{ V}$$

iii) Presupunem valoarea potențialului electrodului de -0.500 V măsurată față de electrodul de Ag/AgCl:

$$E_x(\text{EAg/AgCl}) = -0.500 \text{ V}$$

Valoarea potențialului raportată la ENH se va calcula astfel:

$$E_x(\text{ENH}) = E_x(\text{EAg/AgCl}) + E_{\text{EAg/AgCl}} = -0.500 + 0.197 = -0.303 \text{ V}$$

iv) Presupunem valoarea potențialului electrodului de -0.500 V măsurată față de ESC:

$$E_x(\text{ESC}) = -0.500 \text{ V}$$

Valoarea potențialului raportată la ENH se va calcula astfel:

$$E_x(\text{ENH}) = E_x(\text{ESC}) + E_{\text{ESC}} = -0.500 + 0.244 = -0.256 \text{ V}$$

Se observă că potențialul de electrod raportat la ENH se obține prin însumarea potențialului de electrod (obținut la măsurătoarea realizată față de un anumit electrod de referință) cu valoarea potențialului electrodului de referință utilizat.

### 3. Aplicații ale măsurătorilor de tensiune electromotoare

#### 3.1. Determinarea pH-ului

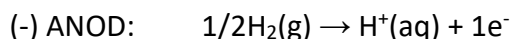
Determinarea pH-ului se poate realiza prin măsurarea tensiunii electromotoare a pilei formate prin cuplarea unui electrod de referință cu un electrod sensibil (reversibil) față de ionii de hidrogen.

a) Determinarea pH-ului se poate realiza prin cuplarea a doi electrozi de hidrogen, unul dintre ei fiind electrodul standard de hidrogen ( $p=1$  atm și  $a_1=1$  mol/L) iar cel de-al doilea având o concentrație diferită a acidului de  $a_2$  mol/L ( $a_2 \neq a_1$  și  $p=1$  atm).

Dacă  $a_2 < a_1$  în electrodul  $a_1$  va avea loc următoarea reacție chimică:



În electrodul  $a_2$  va avea loc următoarea reacție chimică:



Potențialele de electrod vor fi:

$$\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}} = 0.059 \cdot \lg(a_1) = 0$$

$$\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}} = 0.059 \cdot \lg(a_2) = 0.059 \lg(\text{H}^+) = -0.059 \cdot \text{pH}$$

Tensiunea electromotoare a pilei va fi:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 0.059 \cdot \text{pH}$$

Valoarea pH-ului se va calcula în funcție de valoarea tensiunii electromotoare:

$$\text{pH} = \frac{E}{0.059}$$

Simbolizarea pilei utilizată la măsurarea pH-ului este următoarea:

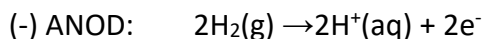
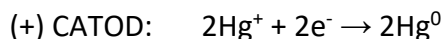




b) Determinarea pH-ului se poate realiza prin cuplarea unui electrod de hidrogen cu electrodul de referința de calomel (care conține o soluție saturată de KCl) când se realizează următoarea pilă galvanică:



Vor avea loc următoarele reacții chimice:



Potențialele de electrod vor fi:

$$\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{(a_{\text{Hg}^0})^2} = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0.244(\text{V})$$

$$\varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2}} = 0.059 \cdot \lg(a_{\text{H}^+}) = 0.059 \lg(\text{H}^+) = -0.059 \cdot \text{pH}$$

Tensiunea electromotoare a pilei va fi:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 0.244 + 0.059 \cdot \text{pH}$$

Valoarea pH-ului se va calcula în funcție de valoarea tensiunii electromotoare:

$$\text{pH} = \frac{E - 0.244}{0.059}$$

c) Determinarea pH-ului se poate utilizând electrodul de sticlă. Electrodul de sticlă constă dintr-un fir de argint pe care se depune un strat de AgCl(s) care se găsește în contact cu o soluție de HCl de o anumită concentrație fixă. Contactul extern se realizează prin intermediul unei membrane poroase de sticlă de forma sferică. Electrodul de sticlă este asemănător cu electrodul de Ag/AgCl cu deosebirea care apare între soluțiile de contact și modul de realizare a joncțiunii cu electrolitul extern. La cuplarea electrodului de sticlă cu electrodul de calomel se va obține o pilă a cărei tensiune electromotoare va fi dependentă de valoarea de pH:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{\text{sticla}} + 0.059 \cdot \text{pH}$$

Valoarea pH-ului se va calcula în funcție de valoarea tensiunii electromotoare:

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\text{sticla}}}{0.059}$$

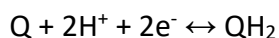
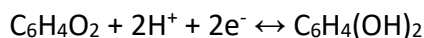
Potențialul  $\varepsilon_{sticla}$  este dependent de potențialul de joncțiune a membranei de sticlă (influențat de compoziția și grosimea membranei).

Pila poate fi simbolizată în modul următor:



d) Electrocul de sticlă poate fi înlocuit cu electrocul de chinhidronă sau cu electrocul de stibiu, cu observația că în acest caz sistemul electrochimic este foarte influențat de prezenta oxigenului dizolvat. Acești doi electrozi se utilizează în absența acestuia.

Electrocul de chinhidronă constă dintr-un fir (sau o plăcută) de metal nobil (Pt sau Au) introdus în soluția de analizat în care se introduce și o cantitate redusă de chinhidronă. Chinhidrona este un amestec echimolecular de chinona și hidrochinonă. Echilibrul dintre aceste două forme este dependent de concentrația ionilor de hidrogen (adică de valoarea de pH a electrolitului analizat):



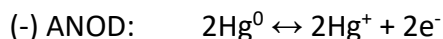
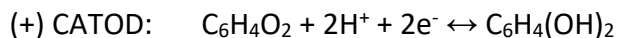
Potențialul electrocului de chinhidronă este dat de relația:

$$\varepsilon_{Q/QH_2} = \varepsilon_{Q/QH_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} = \varepsilon_{Q/QH_2}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln a_{H^+}^2 = \varepsilon_{Q/QH_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

$$\varepsilon_{Q/QH_2} = \varepsilon_{Q/QH_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{H^+} = \varepsilon_{Q/QH_2}^0 + 0.059 \cdot \lg a_{H^+} = 0.6995 - 0.059 \cdot pH$$

Electrocul de chinhidronă nu poate fi utilizat în mediu alcalin din cauza ionizării puternice a hidrochinonei care nu mai asigură egalitatea concentrațiilor celor două forme implicate în procesul redox. Poate fi utilizat pentru un domeniu de pH cuprins între 1 și 8. Potențialul standard de reducere al electrocului de chinhidronă este de 0.6995(V).

La cuplarea electrocului de chinhidronă cu electrocul de calomel vor avea loc următoarele reacții chimice:



Valoarea tensiunii electromotoare va fi dată de relația:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 0.6995 - 0.059 \cdot pH - 0.244 = 0.4555 - 0.059 \cdot pH$$

Valoarea pH-ului se va calcula în funcție de valoarea tensiunii electromotoare:

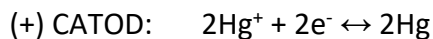
$$pH = \frac{0.4555 - E}{0.059}$$

Simbolizarea pilei se poate considera:



**Electrodul de stibiu** constă dintr-un fir (sau o plăcuță) de Sb acoperit (datorită oxigenului din aer) de un strat subțire de oxid (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Potențialul standard de reducere al electrodului de stibiu are valoarea de -0.152(V).

Vor avea loc următoarele reacții chimice:



Potențialul electrodului de stibiu este dat de relația:

$$\varepsilon_{Sb_2O_3/2Sb} = \varepsilon_{Sb_2O_3/2Sb}^0 + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \cdot \ln(a_{H^+})^6 = \varepsilon_{Sb_2O_3/2Sb}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a_{H^+}) = \varepsilon_{Sb_2O_3/2Sb}^0 + 0.059 \cdot \ln(a_{H^+})$$

$$\varepsilon_{Sb_2O_3/2Sb} = \varepsilon_{Sb_2O_3/2Sb}^0 + 0.059 \cdot \ln(a_{H^+}) = -0.152 - 0.059 \cdot pH$$

Valoarea tensiunii electromotoare va fi dată de relația:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 0.244 - (-0.152 - 0.059 \cdot pH) = 0.396 + 0.059 \cdot pH$$

Valoarea pH-ului se va calcula în funcție de valoarea tensiunii electromotoare:

$$pH = \frac{E - 0.396}{0.059}$$

Simbolizarea pilei se poate considera:

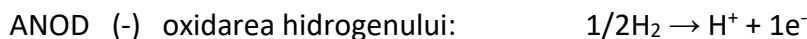
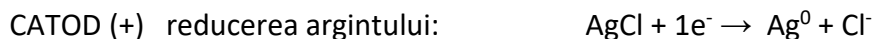


Electrodul de Sb nu poate fi utilizat în medii puternic acide sau în medii alcaline în care stratul de oxizi este atacat chimic. Poate fi utilizat pentru un domeniu de pH cuprins între 2 și 8 în electroliți care nu conține oxigen dizolvat. Utilizarea lui este favorizată de simplitatea construcției.

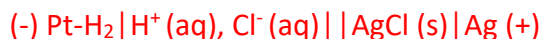
### 3.2. Determinarea produsului de solubilitate al sărurilor greu solubile

a) O variantă utilizată pentru determinarea produsului de solubilitate în cazul sărurilor greu solubile constă în cuplarea electrodului de hidrogen cu un electrod de ordinul doi care să implice sarea greu solubilă analizată (Bednar și Bednar, 1978).

Pentru exemplificare considerăm clorura de argint. Pentru determinarea produsului de solubilitate realizăm cuplarea electrodului de hidrogen cu electrodul de ordinul doi de Ag/AgCl. Datorită faptului că potențialul de reducere standard al argintului este pozitiv, reacțiile care au loc sunt:



Se realizează următoarea pilă electrochimică:



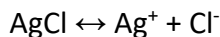
Considerăm potențialele de reducere pentru cei doi electrozi conform relației lui Nernst:

$$\mathcal{E}_{(\text{Red})} = \mathcal{E}_{(\text{Red})}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$$\mathcal{E}_{(\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2)} = \mathcal{E}_{(\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2)}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=1) \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}}{(p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm})^{1/2}} = \mathcal{E}_{(\text{H}^+ / \text{H}_2)}^0 = 0(\text{V})$$

$$\mathcal{E}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)} = \mathcal{E}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=1) \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}^0} = 1} = \mathcal{E}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Considerăm produsul de solubilitate al clorurii de argint:



$$P_s = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{P_s}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Tensiunea electromotoare a pilei va fi:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{(Ag^+/Ag^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{Ag^+} = \varepsilon_{(Ag^+/Ag^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{P_s}{a_{Cl^-}}$$

$$E = \varepsilon_{(Ag^+/Ag^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{P_s}{a_{Cl^-}} = \varepsilon_{(Ag^+/Ag^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln P_s - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{Cl^-}$$

Datorită faptului că soluția de HCl are concentrația de 1 mol/L, se poate considera că activitatea ionilor de clor este egală cu unitatea  $a_{Cl^-} = 1$ .

Tensiunea electromotoare a pilei este:

$$E = \varepsilon_{(Ag^+/Ag^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln P_s = \varepsilon_{(Ag^+/Ag^0)}^0 + 0.059 \cdot \lg P_s = 0.222(V)$$

Potențialul standard de reducere al argintului este:

$$\varepsilon_{(Ag^+/Ag^0)}^0 = 0.799(V)$$

Se obține următoarea relație care permite calcularea produsului de solubilitate a clorurii de argint:

$$0.222 = 0.799 + 0.059 \lg(P_s)$$

Se obține:

$$\lg(P_s) = \frac{0.222 - 0.799}{0.059} = -9.779$$

$$P_s = 10^{-9.779} = 1.66 \cdot 10^{-10}$$

În baza produsului de solubilitate se poate determina concentrația ionilor în contact cu sarea greu solubilă:

$$P_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

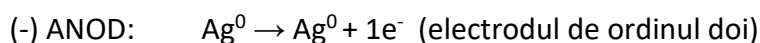
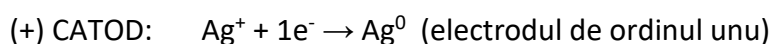
$$[Ag^+] = [Cl^-] = (1.66 \cdot 10^{-10})^{0.5} = 1.29 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cong 10^{-5} \text{ mol/l}$$

b) Pentru determinarea produsului de solubilitate al sării greu solubile (AgCl) se poate realiza o pilă de concentrație prin cuplarea unui electrod de Ag de ordinul unu cu un electrod de Ag/AgCl de ordinul doi.

Electrodul de ordinul unu constă dintr-un fir de Ag în contact cu o soluție a unei sări solubile (AgNO<sub>3</sub>) de o anumită concentrație (c). Electrodul de Ag de ordinul doi constă dintr-un fir de Ag pe care a fost realizată o depunere de AgCl care este în contact cu o soluție de KCl.



Datorită faptului că ionii de Ag<sup>+</sup> proveniți din descompunerea AgCl au o concentrație mult mai redusă comparativ cu ionii de Ag<sup>+</sup> din soluția de electrolit a electrodului de Ag de ordinul unu, vor avea loc următoarele reacții chimice:



Potențialele de electrod vor fi:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgNO}_3)}}{a_{\text{Ag}^0} = 1} = \varepsilon_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+ (\text{AgNO}_3)}$$

$$\varepsilon_- = \varepsilon_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgCl})}}{a_{\text{Ag}^0} = 1} = \varepsilon_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+ (\text{AgCl})}$$

Tensiunea electromotoare a pilei este:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+ (\text{AgNO}_3)} - \varepsilon_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0)}^0 - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+ (\text{AgCl})} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgNO}_3)}}{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgCl})}}$$

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgNO}_3)}}{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgCl})}} = 0.0591 \text{g} \frac{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgNO}_3)}}{a_{\text{Ag}^+ (\text{AgCl})}}$$

Considerăm produsul de solubilitate al clorurii de argint:

$$P_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{P_s}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Tensiunea pilei se poate scrie sub forma:

$$E = 0.059 \lg \frac{a_{Ag^+(AgNO_3)}}{a_{Ag^+(AgCl)}} = 0.059 \lg \frac{a_{Ag^+(AgNO_3)} \cdot a_{Cl^-}}{P_s} = 0.059 \lg(a_{Ag^+(AgNO_3)} \cdot a_{Cl^-}) - 0.059 \lg P_s$$

Considerăm relația de dependență dintre activitate și concentrație, prin intermediul factorului de activitate:

$$a_{Ag^+(AgNO_3)} = f_+ \cdot c_+$$

$$a_{Cl^-} = f_- \cdot c_-$$

Concentrația soluției de azotat de argint din electrodul de argint de ordinul unu este egală cu concentrația de clorura de potasiu din electrodul de argint de ordinul doi (c). Pe de alta parte, pentru soluții cu concentrații reduse (< 0.1 mol/L) se poate considera că factorii de activitate anionici și cationici sunt egali:

$$f_+ = f_- = f_{\pm}$$

$$c_+ = c_- = c_{\pm} = c$$

În consecința, tensiunea electromotoare a pilei se poate scrie sub forma:

$$E = 0.059 \lg(a_{Ag^+(AgNO_3)} \cdot a_{Cl^-}) - 0.059 \lg P_s = 0.118 \lg(f_{\pm} \cdot c_{\pm}) - 0.059 \lg P_s$$

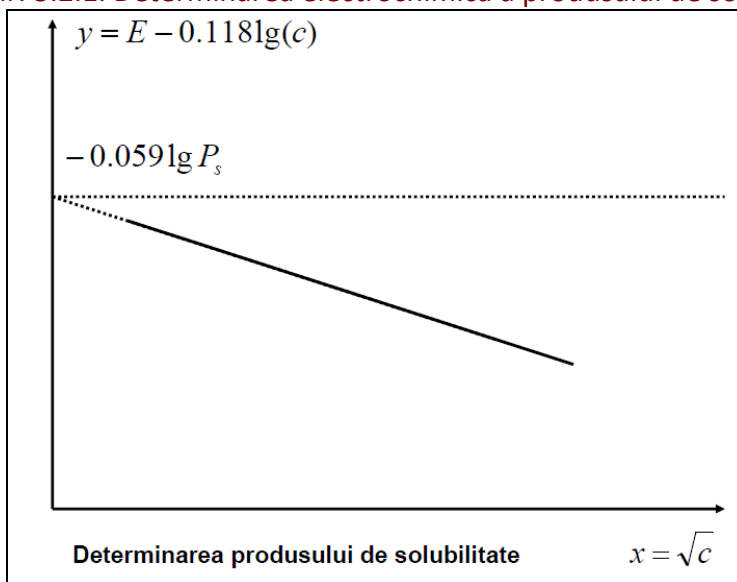
$$E = 0.118 \lg(f_{\pm}) + 0.118 \lg(c_{\pm}) - 0.059 \lg P_s$$

$$\boxed{E - 0.118 \lg(c) = 0.118 \lg(f_{\pm}) - 0.059 \lg P_s}$$

În condiții limită când (c) tinde la zero, factorul de activitate tinde la 1. Conform teoriei lui Debye și Huckel, în cazul electroliților tari în soluții diluate, logaritmul factorului de activitate variază liniar cu  $\sqrt{c}$ .

Pentru determinarea produsului de solubilitate  $P_s$  se vor măsura tensiunile electromotoare (E) ale unor pile de concentrație (construite similar cu pila prezentată anterior) cu diferite concentrații (c) mai mici decât 0.1 mol/L care să tindă spre zero. Se va reprezenta grafic variația  $y = E - 0.118 \lg(c)$  în funcție de  $x = \sqrt{c}$ . Dreapta va intersecta axa y pentru  $x=0$  în punctul  $-0.059 \lg P_s$ . În baza valorii ordonatei la origine se poate determina valoarea produsului de solubilitate  $P_s$  și valoarea concentrației ionilor în contact cu sarea greu solubilă.

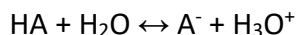
Figura nr. 3.2.1. Determinarea electrochimică a produsului de solubilitate



### 3.3. Determinarea constantei de disociere a unui acid slab

Determinarea constantei de disociere a unui acid slab se poate realiza în baza unei titrări potențiometrică a acestuia cu o bază tare. Similar se poate face și determinarea constantei de disociere a unei baze slabe la titrarea potențiometrică cu un acid tare.

Reacția de disociere a acidului slab este:



Constanta de disociere este dată de relația:

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}}$$

Se considera faptul că  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . La semiechivalență ( $1/2E_c$ ) când  $a_{\text{A}^-} = a_{\text{HA}}$  se obține:

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} = (a_{\text{H}_3\text{O}^+})_{1/2E_c}$$

$$\lg(K_a) = \lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_{1/2E_c}$$

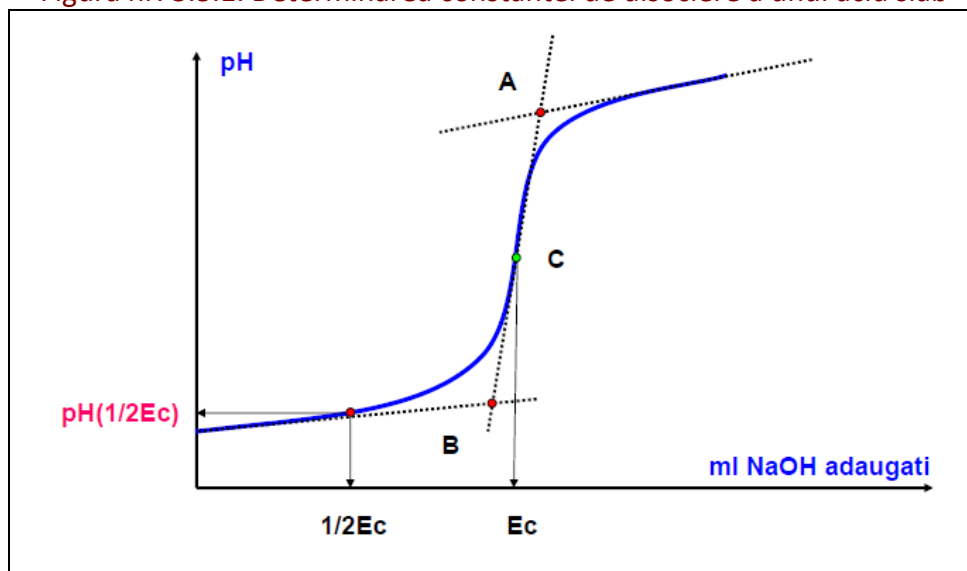
$$pK_a = (pH)_{1/2E_c}$$



Valoarea constantei de disociere se poate determina în baza relației:

$$K_a = 10^{-(pH)_{1/2E_c}}$$

Figura nr. 3.3.1. Determinarea constantei de disociere a unui acid slab



### 3.4. Titrări potențimetrice

Toate cazurile de titrare care implică evidențierea punctului de echivalență prin intermediul unui indicator, cu toate avantajele legate de simplitatea procedurii, sunt afectate de o serie de erori legate în principal de:

i) sesizarea subiectivă a virajului culorii (în marea majoritate a cazurilor sesizarea schimbului de culoare se realizează cu o depășire a punctului de echivalență)

ii) domeniul de pH în care se realizează virajul culorii. Spre exemplu în cazul titrărilor acido-bazice domeniul de pH de viraj al culorii fenolftaleinei este cuprins între 8 și 10. Chiar dacă presupunem sesizarea corectă a virajului culorii, punctul de neutralitate este depășit (Seracu, 1989).

În cazul titrărilor potențimetrice, punctul de echivalență se determină în baza variației tensiunii electromotoare a unei celule galvanice obținută prin cuplarea a doi electrozi diferiți în contact cu mediul de titrare. Datorită faptului că potențialul de electrod este dependent de compoziția electrolitului, la schimbarea compoziției acestuia pe parcursul titrării, se va înregistra o variație a tensiunii electromotoare ca urmare a schimbării potențialelor celor doi electrozi cuplați.

În cazul titrării potențimetrice pot fi utilizați doi electrozi identici cu observația că, în acest caz, un electrod va fi în contact direct cu mediul de titrare iar cel de-al doilea electrod va fi în contact cu un electrolit cu o compoziție constantă. Legătura dintre cei doi electrozi se va realiza prin intermediul unei punți de sare, similar pilelor de concentrație. În acest caz, un electrod va avea un

potențial dependent de modificarea compoziției mediului pe parcursul titrării iar cel de-al doilea electrod va avea un potențial constant.

**Dezavantajul minor** al titrărilor potențimetrice este acela că necesită utilizarea unui volum dublu al soluției cu care se realizează titrarea pentru a permite determinarea punctului de echivalență. În schimb **avantajele titrărilor potențimetrice sunt multiple**, dintre care se pot considera:

i) stabilirea mult mai exactă și precisă a punctului (volumului) de echivalență prin eliminarea factorului subiectiv al stabilirii virajului de culoare și a erorilor cauzate de domeniul de viraj al culorii indicatorului (prin eliminarea utilizării unui indicator)

ii) posibilitatea de titrare a amestecurilor de acizi slabi și tari (a unor amestecuri de acizi pentru care există o diferență mare între valorile constantelor de aciditate). Spre exemplu prin titrarea potențimetrică este posibil stabilirea concentrațiilor unui amestec de acid tricloracetic ( $pK_a=0.66$ ) și acid acetic ( $pK_a=4.756$ ).

iii) posibilitatea de evidențiere a impurităților metalice din compoziția unui acid.

iv) posibilitatea utilizării unor electrozi simpli, ușor de construit sau în unele cazuri posibilitatea de modificare a compoziției electrozilor cu efect în creșterea semnalului analitic corelată cu scăderea limitei de detecție.

Titrationa potențimetrică poate fi utilizată în toate cazurile de titrări: acido-bazice, titrări redox, titrări complexonometrice, titrări cu formare de precipitate.

Simbolizarea celulei electrochimice în cazul titrărilor potențimetrice se poate considera:

(-) Electrod E1 | mediul de titrare | Electrod E2 (+)

sau

(-) Electrod E1 | mediul de titrare || electrolit E2 | Electrod E2 (+)

În cazul în care unul dintre electrozi este electrodul de Ag/AgCl, simbolizarea celulei este:

(-) Electrod E1 | mediul de titrare || KCl (sat) | AgCl (s) | Ag (+)

Figura nr. 3.4.1. Schema montajului experimental utilizat în cazul titrărilor potențimetrice (electrozi diferiți)

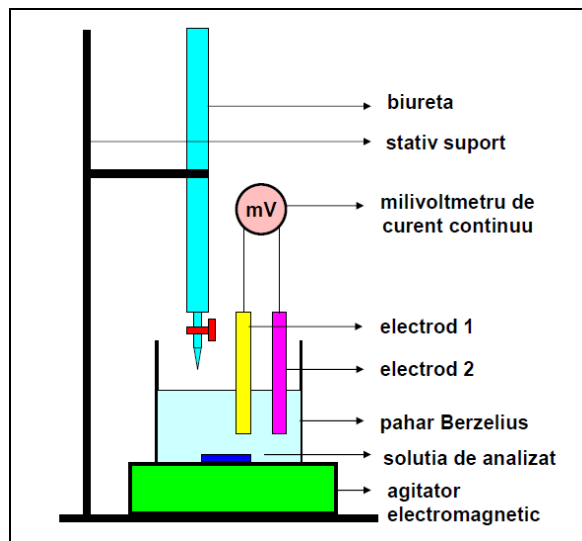
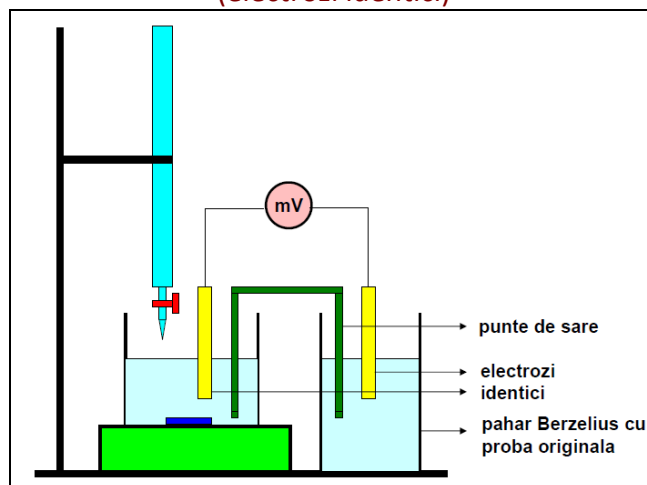


Figura nr. 3.4.2. Schema montajului experimental utilizat în cazul titrărilor potențimetrice (electrozi identici)



### 3.4.1. Titrări potențimetrice acido-bazice cu utilizarea electrozilor din pastă de cărbune

Electrozii din pastă de cărbune (CPE) au fost introduși în electrochimie începând cu anul 1959. Ulterior au apărut cercetări legate de modificarea acestora cu scopul obținerii unor tipuri noi de senzori electrochimici.

Construcția electrozilor din pastă de cărbune este simplă și foarte pretabila realizării unor modificări. În principal electrodul din pastă de cărbune este confecționat în baza unui amestec sub formă de pastă a pulberii de grafit pur cu un liant. Acest amestec este introdus într-un tub izolator. La unul din capete se situează suprafața activă a electrodului care se introduce în electrolitul analizat iar

la celălalt capăt se realizează contactul electric cu circuitul exterior. În cea mai simplă variantă constructivă acest contact poate fi realizat prin intermediul unui conductor de cupru plin. Acest conductor poate fi acționat asemenea unui piston care prin apăsarea lui va duce la eliminarea pastei din tub și la reîmprospătarea suprafeței active a electrodului (acest fapt poate fi considerat un avantaj).

Comportamentul electrodului din pastă de cărbune depinde în principal de raportul de amestecare pulbere de grafit – liant, de natura liantului și de modificările amestecului (în compoziție se pot adăuga cu ușurință diferite substanțe care vor genera proprietăți noi ale electrodului).

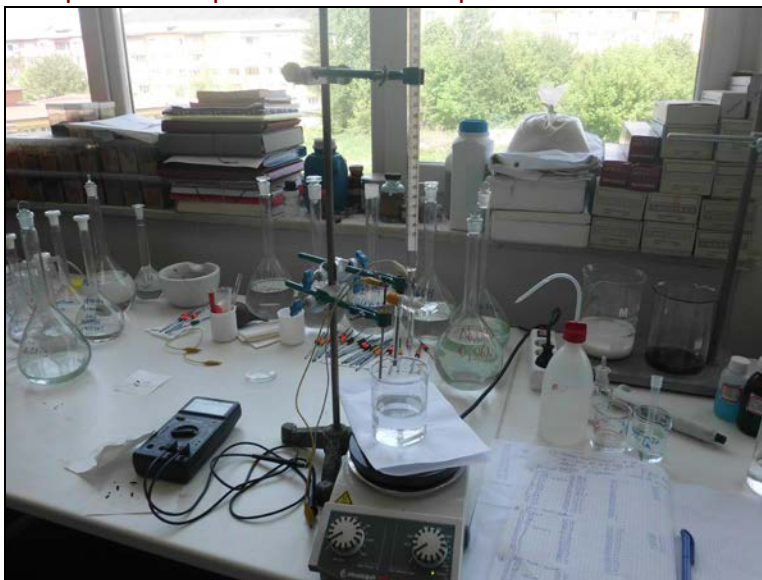
Subiectul CPE este foarte studiat cu foarte multe aplicații obținute, poate fi considerat o subramură a electrochimiei (Vytras și Kurt, 2005). În lucrarea de față am abordat acest subiect legat de realizarea potențiometrică a titrărilor. În principal, la o titrare potențiometrică interesul este acela de a se determina cât mai exact punctul de echivalență fără a ne interesa direct reacțiile care au loc la suprafața activă a electrozilor sau valorile potențialelor electrozilor individuali. Este suficient faptul că tensiunea electromotoare dintre cei doi electrozi variază cu variația compoziției soluției pe parcursul titrării, iar în baza acesteia se poate determina volumul de echivalență.

Pentru exemplificare considerăm cazul următor. Au fost confecționați electrozi din pastă de cărbune prin amestecarea pulberii de grafit pur cu ulei de silicon într-un anumit raport. Pasta a fost introdusă într-un tub de plastic cu diametrul interior de 2 mm iar contactul cu circuitul exterior a fost realizat prin intermediul unui conductor de cupru. După 24 de ore (timp în care electrodul a fost menținut la temperatura camerei) electrodul a fost utilizat pentru realizarea unei titrări potențiometrice. În figura 3.4.1.1. se prezintă forma electrozilor din pastă de cărbune utilizați iar în figura 3.4.1.2. se prezintă montajul experimental utilizat la titrare.

Figura nr. 3.4.1.1. Prezentarea formei constructive a electrozilor din pastă de cărbune



Figura nr. 3.4.1.2. Dispozitivul experimental utilizat pentru realizarea titrării potențimetrice



În cadrul titrării potențimetrice, volumul de probă (acidă) a fost introdus într-un pahar Berzelius, agitarea acestuia fiind realizată cu ajutorul unui agitator electromagnetic. Electrocul din pastă de cărbune a fost cuplat cu un electrod din platina iar tensiunea dintre ei a fost măsurată cu ajutorul unui milivoltmetru de curent continuu. Din biuretă au fost adăugate porțiuni de volume de câte 1 ml de soluție NaOH 0.1 m. După fiecare adăos realizat s-a așteptat stabilizarea tensiunii după care aceasta a fost înregistrată.

Pentru a realiza o comparație între titrarea acido-bazică și potențimetrică s-a procedat în felul următor:

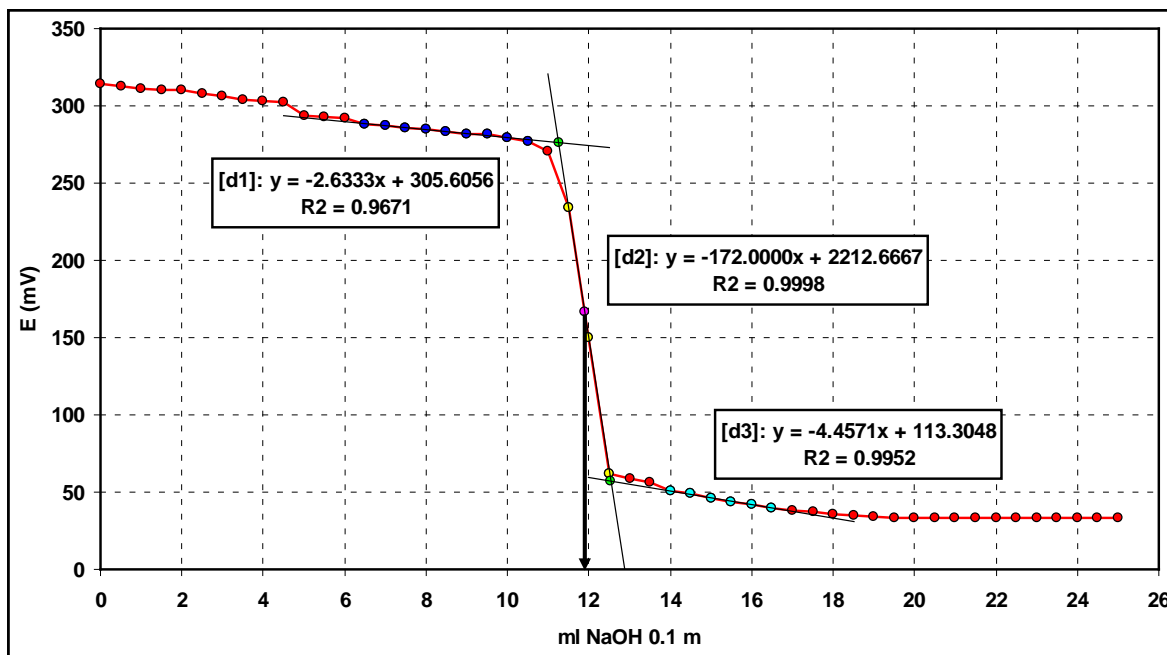
- Au fost realizate un număr de trei titrări acido-bazice cu utilizarea unui indicator (ca indicator s-a utilizat fenolftaleina care la trecerea din mediul acid în mediu bazic are un viraj al culorii de la incolor la slab roz).
- Au fost realizate un număr de trei titrări potențimetrice fără utilizarea indicatorului, prin utilizarea unui electrod din pastă de cărbune cuplat cu un electrod din platină.
- În fiecare caz particular s-a determinat și înregistrat volumul soluției de NaOH 0.1 m corespunzătoare punctului de echivalență.

În figura 3.4.1.3. se prezintă modul de determinare al volumului de echivalență pentru titrarea potențimetrică. Se observă forma caracteristică a curbei de titrare care reprezintă variația tensiunii măsurate în mV funcție de volumul soluției de NaOH 0.1 m adăugată pe parcursul titrării. Volumul de echivalență a fost determinat în modul următor:

- Au fost considerate porțiunile liniare ale curbei înainte și după saltul de echivalență. Pentru aceste porțiuni au fost determinați coeficienții ecuației de regresie [d1] și [d3].

- A fost considerată zona de salt a potențialului în jurul punctului de echivalență iar pentru porțiunea liniară au fost determinați coeficienții ecuației de regresie [d2].
- Au fost calculate punctele de intersecție ale dreptelor [d1] cu [d2] și [d3] cu [d2].
- Volumul de echivalență a fost stabilit ca mijlocul segmentului obținut corespunzător punctelor de intersecție determinate anterior.

Figura nr. 3.4.1.3. Stabilirea volumului de echivalență în titrările acido-bazice potențiometrice



Vizualizarea punctului de echivalență se poate realiza prin intermediul derivatelor grafice de ordinul unu și doi a semnalului obținut la titrarea potențiometrică (figurile 3.4.1.4. și 3.4.1.5.). Se observă faptul că punctul de echivalență corespunde punctului de inflexiune din zona de salt a potențialului din diagrama primară, a punctului de minim a derivatei de ordinul unu și a punctului în care derivata de ordinul doi se anulează (intersecția derivatei de ordinul doi cu axa Ox). Ca remarcă: dintre cele trei posibilități de determinare a punctului de echivalență prelucrarea semnalului direct este cea mai precisă deoarece derivarea numerică a semnalului tinde să amplifice erorile de măsurare.

Figura nr. 3.4.1.4. Forma derivatei grafice de ordinul unu în titrările potențimetrice

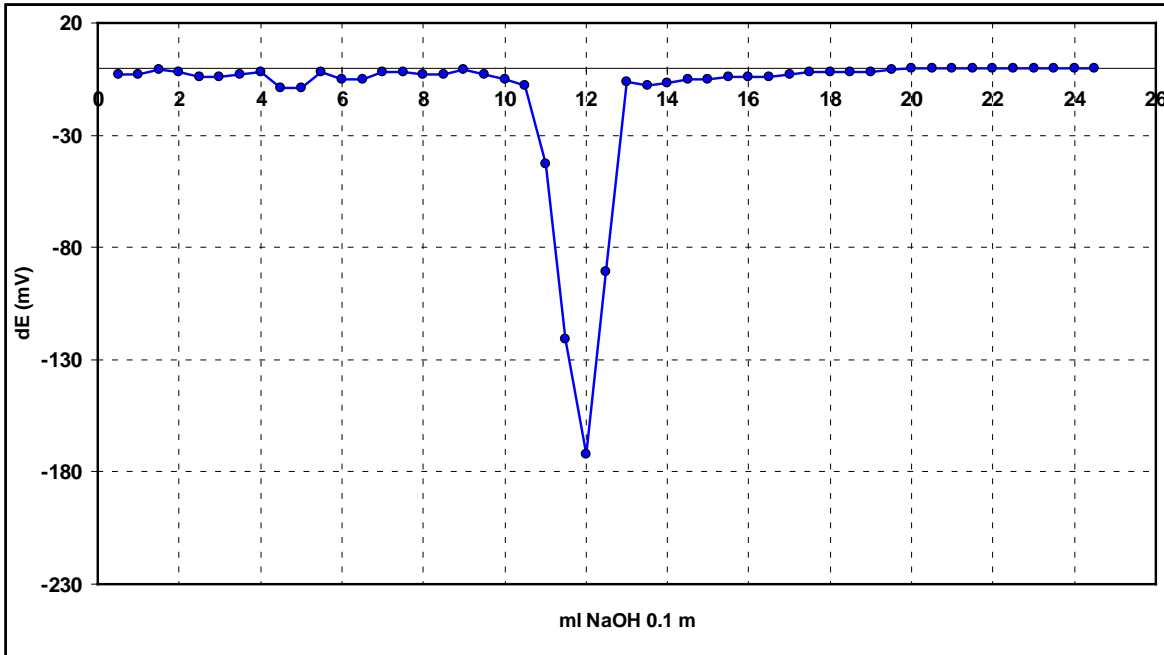
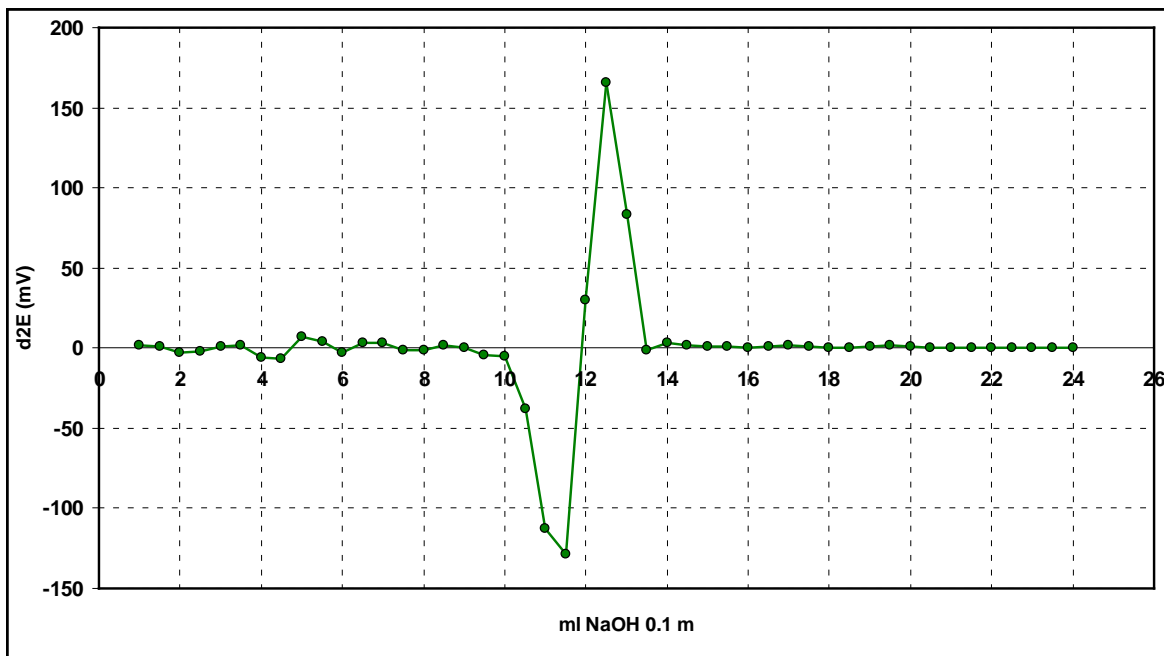


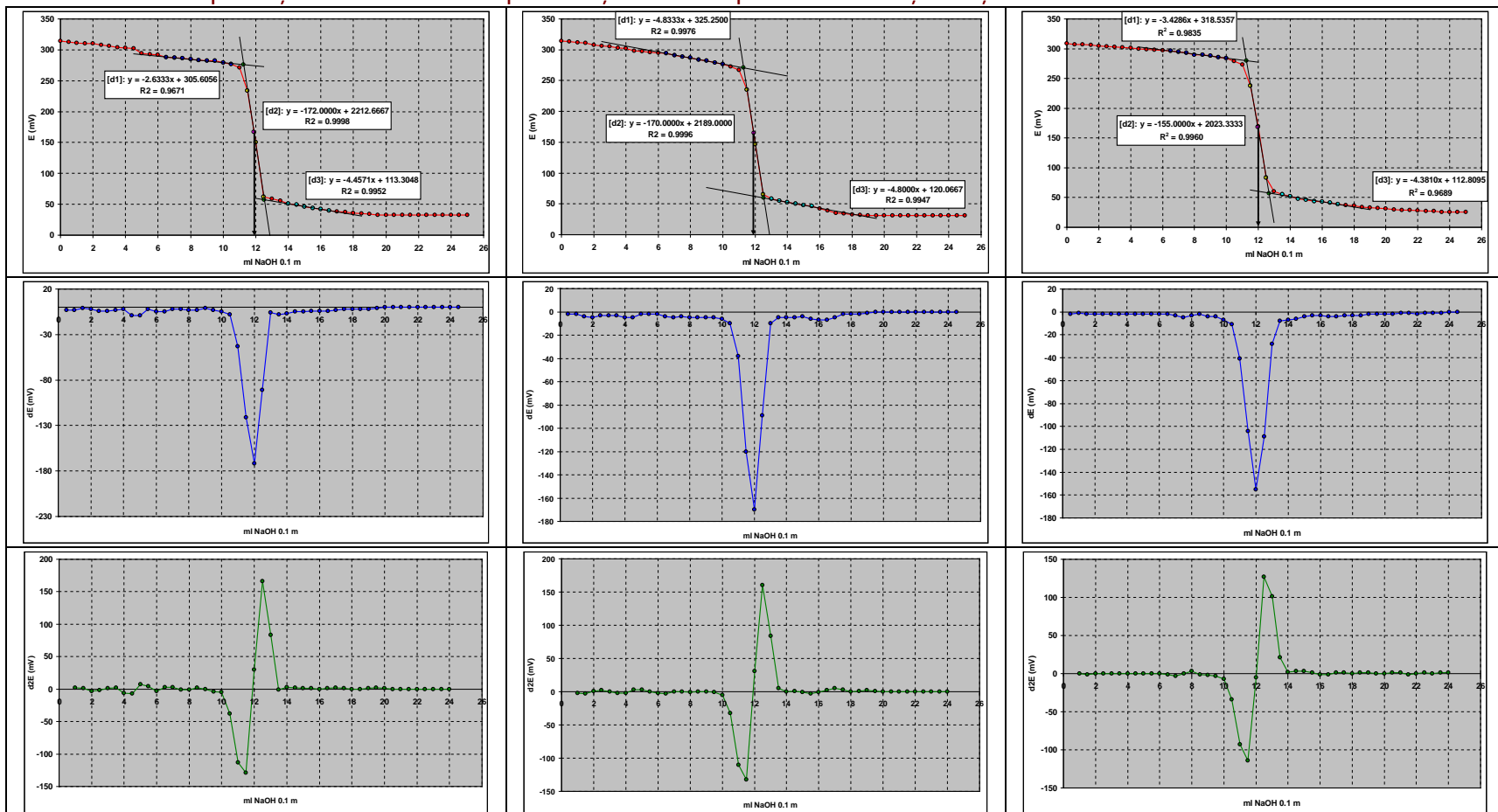
Figura 3.3.4.1.5. Forma derivatei grafice de ordinul doi în titrările potențimetrice



În figura 3.4.1.6. se prezintă modul de determinare a punctului de echivalență pentru trei titrări potențimetrice realizate iar în tabelul 3.4.1.1. se prezintă comparativ rezultatele obținute față de rezultatele obținute la titrarea clasică în prezență de indicator (fenolftaleina).

În baza celor trei rezultate intermediare au fost calculate valorile medii, deviațiile standard și valorile deviației standard relative RSD(%) (care reprezintă exprimarea procentuala a deviației standard raportată la valoarea mediei aritmetice).

Figura nr. 3.4.1.6. Titrări potențimetrice. Semnalul original și semnalul derivat grafic de ordinul unu și doi pentru trei titrări potențimetrice realizate pe același volum de probă cu aceeași soluție de titrare de NaOH 0.1 m





Tabelul nr. 3.4.1.1. Prezentarea comparativă a datelor la titrarea acido-bazică clasică și potențiometrică

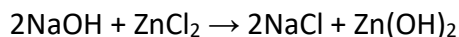
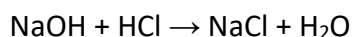
Nr. crt.	Titrare clasică	Titrare potențiometrică
	Voluim echivalentă (ml)	Voluim echivalentă (ml)
1	12.3	11.895
2	10.7	11.904
3	13.8	11.966
media aritmetică	12.267	11.922
deviația standard	1.55	0.04
RSD(%)	12.64	0.32

Analiza datelor evidențiază următoarele aspecte:

- În cazul titrării potențiometrice valoarea medie a volumelor de echivalență (de 11.922 ml) este mai mică comparativ cu media volumelor de echivalență la titrarea clasică (de 12.267 ml). Acest fapt poate fi explicat prin faptul că, în general, stabilirea vizuala a momentului de viraj al culorii indicatorului înregistrează depășiri iar pe de alta parte domeniul de viraj al culorii fenolftaleinei nu are loc la punctul de neutralitate de pH=7.00 (virajul culorii pentru fenolftaleina are loc în domeniul de pH de 8-10).
- Valoarea de RSD(%) este mult mai redusă în cazul titrărilor potențiometrice de 0.32% față de cazul titrării clasice cu utilizarea fenolftaleinei (de 12.64%), ceea ce arată faptul că titrarea potențiometrică prezintă o precizie mult mai ridicată.

### 3.4.2. Titrarea potențiometrică a unei soluții acide cu conținut de impurități metalice

Sa considerăm o soluție acidă cu un anumit conținut de impurități metalice constând din cationi ai unor metale grele. Pentru particularizare să considerăm o soluție de acid clorhidric cu un anumit conținut de  $Zn^{2+}$ . În condiția în care dorim să stabilim concentrația acidului clorhidric adoptăm metoda clasică de titrare acido-bazică, adică vom realiza titrarea unui volum de probă cu o soluție de NaOH 0.1 m în prezența fenolftaleinei utilizată ca indicator. Volumul de echivalență va fi cu siguranță eronat datorită faptului că NaOH va reacționa atât pentru neutralizarea acidului cât și pentru precipitarea ionilor de zinc sub formă de hidroxid:



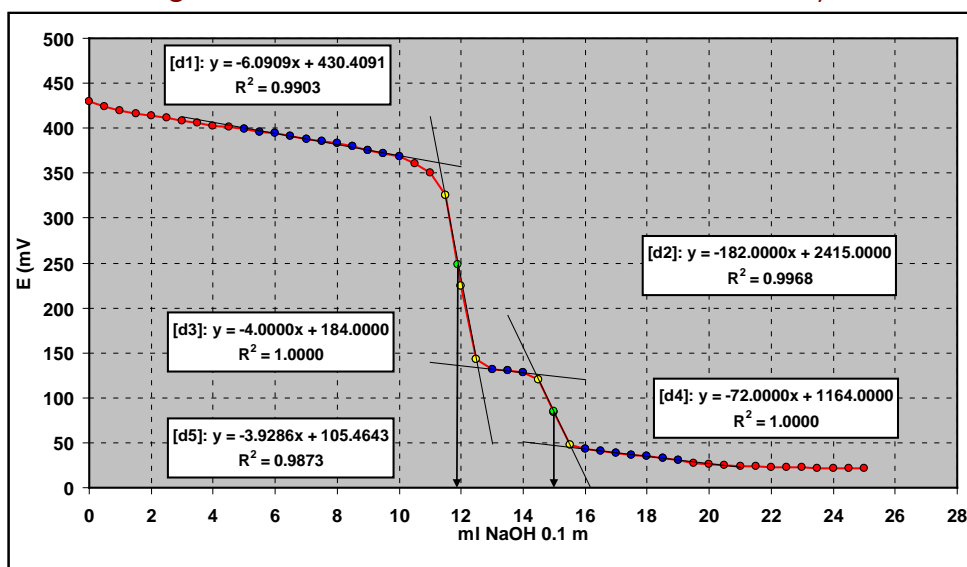
În cazul în care vom realiza o titrare potențiometrică a amestecului de acid cu conținut de ioni de  $Zn^{2+}$ , semnalul analitic va avea forma prezentată în **figura 3.4.2.1**. Aplicând aceeași procedură a intersecției dreptelor (prezentată anterior) se poate determina volumul soluției de NaOH 0.1 m utilizată pentru neutralizarea acidului clorhidric cât și volumul soluției de NaOH 0.1 m utilizată pentru precipitarea ionilor de  $Zn^{2+}$ . În **tabelul 3.4.2.1** se prezintă modul de determinare al acestor volume. Volumul de 11.9 ml soluție NaOH 0.1 m permite calcularea concentrației de acid clorhidric (considerând volumul probei analizate) iar diferența de volum de  $14.9 - 11.9 = 3.0$  ml soluție de

NaOH 0.1 m corespunde precipitării conținutului de  $Zn^{2+}$  din probă. Diferența de volum este proporțională cu concentrația ionilor de  $Zn^{2+}$  din probă.

Analizând formele derivatelor grafice ale semnalului analitic de ordinul unu și doi se observă următoarele aspecte:

- Similar (cazului prezentat anterior) punctele de echivalență corespund punctelor de inflexiune ale semnalului analitic și punctelor de minim ale derivatei de ordinul unu.
- Derivata de ordinul doi evidențiază un număr de trei puncte de intersecție cu axa Ox datorită faptului că derivata de ordinul unu prezintă trei puncte extreme (doua de minim și unul de maxim între aceste minime). În cazul derivatei de ordinul doi, primul și cel de-al treilea punct de intersecție cu axa Ox corespund punctelor de echivalență ale semnalului analitic brut.

Figura nr. 3.4.2.1. Stabilirea volumelor de echivalență



## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Tabelul nr. 3.4.2.1. Modul de determinare a volumelor de echivalență în baza intersecției dreptelor și a determinării mijlocului segmentului

	a	b	r
d1	430.4091	-6.0909	0.9951
d2	2415.0000	-182.0000	0.9984
d3	184.0000	-4.0000	1.0000
	x	y	
d1-d2	P1	11.2819	361.6921
d2-d3	P2	12.5337	133.8652
	PE1	11.9078	247.7786
	a	b	r
d3	184.0000	-4.0000	1.0000
d4	1164.0000	-72.0000	1.0000
d5	105.4643	-3.9286	0.9936
	x	y	
d1-d2	P1	14.4118	126.3529
d2-d3	P2	15.5504	44.3731
	PE2	14.9811	85.3630
	PE2-PE1	3.0733	

Figura nr. 3.4.2.2. Forma derivatei grafice de ordinul unu

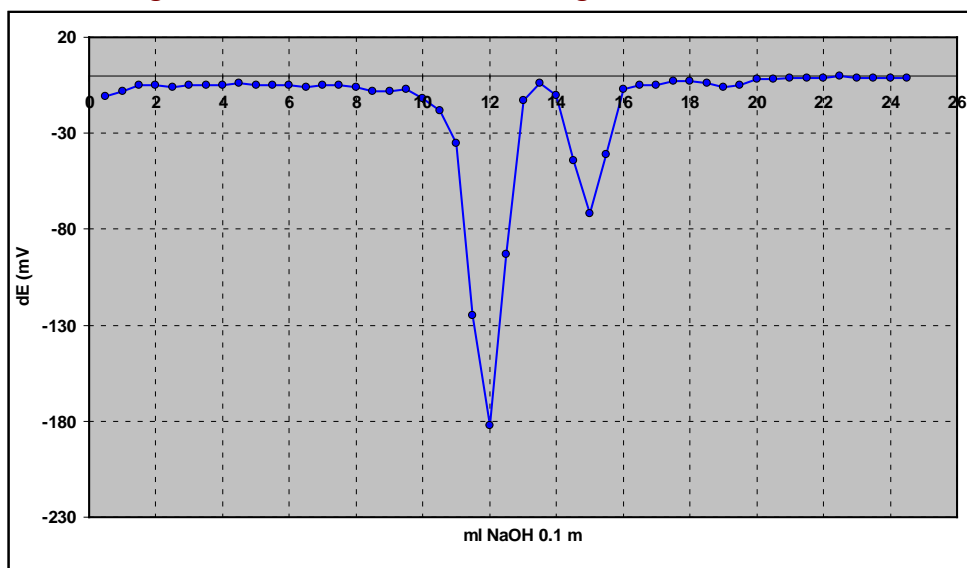
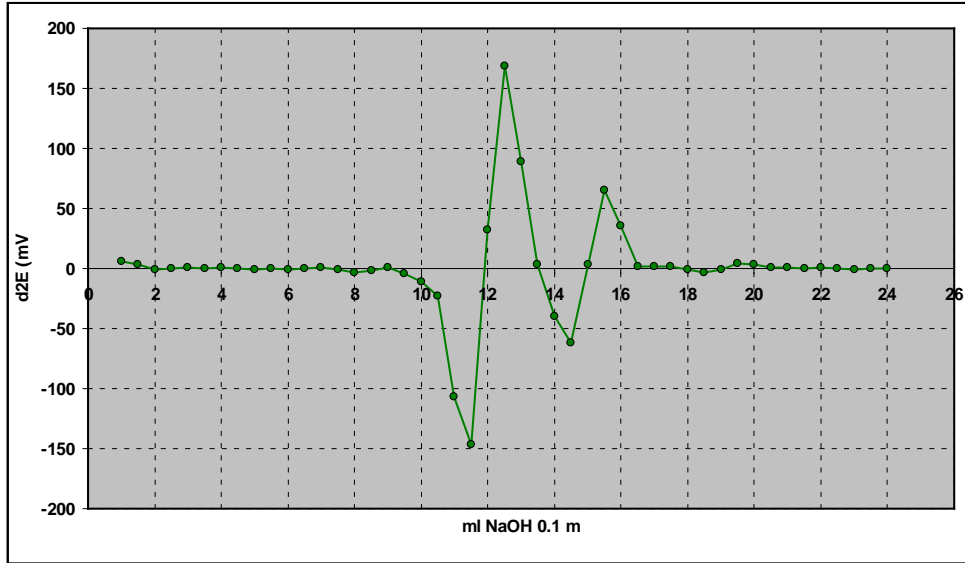


Figura nr. 3.4.2.3. Forma derivatei grafice de ordinul doi



### 4. Electroliza

Electroliza este procesul de transformare a substanțelor sub acțiunea curentului electric. Procesul de electroliza are la baza proprietatea soluțiilor de electroliți (sau topiturilor de săruri) de a conduce curentul electric. Față de conductorii de ordinul întâi (metale sau aliaje metalice) unde curentul electric este transmis prin conducție, în soluțiile de electroliți (conductorii de ordinul doi) transmiterea curentului electric se realizează prin intermediul ionilor.

Un sistem de electroliză are următoarele componente:

- celula de electroliză
- anodul care va fi polarizat pozitiv și la suprafața căruia vor avea loc reacțiile de oxidare
- catodul care va fi polarizat negativ și la suprafața căruia vor avea loc reacțiile de reducere
- sursa de curent continuu care va asigura polarizarea electrozilor
- voltmetru pentru măsurarea tensiunii electrice (care se va lega în paralel cu electrozii)
- ampermetru pentru măsurarea intensității curentului electric (care se va lega în serie în circuitul sistemului de electroliză)
- electrolitul care conține un solvent (în general apă) și săruri care prin dizolvare furnizează speciile ionice participante la procesele redox de oxidare sau reducere.

Există variante foarte diferite de sisteme de electroliză în funcție de scopul urmărit. Funcție de acesta se vor particulariza elementele componente ale sistemului. În cazul în care se urmărește extragerea unui metal dintr-o soluție de electrolit se va avea în vedere utilizarea unui anod insolubil fix sau în pat fluidizat (Mihaly Cozmuța, 2006). În cazul în care electroliza se utilizează cu scopul de purificare a metalelor (rafinarea electrolitică) anodul va fi confecționat din metalul brut (impur) iar pe catod se va urmări depunerea metalului pur (Firoiu, 1983). În cazul în care se urmărește obținerea pulberilor se poate considera utilizarea unui catod rotativ care să asigure desprinderea pulberilor obținute (Calușaru, 1976). În cazul în care se dorește obținerea unui metal cu reactivitate ridicată (Na, K) este imposibilă prezența apei în electrolitul utilizat și se vor realiza electrolize în topituri de săruri. În realizarea de acoperiri decorativ-protectoare se are în vedere o geometrie specifică de aranjare a electrozilor (Oniciu și Grunwald, 1980). Sunt cazuri în care procesul de electroliză se realizează pentru obținerea unor substanțe (electrosinteză) sau ca metoda de concentrare (apă grea). O alta aplicație constă în recuperarea metalelor din diferite ape reziduale (Mihaly Cozmuța, 2006).

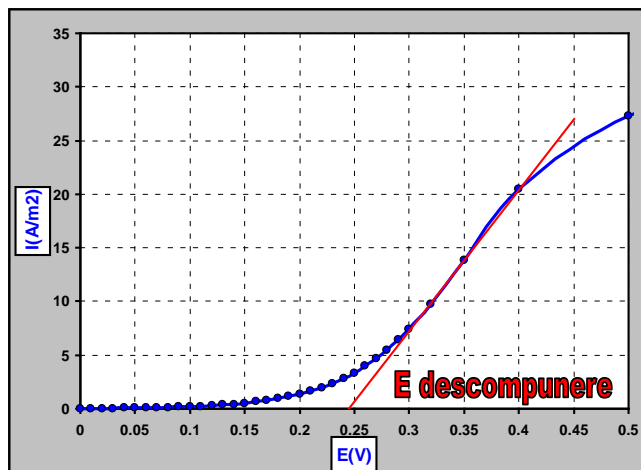
În toate cazurile de electroliză se au în vedere aspecte legate de geometria celulei de electroliză, modul de legare al electrozilor, precum și aspecte legate de compoziția optimă a electrolitului care trebuie menținută pe parcursul procesului. Sunt cazuri în care la un moment dat se impune o purificare a electrolitului pentru a menține anumite limite tehnologice. În alte cazuri se impune o circulație a electrolitului cu scopul eliminării căldurii generate prin efect joule.

Pentru conductorii de ordinul unu este valabila **legea lui Ohm** care spune că într-un circuit electric, căderea de tensiune (U) este egală cu produsul dintre intensitatea curentului electric (I) și rezistența electrică (R).

$$U = I \cdot R$$

Considerăm un sistem de electroliză. Fără a aplica o tensiune electrică între electrozi, se înregistrează un curent electric slab (reactiv). Intensitatea curentului electric va crește semnificativ doar dacă tensiunea aplicată depășește o anumită valoare denumită **tensiune de descompunere  $U_d$**  (www3). După această valoare, intensitatea curentului va crește cu creșterea tensiunii aplicate. Această tensiune de descompunere se poate determina experimental prin extrapolarea porțiunii liniare a variației  $U=f(I)$  la  $I=0$ . **Variațiile potențialelor electrozilor în funcție de curentul aplicat se numesc curbe de polarizare**. Valoarea tensiunii de descompunere este dependentă în principal de compoziția electrolitului și de natura electrozilor utilizați. Teoretic, tensiunea de descompunere este egală cu diferența dintre potențialele de echilibru ale electrozilor, adică de tensiunea electromotoare a celulei ( $U_{elm}$ ) care în lipsa aplicării unei tensiuni exterioare ( $U_{ext}$ ) va funcționa în regim de pilă electrică. În condițiile aplicării unei tensiuni externe, potențialul unui electrod se va deplasa de la valoarea potențialului de echilibru. Deplasarea tensiunii măsurate între doi electrozi față de tensiunea de echilibru (tensiune electromotoare) se numește **supratensiune ( $U_{stn}$ )**.

Figura nr. 4.1. Determinarea tensiunii de descompunere



În cazul soluțiilor de electroliți (conductorii de ordinul doi), căderea de tensiune înglobează tensiunea electromotoare a celulei, supratensiunea și căderea de tensiune datorată rezistenței electrice a electrolitului ( $R_{el}$ ):

$$U_{ext} = U_{elm} + U_{stn} + I \cdot R_{el}$$

Se observă faptul că tensiunea aplicată sistemelor de electroliză trebuie să fie mai mare decât tensiunea furnizată de sistem în lipsa aplicării unei tensiuni exterioare, adică de tensiunea pilei formate de sistemul electrochimic (energie reactivă).

Sistemele de electroliză sunt conduse prin intermediul tensiunii aplicate între cei doi (sau mai mulți electrozi, în funcție de modul de legare a acestora). Intensitatea curentului electric reprezintă o măsură a intensității reacțiilor chimice care au loc la suprafețele electrozilor în contact cu soluția de electrolit. Intensitatea curentului electric este utilizată în calcul pentru determinarea cantităților de substanțe transformate conform legilor lui Faraday dar caracterizarea proceselor se realizează prin intermediul densității de curent care reprezintă raportul dintre aceasta intensitate de curent și suprafața activă a electrozilor.

În cazul în care electrolitul conține mai multe specii electrochimic active care pot participa la reacțiile de la electrozi trebuie avută în vedere **ordinea de descărcare**. Considerând reacțiile de reducere care au loc **pe suprafața catodului, la creșterea progresivă a tensiunii aplicate sistemului de electroliză, se va descărca primul, cationul care are cel mai pozitiv potențial de reducere. La anod se va descărca primul, anionul care are potențialul de oxidare cel mai negativ.**

În practică trebuie considerate suprapotențialele caracteristice de descărcare ale ionilor pe electrozi, suprapotențiale care depind de natura materialului din care este confecționat electrodul. Se au în vedere două posibilități:

- 1) un considerent negativ de scădere a randamentului de curent ca urmare a descărcării simultane a doua sau mai multe specii
- 2) un considerent pozitiv legat de posibilitatea de descărcare simultană a doua sau mai multe metale cu posibilitatea de obținere a aliajelor (acest fapt este realizabil ținând cont că potențialul de reducere al unui ion depinde de potențialul standard dar și de concentrația lui în electrolit).

### 4.1. Legile lui Faraday

**Michael Faraday** a enunțat cele **două legi ale electrolizei**:

- 1) cantitatea de substanța transformată (m) depinde direct de cantitatea de electricitate (Q) care traversează electrolitul:

$$m = k \cdot Q$$

- 2) masele substanțelor transformate în sistemele de electroliză de aceeași cantitate de electricitate (Q) sunt proporționale cu masele echivalente (cu echivalenții electrochimici):

$$\frac{m}{E_q} = \frac{Q}{F}$$

$$m = \frac{E_q \cdot Q}{F}$$

Cantitatea de electricitate de 1F (Faraday) este cantitatea de electricitate necesară transformării unui echivalent gram de substanța și este egală cu 96485 C/mol.

În ultima relație considerăm:

$$E_Q = \frac{A}{z}$$

$$Q = I \cdot t$$

Se obține relația care permite calcularea cantității de substanță transformate cu ajutorul curentului electric:

$$m_t = \frac{A \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

unde:

$m_t$  = masa de substanță transformată (g)

A = masa molară a substanței (g/mol)

I = intensitatea curentului electric (A)

t = timpul de electroliză (s)

z = numărul de electroni schimbați

F = constanta lui Faraday (C/mol)

În sistemele electrochimice, cantitatea de substanță transformată practic ( $m_p$ ) este întotdeauna mai mică decât cantitatea teoretică calculată cu relația de mai sus, tocmai datorită unor reacții secundare care au loc. Acest fapt este cuantificat prin intermediul **randamentului de curent**:

$$\eta = 100 \cdot \frac{m_p}{m_t} = 100 \cdot \frac{Q_p}{Q_t}$$

Randamentul de curent poate fi definit și ca proporția procentuală din cantitatea totală de sarcină electrică utilizată pentru transformarea speciei urmărite.

Un alt parametru de interes în sistemele de electroliză, care urmăresc transformarea substanței cu ajutorul curentului electric, este **consumul specific de energie electrică** (CSE). Pentru a calcula acest parametru avem nevoie de:

- masa practică de substanță transformată m (g)
- intensitatea curentului electric I (A)
- tensiunea aplicată U (V)
- durata procesului de electroliză t (s)

Cantitatea de energie este dată de relația:

$$ENEL = U \cdot I \cdot t$$



Considerăm următoarele unități de măsură:

$$U \cdot I \cdot t = [W \cdot s] = \left[ \frac{J}{s} \cdot s \right] = [J]$$

Consumul specific de energie electrică se poate calcula cu relația:

$$CSE = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_p}$$

În sistemele industriale de electroliză, pentru consumul specific de energie electrică se utilizează ca unități de măsură kWh/Kg sau kWh/t.

Înlocuind în această relație, masa practică de substanța transformată prin intermediul masei teoretice și a randamentului de curent, obținem relația:

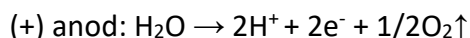
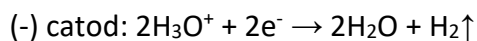
$$CSE = \frac{100 \cdot U \cdot I \cdot t}{m_t \cdot \eta}$$

Se observă faptul că la scăderea randamentului de curent consumul specific de energie electrică crește, generând creșterea prețului de fabricație. Din acest motiv economic, în toate sistemele de electroliză, trebuie avute în vedere menținerea pe parcursul procesului de electroliză a unor condiții care să asigure un consum redus de energie electrică (ca de exemplu menținerea redusă a rezistenței electrice a soluției de electrolit prin adăos de acid care să asigure o tensiune redusă a procesului prin creșterea conductivității electrice). Pe de altă parte trebuie avute în vedere asigurarea unor condiții legate de calitatea produsului urmărit. Spre exemplu, în cazul rafinării electrochimice a cuprului concentrația unor impurități din electrolit trebuie menținută între anumite limite pentru a se evita depunerea lor în masa de cupru electrolitic pur obținut la catodi. Un alt aspect este legat de durata și productivitatea procesului de electroliză. O densitate redusă de curent asigură o puritate mai mare a depozitului catodic obținut dar crește durata în timp a procesului. În cazul rafinării electrochimice a cuprului menționată anterior, se vor utiliza densități de curent cu atât mai mari cu cât puritatea cuprului anodic (supus purificării electrochimice) este mai ridicată. În concluzie, stabilirea condițiilor de electroliză reprezintă un proces de optimizare.

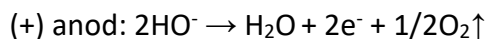
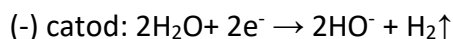
## 4.2. Electroliza apei

În figura de mai jos se prezintă un montaj experimental care poate fi utilizat pentru electroliza apei. Electrozii sunt confecționați din plăcuțe de Pt. La catod se va realiza desecarea hidrogenului iar la anod descărcarea oxigenului. Deasupra electrozilor sunt plasate tuburi pentru colectarea gazelor degajate. Măsurarea tensiunii dintre electrozi se va face cu ajutorul unui voltmetru legat în paralel iar intensitatea curentului electric se va face cu ajutorul unui ampermetru legat în serie. Tensiunea se va aplica cu ajutorul unei surse de curent continuu.

În cazul în care electrolitul este un **mediu acid**, reacțiile care au loc la electrozi sunt:



În cazul în care electrolitul este un **mediu bazic**, reacțiile care au loc la electrozi sunt:



În **mediu neutru**, reacțiile care au loc la electrozi sunt:

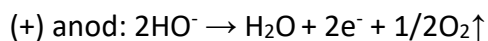
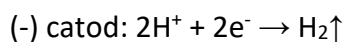
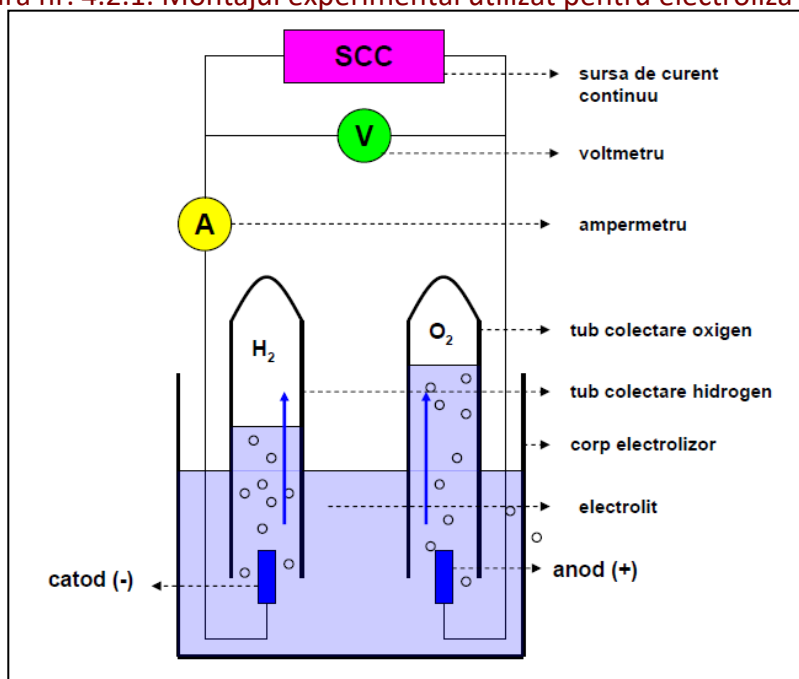
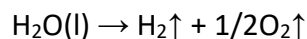


Figura nr. 4.2.1. Montajul experimental utilizat pentru electroliza apei



În toate cazurile procesul global este reacția de descompunere a apei:



Energia minimă necesară disocierii apei se poate calcula în baza energiei libere Gibbs (asociată procesului global):

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\min}$$

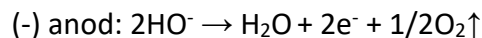
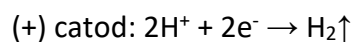
$$E_{\min} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = -\frac{-237.19 \cdot 1000}{2 \cdot 96485} = 1.22(\text{V})$$

Valoarea tensiunii de descompunere a apei se poate calcula considerând pila formată între cei doi electrozi de platină, în baza potențialelor de electrod.

În mediu neutru concentrația ionilor de hidrogen este  $10^{-7}$  mol/L, corespunzătoare pH-ului neutru de 7. Considerăm ambele gaze la presiunea de 1 atm și temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .



Reacțiile de la electrozi sunt:



$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2} = 1} = 0 + 0.059 \cdot \log 10^{-7} = -0.41(\text{V})$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{\text{O}_2} = 1)^{1/2}}{(a_{\text{HO}^-})^2} = 0.4 - 0.059 \cdot \log 10^{-7} = 0.4 + 0.41 = 0.81(\text{V})$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = \varepsilon_a - \varepsilon_c = \varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.81 - (-0.41) = 1.22(\text{V})$$

În mediu acid sau bazic (față de mediul neutru) se modifică concentrațiile ionilor de  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$ . Înlocuind concentrațiile acestor ioni în relațiile de mai sus se observă faptul că indiferent de mediul în care are loc electroliza apei, potențialul de descompunere se menține la valoarea constantă de 1.22 volți.

În mediu acid pH=2 potențialele electrozilor vor fi:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon_{H^+/H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2} = 1} = 0 + 0.059 \cdot \log 10^{-2} = -0.11(V)$$

$$\varepsilon_{O_2/OH^-} = \varepsilon_{O_2/OH^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{O_2} = 1)^{1/2}}{(a_{HO^-})^2} = 0.4 - 0.059 \cdot \log 10^{-12} = 0.4 + 0.71 = 1.11(V)$$

$$E_{H_2O} = \varepsilon_a - \varepsilon_c = \varepsilon_{O_2/OH^-} - \varepsilon_{H^+/H_2} = 1.11 - (-0.11) = 1.22(V)$$

În mediu bazic pH=12 potențialele electrozilor vor fi:

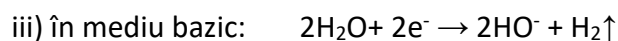
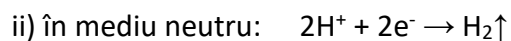
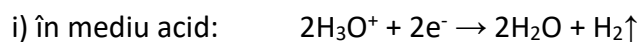
$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon_{H^+/H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2} = 1} = 0 + 0.059 \cdot \log 10^{-12} = -0.71(V)$$

$$\varepsilon_{O_2/OH^-} = \varepsilon_{O_2/OH^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{O_2} = 1)^{1/2}}{(a_{HO^-})^2} = 0.4 - 0.059 \cdot \log 10^{-2} = 0.4 + 0.11 = 0.51(V)$$

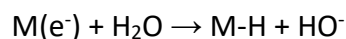
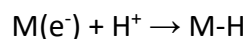
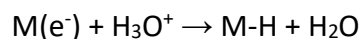
$$E_{H_2O} = \varepsilon_a - \varepsilon_c = \varepsilon_{O_2/OH^-} - \varepsilon_{H^+/H_2} = 0.51 - (-0.71) = 1.22(V)$$

#### 4.2.1. Mecanismul de descărcare al hidrogenului

Reacțiile de descărcare a hidrogenului sunt următoarele:

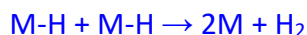


Speciile electroactive sunt reduse pe centrul activi ai suprafeței electrodului având ca urmare electroabsorbția atomului de hidrogen:

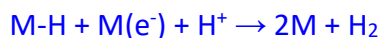


Pentru desorbția atomului de hidrogen, care are ca rezultat generarea moleculei biatomice de hidrogen, sunt considerate posibile două variante:

a) desorbția chimică sau combinarea catalitică atom-atom, consideră difuzia atomului de hidrogen pe suprafața electrodului până la întâlnirea cu alt atom când are loc formarea moleculei de hidrogen:



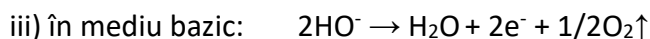
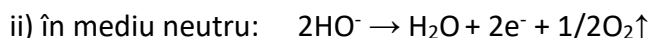
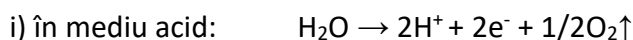
b) desorbția electrochimică sau combinarea ion-atom, presupune o reducere în vecinătatea unui centru care conține un atom de hidrogen absorbit, în acest fel procesul de reducere decurge simultan cu procesul de combinare al atomilor cu formarea moleculei de hidrogen:



În cadrul acestui mecanism pentru a avea loc desorbția electrochimică este necesar ca pe suprafața electrodului să existe o acoperire ridicată cu hidrogen atomic absorbit.

#### 4.2.2. Mecanismul de descărcare al oxigenului

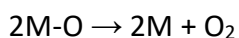
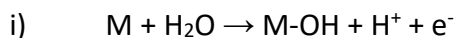
Reacțiile de descărcare a oxigenului sunt următoarele:

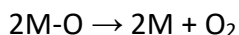
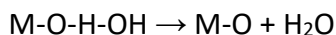
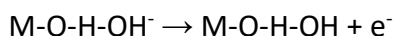
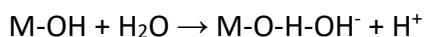
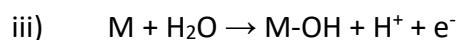
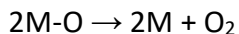
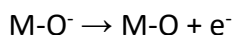
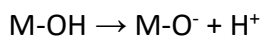
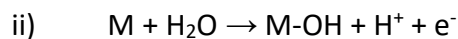


În mediu acid (pH=1) potențialul de descărcare al oxigenului este de 1.17 volți.

$$\mathcal{E}_{O_2/OH^-} = \mathcal{E}_{O_2/OH^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{O_2} = 1)^{1/2}}{(a_{HO^-})^2} = 0.4 - 0.059 \cdot \log 10^{-13} = 0.4 + 0.77 = 1.17(V)$$

La acest potențial majoritatea metalelor participă în reacțiile de dizolvare anodică. Astfel procesul de descărcare al oxigenului este în competiție cu procesele de oxidare anodică a metalelor (Oniciu, 1977). Pentru studiul mecanismului de descărcare al oxigenului este necesar utilizarea unui anod confecționat dintr-un metal bun conducător de electricitate și care să prezinte o rezistență chimică mare la mediul agresiv datorat electrolitului acid (coroziv). Au fost propuse mai multe mecanisme pentru reducerea anodică a oxigenului, dintre care menționăm:





### 4.3. Supratensiunea la descărcarea gazelor

#### 4.3.1. Supratensiunea de descărcare a hidrogenului

Conform potențialului Nerst, potențialul standard de reducere al hidrogenului este 0 volți. În realitate, descărcarea catodică a hidrogenului decurge la valori mai ridicate ale potențialului datorită existenței unui suprapotențial cu care potențialul deviază de la potențialul de echilibru. Acest suprapotențial depinde de natura și proprietățile fizice ale suprafeței materialului din care este confecționat catodul. Astfel dacă catodul este confecționat din platină platinată suprapotențialul este foarte redus. Pentru alte metale valoarea acestui suprapotențial este mult mai ridicat.

În practică, suprapotențialul de descărcare al hidrogenului prezintă dezavantaje dar și avantaje. Ca dezavantaj menționăm cazul extragerii electrolitice ale metalelor cu potențial de reducere mai mare decât al hidrogenului (cupru). La densități mari de curent este posibilă descărcarea catodică a hidrogenului care scăzând randamentul de curent generează o creștere a consumului specific de energie electrică. Ca avantaje putem menționa electroliza unei soluții de clorura de sodiu (halogenuri alcaline) cu utilizarea unui catod de mercur. Datorită supra potențialului mare al descărcării hidrogenului pe mercur, în parcursul procesului nu se va degaja hidrogen și se va forma un amalgam prin înglobarea sodiului în mercurul catodic. Amalgamul de sodiu este stabil atât timp cât este polarizat catodic. Într-un alt vas, amalgamul de sodiu în contact cu apa (fără o polarizare catodică) va elibera  $H_2$  iar în soluție se va forma NaOH de o puritate foarte ridicată. Mercurul se va recircula în etapa de electroliză. Suprapotențialul de descărcare a hidrogenului pe mercur scade cu creșterea conținutului de sodiu în amalgam, din aceasta cauză industrial conținutul de sodiu din amalgam este limitat la concentrația de 0.2%.

Un alt avantaj poate fi considerat extragerea electrolitică a metalelor cu potențial de reducere negativ, în mediu acid. Cu toate ca potențialul de reducere al zincului este negativ, datorită supra

potențialului de descărcare a hidrogenului pe zinc, prin polarizarea catodică a unor soluții cu concentrații relativ mari de zinc este posibilă obținerea electrolică (prin reducere catodică) a metalului. Funcționarea acumulatorului cu plumb este posibilă datorită suprapotențialului ridicat de descărcare catodică a hidrogenului pe acest metal.

Apariția unui suprapotențial la interfața unui electrod arată faptul că procesul electrochimic care are loc are nevoie de o energie mai mare decât energia calculată termodinamic. Acest lucru evidențiază existența unei etape lente în cadrul mecanismului global (Niac și Schonberger, 1970). Datorită faptului că apariția suprapotențialelor este o caracteristică a electrozilor la suprafața cărora au loc descărcări de gaze, etapele lente sunt reacțiile prin care ionii se transformă în gaze sau invers etapele în care gazele se transformă în ioni în electrolit.

**Tabelul nr. 4.3.1.1. Supratensiunile de descărcare a hidrogenului pe diferite metale**

Metalul electrodului	Supratensiunea de descărcare a hidrogenului (V)
Pt (poroasă)	0.005
Au	0.02
Ni (poros)	0.05
Pt (lucioasă)	0.08
Ag	0.15
Cu	0.16
Fe	0.17
Ni (lucios)	0.21
Pb	0.64
Hg	0.78
Zn	0.79

### 4.3.2. Supratensiunea de descărcare a oxigenului

Descărcarea anodică a oxigenului este un proces care decurge cu existența unui suprapotențial mai redus comparativ cu suprapotențialul de descărcare catodică a hidrogenului. Procesul de descărcare al oxigenului poate decurge simultan cu procesul de dizolvare anodică al metalului din care este confecționat anodul.

Foarte puține metale participă la reacții anodice fără descărcarea oxigenului. Suprafața anozilor din platină se acoperă cu un strat de oxid de platină. Dintre consecințele suprapotențialului de descărcare anodică a oxigenului enumerăm reacțiile de oxidare anodică a electrodului și pasivarea anodică a metalelor.

Tabelul nr. 4.3.2.1. Supratensiunile de descărcare a oxigenului pe diferite metale

Metalul electrodului	Supratensiunea de descărcare a oxigenului (V)
Pb	0.31
Pt (poroasă)	0.32
Fe	0.32
Ag	0.45
Ni	0.45
Cu	0.49
Pt (lucioasă)	0.81

### 4.4. Descărcări simultane la electrod

Să considerăm cazul unei extracții electrolitice în cazul unui electrolit care conține sulfat de cupru și acid sulfuric. Ca și catod vom utiliza o plăcută de cupru electrolitic iar ca anod o plăcută de plumb cu aceeași suprafața. Aplicăm cu ajutorul unei surse de curent continuu o anumită tensiune de electroliză. Intensitatea curentului electric o putem măsura prin intermediul unui ampermetru montat în serie în circuitul electric (tensiunea o putem măsura cu ajutorul unui voltmetru de curent continuu montat în paralel în circuit). După o durată de timp, determinăm prin recântărire creșterea de masă a catodului. Aceasta reprezintă masa practică depusă pe catod ( $m_p$ ). Masa teoretică de cupru ( $m_t$ ) care ar fi posibil să se depună pe catod poate să se determine în baza legii electrolizei. Raportând procentual masa practică la masa teoretică se obține valoarea randamentului de curent.

Experimental se observă faptul că randamentul de curent este mai mic de 100%. Să considerăm o valoare de 85%. Această valoare arată faptul că diferența de 15% este cauzată de alte procese electrochimice. În cazul în care refacem experimentul la o valoare superioară de tensiune observăm că valoarea randamentului de curent (raportată la depunerea cuprului) scade la o valoare de 65%. Acest fapt arată creșterea procesului electrochimic secundar de la un randament de 15% la un randament de 35%. Datorită faptului că în cel de-al doilea caz a fost observată apariția unor bule de gaz la suprafața activă a catodului se poate considera faptul că în cazul extracției electrochimice a cuprului ( $\text{Cu}^{2+}$ ) are loc descărcarea simultană a cuprului și hidrogenului ( $\text{H}^+$ ). Randamentul de curent



la extragerea electrochimică a cuprului va depinde de compoziția electrolitului în ioni de  $\text{Cu}^{2+}$  și în ioni de  $\text{H}^+$  și de valoarea tensiunii aplicate.

Un alt exemplu considerat este rafinarea electrochimică a cuprului. În acest caz catodul este confecționat din plăci de cupru pur iar anodul este confecționat din cupru brut care conține o serie de impurități. Aceste impurități pot fi considerate de două tipuri. Impuritățile cu potențial de reducere mai mare decât potențialul de reducere al cuprului nu vor suferi procesul de dizolvare anodică și se vor decanta sub formă de pulbere fină sub anod. Datorită faptului că în principal aceste impurități sunt de Au, Ag și Pt, acestea se vor colecta și prelucra separat ca sursă de metale prețioase. Cealaltă categorie de impurități constau din metale cu potențial de reducere mai mici decât potențialul de reducere al cuprului. Aceste impurități vor trece în electrolit datorită dizolvării anodice. În cazul în care concentrația acestor metale (Fe, Ni, Zn, Mn, Cd) ating o anumită valoare a concentrației există riscul de a se reduce catodic, impurificând astfel cuprul rafinat obținut. Din acest motiv, la rafinarea cuprului, după un anumit timp procesul este oprit iar electrolitul este trimis la o fază secundară de purificare.

Un alt exemplu este extragerea electrochimică a zincului. Zincul poate fi redus catodic din soluții acide de sulfat de zinc utilizând catodi din zinc sau aluminiu și anodi din plumb. Aici apare următoarea problemă: potențialul standard de reducere al hidrogenului este de 0 volți iar potențialul standard de reducere al zincului este de  $-0.7618$  volți. Teoretic zincul nu poate fi redus din soluții acide deoarece potențialul de reducere al hidrogenului este mai pozitiv. Cu toate acestea datorită supratensiunii ridicate ale hidrogenului la descărcarea pe Zn sau pe Al, poate fi realizată extragerea electrochimică a zincului din soluții acide. În funcție de compoziția electrolitului în ioni de zinc și în funcție de aciditate se poate observa un comportament aparent anormal.

La creșterea inițială a tensiunii de electroliză deci la creșterea polarizării catodului, se observă descărcarea predominantă a hidrogenului (vizualizată prin apariția bulelor de gaz la suprafața activă a catodului). La creșterea în continuare a polarizării, descărcarea hidrogenului se reduce și descărcarea zincului se intensifică. Creșterea în continuare a polarizării va genera reducerea depunerii zincului și intensificarea reducerii catodice a hidrogenului. La tensiuni mai mari, descărcarea hidrogenului este predominantă. Pentru un anumit interval al polarizării catodului (pentru un anumit domeniu de tensiuni de electroliză) este posibil extragerea electrochimică a zincului din soluții acide. Acest domeniu depinde în principal de doi factori majori: de compoziția electrolitului în zinc și de aciditatea acestuia și de suprapotențialul de descărcare al hidrogenului pe materialul catodic (natura materialului din care este confecționat catodul).

Toate aceste exemple arată faptul că, în general, în cazul proceselor electrochimice de tip electroliză (extracții electrochimice), dacă electrolitul conține mai multe specii pozitive, procesul electrochimic va fi multiplu. Cu alte cuvinte, la catod nu se va realiza reducerea unei singure specii ci va avea loc descărcarea simultană a mai multor cationi care va decurge în paralel (Oniciu, 1977).

**Descărcarea simultană a cationilor diferiți la suprafața catodului** este un proces care are dezavantaje dar și o serie de avantaje. Dezavantajul major poate fi considerat descărcarea simultană a cationilor metalici cu descărcarea hidrogenului, datorită acestui proces randamentul de curent raportat la cationul de interes este sub 100%, generând apariția costurilor suplimentare cu energia electrică. Ca avantaj, descărcarea simultană a hidrogenului poate fi utilizată pentru fragilizarea

depunerii catodice în cazul obținerii electrochimice a pulberilor metalice din electroliți acizi. În acest caz, în general, dimensiunea medie a pulberilor va fi cu atât mai redusă cu cât descărcarea hidrogenului va fi mai intensă. Un avantaj al descărcării simultane al cationilor metalici este posibilitatea obținerii aliajelor electrochimice. În acest fel pot fi obținute aliaje ale platinei, aliaje ale nichelului, alame (aliaje Zn-Cu) sau bronzuri (aliaje Cu-Sn).

Problematica descărcării simultane a cationilor (a ionului de hidrogen și a ionilor metalici) are la baza faptul că procesele individuale de descărcare sunt caracterizate de densități individuale de curent (diferite), de potențiale standard de reducere diferite și de suprapotențiale de reducere diferite (care depind de tipul de cation și de natura catodului sau de metalul din care este confecționat catodul). Cu toate acestea, potențialul de electrod este comun pentru toate speciile implicate în procesele de reducere catodice.

Practic se poate considera faptul că intensitatea totală a curentului catodic este suma densităților de curent ale proceselor individuale de reducere, în condițiile în care potențialul de electrod este comun pentru toate procesele de reducere.

În tratarea proceselor de descărcare simultană la electrod, trebuie avute în vedere următoarele considerente:

- Densitatea totală de curent este suma densităților speciilor electroactive individuale. Potențialul de electrod este comun tuturor speciilor implicate.
- Densitățile individuale de curent depind de următorii parametrii caracteristici acestor specii ca: potențialele de reducere standard, valorile supra potențialelor de electrod (influențate de natura metalului din care este confecționat catodul prin intermediul curenților de schimb la echilibru și a factorului de simetrie), concentrațiile speciilor din electrolit. Bineînțeles și temperatura manifestă o anumită influență asupra procesului de codepunere.
- Mecanismele cinetice prin care decurg procesele de descărcare individuale. Este posibil ca un cation să se reducă prin transfer cinetic de sarcină electrică iar celălalt cation să se reducă printr-un mecanism difuzional sau mixt.
- Pe durata procesului de codepunere pot apărea modificări ale concentrațiilor electrolitului sau a compoziției aliajului depus la catod. Aceste modificări atrag după sine modificări ale densităților individuale de curent și a mecanismelor cinetice individuale. În consecința, obținerea electrochimică a aliajelor este o problemă complexă, ea se realizează în condiții riguros controlate privind temperatura, compoziția electrolitului, natura electrozilor și potențialul aplicat catodului.

#### 4.4.1. Depunerea aliajelor. Cinetica de transfer de sarcină

În studiul proceselor de descărcare simultană a cationilor, modelarea procesului aduce informații utile asupra efectelor factorilor de influență. În fișierul "4.4.1. Depunerea aliajelor (CTS).xls" a fost realizată o simulare a procesului de reducere simultană a două metale  $M_{e1}$  și  $M_{e2}$ , considerând faptul că pentru ambele forme cationice, cinetica de reducere este cinetica de transfer de sarcină. Primele 3 worksheet-uri (tab color negru) conțin calculele implicate. Al patrulea worksheet "4 PARAMETRII SI REZULTATE" (tab color roșu) permite introducerea datelor de modelare pentru cei doi cationi:

- intensitatea curentului de schimb la echilibru ( $I_0$ )
- factorul de simetrie ( $\alpha$ )
- valența cationului sau numărul de electroni schimbați ( $n$ )
- temperatura ( $t$ )
- potențialul de reducere standard ( $\epsilon$ )
- masa atomică a cationului ( $A$ )
- domeniul de potențial al electrodului pentru care se calculează compoziția aliajului ( $\epsilon_{\max}$  respectiv  $\epsilon_{\min}$ )

Toate aceste valori (corespunzătoare celor doi cationi) sunt marcate pe fond negru. Modificarea lor atrage modificarea rezultatelor. Rezultatele obținute sunt prezentate în doua modalități:

i) sub forma unor diagrame care reprezintă variațiile densităților individuale de curent (pentru cei doi cationi considerați) în funcție de potențialul aplicat electrodului și variația compoziției depozitului catodic în cele două metale (exprimate procentual) în funcție de potențialul electrodului

ii) sub forma valorilor potențialului de electrod, a valorilor densităților individuale și a densității globale de curent și a procentelor celor două metale din compoziția aliajului electrochimic (pe domeniul de aliere stabilit ca date de modelare). Aceste date sunt prezentate în coloanele AF – AK.

Worksheet-urile 5-7 (tab color verde) conțin rezultatele obținute la modelarea procesului. Această modelare s-a realizat prin menținerea constantă a tuturor parametrilor de influență cu excepția unui singur parametru care a fost modificat între anumite limite.

Modelarea aliajelor are la baza calculul densităților individuale de curent în baza cineticii de transfer de sarcină, densitatea globală reprezentând suma densităților individuale de curent. Calcularea potențialului de electrod s-a realizat în baza suprapotențialelor și a potențialelor standard de reducere:

$$I_1 = I_{01} \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha_1)n_1 \cdot F \cdot \eta_1}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_1 n_1 \cdot F \cdot \eta_1}{RT}} \right)$$

$$I_2 = I_{02} \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha_2)n_2 \cdot F \cdot \eta_2}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_2 n_2 \cdot F \cdot \eta_2}{RT}} \right)$$

$$I = I_1 + I_2$$

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_{eq}$$

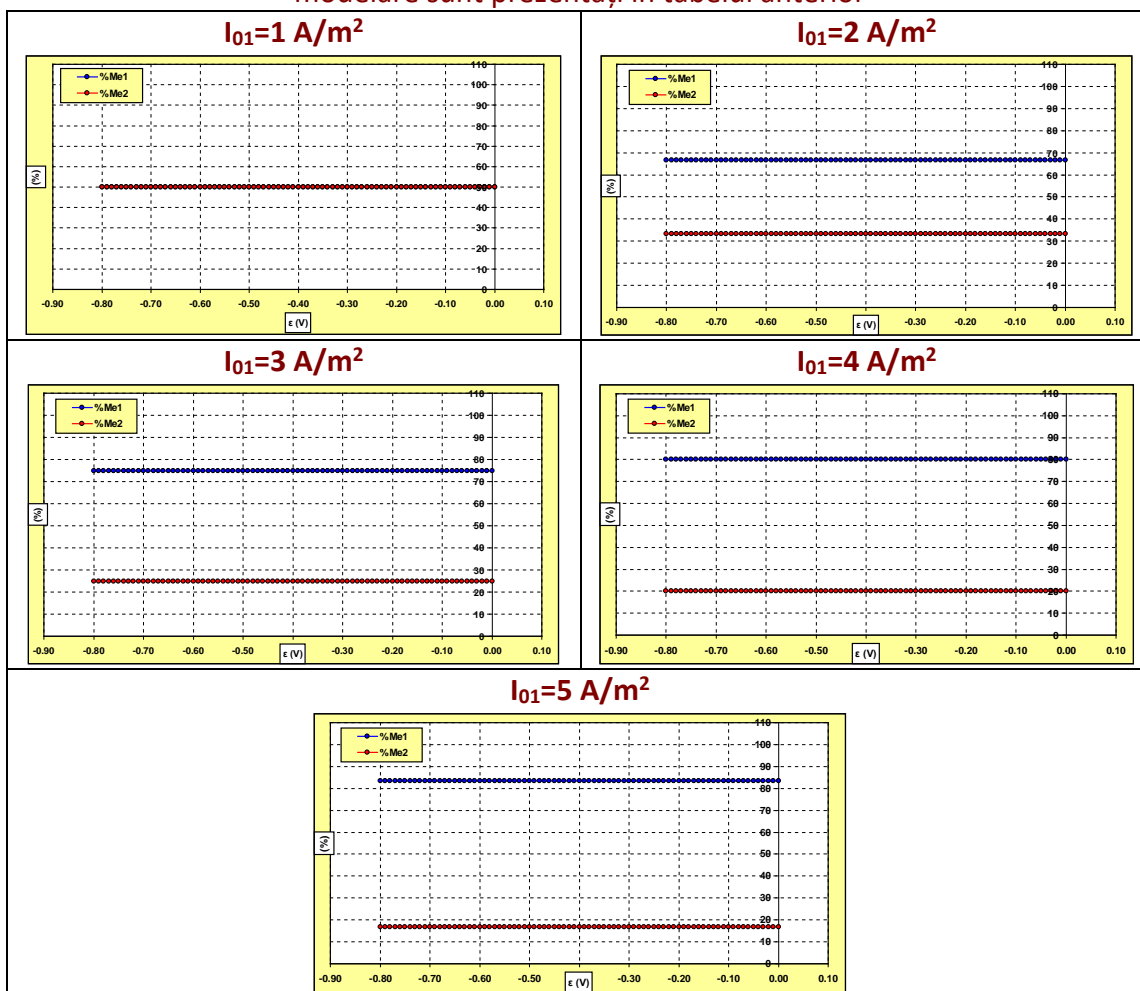
$$\varepsilon = \eta_1 + \varepsilon_{eq1} = \eta_2 + \varepsilon_{eq2}$$

1) Un caz de modelare a avut ca scop evidențierea efectului pe care îl are **modificarea valorilor intensității curentului de schimb la echilibru** asupra compoziției aliajului obținut electrochimic. Pentru aceasta au fost considerați parametrii de modelare prezentați în **tabelul 4.4.1.1**. Intensitatea curentului de schimb pentru Me<sub>2</sub> a fost menținută la valoarea de 1 A/m<sup>2</sup> iar intensitatea curentului de schimb Me<sub>2</sub> a fost crescută succesiv de la 1 la 5 A/m<sup>2</sup>. Dacă valorile intensităților de schimb la echilibru sunt egale iar toți parametrii de modelare sunt egali, la orice valoare a potențialului se obține un aliaj cu concentrațiile de 50% Me<sub>1</sub> și 50% Me<sub>2</sub>. La creșterea curentului de schimb la echilibru pentru Me<sub>1</sub> de la 1 la 5 A/m<sup>2</sup>, se înregistrează o creștere a conținutului de Me<sub>1</sub> în aliaj de la 50% la 83.33% (**figura 4.4.1.1**). Dacă restul parametrilor sunt egali compoziția aliajului nu depinde de potențialul aplicat electrodului.

**Tabelul nr. 4.4.1.1. Parametrii de modelare**

		<b>Me1</b>	<b>Me2</b>
<b>I<sub>0</sub></b>	<b>(A/m<sup>2</sup>)</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>α</b>		<b>0.5</b>	<b>0.5</b>
<b>n</b>		<b>2</b>	<b>2</b>
<b>t</b>	<b>gC</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>ε<sub>eq</sub></b>	<b>V</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>F</b>	<b>C/mol</b>	<b>96485</b>	<b>96485</b>
<b>R</b>	<b>J/(mol·K)</b>	<b>8.31</b>	<b>8.31</b>
<b>T</b>	<b>gK</b>	<b>298.15</b>	<b>298.15</b>
<b>DOMENIUL DE ALIERE:</b>			
	<b>ε max</b>		<b>0</b>
	<b>ε min</b>		<b>-0.8</b>
	<b>ε max (ADMIS)</b>		<b>0</b>
			<b>OK</b>
<b>MASE ATOMICE:</b>			
	<b>A(Me1)</b>		<b>50</b>
	<b>A(Me2)</b>		<b>50</b>

Figura nr. 4.4.1.1. Influența variației intensității curentului de schimb la echilibru. Parametrii de modelare sunt prezentați în tabelul anterior

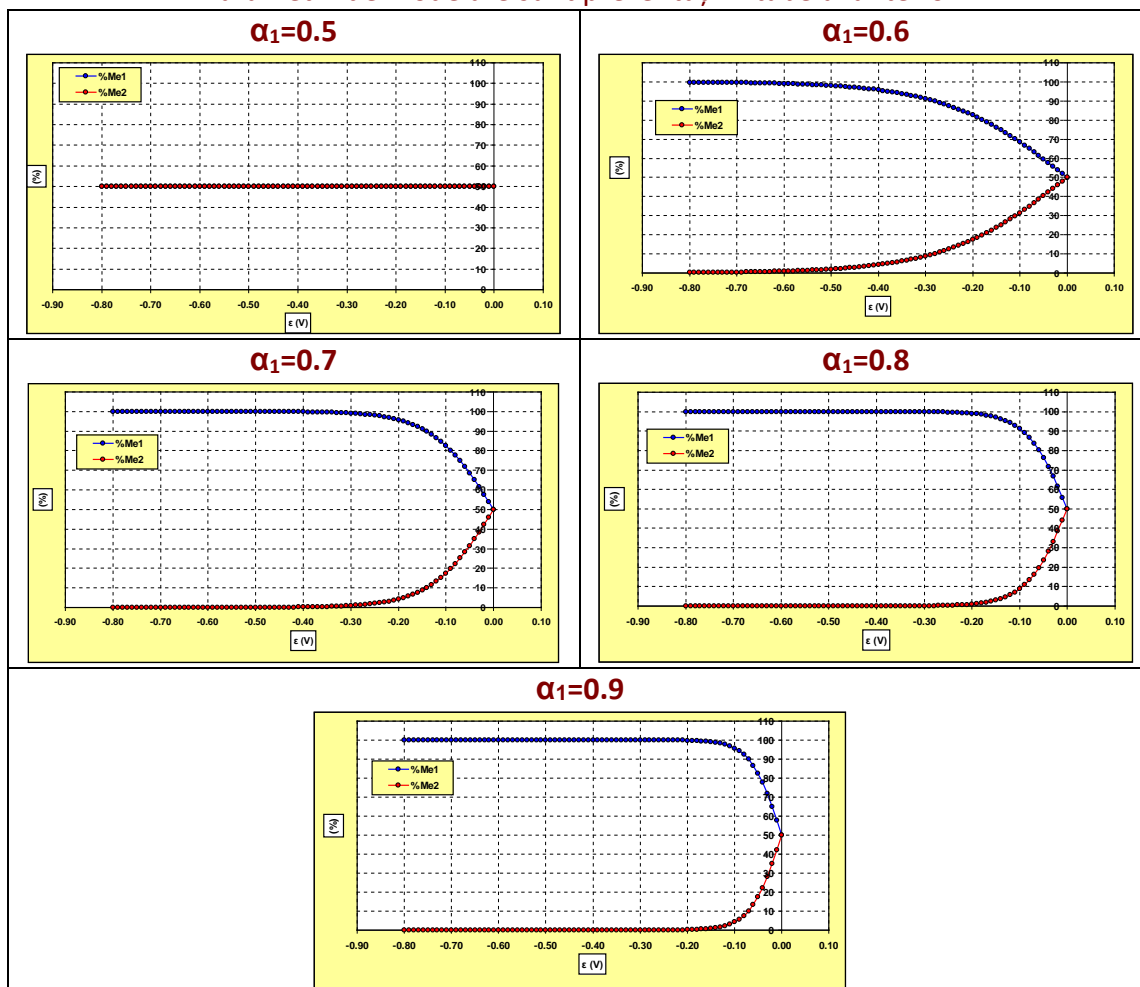


2) Un caz de modelare a avut ca scop evidențierea efectului pe care îl are **modificarea factorului de simetrie** asupra compoziției aliajului obținut electrochimic. Pentru aceasta au fost considerați **parametrii de modelare prezentați în tabelul 4.4.1.2**. Factorul de simetrie pentru  $M_{e2}$  a fost menținut la valoarea de 0.5 iar factorul de simetrie pentru  $M_{e1}$  a fost crescut succesiv de la 0.5 la 0.9. Dacă valorile factorilor de simetrie sunt egale iar toți parametrii de modelare sunt egali, la orice valoare a potențialului se obține un aliaj cu concentrațiile de 50%  $M_{e1}$  și 50%  $M_{e2}$ . La creșterea factorului de simetrie pentru  $M_{e1}$  de la 0.5 la 0.9, se înregistrează o creștere a conținutului de  $M_{e1}$  în aliaj de la 50% către 100% (**figura 4.4.1.2**). Aceasta creștere a conținutului de  $M_{e1}$  în aliaj va fi cu atât mai rapidă la scăderea potențialului electrodului cu cât valoarea factorului de simetrie pentru  $M_{e1}$  va fi mai ridicată.

Tabelul nr. 4.4.1.2. Parametrii de modelare

		Me1	Me2
$I_0$	(A/m <sup>2</sup> )	1	1
$\alpha$		0.5	0.5
n		2	2
t	gC	25	25
$\epsilon_{eq}$	V	0	0
F	C/mol	96485	96485
R	J/(mol·K)	8.31	8.31
T	gK	298.15	298.15
<b>DOMENIUL DE ALIERE:</b>			
	$\epsilon$ max		0
	$\epsilon$ min		-0.8
	$\epsilon$ max (ADMIS)		0
			OK
<b>MASE ATOMICE:</b>			
	A(Me1)		50
	A(Me2)		50

Figura nr. 4.4.1.2. Influența variației factorului de simetrie. Parametrii de modelare sunt prezenți în tabelul anterior



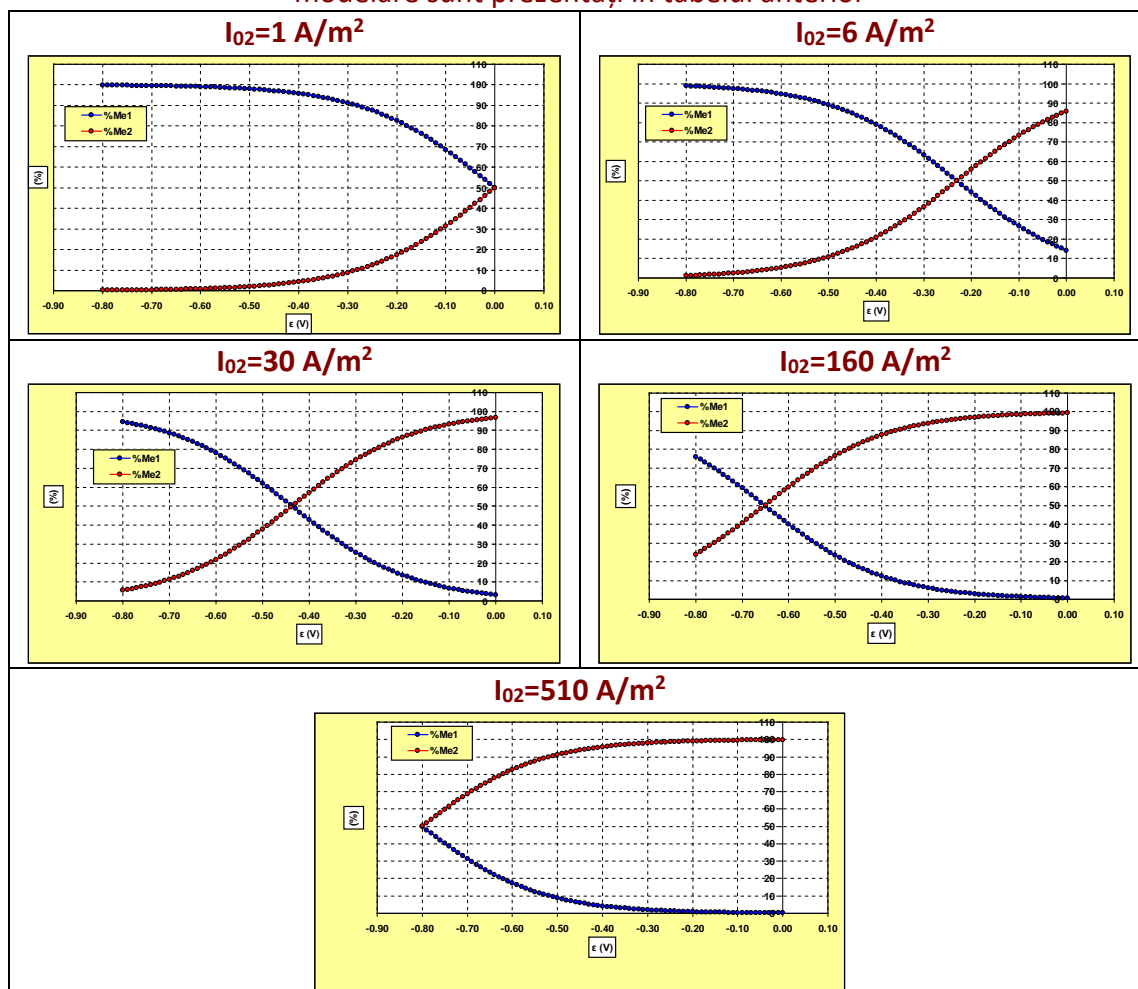
## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

3) Un alt caz de modelare a avut ca scop evidențierea efectului pe care îl are modificarea intensității curentului de schimb la echilibru asupra compoziției aliajului obținut electrochimic, în condițiile în care valorile factorilor de simetrie și a potențialelor standard de reducere pentru cei doi cationi sunt diferite. Pentru aceasta au fost considerați parametrii de modelare prezentați în tabelul 4.4.1.3. Intensitatea curentului de schimb la echilibru pentru  $Me_1$  a fost menținut la valoarea de  $1 \text{ A/m}^2$  iar intensitatea curentului de schimb la echilibru pentru  $Me_2$  a fost crescut succesiv de la 1 la  $510 \text{ A/m}^2$ . Variațiile obținute ale compoziției aliajului în metale în funcție de valoarea de potențial a electrozudului sunt prezentate în figura 4.4.1.3. În acest caz se observă faptul că în funcție de valoarea densității de curent de schimb la echilibru pentru  $Me_2$  și în funcție de valoarea potențialului de electrod pot fi obținute compoziții diferite ale aliajului electrochimic.

Tabelul nr. 4.4.1.3. Parametrii de modelare

		Me1	Me2
<b>I<sub>0</sub></b>	<b>(A/m<sup>2</sup>)</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>α</b>		<b>0.7</b>	<b>0.6</b>
<b>n</b>		<b>2</b>	<b>2</b>
<b>t</b>	<b>gC</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>ε<sub>eq</sub></b>	<b>V</b>	<b>0.3</b>	<b>0.35</b>
<b>F</b>	<b>C/mol</b>	<b>96485</b>	<b>96485</b>
<b>R</b>	<b>J/(mol·K)</b>	<b>8.31</b>	<b>8.31</b>
<b>T</b>	<b>gK</b>	<b>298.15</b>	<b>298.15</b>
<b>DOMENIUL DE ALIERE:</b>			
	<b>ε max</b>		<b>0</b>
	<b>ε min</b>		<b>-0.8</b>
	<b>ε max (ADMIS)</b>		<b>0.3</b>
			<b>OK</b>
<b>MASE ATOMICE:</b>			
	<b>A(Me1)</b>		<b>50</b>
	<b>A(Me2)</b>		<b>50</b>

Figura nr. 4.4.1.3. Influența variației intensității curentului de schimb la echilibru. Parametrii de modelare sunt prezentați în tabelul anterior



#### 4.4.2. Depunerea aliajelor. Cinetica mixtă de transfer de sarcină și transfer de masă

În fișierul “4.4.2. Depunerea aliajelor (CTM).xls” a fost realizată o simulare a procesului de coreducere a două metale  $Me_1$  și  $Me_2$ , considerând faptul că pentru ambele forme cationice cinetica de reducere este cinetică mixtă de transfer de sarcină și transfer de masă. Primele 3 worksheet-uri (tab color negru) conțin calculele implicate. Al patrulea worksheet “4 PARAMETRII SI REZULTATE” (tab color roșu) permite introducerea datelor de modelare pentru cei doi cationi:

- intensitatea curentului de schimb la echilibru ( $I_0$ )
- factorul de simetrie ( $\alpha$ )
- valența cationului sau numărul de electroni schimbați ( $n$ )
- temperatura ( $t$ )
- coeficientul de difuzie al formei Red
- coeficientul de difuzie al formei Ox
- concentrația formei Red
- concentrația formei Ox



- grosimea stratului de difuzie
- potențialul de reducere standard ( $\varepsilon$ )
- masa atomică a cationului (A)
- domeniul de potențial al electrodului pentru care se calculează compoziția aliajului ( $\varepsilon_{\max}$  respectiv  $\varepsilon_{\min}$ )

Toate aceste valori (corespunzătoare celor doi cationi) sunt marcate pe fond negru. Modificarea lor atrage modificarea rezultatelor. Rezultatele obținute sunt prezentate în două modalități similare cazului anterior:

i) sub forma unor diagrame care reprezintă variațiile densităților individuale de curent (pentru cei doi cationi considerați) în funcție de potențialul aplicat electrodului și variația compoziției depozitului catodic în cele două metale (exprimate procentual) în funcție de potențialul electrodului.

ii) sub forma valorilor potențialului de electrod, a valorilor densităților individuale și a procentelor celor două metale din compoziția aliajului electrochimic (pe domeniul de aliere stabilit ca date de modelare). Aceste date sunt prezentate în coloanele Y – AC.

În worksheet-uL 5 (tab color verde) se prezintă rezultatele obținute la modelarea procesului. Această modelare s-a realizat prin menținerea constantă a tuturor parametrilor de influență cu excepția unui singur parametru care a fost modificat între anumite limite.

Modelarea aliajelor are la bază calculul densităților individuale de curent în baza cineticii mixte, densitatea globală reprezentând suma densităților individuale de curent. Calcularea potențialului de electrod s-a realizat în baza următoarelor relații:

$$i_1 = \frac{\left[ e^{\frac{(1-\alpha_1)n_1 \cdot F \cdot \eta_1}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_1 n_1 \cdot F \cdot \eta_1}{RT}} \right]}{\frac{1}{i_{01}} + \frac{1}{i_{LA1}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha_1)n_1 \cdot F \cdot \eta_1}{RT}} - \frac{1}{i_{LC1}} \cdot e^{\frac{-\alpha_1 n_1 \cdot F \cdot \eta_1}{RT}}}$$

$$i_2 = \frac{\left[ e^{\frac{(1-\alpha_2)n_2 \cdot F \cdot \eta_2}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_2 n_2 \cdot F \cdot \eta_2}{RT}} \right]}{\frac{1}{i_{02}} + \frac{1}{i_{LA2}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha_2)n_2 \cdot F \cdot \eta_2}{RT}} - \frac{1}{i_{LC2}} \cdot e^{\frac{-\alpha_2 n_2 \cdot F \cdot \eta_2}{RT}}}$$

$$I = i_1 + i_2$$

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_{eq}$$

$$\varepsilon = \eta_1 + \varepsilon_{eq1} = \eta_2 + \varepsilon_{eq2}$$

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Un caz de modelare a avut ca scop evidențierea efectului pe care îl are modificarea concentrației speciei oxidate a unuia dintre participanți asupra compoziției aliajului obținut electrochimic. Pentru aceasta au fost considerați parametrii de modelare prezentați în tabelul 4.4.2.1. Pentru cele două specii electroactive au fost considerate valori diferite ale curentului de schimb la echilibru, ale factorilor de simetrie și ale potențialelor standard de reducere. Concentrația ionilor de  $M_{e2}^{n2+}$  a fost menținută constantă la valoarea de 1 mol/L iar concentrația celui alt cation a fost variată teoretic pe domeniul 0.1 – 10 mol/L. În figura 4.4.2.1. se prezintă variațiile compoziției aliajului obținut în funcție de valoarea potențialului de electrod precum și variațiile corespunzătoare ale densităților de curent individuale în funcție de valoarea potențialului. Creșterea în continuare a raportului dintre concentrațiile formelor oxidate ale celor două specii electroactive va genera modificarea mai accentuată a profilului de variație a compoziției aliajului electrochimic în funcție de valoarea potențialului de electrod. În figura 4.4.2.2. se prezintă profilele teoretice obținute în urma modelării procesului.

Tabelul nr. 4.4.2.1. Parametrii de modelare

			Me1	Me2
Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	2	0.05
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.06	0.5
Numarul de electroni implicati	n		2	2
Temperatura	t	gC	25	25
Constanta lui Faraday	F	C/mol	96485	96485
Constanta universala a gazelor	R	J/(mol·K)	8.31	8.31
Numarul e	e	exp(1)	2.7183	2.7183
Temperatura	T	K	298.15	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	D(Red)	cm <sup>2</sup> /s	1.50E-05	1.50E-05
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	D(Ox)	cm <sup>2</sup> /s	1.50E-05	1.50E-05
Concentratia speciei Red	C(Red)	mol/l	1.0	1.0
Concentratia speciei Ox	C(Ox)	mol/l	1.0	1.0
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.050	0.050
Curentul limita anodic	$i(LA)$		5.79E+01	5.79E+01
Curentul limita catodic	$i(LC)$		-5.79E+01	-5.79E+01
DOMENUL GRAFIC AL POTENTIALULUI:		V	$\epsilon$ (min)	$\epsilon$ (max)
		V	-1.00	1.00
	$i_0/i_{LA}$		3.45E-02	8.64E-04
	$i_0/i_{LC}$		-3.45E-02	-8.64E-04
Potentialul de reducere standard	$\epsilon_{eq}$	V	-0.100	-0.250
MASE ATOMICE:	A	g/mol	50	50
DOMENIUL DE ALIERE:	max (ADMIS)		$\epsilon$ min	$\epsilon$ max
	-0.25	V	-1.50	-0.26

Figura nr. 4.4.2.1. Influența variației concentrației speciei electroactive. Parametrii de modelare sunt prezentați în tabelul anterior  $C(\text{Me}_2) = 1 \text{ mol/L}$

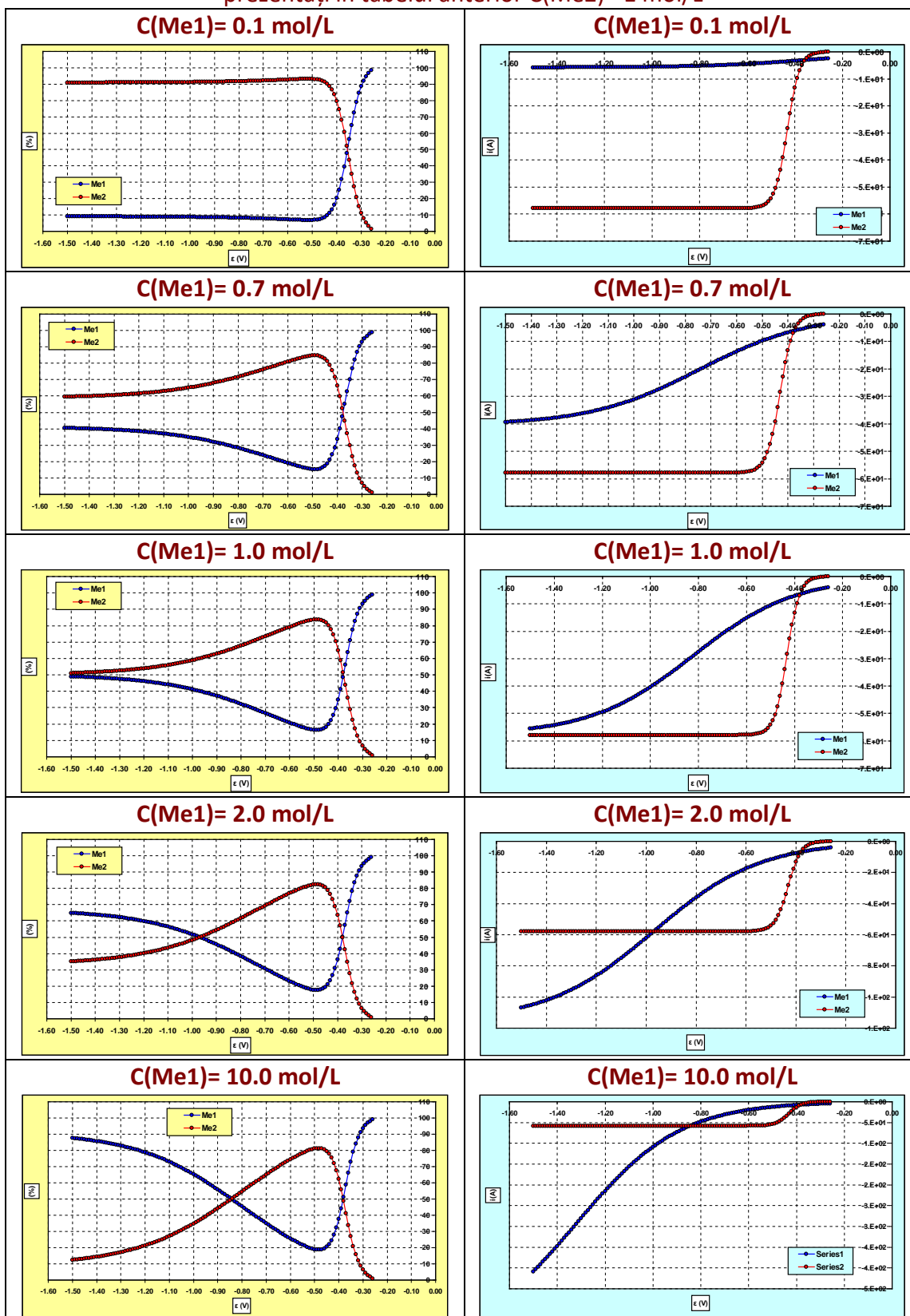
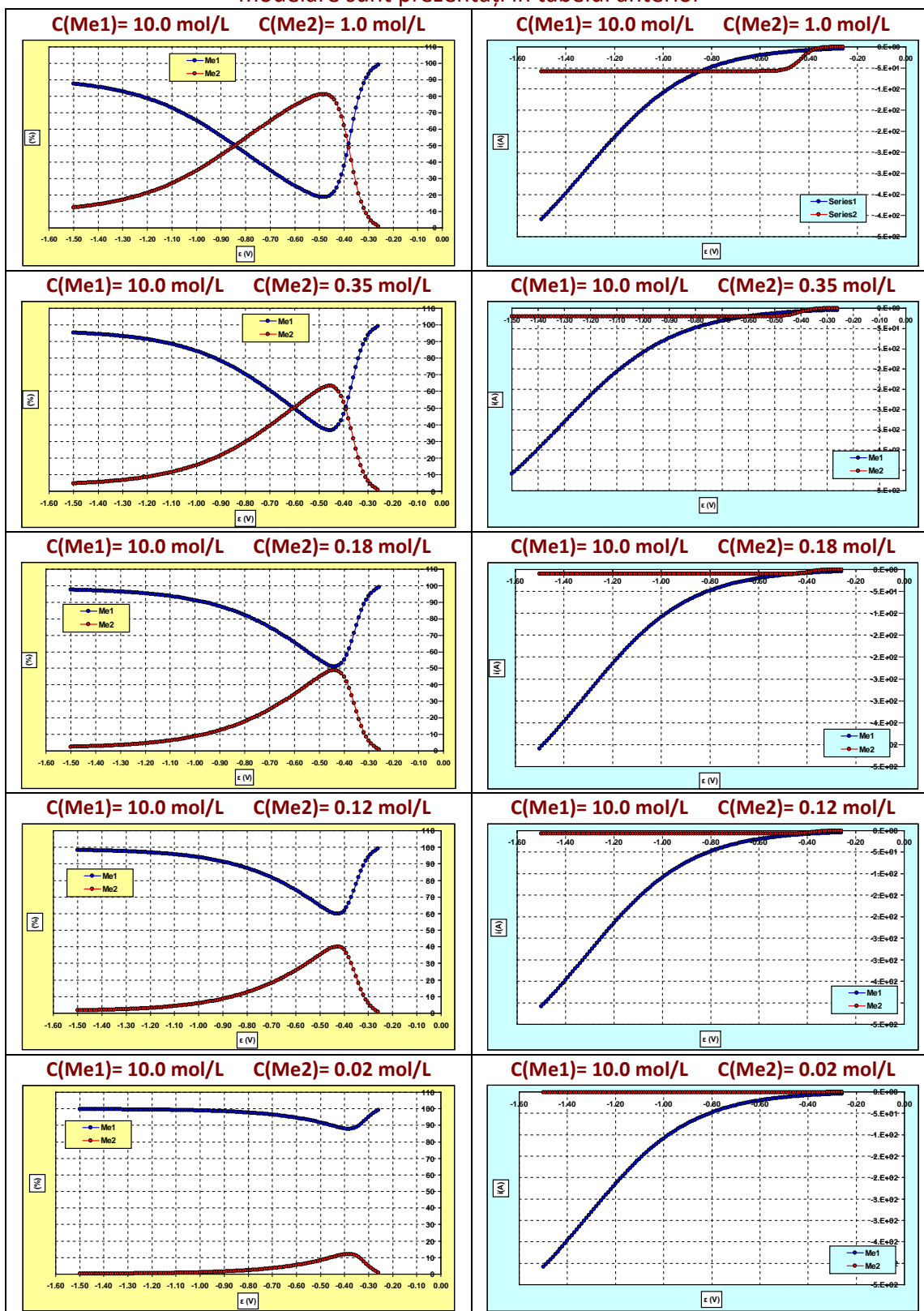


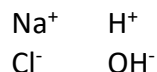
Figura nr. 4.4.2.2. Influența variației raportului concentrațiilor speciilor electroactive. Parametrii de modelare sunt prezentați în tabelul anterior



## 4.5. Utilizările electrolizei

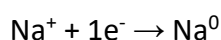
### 4.5.1. Electroliza soluțiilor apoase de NaCl

Considerăm o soluție neutră (pH=7) cu o concentrație de 1 mol/L NaCl. Soluția apoasă de NaCl conține următoarele specii ionice:

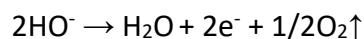


Se pot considera următoarele reacții electrochimice:

La catod (-) este posibilă reacția de reducere a sodiului și reacția de descărcare a hidrogenului:



La anod (+) sunt posibile reacțiile de descărcare ale clorului și oxigenului:



Sa calculăm potențialele de descărcare (de reducere) ale speciilor prezente în soluția apoasă de NaCl:

$$\mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2} = 1} = 0 + 0.059 \cdot \log 10^{-7} = -0.41(\text{V})$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na}^+/\text{Na}^0} = \mathcal{E}_{\text{Na}^+/\text{Na}^0}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=1) \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}^0} = 1} = -2.71(\text{V})$$

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \mathcal{E}_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{\text{O}_2} = 1)^{1/2}}{(a_{\text{HO}^-})^2} = 0.4 - 0.059 \cdot \log 10^{-7} = 0.4 + 0.41 = 0.81(\text{V})$$

$$\mathcal{E}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \mathcal{E}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{R \cdot T}{z(=2) \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{\text{Cl}_2} = 1)}{(a_{\text{Cl}^-})^2} = 1.35(\text{V})$$

La catod se va descarca cationul care are cel mai mare potențial de reducere, deci se va descarca hidrogenul.

La anod se va descarca anionul care are cel mai mare potențial de oxidare (cel mai mic potențial de reducere). Având în vedere faptul că potențialul de oxidare al oxigenului este de -0.81V iar potențialul

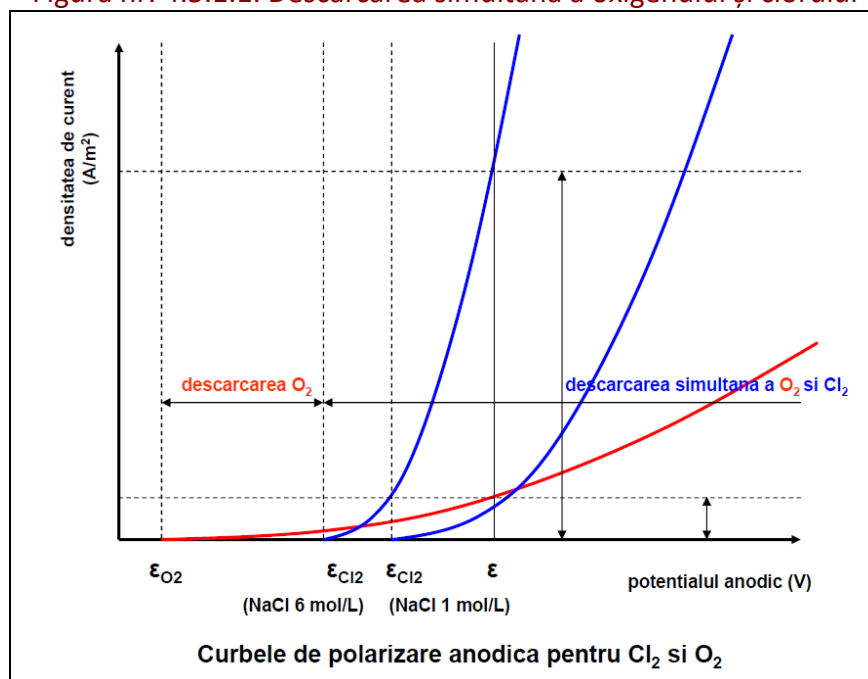
de oxidare al clorului este de  $-1.35V$ , la anod ar trebui să aibă loc teoretic degajarea oxigenului. Cu toate acestea, datorită **supra potențialului ridicat al descărcării oxigenului**, la anod va avea loc descărcarea clorului, astfel încât reacția globală a procesului va fi:



Pentru descărcarea clorului, anodul trebuie confecționat dintr-un material care să asigure o supratensiune ridicată pentru oxigen și mica pentru clor. Platina îndeplinește aceste condiții și în plus prezintă și cea mai bună stabilitate în atmosfera de clor, dar datorită prețului ridicat al platinei se folosesc anodi din grafit.

Analizând curbele de polarizare anodică pentru clor și oxigen se observă faptul că la densități mici de curent după atingerea potențialului de descărcare al oxigenului și până la atingerea potențialului de descărcare al clorului, la anod se va realiza doar descărcarea oxigenului. La potențiale mai mari decât potențialul de descărcare al clorului, la anod se va realiza descărcarea simultană a celor două gaze. Datorită faptului că panta curbei de polarizare anodică a clorului este mai mare comparativ cu panta curbei de polarizare anodică a oxigenului, cu creșterea densității de curent va crește proporția de curent utilizată pentru descărcarea clorului și va scădea proporția de curent utilizată pentru descărcarea oxigenului, cu alte cuvinte creșterea densității anodice de curent va genera creșterea randamentului de obținere a clorului.

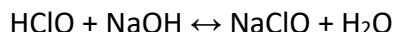
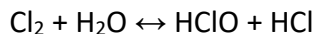
Figura nr. 4.5.1.1. Descărcarea simultană a oxigenului și clorului



Pe de altă parte, creșterea concentrației soluției în clorură de sodiu, conform ecuației lui Nernst, va genera o scădere a potențialului de descărcare al clorului. Cu cât concentrația în clorură de

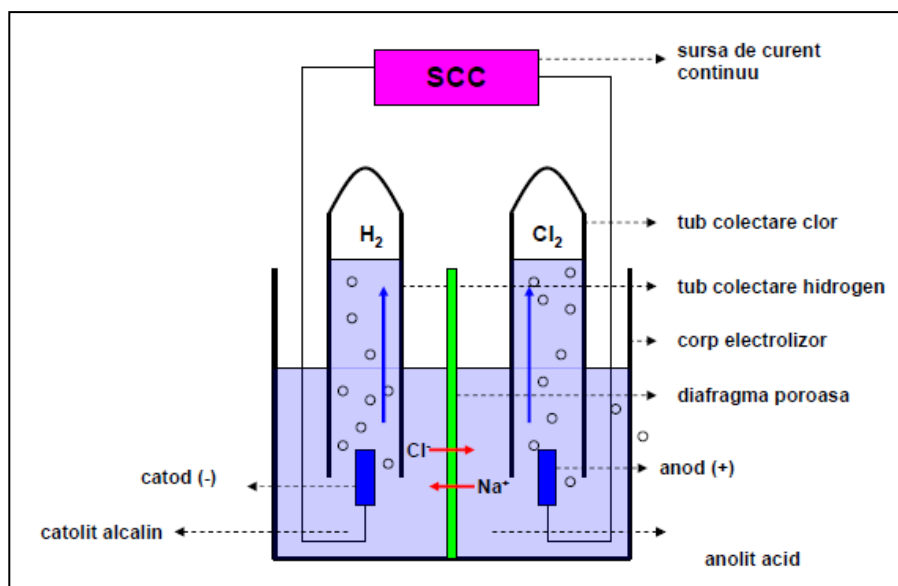
sodiu a electrolitului este mai ridicată, cu atât va avea loc mai ușor descărcarea clorului simultan cu creșterea randamentului de obținere al acestuia.

O reacție secundară a procesului este legată de dizolvarea clorului degajat anodic în electrolit cu formarea acidului hipocloros:



Acidul hipocloros va reacționa cu hidroxidul de sodiu format la catod și va genera obținerea hipocloritului de sodiu. În consecință, pentru obținerea electrochimică a hidroxidului de sodiu **este necesar separarea spațiului anodic de spațiul catodic utilizând diafragme**. La începutul electrolizei, în electrolit, electricitatea este transportată de ionii de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$ . Pe măsură ce scade concentrația de  $\text{NaCl}$  în spațiul anodic (ca urmare a degajării  $\text{Cl}_2$ ) și crește concentrația de  $\text{NaOH}$  (ca urmare a degajării  $\text{H}_2$ ) în spațiul catodic, la transportul electricității vor participa și ionii  $\text{HO}^-$ . Descărcarea acestor ioni la anod va duce la scăderea randamentului de curent pentru clor și pentru hidroxidul de sodiu.

Figura nr. 4.5.1.2. Electroliza cu diafragmă a soluțiilor de clorura de sodiu

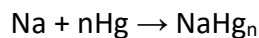


Electroliza soluțiilor de clorură de sodiu fără separarea spațiilor anodice și catodice reprezintă o tehnologie electrochimică de obținere a hipocloritului de sodiu. În acest caz reacția secundară din procesul electrochimic de obținere a hidroxidului de sodiu devine principala reacție a procesului.

O proprietate deosebită a mercurului este aceea că are o supratensiune foarte ridicată pentru hidrogen. Datorită acestui fapt s-a realizat electroliza soluțiilor de clorura de sodiu pe un catod care constă dintr-un strat de mercur. Pe acest catod se vor descarca ionii de sodiu cu formarea unui amalgam de sodiu. Fluiditatea amalgamului care trebuie să asigure descărcarea sodiului și blocarea descărcării hidrogenului este asigurată prin menținerea unui conținut de sodiu al amalgamului de

maxim 0.2%. Cât timp acest amalgam este polarizat negativ acesta va fi stabil. Ca material anodic se poate folosi grafitul sau titanul acoperit cu platină.

Procesele care au loc la electrozi sunt:



Procesul global este:

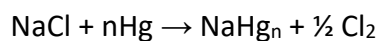
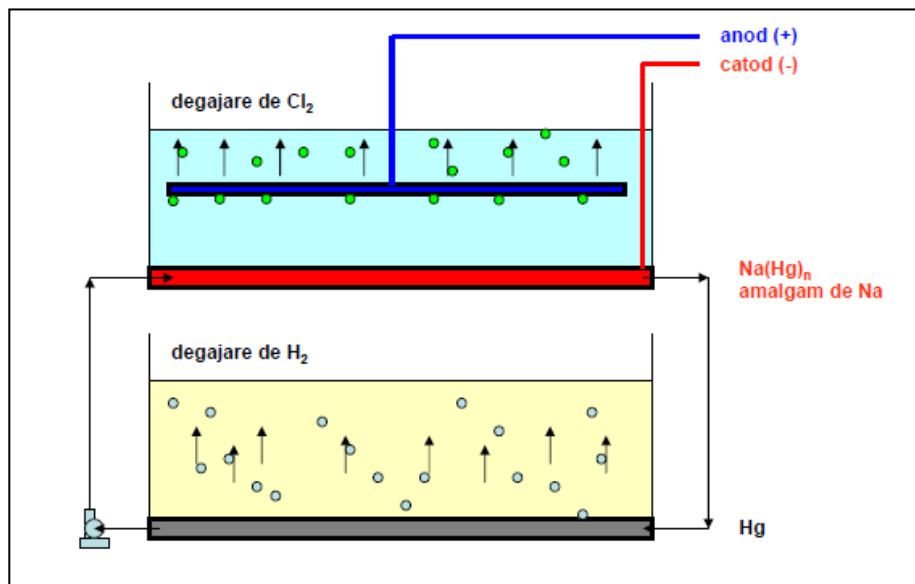
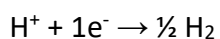
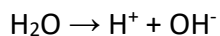
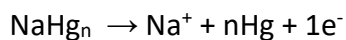


Figura nr. 4.5.1.3. Electroliza cu catod de mercur a soluțiilor de clorură de sodiu

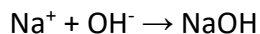


Amalgamul este trecut într-un alt electrolizor unde în contact cu apa va elibera hidrogen și va duce la formarea unei soluții de hidroxid de sodiu de o puritate ridicată, simultan cu regenerarea mercurului care va fi recirculat în etapa de electroliză (Filipescu, 1986).

Au loc următoarele reacții chimice:







Reacția globală este:



Descompunerea amalgamului de sodiu cu regenerarea mercurului, eliberarea hidrogenului și formarea hidroxidului de sodiu, poate fi considerată o pilă galvanică:



#### 4.5.2. Obținerea apei grele

**Apa (H<sub>2</sub>O)** reprezintă un compus realizat între doi atomi de hidrogen și unul de oxigen în baza unor legături covalente polare. Atomul de hidrogen prezintă un număr de trei izotopi:

- i) H (hidrogen) care conține în nucleu un proton și un neutron
- ii) D (deuteriu) care conține în nucleu un proton și doi neutroni
- iii) T (tritiu) care conține în nucleu un proton și trei neutroni

**Apa semigrea (HDO)** este apa care conține în moleculă un atom de hidrogen și unul de deuteriu și are masa moleculară de 19 g/mol. **Apa grea (D<sub>2</sub>O)** în care ambii atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu atomi de deuteriu are o masă moleculară de 20 g/mol comparativ cu masa moleculară a apei (18 g/mol). Proporția normală dintre deuteriu și hidrogen în apa standard este de 155,7 ppm. **Apa supergrea (T<sub>2</sub>O)** care conține doi atomi de tritiu are o masă moleculară de 22 g/mol. Proporția normală dintre tritiu și hidrogen în apa standard este de  $0.18 \cdot 10^{-10}$  ppm.

Datorită neutronilor prezenți în plus, moleculele de apă care conțin izotopi ai hidrogenului vor avea mase moleculare diferite și implicit proprietăți fizico-chimice ușor diferite.

**Tabelul nr. 4.5.2.1. Proprietățile fizice ale apei, apei grele și supergrele**

	Apa standard	Apa grea	Apa supergrea
Temperatura de fierbere (°C)	100	101.4	101.51
Temperatura de topire (°C)	0	3.83	4.49
Densitatea maximă (g/ml)	0.99997 (4°C)	1.2 (11.6°C)	1.215 (13.4°C)

Potențialul de reducere al deuteriului este -0.003 volți iar supratensiunea la electroliză este cu 0.1 volți mai mare decât a hidrogenului. Datorită acestor aspecte, în cazul electrolizei apei, pe măsură ce are loc descompunerea apei cu formarea gazelor de H<sub>2</sub> și O<sub>2</sub>, în electrolit se va înregistra o acumulare de apă grea. În apa standard conținutul de deuteriu este de H:D=1:6400. O analiză a reziduurilor la o centrală hidroelectrică de 60MW în Telemark (Norvegia) care urmărea obținerea gazelor, a evidențiat un raport de H:D=1:48. În această uzină se exploatau instalații de electroliză a apei cu scopul de obținere a hidrogenului utilizat la obținerea amoniacului prin procedeul Haber

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

(sinteza catalitică sub presiune din elemente H<sub>2</sub> și N<sub>2</sub>). De aici s-a pornit și a fost realizată prima linie de producere a apei grele prin electroliza apei. Apa grea prezintă o importanță deosebită datorită utilizării ei ca moderator de neutroni în anumite tipuri de reactoare nucleare.

Obținerea apei grele prin electroliză necesită un consum, foarte ridicat de energie electrică (150 MWh/Kg D<sub>2</sub>O), din acest motiv s-au încercat diferite procedee anterioare electrolizei pentru preconcentrarea apei grele.

Unul dintre procedeele de preconcentrare a apei grele dezvoltată la nivelul anilor 1939-1945 este schimbul izotopic biterm între apă și hidrogenul sulfurat (H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S). Schimbul izotopic presupune schimbarea deuteriului între molecule diferite. Această reacție este reversibilă și este puternic influențată de temperatură.



Sursa de deuteriu este apa standard iar procesul presupune următoarele etape:

- absorbția hidrogenului sulfurat în apă
- schimbul izotopic biterm
- striparea hidrogenului sulfurat și recircularea lui

Tehnologia de obținere a apei grele are la baza circulația apei și hidrogenului sulfurat în contracurent între două zone cu temperaturi diferite. În zona caldă deuteriul din apa trece în hidrogenul sulfurat care va fi eliberat în apa în zona rece, zona care poate realiza astfel concentrarea în apa grea. **Rolul hidrogenului sulfurat este de colector al deuteriului din apa brută.**

Soluțiile concentrate în apă grea sunt supuse ulterior procesului de electroliză. Datorită scăderii volumului de apă și acumulării diferitelor săruri minerale este nevoie de introducerea unor etape de purificare a electrolitului. Aceasta se realizează prin precipitarea carbonaților de potasiu și sodiu prin barbotare de dioxid de carbon, urmată de distilarea electrolitului care ulterior va fi reintrodus în electroliză. Această tehnologie permite obținerea apei grele de puritate avansată (99,9%).

### 5. Surse chimice de energie electrică

#### 5.1. Pile galvanice

Celulele de electroliză utilizează curentul electric în scopul transformării substanțelor. Pilele galvanice acționează invers în sensul în care utilizează transformarea substanțelor cu scopul producerii energiei electrice. Teoretic, orice proces redox poate fi utilizat pentru producerea energiei electrice. Și într-un caz și în celălalt, sistemele electrochimice prevăd existența a doi electrozi un anod și un catod. În toate cazurile la catod au loc reacții de reducere iar la anod au loc reacții de oxidare. Semnul acestor electrozi diferă însă în funcție de sistem. Pentru procesele de electroliză anodul este pozitiv iar catodul este negativ, iar în sistemele galvanice semnele acestor electrozi este inversat: anodul este negativ iar catodul este pozitiv.

În afara celor doi electrozi, sistemele electrochimice conțin un electrolit care are rolul de a conduce curentul electric prin intermediul ionilor (conductor de specia a doua) pe circuitul intern al sistemului. Aceste substanțe care joacă rolul electrolitului se găsesc dizolvate într-un anumit solvent.

În multe situații rolul celor doi electrozi este luat de o serie de substanțe participante la procesul redox, colectarea electronilor sau a deficitului de electroni realizându-se prin intermediul unor electrozi metalici sau de grafit.

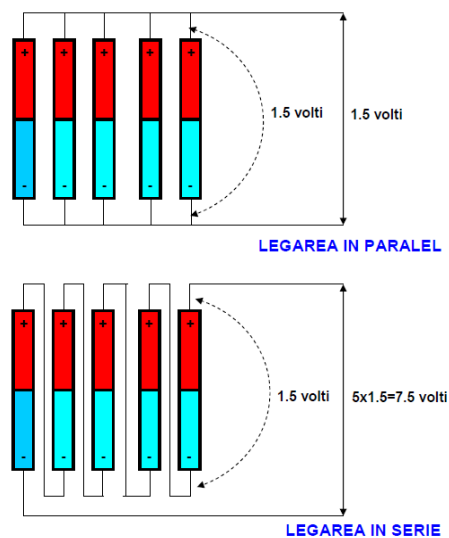
Există o gamă foarte largă de sisteme galvanice, datorită unor multitudini de considerente și variante constructive și o clasificare generală nu este posibilă. Acestea pot fi clasificate în funcție de diferite criterii.

După caracterul reversibil al reacției redox pot fi considerate pile primare (după epuizarea pilei, substanța activă nu poate fi regenerată prin reacții redox inverse) și pile secundare (sau acumulatori care după epuizarea substanței active, aceasta poate fi regenerată prin trecerea curentului în sens invers).

O altă clasificare a sistemelor galvanice are în vedere starea de agregare a electrolitului. De asemenea funcționarea unei pile poate fi realizată în baza unui proces redox sau în absența unei reacții chimice (pile de concentrație). În cazul pilelor de combustie, funcționarea sistemului galvanic depinde de alimentarea cu reactanți.

Pentru obținerea unor tensiuni mai mari se recurge la legarea în serie a sistemelor galvanice (legarea +/- și -/+) când tensiunea obținută va fi dată de suma tensiunilor individuale. Legarea în paralel (+/+ și -/-) nu va genera o tensiune mai mare, păstrându-se tensiunea unui singur sistem galvanic dar va permite obținerea unor intensități de curent superioare.

Figura nr. 5.1.1. Legarea celulelor în paralel și în serie

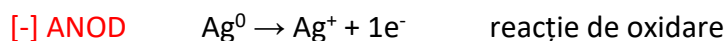


### 5.1.1. Pile de concentrație

**Pilele de concentrație** sunt pilele care conțin doi electrozi identici în contact cu soluții ale aceleiași sări în concentrații diferite sau electrozi cu concentrații diferite ale fazei metalice (electrozi de amalgam) în contact cu același electrolit (în acest caz pilele de concentrație se considera a fi fără transport).

Considerăm două celule care conțin soluții de  $\text{AgNO}_3$  de concentrații diferite de 1 mol/L și respectiv 0.01 mol/L. În fiecare celula amplasăm câte un electrod metalic de argint (cei doi sunt identici) iar contactul dintre cele două celule îl realizăm prin intermediul unei punți de sare (un tub de sticlă în forma literei U în care se introduce o soluție saturată de clorură de potasiu, extremitățile tubului se închid cu hârtie de filtru). În acest fel se realizează contactul electric între cele două celule, fără a permite amestecarea soluțiilor de azotat de argint de concentrații diferite. La închiderea circuitului electric extern, sistemul electrochimic va evolua în direcția egalizării concentrațiilor soluțiilor de electrolit din cele două celule prin intermediul unor reacții de electrod.

În celula care conține  $\text{AgNO}_3$  0.01M are loc reacția:



În celula care conține  $\text{AgNO}_3$  1M are loc reacția:

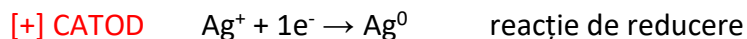
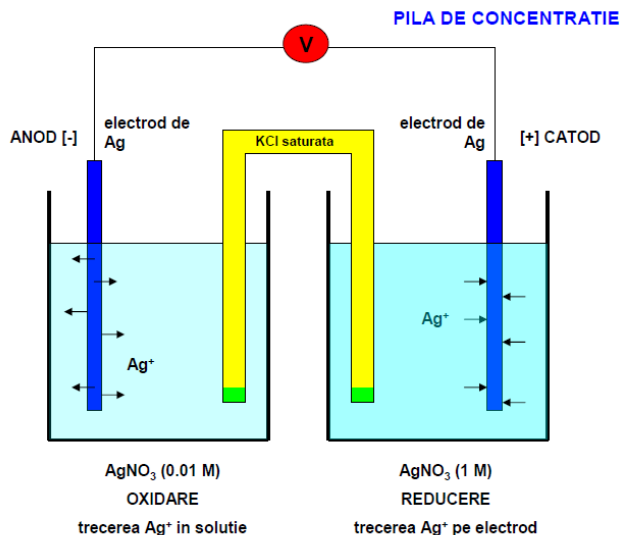


Figura nr. 5.1.1.1. Pila de concentrație



Calculăm tensiunea electromotoare a pilei formate de cei doi electrozi, în baza relației lui Nernst:

$$\mathcal{E}_{(Ox/Red)} = \mathcal{E}_{(Ox/Red)}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$$E = \mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_- = \mathcal{E}_{(Ag^+/Ag^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{Ag^+}(1M) - \mathcal{E}_{(Ag^+/Ag^0)}^0 - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{Ag^+}(0.01M)$$

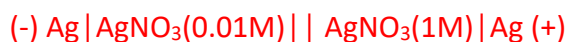
$$E = \mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_- = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{Ag^+}(1M)}{a_{Ag^+}(0.01M)}$$

**Dacă considerăm egalitatea dintre activități și concentrații:**

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{1}{0.01} = \frac{8.31 \cdot 298.15}{96485} \cdot \ln(100) = 0.118(V)$$

În cazul pilelor de concentrație, tensiunea electromotoare va fi cu atât mai mare cu cât diferența dintre cele două concentrații va fi mai mare.

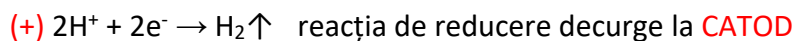
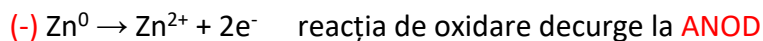
Pila poate fi simbolizată astfel:



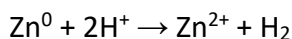
### 5.1.2. Pila Volta

**Pila Volta** consta în cuplarea a doi electrozi unul din cupru și al doilea din zinc, cei doi electrozi fiind în contact cu un electrolit care constă dintr-o soluție de acid sulfuric. La suprafața electrodului de zinc se va realiza procesul de oxidare al zincului (adică dizolvarea zincului cu eliberarea ionilor în electrolit) iar la suprafața electrodului de cupru va avea loc reacția de reducere al ionilor de hidrogen cu eliberarea hidrogenului gazos.

Reacțiile care au loc:



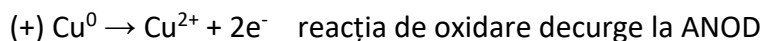
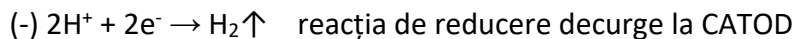
Procesul global este:



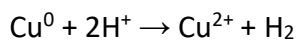
Pila poate fi simbolizată astfel:



În **regim de electroliză**, la aplicarea unei tensiuni externe cu ajutorul unei surse de curent continuu, polarizând negativ electrodul de zinc și pozitiv electrodul de cupru, vor avea loc următoarele reacții:

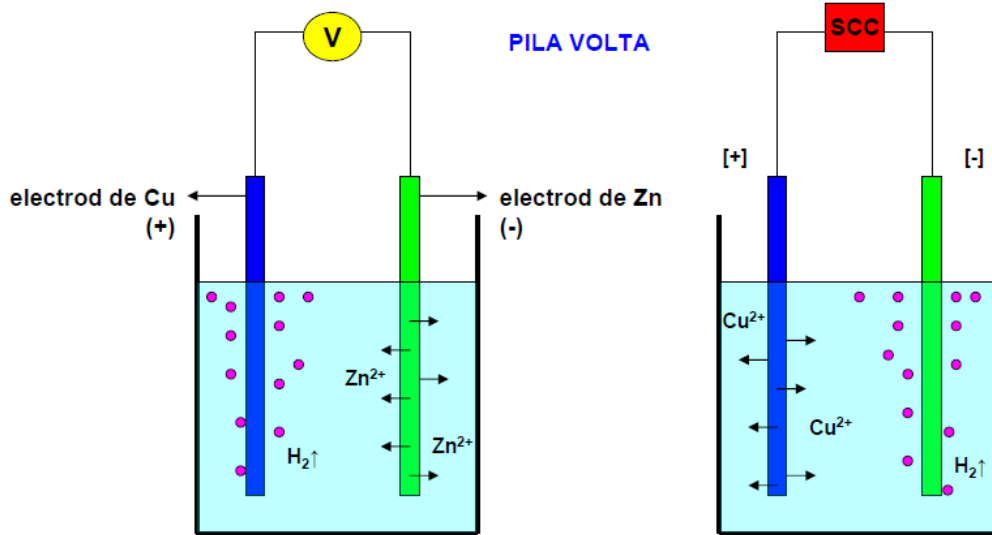


Procesul global este:



Se observă faptul că pila Volta este o **pila ireversibilă**, aplicarea unei polarizări externe nu duce la regenerarea pilei.

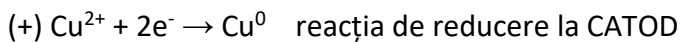
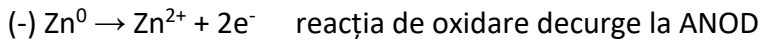
Figura nr. 5.1.2.1. Pila ireversibilă Volta



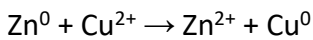
### 5.1.3. Pila Daniel

**Pila Daniel** este constituită din două celule aflate în contact prin intermediul unei punți de sare sau a unei membrane. Prima celula conține un electrod din cupru aflat în contact cu o soluție de sulfat de cupru (de o anumită concentrație) iar a doua celulă conține un electrod de zinc în contact cu o soluție de sulfat de zinc (de o anumita concentrație). Zincul se va oxida iar ionii de cupru se vor reduce.

La realizarea contactului electric în circuitul extern, la suprafețele electrozilor au loc următoarele reacții (regim de pilă):



Reacția globală este:



Calculăm tensiunea electromotoare a pilei formate de cei doi electrozi, în baza relației lui Nernst:

$$\varepsilon_{(Ox/Red)} = \varepsilon_{(Ox/Red)}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{(Cu^{2+}/Cu^0)}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^0}} - \varepsilon_{(Zn^{2+}/Zn^0)}^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn^0}}$$

$$E = [\varepsilon_{(Cu^{2+}/Cu^0)}^0 - \varepsilon_{(Zn^{2+}/Zn^0)}^0] + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

Dacă considerăm egalitatea dintre activități și concentrații și considerăm concentrațiile egale ale soluțiilor de sulfat de cupru și sulfat de zinc, obținem:

$$E = [\varepsilon_{(Cu^{2+}/Cu^0)}^0 - \varepsilon_{(Zn^{2+}/Zn^0)}^0] = 0.341 - (-0.762) = 1.103(V)$$

Pila poate fi simbolizată astfel:



Pila Daniel este reversibilă. Dacă se aplică o tensiune inversă de curent continuu exterioră, polarizând negativ electrodul de zinc și pozitiv electrodul de cupru, are loc regenerarea sistemului prin depunerea catodică a zincului și dizolvarea anodică a cuprului:

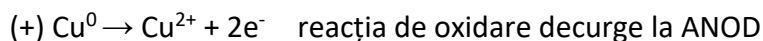
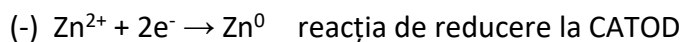
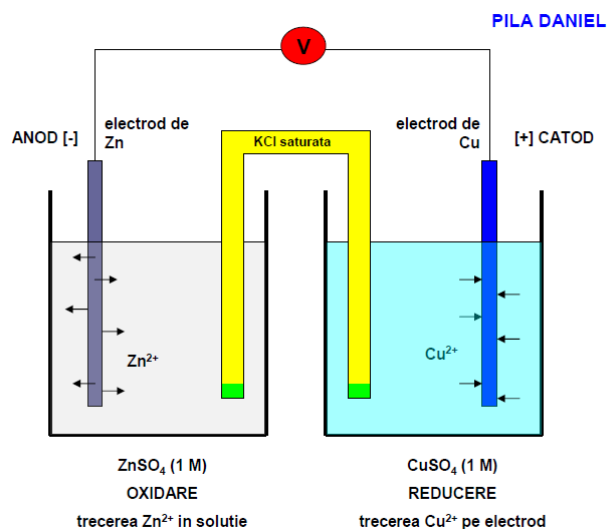


Figura nr. 5.1.3.1. Pila Daniel

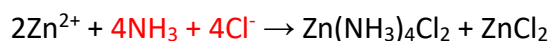
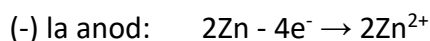
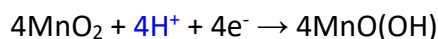
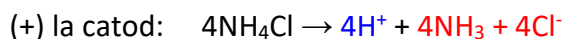




### 5.1.4. Pila Leclanche

**Pila Leclanche** este o pilă uscată ireversibilă, foarte utilizată în practică, care generează o tensiune la borne de 1.5 volți. Are o construcție simplă: catodul este constituit dintr-o bară de grafit (care are rolul de a prelua electronii) iar anodul din zinc. Contactul dintre electrozi este realizat de o pastă care consta dintr-un amestec de  $MnO_2$  și  $NH_4Cl$ . Elementul Leclanche este ireversibil datorită formării combinațiilor complexe ale zincului cu amoniacul.

Reacțiile chimice care au loc sunt:



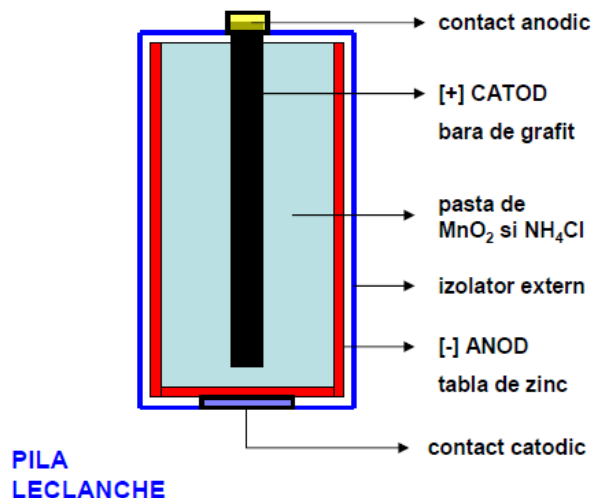
Reacția globală a procesului este:



Pila sau elementul Leclanche poate fi simbolizat astfel:



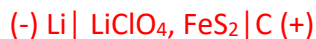
Figura nr. 5.1.4.1. Pila Leclanche



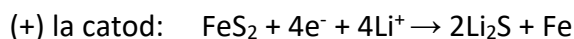
### 5.1.5. Pila cu Litiu

Potențialul de reducere al litiului este de -3.04 volți. Problema ridicată de acesta este reactivitatea lui foarte mare, neputând fi utilizat în electroliți apoși sau în atmosferă umedă. Este capabil să ardă în atmosferă de azot. Litiul metalic este extrem de inflamabil (exploziv).

**Anodul pilei** este făcut din litiu care se va oxida și va furniza electroni în sistem. **Catozii** sunt confecționați din metale (sau grafit) acoperite (sau în contact) cu compuși ionici ai unor metale care au rolul de a participa la reacția de reducere al ionului metalic ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). De aici apare denumirea de pilă litiu-ion. Între anod și catod este plasat electrolitul (solid) care se găsește dizolvat sau ionizat într-un solvent (solid). Ca solvenți se pot utiliza carbonat de propilenă  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ , clorura de tionil  $\text{SOCl}_2$ , clorura de sulfuril  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Ca electroliți se pot utiliza percloratul de litiu  $\text{LiClO}_4$  și tetracloroaluminatul de litiu  $\text{LiAlCl}_4$ . Electrolitul are rolul de a stabiliza ionii de litiu proveniți de la anod, intermediind reacția catodică.



Reacțiile de la electrozi sunt:



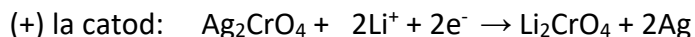
Reacția globală a procesului este:



O altă pilă cu litiu utilizeze cromatul de argint:



În acest caz, reacțiile de la electrozi sunt:



Reacția globală a procesului este:



**Pilele cu litiu de acest tip sunt ireversibile.** Pot produce tensiuni între 1.5 și 3.7 volți în funcție de substanțele utilizate (pentru catod, electrolit și solvent). Avantajul pilei cu litiu este stabilitatea mare (autodescărcarea foarte redusă comparativ cu alte tipuri constructive de pile ireversibile).

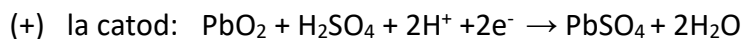
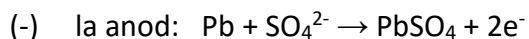
## 5.2. Acumulatori

Acumulatorii reprezintă sisteme electrochimice reversibile. Sunt surse de curent electric continuu reîncărcabile.

### 5.2.1. Acumulatorul cu plumb

Acumulatorul cu plumb este unul dintre cele mai utilizate variante de pile galvanice, fără a suferi modificări majore din momentul creării lui în 1859 de către [Gaston Plante](#). Catodul acumulatorului este format dintr-un grătar de plumb cu ochiurile umplute cu plumb spongios iar anodul este confecționat dintr-un grătar de plumb cu ochiurile umplute cu dioxid de plumb. Electrolitul este o soluție concentrată de acid sulfuric ( $d=1.29 \text{ g/cm}^3$ , 38%).

La anod, plumbul va reacționa cu ionii sulfat și va forma sulfatul de plumb cu eliberarea a 2 electroni iar la catod, dioxidul de plumb va trece în sulfat de plumb cu consumarea acidității și a celor 2 electroni eliberați la catod, reacțiile care au loc fiind următoarele:

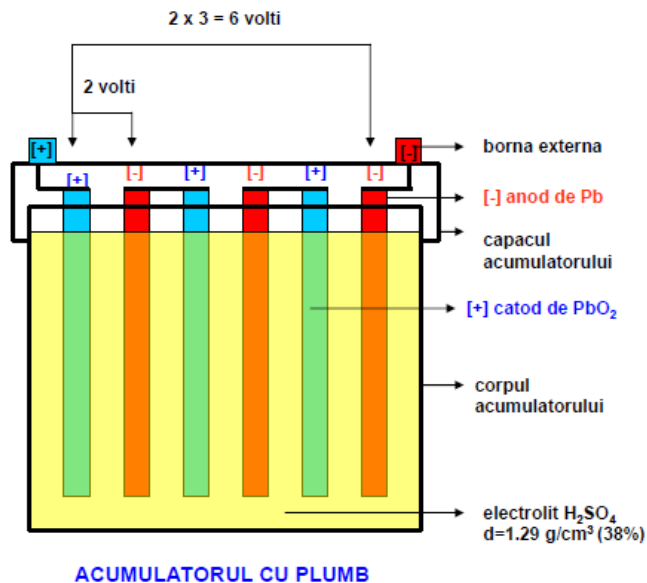


Reacția globală a procesului este:

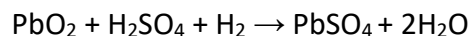
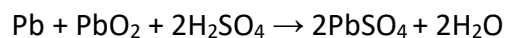
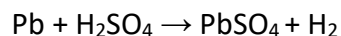


În timpul funcționării, particulele de sulfat de plumb insolubile suferă modificări structurale, se măresc sau pot să se desprindă din grătarele de plumb suport. Din acest motiv randamentul acumulatorului scade în timp. O celulă formată dintr-un ansamblu catod – anod furnizează aproximativ 2 volți. Legarea înseriată a acestor celule permite obținerea unor acumulatori care pot furniza tensiuni de 6 – 12 – 24 de volți. Are o durată de viață de 4 – 8 ani în funcție de modul de exploatare și de condițiile de mediu.

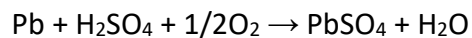
Figura nr. 5.2.1.1. Acumulatorul cu plumb



Autodescărcarea acumulatorului cu plumb (când circuitul exterior este deschis) se datorează în principal următoarelor reacții:



Un alt motiv al scăderii randamentului acumulatorului cu plumb este prezența oxigenului dizolvat în electrolit care duce la transformarea plumbului în mediul de acid sulfuric în sulfat de plumb:



Acumulatorul cu plumb este o pilă galvanică secundară adică reversibilă. În etapa de încărcare anodul de plumb se va polariza negativ iar catodul pilei din dioxid de plumb se va polariza pozitiv. Electroliza care va avea loc va inversa reacțiile chimice care au loc în regimul de funcționare de pilă galvanică regenerând anodul de plumb (din sulfat de plumb) și catodul de dioxid de plumb (din sulfat de plumb).

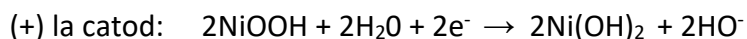
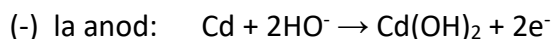
Simbolizarea acumulatorului cu plumb este:



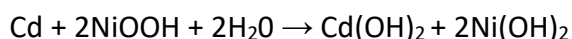
### 5.2.2. Acumulatorul Ni-Cd

Acumulatorul Ni-Cd are anodul negativ construit din cadmiu și catodul pozitiv construit din oxid de nichel, între cei doi existând un electrolit din hidroxid de potasiu. Tensiunea la bornele acumulatorului încărcat este de aproximativ 1.25 volți. Rezistă la un număr de 500 cicluri încărcare descărcare și are avantajul că funcționează la temperaturi scăzute. Dezavantajul acumulatorului este toxicitatea cadmiului.

Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



Reacția globală este:



Simbolizarea pilei este:

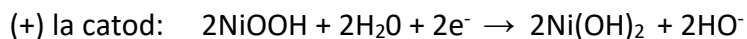
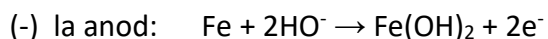


La încărcarea acumulatorului la electrozi au loc reacțiile chimice inverse.

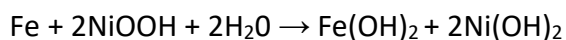
### 5.2.3. Acumulatorul Ni-Fe

Acumulatorul Ni-Fe are anodul negativ construit din fier și catodul pozitiv construit din oxid de nichel, între cei doi existând un electrolit din hidroxid de potasiu. Tensiunea la bornele acumulatorului încărcat este de aproximativ 1.28 volți. Durata de funcționare este ridicată putând ajunge la 20 ani. Avantajul acumulatorului de Ni-Fe este că rezistă foarte bine la supraîncărcare, la descărcare totală sau parțială. Dezavantajul lor este procesul de auto descărcare care decurge cu viteze relativ ridicate. Rezistă la un număr de 1000 cicluri încărcare descărcare.

Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



Reacția globală este:



Simbolizarea pilei este:



La încărcarea acumulatorului, la electrozi, au loc reacțiile chimice inverse.

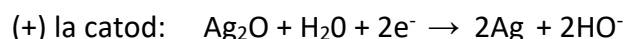
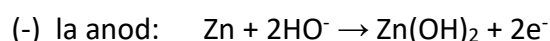
### 5.2.4. Acumulatorul Zn-Ag

Acumulatorul Zn-Ag face parte (la fel ca și acumulatorii Ni-Cd și Ni-Fe) din categoria acumulatorilor alcalini, reacțiile de la electrozi fiind similare. Este mai scump din cauza argintului, rezistă la mai puține cicluri de încărcare – descărcare, dar are avantajul menținerii mai constante a tensiunii la borne și o rezistență mecanică superioară, ceea ce îl face util în utilizări speciale. Tensiunea la borne este de aproximativ 1.6 volți.

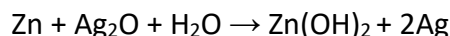
Simbolizarea pilei este:



Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



Reacția globală este:



### 5.2.5. Acumulatorul cu Li

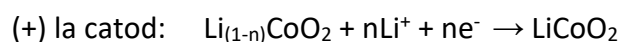
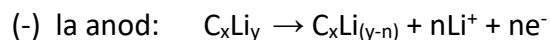
Exista o gamă largă de acumulatori pe baza de litiu datorită proprietății lor de a asigura stocarea și debitarea unei cantități mai mari de energie comparativ cu acumulatorii alcalini. Un element al acestui tip de acumulator asigură o tensiune de 3.6 volți. Printre avantajele acumulatorilor cu Li se pot enumera: tensiunea ridicată, viteză de autodescărcare foarte redusă și adaptarea ușoară la diferite forme și dimensiuni. Ca dezavantaje se pot considera prețul ridicat de fabricație și siguranța în exploatare care impune realizarea unor măsuri suplimentare de protecție.

Primele acumuloare cu Li prezentau pericolul de explozie cauzat de reactivitatea acestui metal: la încărcare, reducerea litiului decurgea cu formarea unui strat poros cu suprafața specifică mare cu o reactivitate chimică mult mai mare decât a electrodului inițial de litiu, acest fapt putând genera explozii ale acumulatorilor.

În principal, la suprafața electrozilor acumulatorilor cu Li, decurg următoarele reacții reversibile: la anod are loc oxidarea Li cu formarea ionilor de  $\text{Li}^+$  și eliberarea sarcinii electrice iar la catod are loc reacția inversa de reducere a ionilor de  $\text{Li}^+$ . Problema acestor acumulatori este utilizarea unor electrozi și a unui electrolit care să asigure medierea electrochimică a acestor procese.

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Ca anodi negativi se utilizează compozite de carbon cu litiu intercalați în structură. La catod se folosesc oxizi complecși de Li, Co sau Ni ( $\text{LiCoO}_2$  sau  $\text{LiNiO}_2$ ) iar electrolitul este format dintr-un polimer solid în care se găsește dizolvată o sare de litiu. Auto descărcarea acumulatorilor cu Li este mai mare comparativ cu pilele Li-ion, dar au avantajul că pot fi construiți cu ușurință în diferite forme, fiind ideali în construcția telefoanelor mobile. Acumulatorii sunt dotați cu circuite care să asigure protecția la supraîncălzire și să realizeze controlul încărcării (Bazant).

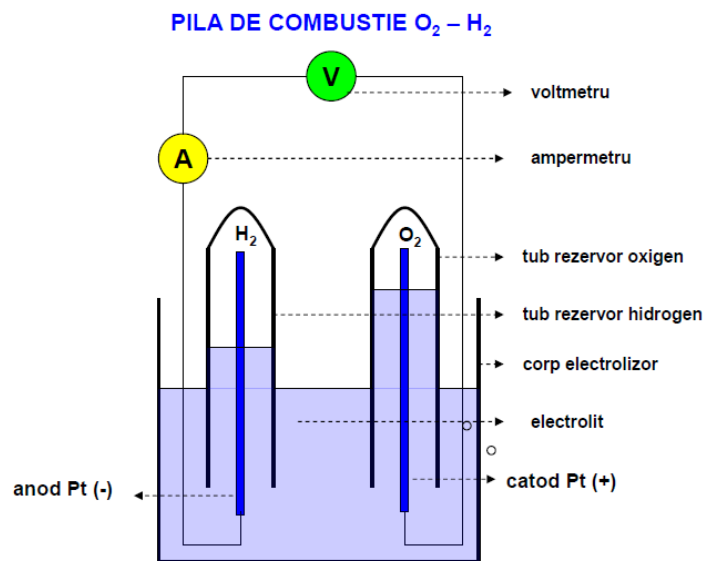


La încărcarea acumulatorului reacțiile au loc în sens invers.

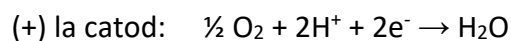
### 5.3. Pile de combustie

Considerăm montajul experimental prezentat la electroliza apei. În tuburile colectoare se găsesc gazele eliberate pe parcursul electrolizei apei: hidrogenul la catod și oxigenul la anod. Eliminăm din circuitul extern sursa de curent continuu și realizăm închiderea circuitului extern. Se observa apariția unei tensiuni datorate pilei formate, ceea ce arată faptul că electroliza apei poate fi reversibilă.

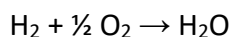
Figura nr. 5.3.1. Pila de combustie obținută la inversarea electrolizei apei



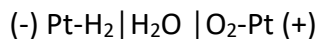
Reacțiile chimice care duc la generarea curentului electric sunt:



Reacția globală este:



Simbolizarea pilei este:



Teoretic tensiunea electromotoare teoretică a pilei este de 1.22 volți (calculul a fost prezentat la electroliza apei). În mod practic tensiunea este mai redusă ca urmare a efectelor supratensiunilor.

Pornind de la acest model simplu de pilă de combustie  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ , au fost dezvoltate diferite modele constructive. Ca principiu o pilă de combustie este un sistem în care un combustibil se oxidează electrochimic cu scopul valorificării directe a energiei reacției chimice sub formă de energie electrică. Reacțiile de oxidare care în mod normal generează căldura (efect termic), în pilele de combustie generează energie electrică. În cadrul acestora, randamentele energetice sunt mult mai ridicate comparativ cu variantele clasice ale proceselor de ardere.

În pilele de combustie se realizează o alimentare continuă a gazelor participante în reacția electrochimică și evacuarea continuă a produșilor de reacție.

Pilele de combustie au o configurație generală caracteristică pilelor. Au doi electrozi care îndeplinesc rolul anodului (pentru realizarea proceselor de oxidare) și a catodului (pentru realizarea proceselor de reducere). Electrolițul care pune în contact cei doi electrozi are rolul de a media reacția dintre speciile electroactive generate pe suprafața electrozilor.

Variatatea modelelor de realizare a pilelor de combustie constă pe de o parte în diversitatea formelor constructive iar pe de altă parte în diversitatea materialelor utilizate în construcția electrozilor și a reactivilor utilizați ca și combustibili și electroliți.

Electroliții utilizați pot fi acizi (acid fosforic) sau bazici (hidroxid de potasiu), topituri (carbonați ai metalelor alcaline) sau solizi (pe baza de oxizi sau polimeri). Pentru procesele de oxidare se folosește oxigenul sau aerul iar ca și combustibil există o gamă relativ largă de compuși (hidrogenul – cel mai utilizat, alcani și alcooli inferiori, hidrazina). Tensiunea generată într-o pilă de combustie depinde de tipul combustibilului utilizat și a gazului care asigură arderea. Astfel în pilele hidrogen-oxigen se atinge tensiunea de 1.22 volți similar pilelor metanol-oxigen. În pila propan-oxigen tensiunea este mai redusă de 1.10 volți iar în pilele hidrazina-oxigen se obține o tensiune mai ridicată de 1.56 volți.

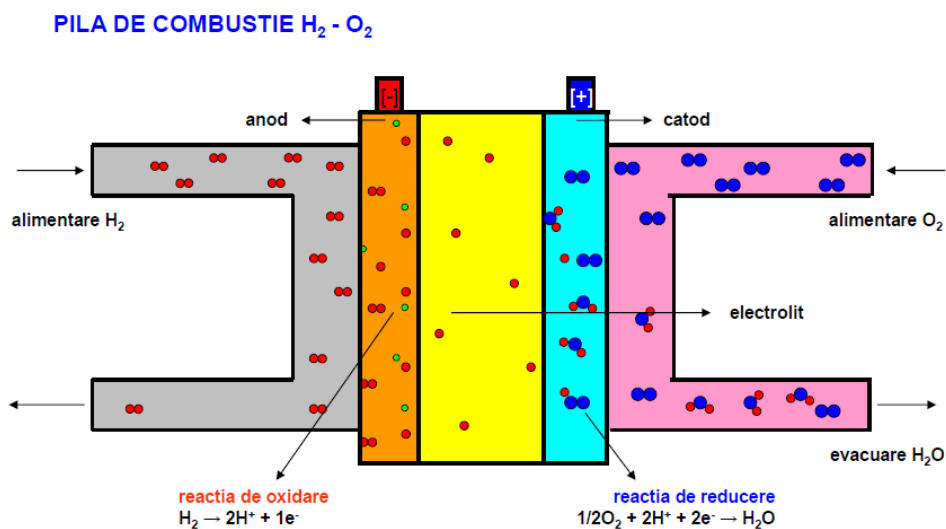
În funcție de temperatura la care lucrează pilele de combustie putem menționa că există pile care lucrează la rece (la temperaturi de maxim  $100^\circ\text{C}$ ); pilele care utilizează electroliți lichizi sunt limitate la temperaturi de maxim  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ ; pilele care lucrează cu electroliți formați de amestecuri topite de carbonați alcalini funcționează la temperaturi de  $650\text{-}800^\circ\text{C}$ . Există pile care funcționează la temperaturi foarte ridicate de peste  $1000^\circ\text{C}$  (au electroliți din dioxid de zirconiu).



O problemă dificilă este aceea a materialelor și a modului de construcție al electrozilor pilelor de combustie. Structura electrozilor trebuie să asigure pe de o parte difuzia reactanților și pe de altă parte ionizarea acestora, adică să aibă proprietăți care să asigure conducția electrică atât prin intermediul electronilor cât și prin intermediul ionilor. Electrozii trebuie să asigure un echilibru între difuzia fazei gazoase, conducția electrică și conducția ionică. În pilele de combustie, electrozii utilizați sunt de tipul electrozilor din platină poroasă, aliaje de Pt cu Pd, Ir, Ag, Co, Cr, Ni sau materiale oxidice dopate. În majoritatea cazurilor electrozii sunt confecționați dintr-un material poros care să asigure contactul cu faza gazoasă, pe care se găsește dispersat un material catalitic care să asigure ionizarea gazului.

În figura următoare se prezintă schematic structura unei pile de combustie  $H_2 - O_2$ . Anodul este în contact cu un curent de hidrogen. Acesta va intra în structura poroasă a anodului și la nivelul centrilor catalitici va disocia în ioni cu eliberarea electronilor. Acești ioni pozitivi vor difuza prin electrolit către catod. Catodul va fi în contact cu un curent de oxigen. Oxigenul va difuza similar în structura poroasă a catodului unde va reacționa cu ioni pozitivi de hidrogen provenit de la anod după traversarea stratului de electrolit. Această reacție va genera un deficit de sarcină electrică (sarcină electrică pozitivă) la nivelul catodului. Produsul de reacție (moleculele de apă) vor fi eliminate din sistem pe calea de evacuare a oxigenului.

Figura nr. 5.3.2. Pila de combustie



## 6. Cinetica proceselor electrochimice

### 6.1. Etapele procesului redox. Polarizare și supratensiune. Pasivare

La introducerea electrodului în soluția de electrolit înainte de aplicarea unui potențial, la interfața de separare electrod – electrolit se stabilește un strat dublu electric (în funcție de compoziția electrolitului și de natura electrodului) care va atinge o stare de echilibru termodinamic (considerăm modelul BDM), stare evaluată în baza potențialului de echilibru ( $\varepsilon_{eq}$ ).

La aplicarea electrodului de lucru a unui potențial diferit de valoarea potențialului de echilibru, are loc un transfer de sarcină electrică prin circuitul extern în interiorul fazei metalice a electrodului spre suprafața acestuia. Presupunem aplicarea unui potențial negativ. În acest fel, la suprafața externă a electrodului metalic se va genera o densitate de sarcină negativă (o densitate de electroni, definită ca număr de electroni raportată la suprafața aflată în contact cu soluția de electrolit). Într-o primă etapă, prin modificarea potențialului electrodului față de potențialul de echilibru, va avea loc modificarea structurii stratului dublu electric de la interfața electrod – electrolit cu generarea unui curent de o intensitate foarte redusă denumit curent capacitiv (care nu este folosit la antrenarea speciei analitice electroactive în reacții redox). În acest caz, putem considera două etape ale procesului. O prima etapă de aplicare inițială a unei valori de potențial care se asimilează cu transferul electronilor din potențiostat pe circuitul electric extern până la electrodul de lucru și suprafața acestuia și apoi polarizarea inițială ce implică i) deplasarea electronilor în interiorul fazei metalice urmată de deplasarea spre suprafața externă. Această etapă decurge cu o viteză foarte mare dependentă doar de conductivitatea electrică a traseului (dintre potențiostat și electrod) și de conductivitatea electrică a metalului din care este confecționat electrodul. O a doua etapă se poate considera perturbarea stratului dublu electric din starea inițială de echilibru cu formarea unei noi stări de echilibru, în acest caz se poate considera o etapă de ii) reconfigurare a stratului dublu electric care este dependentă de tipul electrodului, compoziția electrolitului și de potențialul aplicat electrodului.

În stratul Helmholtz interior se află cationii absorbiți în stare nehidratată. După începerea aplicării unui potențial extern la suprafața electrodului de lucru (aplicarea unei tensiuni externe), o proporție redusă a electronilor aflați la suprafața externă a electrodului metalic vor putea face un salt spre cationii absorbiți pe suprafața exterioară a acestuia. După realizarea saltului, când electronul ajunge la cation se realizează procesul redox analizat, în cazul de față reducerea cationului cu formarea speciei electroactive în stare neutră din punct de vedere electrochimic. Acest proces se realizează în două etape. Prima etapă în care are loc iii) transferul electronilor prin interfața de la suprafața metalului spre cationii absorbiți pe suprafața exterioară a acestuia și o altă etapă distinctă reprezentată de iv) procesul redox efectiv de reducere a cationului cu formarea unei specii neutre la suprafața externă a electrodului pe aceeași poziție pe care s-a aflat ionul absorbit nehidratat. Ambele etape considerate pot decurge cu viteze diferite și în general se consideră că transferarea electronilor prin interfața poate fi lentă, determinantă a vitezei pentru procesul global.

Deplasarea în continuare a potențialului spre valori mai negative (comandată extern prin intermediul potențiostatului), va genera creșterea densității de electroni la suprafața electrodului metalic, care va cauza (similar) pe de o parte modificarea și reconfigurarea stratului dublu electric și

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

pe de altă parte creșterea numărului de electroni care fac saltul prin interfața spre cationii absorbiți (**creșterea curentului faradaic**). În acest caz se pot considera etapele iii) și iv). Creșterea numărului de cationi participanți la procesul redox efectiv va cauza creșterea intensității curentului electric care trece prin electrod ca urmare a intensificării reacției de reducere. Acest curent se supune legilor electrolizei și din acest motiv se numește **curent Faradaic**. Datorită creșterii densității de sarcină (datorită creșterii numărului de electroni) pe suprafața electrodului metalic, cationii hidratați din apropiere vor fi atrași electrostatic către suprafața electrodului (în stratul Helmholtz extern).

Pentru a se putea reduce, vor trebui să participe la un proces de dehidratare simultan cu deplasarea lor în stratul Helmholtz interior. Din acest punct de vedere putem considera **v) dehidratarea ionilor** o etapă a procesului global. Natura (volumul) și sarcina diferită a cationilor va cauza o hidratare diferită în soluție și implică un proces de dehidratare diferit.

Ca urmare a sărăcirii concentrației cationilor lângă interfața (datorită scăderii numărului de cationi lângă interfața ca urmare a trecerii lor în straturile Helmholtz și a reducerii lor) va apărea o diferență de concentrație în apropierea electrodului față de masa internă a electrolitului (care prezintă o uniformitate a concentrației). Datorită acestui gradient, se va genera un transport de masă prin difuzie și va trebui considerată ca o etapă a procesului global **vi) difuzia speciei electrochimic active din masa de electrolit către suprafața electrodului**.

La o valoare constantă a potențialului aplicat electrodului de lucru, stratul de difuzie Stern crește în timp pe măsura sărăcirii în cationi a zonei aflate în apropierea electrodului. **Mărimea stratului de difuzie Stern este influențată de viteza de variație a potențialului**. La o viteză ridicată de variație a potențialului, stratul Stern se va afla în apropierea electrodului, în timp ce în cazul unei variații reduse a potențialului, stratul Stern va avea o grosime mai mare orientată de la interfață spre interiorul masei electrolitului. Aceasta se poate explica prin faptul că viteza procesului de reducere (dependentă de potențialul aplicat) este mai mare comparativ cu viteza de difuzie a ionilor din masa de electrolit către suprafața electrodului.

O creștere și mai accentuată a potențialului va cauza creșterea și mai pronunțată a densității de sarcină pe suprafața internă a electrodului metalic care va duce la o reconfigurare a structurii stratului dublu electric și la intensificarea etapelor considerate anterior. În acest caz, se poate înregistra o scădere a intensității curentului electric deoarece difuzia prin stratul Stern nu asigură numărul de ioni capabili de a participa la reacții redox la suprafața electrodului. Difuzia va frâna viteza procesului global.

În funcție de produșii de reacție ai procesului redox de bază, se pot considera alte procese care pot avea loc în cadrul procesului redox global:

a) După reducerea cationilor metalici cu formarea unor atomi neutri are loc modificarea suprafeței electrodului. În cadrul acestei noi configurații, acești noi atomi vor fi mai mult sau mai puțin incorporați în rețeaua cristalină a electrodului, în funcție de raportul dintre viteza de nucleare și viteza de creștere a cristalelor. **Etapa vii) de cristalizare și includere a cationului redus în structura electrodului** aparține procesului global al reacției electrochimice.

b) În unele situații suprafața electrodului poate fi acoperită cu un film de oxizi sau de alți compuși cu o conductivitate electrică foarte redusă care pot duce la pasivarea suprafeței electrodului și implicit la diminuarea pronunțată a curentului faradaic.

c) O alta situație care se poate întâlni este aceea în care are loc apariția unor bule de gaz la suprafața electrodului de lucru, care se poate realiza prin descărcarea hidrogenului, oxigenului sau altor nemetale (clor). Procesul decurge cu formarea unor atomi absorbiți pe suprafața electrodului și ulterior are loc combinarea a câte doi astfel de atomi cu formarea moleculelor biatomice de gaz. În acest caz, etapele de **viii) desorbție a speciilor neutre și ix) recombinația atomilor desorbți la suprafața electrodului** pot fi considerate ca participante în cadrul procesului global.

d) În cazul în care specia obținută în urma procesului redox rămâne în faza lichidă a electrolitului trebuie avute în vedere etape suplimentare legate de **x) desorbția speciei rezultate**, hidratarea ei precum și **xi) difuzia produsului de reacție în masa externă** a electrolitului.

e) O alta situație corespunde cazului în care specia obținută după participarea la procesul redox reprezintă un reactant al unei alte reacții cuplate cu reacția electrochimică de bază.

f) Există de asemenea multe situații în care au loc simultan descărcarea mai multor specii electrochimic active la suprafața electrodului. În acest caz se poate discuta despre o competiție între aceste specii diferite, atât din punct de vedere al proceselor electrochimice cât și din punctul de vedere al vitezelor de deplasare diferite în masa de electrolit (specii diferite cu valori diferite ale potențialelor de reducere; sarcini și volume diferite implică hidratări diferite, mobilități diferite în soluția de electrolit și energii diferite de dehidratare la suprafața electrodului).

O reacție electrochimică care are loc la interfața de separare electrod – electrolit se realizează printr-un mecanism complex care presupune o succesiune de mai multe etape, rolul major fiind jucat de interfața de separare electrod – electrolit. În cadrul acestui mecanism, viteza globală va depinde și va fi dată de cea mai lentă etapă intermediară.

Cinetica electrochimică studiază vitezele proceselor care au loc la suprafața electrodului în condițiile în care interfața electrod-electrolit este străbătută de un curent electric. Aceasta variație a curentului electric are ca efect deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru, fenomen denumit **polarizarea electrodului**. **Suprapotențialul** ( $\eta$ ) reprezintă diferența dintre potențialul electrodului polarizat ( $\varepsilon_i$ ) și potențialul de echilibru ( $\varepsilon_{eq}$ ):

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_{eq}$$

Cauza apariției suprapotențialului se explică prin existența unei etape lente în cadrul mecanismului, etapă care introduce o rezistență la trecerea curentului (se opune la trecerea lui). Pentru ca procesul să aibă loc este necesar un supliment de energie dat de valoarea suprapotențialului. În consecință, suprapotențialul este strâns corelat cu etapa lentă determinantă de viteză pentru procesul electrochimic global. Modificarea potențialului la polarizarea electrodului față de potențialul de echilibru poate fi cauzată de modificarea concentrației speciei electroactive

(polarizare de concentrație) și de transferul lent de sarcini electrice în stratul dublu electric (polarizare de tranziție).

Modificarea concentrației speciei electroactive generează **polarizarea de difuziune** cauzată de scăderea concentrației speciei electroactive în apropierea electrodului și a fenomenului de difuzie a acesteia din masa internă a electrolitului spre suprafață. Polarizarea de concentrație poate fi cauzată de o **polarizare de reacție** în condițiile în care în cadrul mecanismului global au loc reacții lente ca dehidratarea reactanților sau hidratarea produșilor de reacție. În cazul în care are loc reducerea pe suprafața unui electrod de ordinul unu (un metal în contact cu un electrolit care conține ionii proprii), polarizarea poate fi cauzată de etapa lentă de cristalizare și de creștere a cristalelor.

În cazul **suprapotențial chimic**, polarizarea chimică poate fi redusă prin consumarea produșilor de electroliză în reacții secundare în care sunt implicate anumite substanțe introduse suplimentar (denumite depolarizanti).

În anumite situații în care are loc formarea unor straturi izolatoare pe suprafața electrodului se poate considera cazul polarizării ohmice (**polarizarea de pasivare**).

**Fenomenul de pasivare** este caracteristic metalelor din grupa fierului (Fe, Co, Ni) și Cr, Mo, Al. Fenomenul constă în deplasarea ireversibilă a potențialului spre valori mai pozitive. Pasivarea se poate realiza chimic prin introducerea metalului în acizi oxidanți concentrați care generează formarea unui strat subțire de oxizi pe suprafața. În cazul aluminiului pasivarea se realizează spontan ca urmare a oxigenului atmosferic. Electrochimic pasivarea metalelor se poate face prin polarizare anodică.

La electroliza realizată cu electrozi de fier, în electrolitul de acid sulfuric, inițial la creșterea potențialului se realizează dizolvarea fierului anodic care decurge cu o anumită intensitate de curent. La creșterea în continuare a potențialului ar fi de așteptat ca viteza de dizolvare a fierului să crească. În schimb această viteză de dizolvare a fierului scade major datorită formării unui strat superficial de oxizi pe suprafața electrodului, fapt care va genera scăderea intensității curentului. Creșterea în continuare a potențialului va genera o creștere a curentului cauzată de degajarea anodică a oxigenului. Stratul de pasivare din oxizi face ca metalul să nu mai reacționeze cu acizii cu degajare de hidrogen (să nu se dizolve în acizi). Din această cauză efectul de pasivare are aplicații în fabricarea recipientelor de stocare și transport a acizilor minerali concentrați. Înlăturarea straturilor protectoare se face ușor prin zgârierea suprafeței și contactarea cu un electrolit care să conțină cationi ai unor metale cu potențiale de reducere mai scăzute.

Principalele fenomene de care depinde cinetica proceselor electrochimice sunt transferul de sarcină (**cinetica de transfer de sarcină**) și transferul de masă (**cinetica difuzivă**). În marea majoritate a cazurilor ambele tipuri de cinetică participă în cadrul mecanismului de reacție.

## 6.2. Suprapotențialul de transfer de sarcină (cinetica transferului de sarcină electrică)

Considerăm cazul general al unui proces redox reversibil:



Acest proces poate fi scris separat pentru ambele sensuri. La o polarizare negativă a electrodului acesta va fi considerat catod iar la interfață va avea loc reacția de reducere. În caz contrar, la o polarizare pozitivă a electrodului acesta va fi asimilat unui anod iar la interfață va avea loc reacția de oxidare:



Vitezele celor două reacții (considerate de ordinul unu) se pot scrie în varianta clasică:

$$V_a = k_a \cdot C_{\text{Red}} = k_a^0 \cdot e^{\frac{-Ea(a)}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Red}}$$

$$V_c = k_c \cdot C_{\text{Ox}} = k_c^0 \cdot e^{\frac{-Ea(c)}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Ox}}$$

Am considerat scrierea constantelor de viteză conform [relației lui Arrhenius](#):

$$K = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}}$$

unde:

n = numărul de electroni implicați în reacția redox

K = constanta de viteză

$k^0$  = factor pre exponențial al constantei lui Arrhenius

Ea = energia de activare a reacției

R = constanta universală a gazelor

T = temperatura

[Constanta lui Faraday](#) (96485 C/mol) reprezintă sarcina electrică conținută de un mol de electroni și poate fi scrisă în forma:

$$F = e \cdot N_a$$

unde:

e = sarcina electrică elementară (coulomb C)

$N_a$  = [numărul lui Avogadro](#) (particule/mol)

Pentru a face legătura dintre viteza de reacție, constanta lui Faraday și intensitatea curentului electric considerăm următoarele unități de măsură:

$$[V_{a/c}] = [k \cdot C] = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$[F] = [e \cdot N_a] = \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$$\boxed{[F \cdot V_{a/c}] = \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = \frac{1}{\text{L}} \cdot \frac{\text{C}}{\text{s}} = \frac{1}{\text{L}} \cdot [I]}$$

unde:

I = intensitatea curentului electric (amperi A)

Deci se poate stabili legătura dintre viteza de reacție și intensitatea curentului electric I:

$$\boxed{I = n \cdot F \cdot V}$$

Produsul dintre constanta lui Faraday și viteza de reacție are semnificația curentului electric (sau a densității de curent care reprezintă raportul dintre intensitatea curentului electric și suprafața activă a electrozului adică suprafața electrozului în contact cu electrolitul).

Curentul total va fi dat de diferența (suma în valori absolute) dintre curentul anodic și curentul catodic:

$$\boxed{I = I_a - I_c = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot e^{\frac{-Ea(a)}{R \cdot T}} \cdot C_{Red} - n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot e^{\frac{-Ea(c)}{R \cdot T}} \cdot C_{Ox}}$$

Pentru a face legătura dintre energia de activare și potențialul aplicat electrozului (tensiune electrică) considerăm următoarele unități de măsură:

$$[E_a] = \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Puterea exprimată în watt (W) reprezintă capacitatea unui sistem de a efectua un lucru mecanic (joule J) într-un anumit interval de timp:

$$W = \frac{\text{J}}{\text{s}} = V \cdot A$$

unde:

V = volt (potențial sau tensiune electrică)

$$J = W \cdot s = V \cdot A \cdot s = V \cdot C$$

În condiții de echilibru, energia de activare pentru un mol de specie electroactivă în cazul transferului unui număr de  $n$  electroni/particula va fi data de relația:

$$E_a = n \cdot F \cdot E^0$$

unde  $E^0$  reprezintă potențialul de reducere standard.

Inițial, în starea de echilibru, ambele procese decurg cu viteze egale, viteza procesului de oxidare (anodică) va fi egală cu viteza procesului de reducere (catodică), ceea ce corespunde unor valori egale ale energiilor de activare ale celor două procese.

### 6.2.1. Relația Butler-Volmer

În condiții de echilibru (fără aplicarea unui suprapotențial) energiile de activare ale proceselor catodice și anodice sunt egale:

$$E_{a(a)} = E_{a(c)} = E_a^0$$

La aplicarea unei tensiuni externe, potențialul electrodului este dat de suma dintre potențialul de echilibru și suprapotențialul aplicat:  $E = E^0 + \eta$

Suprapotențialul va fi dat de diferența dintre potențialul electrodului și potențialul în condiții de echilibru al electrodului:  $\eta = E - E^0$

În cazul aplicării unui suprapotențial pozitiv va fi favorizată reacția de oxidare anodică și va fi defavorizată reacția de reducere catodică. În consecință energia de activare a procesului catodic va crește iar energia de activare a procesului anodic va înregistra o scădere față de energia de activare a proceselor în condiții de echilibru ( $E_{eq}$ ), proporțional cu suprapotențialul aplicat electrodului:

Energiile de activare ale proceselor catodic și anodic vor fi date de relațiile:

$$E_{a(c)} = E_a^0 + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta$$

$$E_{a(a)} = E_a^0 - (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta$$

unde:  $\alpha$  = factor de simetrie sau coeficient de transfer



**Factorul de simetrie** diferit de 0.5 arată faptul că în cazul aplicării electrodului al unui suprapotențial care va duce la modificarea potențialului de echilibru, deviațiile reacțiilor de oxidare și de reducere din starea de echilibru vor decurge diferit, în funcție de sensul de variație al potențialului.

Valoarea energiei de activare a procesului catodic se va deplasa față de valoarea energiei de activare în condiții de echilibru cu o valoare diferită comparativ cu deplasarea energie de activare a procesului anodic față de valoarea energiei de activare de echilibru (Ptrotsenko și Danilov, 2011).

Scăzând, membru cu membru, relațiile energiilor de activare ale proceselor anodice și catodice, obținem:

$$E_{a(c)} - E_{a(a)} = E_a^0 + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta - E_a^0 + n \cdot F \cdot \eta - \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta$$

$$E_{a(c)} - E_{a(a)} = n \cdot F \cdot \eta$$

În condiții de echilibru cele două valori ale energiilor de activare vor fi egale. La aplicarea unui potențial extern, diferența dintre energiile de activare ale proceselor catodic și anodic va fi proporțională cu suprapotențialul aplicat electrodului.

În relația curentului global înlocuim formele energiilor de activare ale proceselor anodic ( $E_{a(a)}$ ) și catodic ( $E_{a(c)}$ ) în funcție de suprapotențialul aplicat electrodului și de factorul de simetrie și obținem:

$$I = I_a - I_c = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot e^{\frac{-E_{a(a)}}{R \cdot T}} \cdot C_{Red} - n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot e^{\frac{-E_{a(c)}}{R \cdot T}} \cdot C_{Ox}$$

$$I = I_a - I_c = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot e^{\frac{-[E_a^0 - (1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta]}{R \cdot T}} \cdot C_{Red} - n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot e^{\frac{-[E_a^0 + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta]}{R \cdot T}} \cdot C_{Ox}$$

$$I_a = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot e^{\frac{-[E_a^0 - (1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta]}{R \cdot T}} \cdot C_{Red} = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot C_{Red} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$I_c = n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot e^{\frac{-[E_a^0 + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta]}{R \cdot T}} \cdot C_{Ox} = n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot C_{Ox} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Considerăm  $k_a^0 = k_c^0 = k^0$  și  $K_0 = k^0 \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}}$  și obținem:

$$I_a = n \cdot F \cdot k^0 \cdot C_{Red} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Red} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = I_{a(eq)} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$I_c = n \cdot F \cdot k^0 \cdot C_{Ox} \cdot e^{\frac{-[E_{eq} + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta]}{R \cdot T}} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Ox} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = I_{c(eq)} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

În condiții de echilibru ( $\eta = 0$ ), curenții anodic și catodic sunt egali (ambele reacții decurg cu aceeași intensitate):

$$I_0 = I_{a(eq)} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Red} = I_{c(eq)} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Ox}$$

Curentul global va fi dat de **relația Butler-Volmer**:

$$I = I_a - I_c = I_{a(eq)} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - I_{c(eq)} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} = I_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right)$$

$$I = I_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}$$

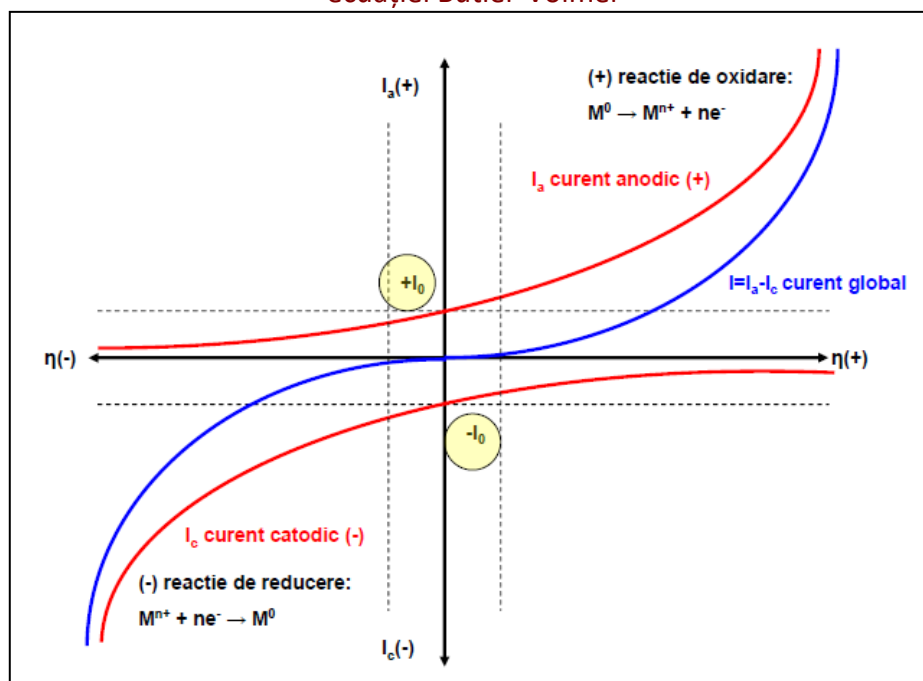
Această relație face legătura dintre intensitatea curentului electric (densitatea de curent) și suprapotențialul aplicat electrodului și arată că:

- curentul global este o suma a curenților anodic (pozitiv) și catodic (negativ)
- ambii curenți sunt afectați de suprapotențialul aplicat electrodului
- curentul global depinde de valoarea **curentului de schimb la echilibru** și de valoarea **factorului de simetrie**

Se observă faptul că, în cazul **cineticii de transfer de sarcina**, raportul dintre viteza procesului anodic și viteza procesului catodic (exprimate prin intermediul densităților de curent) nu depinde de intensitatea curentului de schimb la echilibru  $I_0$  și nici de factorul de simetrie  $\alpha$ :

$$\frac{I_a}{I_c} = \frac{e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}}{e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}} = e^{\frac{n \cdot F \cdot \eta}{RT}}$$

Figura nr. 6.2.1.1. Compunerea curentului global din curentul catodic și curentul anodic, conform ecuației Butler-Volmer



### 6.2.2. Relațiile Tafel

Relația Butler-Volmer prezintă cazuri particulare în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului:

i) În cazul aplicării electrodului de lucru la un nivel de supratensiune redusă, ambele procese de oxidare anodică și de reducere catodică vor participa la realizarea curentului global.

Considerăm următoarea serie matematică:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots$$

Pentru valori reduse ale lui x se rețin primii doi termeni iar restul pot fi neglijați. Obținem relația:

$$e^x = 1 + x$$

Aplicăm această transformare în relația curentului global și obținem:

$$I = I_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) = I_0 \cdot \left[ \left( 1 + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) - \left( 1 - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right]$$

$$I = I_0 \cdot \left( 1 + \frac{n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} - 1 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) = I_0 \cdot \frac{n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

$$I = I_0 \cdot \frac{n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

În acest caz curentul global este direct proporțional cu suprapotențialul aplicat electrodului.

Această relație reprezintă o variație liniară a curentului (a densității de curent)  $I$  în funcție de suprapotențialul  $\eta$  și permite prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate determinarea curentului de transfer în condiții de echilibru  $I_0$ :

$$y = b \cdot x$$

unde:

$$y = I$$

$$x = \eta$$

$$b = I_0 \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T}$$

$$I_0 = \frac{b \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$$

ii) În cazul în care aplicăm electrodului un suprapotențial pozitiv semnificativ, la suprafața electrodului va avea loc reacția anodică de oxidare, iar reacția catodică va deveni neglijabilă.

Considerăm următoarea relație:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} (e^x) = 0$$

Dacă  $\eta \gg 0$  atunci  $\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \ll 0$  și  $e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cong 0$  iar curentul global poate fi scris în forma:

$$I = I_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) = I_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$I_a = I_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Logaritmand termenii egalității, obținem ecuația Tafel pentru procesul de oxidare anodic:

$$\ln(I_a) = \ln(I_0) + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

Această relație reprezintă o variație liniară a  $\ln(I_a)$  în funcție de  $\eta$  și permite prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate determinarea valorilor coeficienților de regresie liniară în baza cărora se poate determina curentul de transfer în condiții de echilibru  $I_0$  și valoarea factorului de simetrie:

$$y = a + b \cdot x$$

unde:

$$y = \ln(I_a)$$

$$x = \eta$$

$$a = \ln(I_0)$$

$$b = \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T}$$

$$I_0 = e^a$$

$$\alpha = 1 - \frac{b \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$$

iii) În cazul în care aplicăm electrodului un suprapotențial negativ semnificativ la suprafața electrodului va avea loc reacția catodică de reducere, iar reacția anodică va deveni neglijabilă.

Dacă  $\eta \ll 0$  atunci  $\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \ll 0$  și  $e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cong 0$  iar curentul global poate fi scris în forma:

$$I = I_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) = -I_0 \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$-I_c = I_0 \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Logaritmând termenii egalității obținem **ecuația Tafel pentru procesul de reducere catodic**:

$$\ln(-I_c) = \ln(I_0) - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

Această relație reprezintă o variație liniară a  $\ln(-I)$  în funcție de  $\eta$  și permite prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate determinarea valorilor coeficienților de regresie liniară în baza cărora se poate determina curentul de transfer în condiții de echilibru  $I_0$  și valoarea factorului de simetrie:

$$y = a + b \cdot x$$

unde:

$$y = \ln(-I_c)$$

$$x = \eta$$

$$a = \ln(I_o)$$

$$b = \frac{-\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T}$$

$$I_0 = e^a$$

$$\alpha = -\frac{b \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$$

### 6.2.3. Intensitatea curentului de schimb la echilibru și factorul de simetrie

#### Curentul de schimb la echilibru

Curentul de schimb la echilibru depinde în principal de materialul din care este construit electrodul, de unii parametri fizici ai suprafeței electrodului (starea de nivelare a suprafeței - rugozitatea), tipul solventului, temperatura și reactivitatea speciilor electroactive implicate (Hideaki, 1965).

Curentul de schimb stabilit în condiții de echilibru ( $I_0$ ) influențează răspunsul electrodului la aplicarea unui anumit suprapotențial.

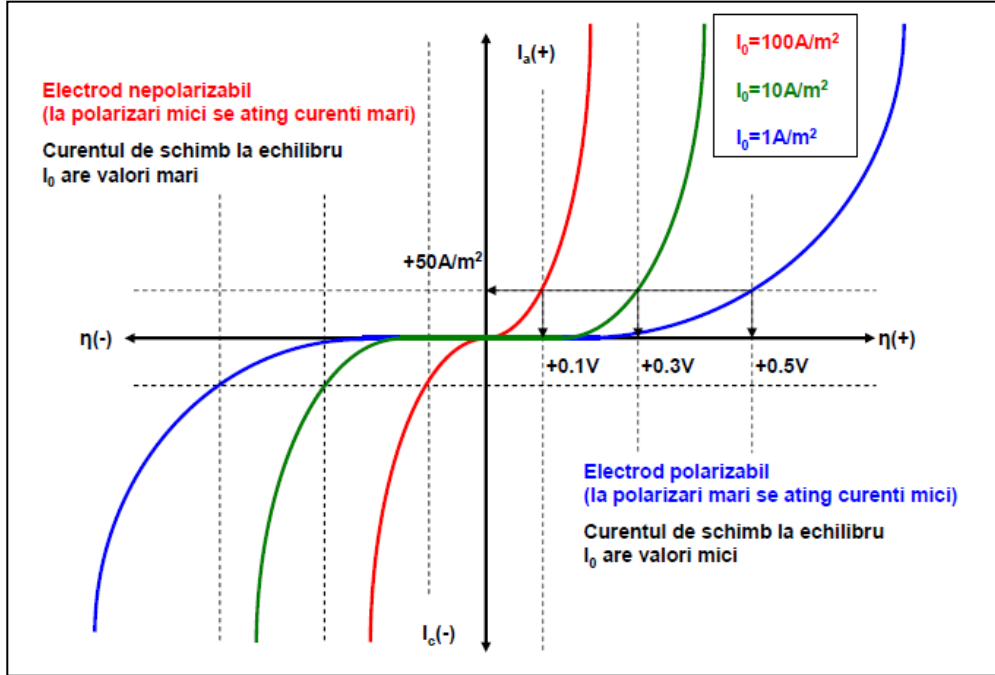
Pentru valori reduse ale lui  $I_0$  răspunsul electrodului va întârzia, apariția unui curent semnificativ se va înregistra pentru o valoare ridicată a suprapotențialului aplicat. În aceste condiții electrodul se va comporta similar unui **electrod polarizabil**. Reconfigurarea stratului dublu electric se va realiza cu viteză redusă.

Pentru valori ridicate ale lui  $I_0$  răspunsul electrodului va fi rapid, apariția unui curent semnificativ se va înregistra la valori reduse ale suprapotențialului aplicat. În aceste condiții electrodul se va comporta similar unui **electrod nepolarizabil**. Reconfigurarea stratului dublu electric se va face cu ușurință (cu rapiditate ridicată) iar transferul sarcinilor electrice prin interfață se va realiza rapid.

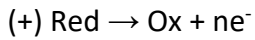
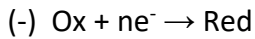
$I_0$  este un parametru care arată ușurința cu care un sistem electrochimic generează o anumită intensitate a curentului electric. Cu cât  $I_0$  este mai ridicat cu atât furnizarea curentului la o valoare impusă se realizează mai ușor. Pentru exemplificare, să analizăm figura de mai jos. Se observă faptul

că pentru o valoare redusă a curentului de schimb la echilibru de  $1\text{A/m}^2$  (densitate de curent), pentru obținerea unui curent de  $50\text{A/m}^2$  este necesară aplicarea unei tensiuni (unui suprapotențial) de  $0.5\text{V}$ . Comparativ, pentru o valoare ridicată a curentului de schimb la echilibru de  $100\text{A/m}^2$  (densitate de curent), pentru obținerea unui curent de  $50\text{A/m}^2$  este necesară aplicarea unei tensiuni (unui suprapotențial) mai redusă de numai  $0.1\text{V}$ .

Figura nr. 6.2.3.1. Variația curentului global în funcție de valoarea curentului de schimb la echilibru



Determinarea valorii curentului de schimb la echilibru se poate realiza în baza egalității dintre viteza procesului catodic și viteza procesului anodic:



$$v_c = k_c \cdot C_{\text{Ox}} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_{a(c)}}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Ox}} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Ox}} = K^0 \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Ox}}$$

$$v_a = k_a \cdot C_{\text{Red}} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_{a(a)}}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Red}} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Red}} = K^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Red}}$$

$$v_c = k_c \cdot C_{\text{Ox}} = k_a \cdot C_{\text{Red}} = v_a$$

$$\frac{k_c}{k_a} = \frac{C_{\text{Red}}}{C_{\text{Ox}}}$$

$$k_c = k_a \cdot \frac{C_{Red}}{C_{Ox}}$$

Egalizăm cele două viteze:

$$v_c = v_a$$

$$K^0 \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cdot C_{Ox} = K^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \cdot C_{Red}$$

$$\frac{C_{Red}}{C_{Ox}} = e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$\left[ \frac{C_{Red}}{C_{Ox}} \right]^\alpha = e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$I_0 = I_{c(eq)} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Ox} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Ox} \cdot \left[ \frac{C_{Red}}{C_{Ox}} \right]^\alpha = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Ox}^{1-\alpha} \cdot C_{Red}^\alpha$$

$$I_0 = I_{a(eq)} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Red} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Red} \cdot \left[ \frac{C_{Red}}{C_{Ox}} \right]^{\alpha-1} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Ox}^{1-\alpha} \cdot C_{Red}^\alpha$$

Curentul de schimb la echilibru se poate calcula cu relația:

$$I_0 = I_{a(eq)} = I_{c(eq)} = n \cdot F \cdot K_0 \cdot C_{Ox}^{1-\alpha} \cdot C_{Red}^\alpha$$

în care  $K_0 = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}}$

Se observă faptul că valoarea curentului de schimb la echilibru depinde de valoarea energiei de activare în condiții de echilibru, de concentrațiile speciilor electroactive participante, de valoarea temperaturii și de valoarea factorului de simetrie. Nu trebuie neglijat aspectul legat de natura materialului din care este construit electrodul și parametrii legați de suprafața acestuia (Daoping et al., 2010).



## Factorul de simetrie

Factorul de simetrie (sau coeficientul de transfer) este un număr adimensional  $0 < \alpha < 1$ . Dacă valoarea acestuia este 0.5 atunci voltamograma înregistrată în analiza ambelor procese de oxidare anodică sau de reducere catodică va prezenta o simetrie față de centrul axei de coordonate. Atât pe parcursul creșterii sau scăderii suprapotențialului aplicat electrodului, cele două procese redox vor decurge similar fără ca una dintre acestea să fie favorizată (www4).

Pentru  $0 < \alpha < 0.5$  procesul de oxidare anodic va fi favorizat față de procesul catodic de reducere iar în cazul în care  $0.5 < \alpha < 1$  se va înregistra situația inversă, adică va fi favorizată reacția de reducere catodică față de reacția de oxidare anodică (www5).

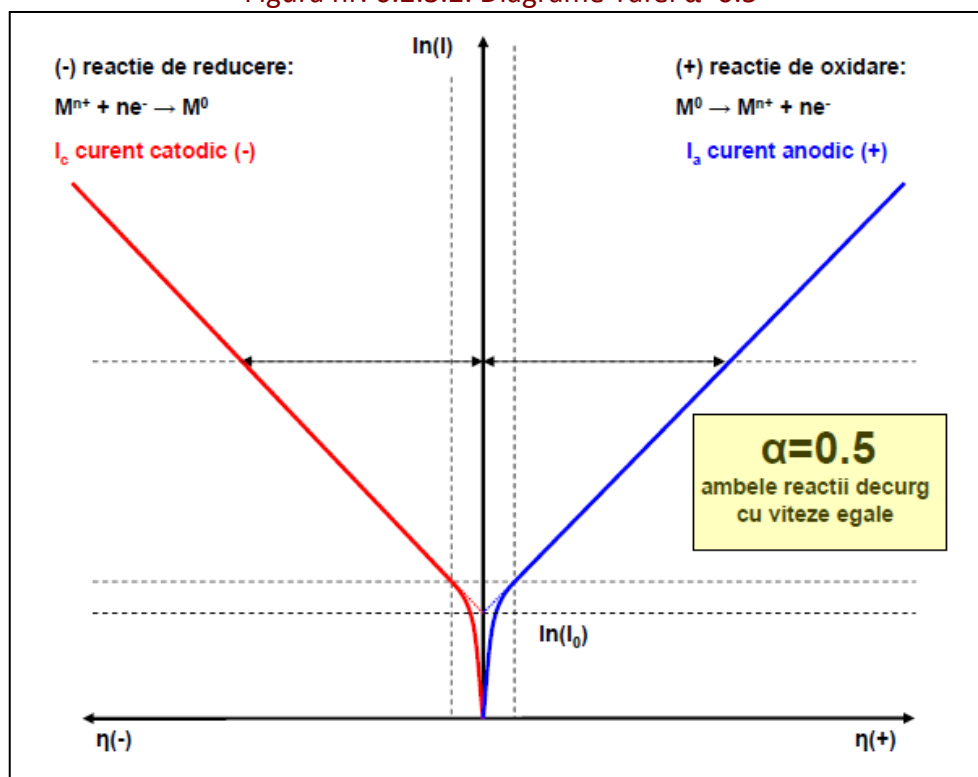
Figura nr. 6.2.3.2. Diagrame Tafel  $\alpha=0.5$ 

Figura nr. 6.2.3.3. Diagrame Tafel  $\alpha=0.25$

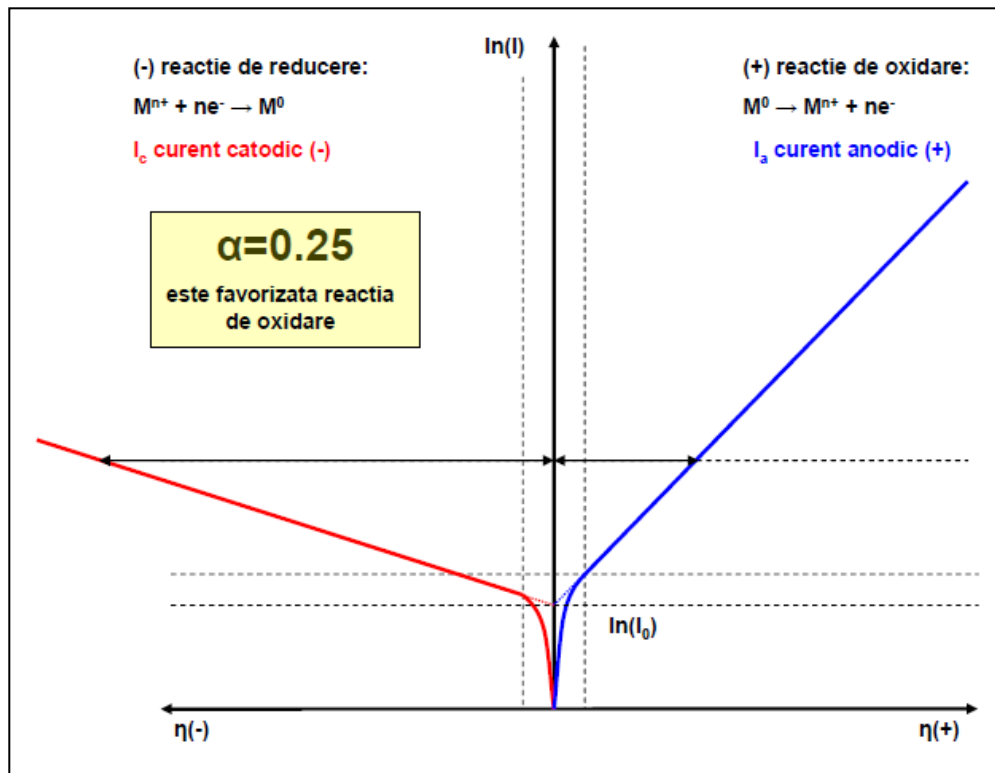
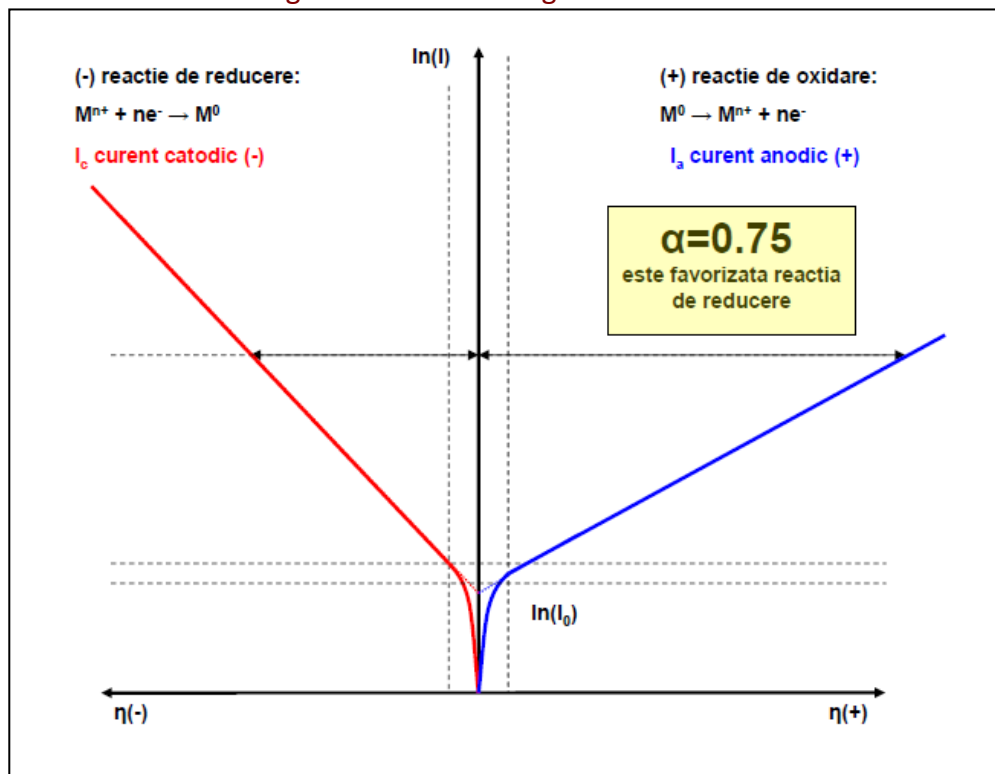


Figura nr. 6.2.3.4. Diagrame Tafel  $\alpha=0.75$



## 6.2.4. Evaluarea domeniilor de variație a curentului global în funcție de suprapotențialul aplicat

Conform ecuației Butler-Volmer curentul global este suma curenților anodic și catodic:

$$\frac{I}{I_0} = e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

În această relație sunt cuprinse contribuțiile celor două procese electrochimice opuse:

$$e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

reprezintă contribuția **reacției anodice de oxidare**

$$e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

reprezintă contribuția **reacției catodice de reducere**

i) În cazul **polarizării pozitive a electrodului**, reacția de oxidare anodica va fi predominantă. Considerăm acest lucru îndeplinit dacă proporția de participare a reacției anodice la realizarea curentului global este de cel puțin 100 de ori mai mare comparativ cu proporția de participare a reacției catodice de reducere. În consecință, considerăm următoarele relații:

$$e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \gg e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = 100 \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} = 2 \ln 10 + \frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

$$\frac{n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} = 2 \ln 10 - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

$$\frac{n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} = 2 \ln 10$$

$$\eta = \frac{2 \ln 10 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} = \frac{0.118}{n} (\text{V})$$

În calcul am considerat  $R=8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $n=1$ ,  $T=298.15 \text{ K}$  ( $t=25^\circ\text{C}$ ) și  $F=96485 \text{ C}/\text{mol}$ . Rezultatul arată faptul că la **polarizări pozitive mai mari de  $(0.118/n)$  volți**, procesul global este dat de **reacția anodică de oxidare**.

ii) În cazul polarizării negative a electrodului, reacția de reducere catodică va fi predominantă. Considerăm acest lucru îndeplinit dacă proporția de participare a reacției catodice la realizarea curentului global este de cel puțin 100 de ori mai mare comparativ cu proporția de participare a reacției anodice de oxidare. În consecință, considerăm următoarele relații:

$$e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \ll e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$100 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$2 \ln 10 + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} = -\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

$$2 \ln 10 + \frac{n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} = -\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

$$\frac{n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} = -2 \ln 10$$

$$\eta = -\frac{2 \ln 10 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} = -\frac{0.118}{n} \text{ (V)}$$

În acest caz, la polarizări negative mai mici de  $(-0.118/n)$  volți procesul global este dat de reacția catodică de reducere.

În consecință, pentru polarizări mai mari decât  $(0.118/n)$  V și mai mici decât  $(-0.118/n)$  V curentul global va fi datorat de reacțiile anodice de oxidare, respectiv de reacțiile catodice de reducere. Pe aceste domenii de valori ale polarizărilor aplicate electrodului vor fi valabile și se vor putea aplica relațiile Tafel:

$$\ln(I_a) = \ln(I_o) + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

$$\ln(-I_c) = \ln(I_o) - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

iii) Pentru a stabili domeniul de potențial pentru care curentul este direct proporțional cu suprapotențialul aplicat electrodului trebuie să stabilim condițiile în care ambele reacții de oxidare și de reducere participă în mod semnificativ la realizarea curentului global al procesului. Pentru a realiza acest lucru considerăm metoda de determinare a limitei de detecție în spectrometria de absorbție moleculară pentru evaluarea zgomotului de fond. În cadrul acestei metode, se calculează deviația standard a valorilor absorbantelor unitare pentru punctele de pe dreapta de calibrare și se consideră faptul că limita de detecție este concentrația care corespunde triplului acestei deviații. Cu alte cuvinte, pentru a se diferenția semnificativ de nivelul zgomotului de fond, semnalul analitic trebuie să aibă o valoare a semnalului de trei ori mai mare decât acesta. Conform acestui raționament, putem

considera faptul că domeniul linear de variație al curentului cu suprapotențialul aplicat, corespunde unui raport de maxim 3:1 (1:3) între proporția de participare a reacției anodice față de reacția catodică.

Putem scrie următoarele relații:

$$e^{\frac{(1-\alpha)\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}} < 3 \cdot e^{\frac{-\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}}$$

$$3 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}} > e^{\frac{-\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}}$$

$$e^{\frac{(1-\alpha)\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}} = 3 \cdot e^{\frac{-\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}}$$

$$3 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}} = e^{\frac{-\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}}$$

$$\frac{(1-\alpha)\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} = \ln 3 + \frac{-\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}$$

$$\ln 3 + \frac{(1-\alpha)\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} = \frac{-\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}$$

$$\frac{n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} - \frac{\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} = \ln 3 - \frac{\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}$$

$$\ln 3 + \frac{n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} - \frac{\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} = -\frac{\alpha\cdot n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}$$

$$\frac{n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} = \ln 3$$

$$\frac{n\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T} = -\ln 3$$

$$\eta = \frac{\ln 3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} = \frac{0.028}{n} \text{ (V)}$$

$$\eta = -\frac{\ln 3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} = -\frac{0.028}{n} \text{ (V)}$$

În concluzie, pe domeniul cuprins între  $(-0.028/n)$  V și  $(+0.028/n)$  V se poate considera că intensitatea curentului (densitatea de curent) variază linear cu suprapotențialul aplicat electrodului.

### 6.2.5. Modelarea cineticii de transfer de sarcină

Modelarea cineticii de transfer de sarcină a fost realizată în fișierul excel "6.2.5. Cinetica de transfer de sarcină (CTS)". În worksheet-ul "1 efectuarea calculelor" se realizează calculele implicate iar în worksheet-ul "2 PARAMETRII ȘI REZULTATE" se introduc parametrii de modelare (O6:R25). Valorile parametrilor de modelare sunt marcați pe fond negru. Rezultatele obținute sunt prezentate sub forma unor diagrame care prezintă variațiile densităților de curent anodic, catodic și global în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului de lucru (coloanele S – BK). Au fost incluse și diagramele Tafel. În coloanele BL – BP sunt prezentate valorile numerice obținute în urma modelării. La modificarea parametrilor de modelare se prezintă automat noile rezultate (noile valori și profile de variație). În worksheet-urile 3 - 6 se prezintă rezultatele modelărilor realizate.

Parametrii de modelare (prezentați în tabelul 6.2.5.1.) sunt:

- curentul de schimb la echilibru ( $i_0$ )
- factorul de simetrie ( $\alpha$ )
- numărul de electroni implicați în procesul electrochimic ( $n$ )
- temperatura ( $t$ )

Tabelul nr. 6.2.5.1. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii de transfer de sarcină

Curentul de schimb la echilibru	$I_0$	(A/m <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.5
	$\eta$ (min)	V	-0.5
Domeniul de modelare al potentialului electrodului	$\eta$ (max)	V	1
	$\eta$ (min)	V	-2
Constanta lui Faraday	F	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	R	J/(mol·K)	8.31
Temperatura	T	gK	298.15
Domeniu liniar	$\eta$ (max)	V	0.028
	$\eta$ (min)	V	-0.028
Reactia anodica	$\eta$ (min)	V	0.118
Reactie catodica	$\eta$ (max)	V	-0.118
Domeniu intermediar anodic	$\eta$ (max)	V	0.118
	$\eta$ (min)	V	0.028
Domeniu intermediar catodic	$\eta$ (max)	V	-0.028
	$\eta$ (min)	V	-0.118

Modelarea a fost realizată în baza următoarelor relații de calcul și considerente:

- densitatea de curent anodic:

$$I_a = I_o \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}$$

- densitatea de curent catodic:

$$-I_c = I_o \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}$$

- densitatea totală de curent:

$$I = I_o \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right)$$

- domeniul reacției anodice:

$$\eta > \frac{2 \ln 10 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} > \frac{0.118}{n} \text{ (V)}$$

- domeniul reacției catodice:

$$\eta < -\frac{2 \ln 10 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} < -\frac{0.118}{n} \text{ (V)}$$

- domeniul liniar de variație:

$$-\frac{0.028}{n} \text{ (V)} < \eta < \frac{0.028}{n} \text{ (V)}$$

- ecuația Tafel pentru reacția anodică:

$$\ln(I_a) = \ln(I_o) + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

- ecuația Tafel pentru reacția catodica:

$$\ln(-I_c) = \ln(I_o) - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

## PREZENTAREA REZULTATELOR MODELĂRILOR REALIZATE

În figura 6.2.5.1. se prezintă variațiile densităților de curent anodic, catodic și global în funcție de suprapotențialul electrodului, corespunzătoare datelor de intrare prezentate în tabelul 6.2.5.1. În figura 6.2.5.2. se prezintă alura diagramelor Tafel corespunzătoare. În diagrame se vizualizează porțiunile catodice și anodice (exponențiale), porțiunile liniare și intermediare.

Figura 6.2.5.1. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului

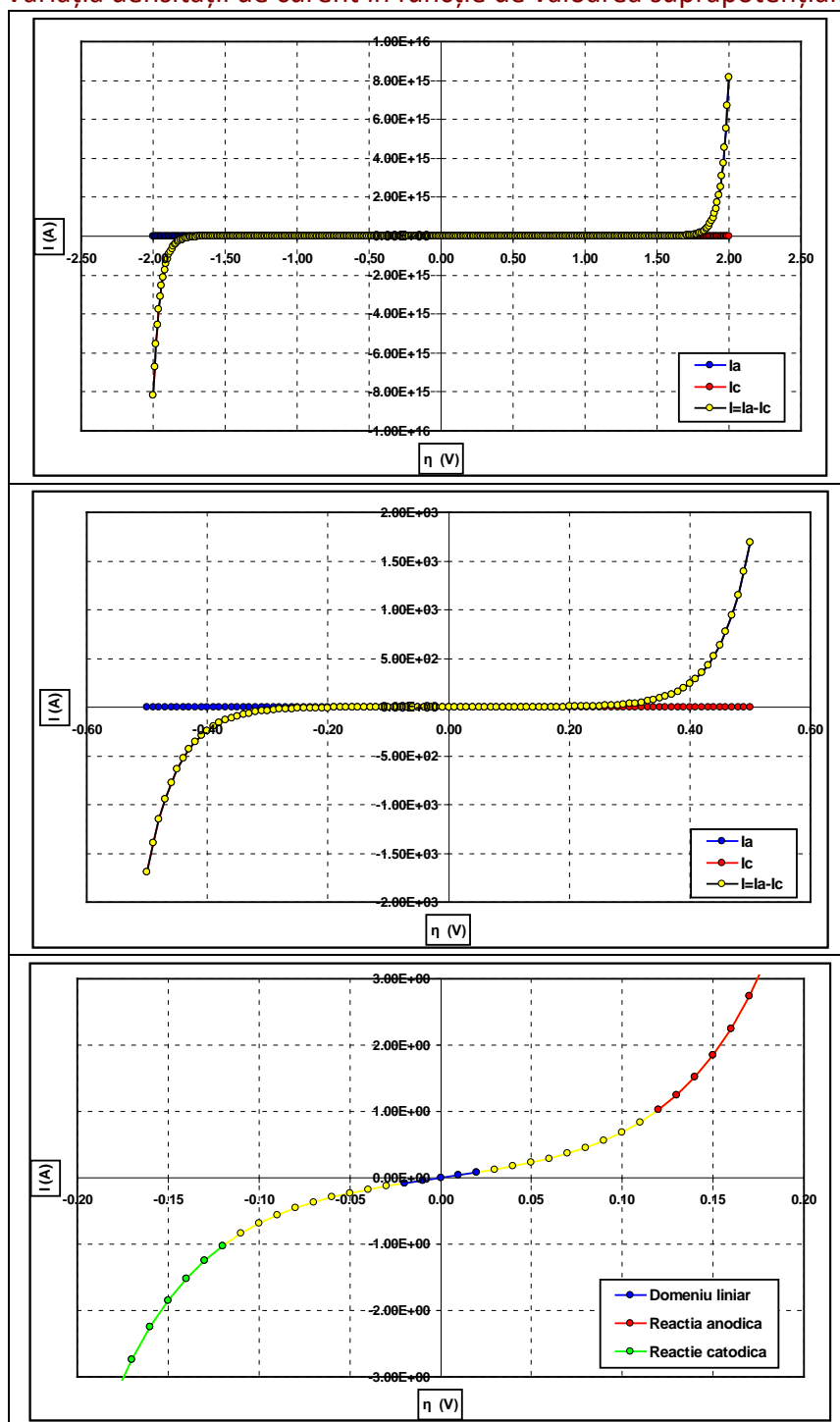
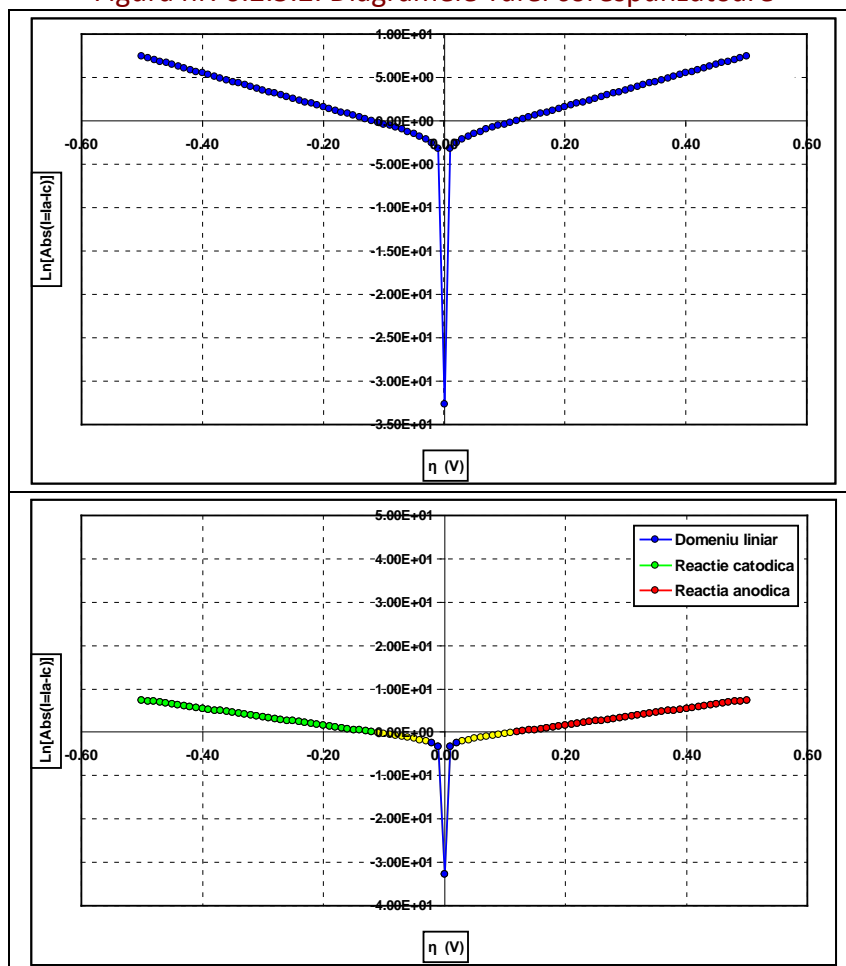


Figura nr. 6.2.5.2. Diagramele Tafel corespunzătoare



### 1) Efectul influenței valorii curentului de schimb la echilibru

Pentru evidențierea influenței variației valorii curentului de schimb la echilibru, parametrii de modelare au fost menținuți constanți la valorile prezentate în [tabelul 6.2.5.2.](#) cu excepția curentului de schimb care a fost modificat pe domeniul 1 – 500 A/m<sup>2</sup>. Variațiile Butler-Volmer sunt prezentate în [figura 6.2.5.3.](#) iar diagramele Tafel corespunzătoare sunt prezentate în [figura 6.2.5.4.](#)

Se evidențiază faptul că la creșterea valorii curentului de schimb la echilibru se înregistrează o creștere a densităților de curent și a ramurilor diagramei Tafel. Dacă valoarea factorului de simetrie este de 0.5, aceste diagrame prezintă simetrie față de axa Oy.



Tabelul nr. 6.2.5.2. Prezentarea parametrilor de modelare ai cineticii de transfer de sarcină

Curentul de schimb la echilibru	$I_0$	(A/m <sup>2</sup> )	1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.3
	$\eta$ (min)	V	-0.3
Domeniul de modelare al potentialului electrodului	$\eta$ (max)	V	1
	$\eta$ (min)	V	-2
Constanta lui Faraday	F	C/mol	96485
Constanta universala a gazelor	R	J/(mol·K)	8.31
Temperatura	T	gK	298.15
Domeniu liniar	$\eta$ (max)	V	0.028
	$\eta$ (min)	V	-0.028
Reactia anodica	$\eta$ (min)	V	0.118
Reactie catodica	$\eta$ (max)	V	-0.118
Domeniu intermediar anodic	$\eta$ (max)	V	0.118
	$\eta$ (min)	V	0.028
Domeniu intermediar catodic	$\eta$ (max)	V	-0.028
	$\eta$ (min)	V	-0.118

Figura nr. 6.2.5.3. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Efectul variației valorii curentului de schimb la echilibru

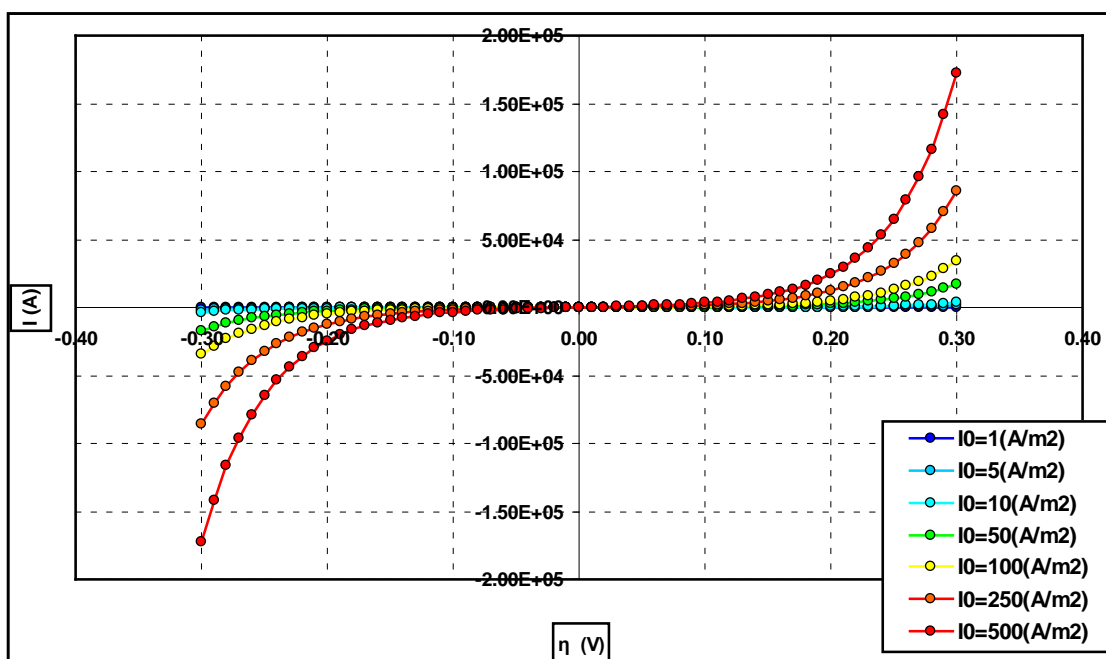
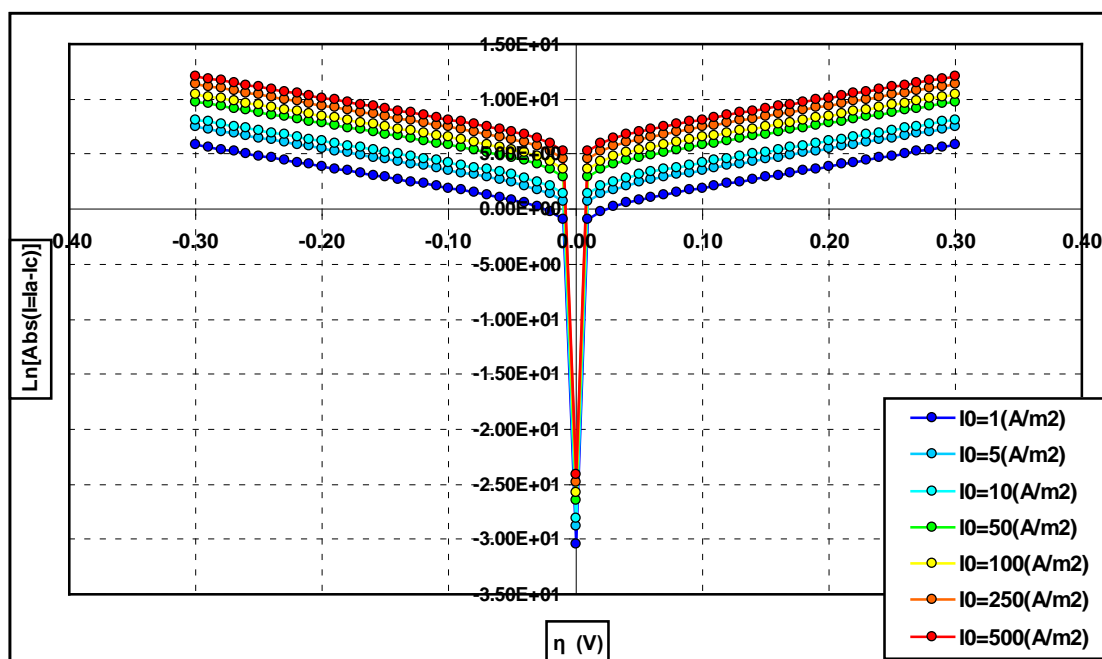


Figura nr. 6.2.5.4. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Influența valorii curentului de schimb la echilibru



## 2) Efectul influenței valorii factorului de simetrie

Parametrii de modelare prezentați în tabelul 6.2.5.2. au fost menținuți constanți cu excepția valorii factorului de simetrie care a fost modificat pe domeniul 0.35 – 0.65. Variațiile Butler-Volmer sunt prezentate în figura 6.2.5.5. iar diagramele Tafel corespunzătoare sunt prezentate în figura 6.2.5.6.

La scăderea valorii factorului de simetrie se înregistrează o creștere a valorii ramurii anodice a densității de curent, similar unei scăderi a valorilor absolute (pozitive) ale valorilor densităților de curent de pe ramura catodică. Aceste date arată faptul că în cazul factorilor de simetrie mai mari decât 0.5 este favorizată reacția catodică. În cazul factorilor de simetrie mai mici decât 0.5 este favorizată reacția anodică. Dacă factorul de simetrie este egal cu 0.5 ambele procese de reducere și de oxidare decurg cu aceeași intensitate.

Figura nr. 6.2.5.5. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Efectul variației valorii factorului de simetrie

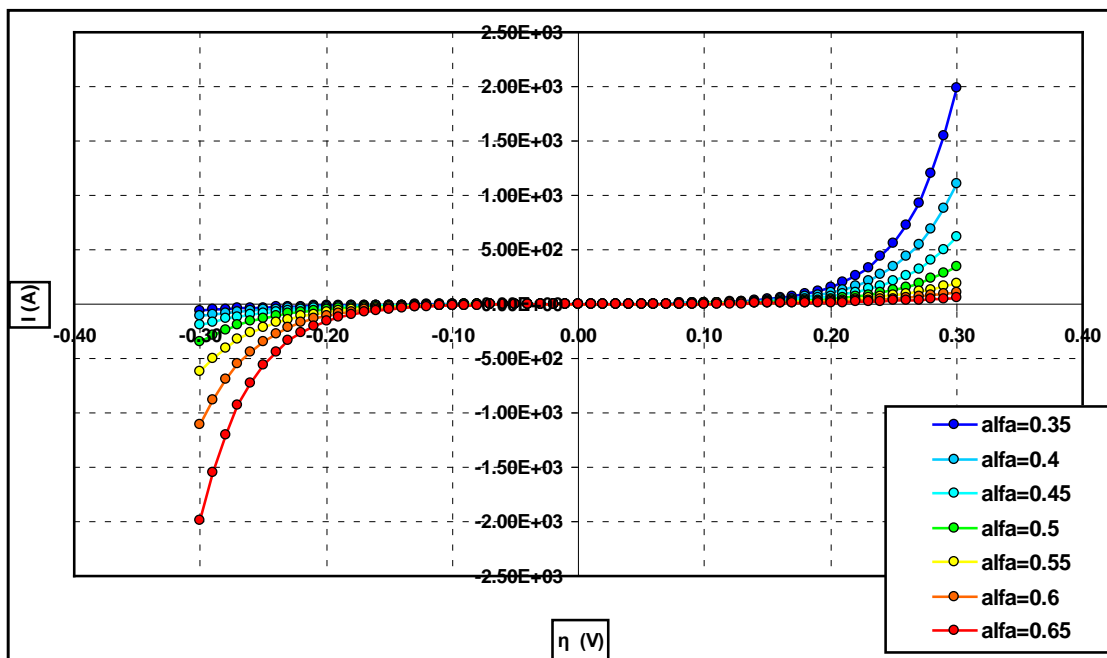
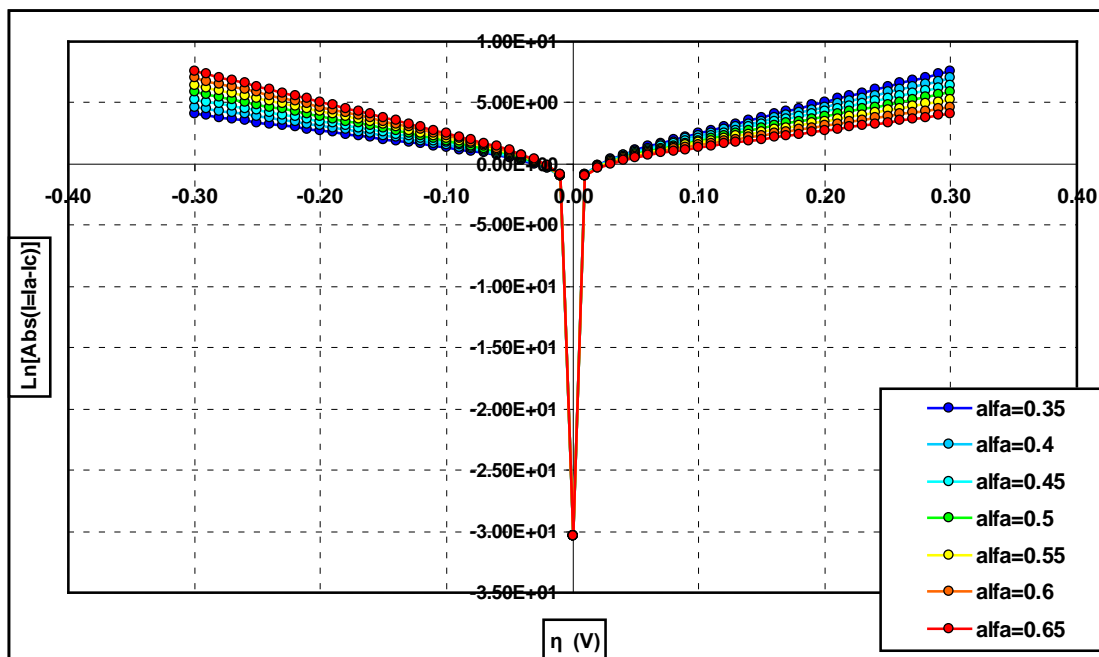


Figura nr. 6.2.5.6. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Influența valorii factorului de simetrie.



## 3) Efectul influenței numărului de electroni implicați în procesul electrochimic

Parametrii de modelare prezentați în tabelul 6.2.5.2. au fost menținuți constanți cu excepția numărului de electroni implicați care au fost modificat între 1 și 3. Variațiile Butler-Volmer sunt prezentate în figura 6.2.5.7. iar diagramele Tafel corespunzătoare sunt prezentate în figura 6.2.5.8. Ca observație menționăm faptul că marea majoritate a proceselor electrochimice implică un număr de maxim 2 electroni schimbați.

La creșterea numărului de electroni are loc creșterea valorilor densităților de curent și implicit creșterea ramurilor diagramei Tafel.

Figura nr. 6.2.5.7. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Efectul variației numărului de electroni schimbați

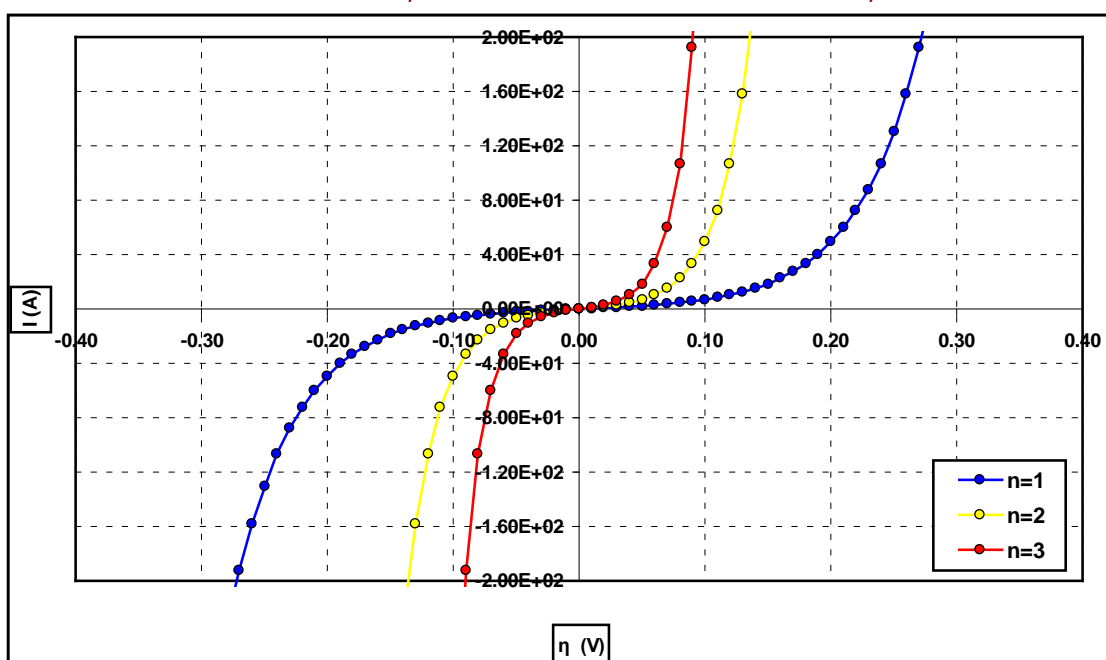
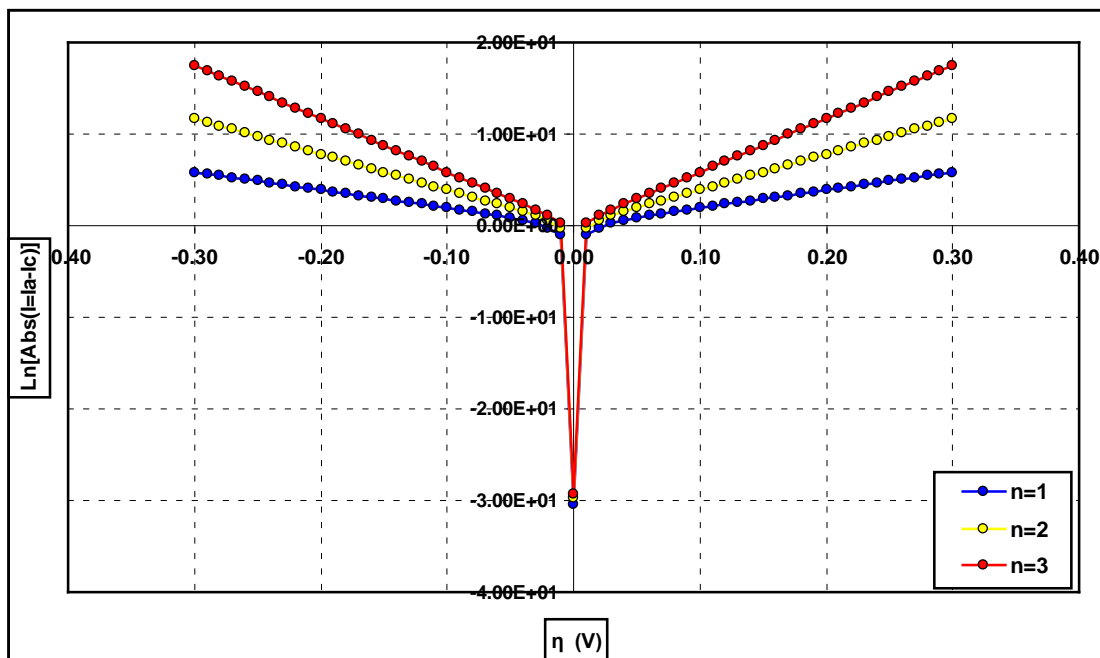


Figura nr. 6.2.5.8. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Efectul variației numărului de electroni schimbați



### 6.3. Suprapotențialul de difuzie (cinetica transferului de masa). Curent limită de difuzie

#### 6.3.1. Deducerea relației de dependență curent – potențial

În principal, mecanismul proceselor electrochimice implică cel puțin două etape: o etapă de transfer de masă a reactantului din volumul de electrolit la suprafața electrodului și o etapă de transfer de sarcină.

În cazul cineticii care decurge cu suprapotențial de sarcină s-a considerat faptul că etapa lentă în mecanismul procesului este transferul sarcinilor prin interfața. Fenomenele de difuzie se consideră a se realiza cu viteze ridicate, în consecința la suprafața electrodului concentrațiile speciilor electroactive vor fi egale cu concentrațiile speciilor din volumul intern al electrolitului. Relația lui Nernst a fost scrisă sub forma:

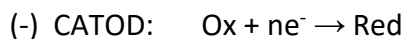
$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

În relație au fost folosite concentrațiile celor două specii din masa internă a electrolitului pentru că în cazul cineticii de transfer de sarcină se consideră faptul că vitezele proceselor difuzionale sunt mult mai mari comparativ cu viteza procesului de transfer de sarcină.

În condițiile în care transferul de sarcină decurge cu viteze mult mai mari comparativ cu viteza procesului de transfer de masă, în relația lui Nernst trebuie folosite concentrațiile speciilor electroactive de la suprafața electrodului (care suferă variații în timp):

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Red(0,t)}}$$

Considerăm cazul general al unui proces redox:



Considerând o polarizare negativă a electrodului, în cazul formei oxidate Ox, datorită faptului că aceasta va reacționa la suprafața electrodului, se va genera un gradient de concentrație între suprafața electrodului și masa internă a electrolitului. Cea mai mare concentrație va fi concentrația din masa internă a electrolitului. În stratului limită interior Helmholtz concentrația reactantului va scădea liniar către suprafața electrodului unde va avea concentrația minimă. Datorită faptului că viteza de transfer de sarcină este mai mare decât viteza proceselor de transfer de masă, concentrația reactantului la suprafața electrodului va scădea în timp, iar grosimea **stratului de difuzie** va crește în timp (Ion și Bănică, 2002).

Fluxul difuzional al speciei electroactive din masa internă a electrolitului la suprafața electrodului (exprimat de legea întâi a lui Fick) va alimenta (și va fi egal cu) fluxul transferului de sarcină:

$$-D \cdot \left[ \frac{dC}{dx} \right]_{x=0} = \frac{i}{n \cdot F}$$

$$\left[ \frac{dC}{dx} \right]_{x=0} = \frac{C_v - C_{(0,t)}}{\delta}$$

La limită când concentrația speciei active la suprafața electrodului este nulă ( $C_{(0,t)}=0$ ), se obține **curentul limită de difuzie**:

$$\frac{i_L}{n \cdot F} = -D \cdot \frac{C_v}{\delta}$$

$$i_L = -D \cdot \frac{n \cdot F}{\delta} \cdot C_v$$

unde:

D = coeficientul de difuzie

$\delta$  = distanța până la suprafața electrodului

$C_v$  = concentrația speciei active în masa internă a electrolitului

În absența agitării electrolitului, stratul limită de difuzie  $\delta$  este de maxim 0.05 cm. În cazul agitării electrolitului acest strat se reduce până la o limită minimă de  $10^{-3}$  cm.

**Densitatea de curent de difuziune** corespunzătoare reducerii speciei Ox depinde de diferența dintre concentrația din masa internă a electrolitului  $C_{Ox(v)}$  și concentrația de la suprafața activă a electrodului  $C_{Ox(0,t)}$ :

$$i = n \cdot F \cdot K \cdot \Delta C = F \cdot K_{Ox} \cdot (C_{Ox(v)} - C_{Ox(0,t)})$$

La limită când  $C_{Ox(0,t)} = 0$  obținem:

$$i_{LOx} = n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(v)}$$

Prin raportarea termen cu termen a celor două relații se obține:

$$\frac{i}{i_{LOx}} = 1 - \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}}$$

$$\frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}} = 1 - \frac{i}{i_{LOx}}$$

Similar se poate ajunge la relația:

$$\frac{C_{Red(0,t)}}{C_{Red(v)}} = 1 - \frac{i}{i_{LRed}}$$

**Densitatea globală de curent** se va scrie în forma obținută în cazul cineticii de transfer de sarcină cu observația ca în loc de concentrațiile speciilor active din masa internă a electrolitului se vor considera concentrațiile speciilor active de la suprafața electrodului:

$$I = I_a - I_c$$

Densitatea de curent anodică poate fi scrisă sub forma:

$$I_a = n \cdot F \cdot k^0 \cdot C_{Red(0,t)} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = n \cdot F \cdot k^0 \cdot C_{Red(v)} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot \frac{C_{Red(0,t)}}{C_{Red(v)}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$I_a = I_0 \cdot \frac{C_{Red(0,t)}}{C_{Red(v)}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = I_0 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{LRed}}\right) \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Densitatea de curent catodică poate fi scrisă sub forma:

$$I_c = n \cdot F \cdot k^0 \cdot C_{Ox(0,t)} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = n \cdot F \cdot k^0 \cdot C_{Ox(v)} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$I_c = I_0 \cdot \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = I_0 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{LOx}}\right) \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Densitatea de curent totală poate fi scrisă sub forma:

$$I = I_a - I_c = I_0 \cdot \frac{C_{Red(0,t)}}{C_{Red(v)}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - I_0 \cdot \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = I_0 \cdot \left[ \frac{C_{Red(0,t)}}{C_{Red(v)}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right]$$

$$I = I_a - I_c = I_0 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{LRed}}\right) \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - I_0 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{LOx}}\right) \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$\frac{I}{I_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{LRed}}\right) \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \left(1 - \frac{i}{i_{LOx}}\right) \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Datorită faptului că viteza de transfer a sarcinii este mult mai mare comparativ cu viteza transferului de masă prin difuzie se poate considera că  $i_0 \gg i$ , deci:

$$\frac{I}{I_0} \cong 0$$

$$\left(1 - \frac{i}{i_{LRed}}\right) \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \left(1 - \frac{i}{i_{LOx}}\right) \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = 0$$

$$e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{i}{i_{LRed}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} + \frac{i}{i_{LOx}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = 0$$

$$i \cdot \left( \frac{1}{i_{LRed}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{1}{i_{LOx}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) = e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$i = \frac{e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}}{\frac{1}{i_{LRed}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{1}{i_{LOx}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}}$$



Se obține relația de dependență a curentului în funcție de suprapotențialul aplicat în cazul cineticii difuzionale:

$$i = \frac{1 - e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}}{\frac{1}{i_{LRed}} - \frac{1}{i_{LOx}} \cdot e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}} = \frac{e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - 1}{\frac{1}{i_{LOx}} \cdot e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{1}{i_{LRed}}}$$

Se observă că densitatea de curent, în cazul în care etapa lentă determinantă de viteză a procesului este transferul de masă prin difuzie, depinde de curenții limită de difuzie și de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului și nu este influențată de curentul de schimb la echilibru  $i_0$  și nici de valoarea factorului de simetrie  $\alpha$ .

### 6.3.2. Cazuri particulare ale cineticii difuzionale

În tratarea cineticii difuzionale se disting mai multe cazuri particulare:

#### i) Cazul în care inițial în masa de electrolit avem simultan ambele specii Ox și Red



Reacția de reducere va genera sărăcirea în ioni de Ox în zona suprafeței electrodului. În acest caz curentul difuzional datorat reacției de reducere este dat de relația:

$$i = n \cdot F \cdot K \cdot \Delta C = n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot (C_{Ox(v)} - C_{Ox(0,t)})$$

La limită când  $C_{Ox(0,t)} = 0$  obținem:

$$i_{LOx} = n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(v)}$$

Din cele două relații obținem:

$$i = n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(v)} - n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(0,t)} = i_{LOx} - n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(0,t)}$$

$$C_{Ox(0,t)} = \frac{i_{LOx} - i}{n \cdot F \cdot K_{Ox}}$$

Reacția de reducere catodică va genera îmbogățirea în ioni de Red în zona suprafeței electrodului. În cazul speciei Red datorită faptului că se formează la suprafața electrodului, concentrația la suprafața electrodului va fi mai mare decât concentrația din masa internă a electrolitului:

$$C_{Red(0,t)} > C_{Red(v)}$$

În acest caz curentul difuzional datorat reacției de oxidare este dat de relația:

$$i = n \cdot F \cdot K \cdot \Delta C = n \cdot F \cdot K_{\text{Red}} \cdot (C_{\text{Red}(0,t)} - C_{\text{Red}(v)})$$

La limită când  $C_{\text{Red}(0,t)} = 0$  obținem:

$$i_{L\text{Red}} = -n \cdot F \cdot K_{\text{Red}} \cdot C_{\text{Red}(v)}$$

Din cele două relații obținem:

$$i = n \cdot F \cdot K_{\text{Red}} \cdot C_{\text{Red}(0,t)} - n \cdot F \cdot K_{\text{Red}} \cdot C_{\text{Red}(v)} = n \cdot F \cdot K_{\text{Red}} \cdot C_{\text{Red}(0,t)} + i_{L\text{Red}}$$

$$C_{\text{Red}(0,t)} = \frac{i - i_{L\text{Red}}}{n \cdot F \cdot K_{\text{Red}}}$$

Conform relației lui Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Ox}(0,t)}}{C_{\text{Red}(0,t)}} = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\frac{i_{L\text{Ox}} - i}{n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}}}}{\frac{i - i_{L\text{Red}}}{n \cdot F \cdot K_{\text{Red}}}}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{i_{L\text{Ox}} - i}{n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}}} \cdot \frac{n \cdot F \cdot K_{\text{Red}}}{i - i_{L\text{Red}}} \right] = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{Red}}}{K_{\text{Ox}}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{L\text{Ox}} - i}{i - i_{L\text{Red}}}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{Ox}}}{K_{\text{Red}}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{L\text{Ox}} - i}{i - i_{L\text{Red}}} = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{C}}}{K_{\text{A}}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{L\text{C}} - i}{i - i_{L\text{A}}}$$

Supratensiunea este dată de relația:

$$\eta = \Delta E - \Delta E^0 = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{C}}}{K_{\text{A}}} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{L\text{C}} - i}{i - i_{L\text{A}}}$$

ii) Cazul în care inițial în masa de electrolit avem doar specia Ox



Reacția de reducere va genera sărăcirea în ioni de Ox în zona suprafeței electrodului. În acest caz curentul difuzional datorat reacției de reducere este dat de relația:

$$i = n \cdot F \cdot K \cdot \Delta C = n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}} \cdot (C_{\text{Ox}(v)} - C_{\text{Ox}(0,t)})$$

La limită când  $C_{\text{Ox}(0,t)} = 0$  obținem:

$$i_{\text{LOx}} = n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}} \cdot C_{\text{Ox}(v)}$$

Din cele două relații obținem:

$$i = n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}} \cdot C_{\text{Ox}(v)} - n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}} \cdot C_{\text{Ox}(0,t)} = i_{\text{LOx}} - n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}} \cdot C_{\text{Ox}(0,t)}$$

$$C_{\text{Ox}(0,t)} = \frac{i_{\text{LOx}} - i}{n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}}}$$

Reacția de oxidare va genera apariția ionilor Red în zona suprafeței electrodului. În cazul speciei Red datorită faptului că se formează la suprafața electrodului iar în masa internă a electrolitului concentrația acestei specii este nulă, se va genera o densitate de curent difuzională.

$$C_{\text{Red}(v)} = 0$$

În acest caz, curentul difuzional datorat reacției de oxidare este dat de relația:

$$i = n \cdot F \cdot K \cdot \Delta C = n \cdot F \cdot K_{\text{Red}} \cdot (C_{\text{Red}(0,t)} - C_{\text{Red}(v)}) = n \cdot F \cdot K_{\text{Red}} \cdot C_{\text{Red}(0,t)}$$

$$C_{\text{Red}(0,t)} = \frac{i}{n \cdot F \cdot K_{\text{Red}}}$$

Conform relației lui Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Ox}(0,t)}}{C_{\text{Red}(0,t)}} = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\frac{i_{\text{LOx}} - i}{n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}}}}{\frac{i}{n \cdot F \cdot K_{\text{Red}}}}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{i_{\text{LOx}} - i}{n \cdot F \cdot K_{\text{Ox}}} \cdot \frac{n \cdot F \cdot K_{\text{Red}}}{i} \right] = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{Red}}}{K_{\text{Ox}}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{\text{LOx}} - i}{i}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{Ox}}{K_{Red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{LOx} - i}{i} = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_C}{K_A} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{LC} - i}{i}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_C}{K_A} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{LC} - i}{i}$$

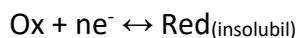
Dacă  $i = \frac{1}{2} i_{LC}$  se obține valoarea potențialului de semiundă  $E_{1/2}$  care este caracteristic sistemului analizat:

$$E_{1/2} = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_C}{K_A}$$

Supratensiunea este data de relația:

$$\eta = \Delta E - \Delta E^0 = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_C}{K_A} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{LC} - i}{i}$$

iii) Cazul în care produsul reacției electrochimice Red este insolubil



Conform relației lui Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Red(0,t)} (=1)} = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Ox(0,t)}$$

Densitatea de curent de difuzie este:

$$i = n \cdot F \cdot K \cdot \Delta C = n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot (C_{Ox(v)} - C_{Ox(0,t)})$$

La limită când  $C_{Ox(0,t)} = 0$  obținem:

$$i_{LOx} = n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(v)}$$

$$n \cdot F \cdot K_{Ox} = \frac{i_{LOx}}{C_{Ox(v)}}$$

$$i = n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(v)} - n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(0,t)} = i_{LOx} - n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(0,t)}$$

$$i = i_{LOx} - n \cdot F \cdot K_{Ox} \cdot C_{Ox(0,t)} = i_{LOx} - \frac{i_{LOx}}{C_{Ox(v)}} \cdot C_{Ox(0,t)}$$

$$i = i_{LOx} - i_{LOx} \cdot \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}}$$

De unde se obține:

$$C_{Ox(0,t)} = C_{Ox(v)} \cdot \frac{i_{LOx} - i}{i_{LOx}} = C_{Ox(v)} \cdot \frac{i_{LC} - i}{i_{LC}}$$

Înlocuind în relația lui Nerst obținem:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Ox(0,t)} = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Ox(v)} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{LC} - i}{i_{LC}}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Ox(v)} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{LC} - i}{i_{LC}}$$

În acest caz, dacă  $i = \frac{1}{2}i_{LC}$  se obține valoarea potențialului de semiundă  $E_{1/2}$  sub forma:

$$E_{1/2} = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Ox(v)}$$

În acest caz, potențialul de semiundă depinde de concentrația speciei Ox din masa internă a electrolitului.

Supratensiunea va fi dată de relația:

$$\eta = \Delta E - \Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Ox(v)} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{i_{LC} - i}{i_{LC}}$$

### 6.3.3. Modelarea cineticii de transfer difuzional

Modelarea cineticii de transfer de masă (difuzională) a fost realizată în fișierul “6.3.3. Cinetica difuzională (CD)”. În worksheet-ul “1 efectuarea calculului” se realizează calculele implicate iar în worksheet-ul “2 PARAMETRII SI REZULTATE” se introduc parametrii de modelare (I5:L22). Parametrii modelării sunt marcați pe fond negru. Rezultatele obținute sunt prezentate sub forma unor diagrame care prezintă variațiile densităților de curent în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului de lucru (coloanele M – AE). Au fost incluse și diagramele Tafel. În coloanele AF – AH sunt prezentate valorile numerice obținute în urma modelării. La modificarea parametrilor de modelare se prezintă automat noile rezultate (noile valori și profile de variație). În worksheet-urile 3 - 10 se prezintă rezultatele modelărilor realizate.

Parametrii de modelare (prezentați în tabelul 6.3.3.1.) sunt:

- numărul de electroni implicați în procesul electrochimic ( $n$ )
- temperatura ( $t$ )
- coeficienții de difuzie ai speciilor oxidată și redusă ( $D$ )
- concentrațiile speciilor oxidată și redusă ( $C$ )
- grosimea stratului limită de difuzie ( $\delta$ )

În cinetica difuzională curentul de schimb la echilibru ( $i_0$ ) și factorul de simetrie ( $\alpha$ ) nu influențează procesul electrochimic.

Tabelul nr. 6.3.3.1. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii difuzionale

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicați	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.7183
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	1.50E-05
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	1.50E-05
Concentratia speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentratia speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$	(A/cm <sup>2</sup> )	28.946
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$	(A/cm <sup>2</sup> )	-28.946
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.3
	$\eta$ (min)	V	-0.3

Modelarea a fost realizată în baza următoarelor relații de calcul:

- densitatea totală de curent:

$$i = \frac{1 - e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}}{\frac{1}{i_{LRed}} - \frac{1}{i_{LOx}} \cdot e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}} = \frac{e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - 1}{\frac{1}{i_{LOx}} \cdot e^{\frac{-n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{1}{i_{LRed}}}$$

- valorile curenților limită de difuzie:

$$i_L = -D \cdot \frac{n \cdot F}{\delta} \cdot C_v$$

### PREZENTAREA REZULTATELOR MODELĂRII REALIZATE

În figura 6.3.3.1. se prezintă variațiile densității globale de curent anodic în funcție de suprapotențialul electrodului, corespunzătoare datelor de intrare prezentate în tabelul 6.3.3.1. În figura 6.3.3.2. se prezintă alura diagramei Tafel corespunzătoare. Se observă faptul că în cazul cineticii difuzionale față de cinetica de transfer de sarcina, curba de variație a densității de curent în funcție de suprapotențialul electrodului nu mai este tangentă la axa Ox în punctul de origine și cunoaște aplatizări datorate atingerii curenților limită de difuzie. În diagrama Tafel se observă orizontalizarea graficului la atingerea curenților limită de difuzie.

Figura nr. 6.3.3.1. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului

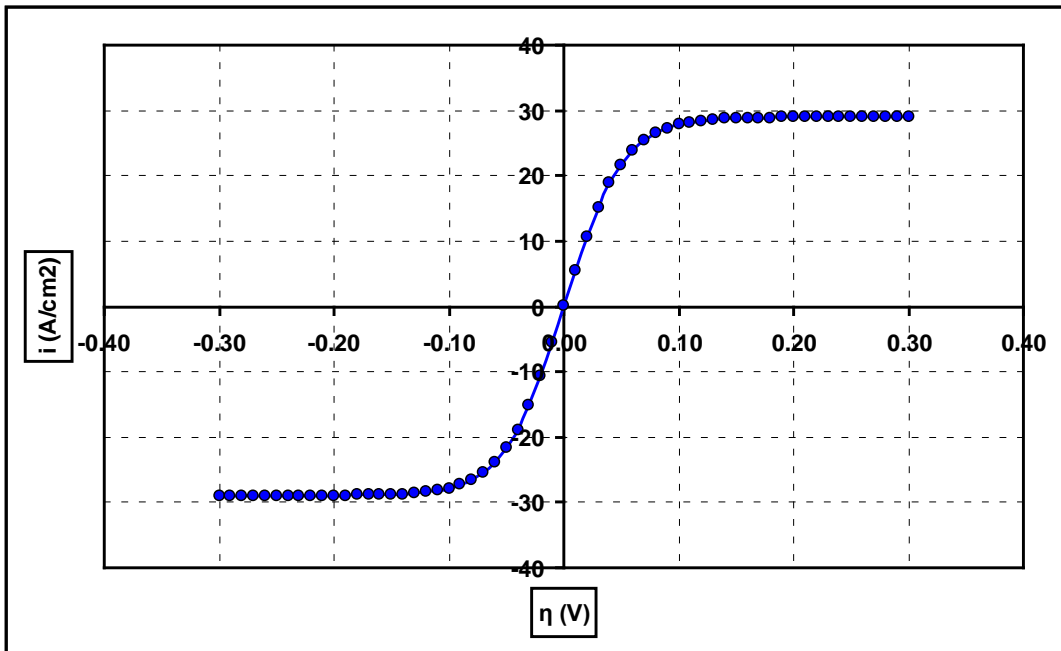
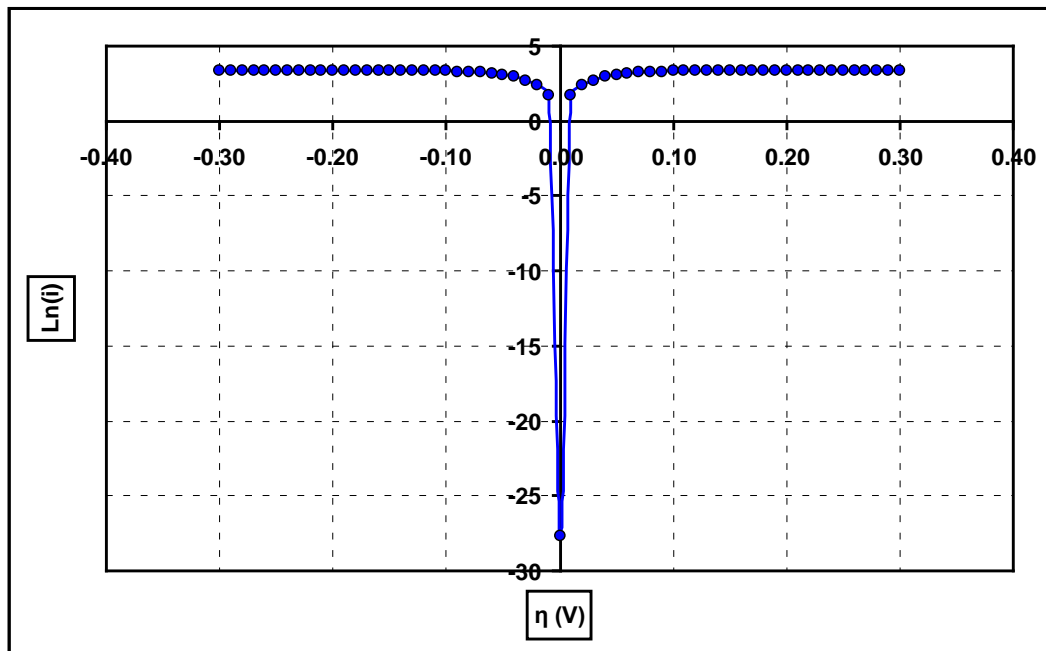


Figura nr. 6.3.3.2. Diagrama Tafel corespunzătoare



### 1) Efectul influenței valorii concentrației speciei reduse Red

Pentru evidențierea influenței variației concentrației speciei reduse Red, parametrii de modelare au fost menținuți constanți la valorile prezentate în tabelul 6.3.3.1. cu excepția concentrației speciei reduse care a fost modificată pe domeniul 1 – 7 mol/L. Variațiile Butler-Volmer sunt prezentate în figura 6.3.3.3. iar diagramele Tafel corespunzătoare sunt prezentate în figura 6.3.3.4.

Se evidențiază faptul că la creșterea concentrației speciei reduse se înregistrează creșterea valorilor curenților limită de difuzie pentru procesele anodice.



Figura nr. 6.3.3.3. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Efectul variației concentrației speciei Red

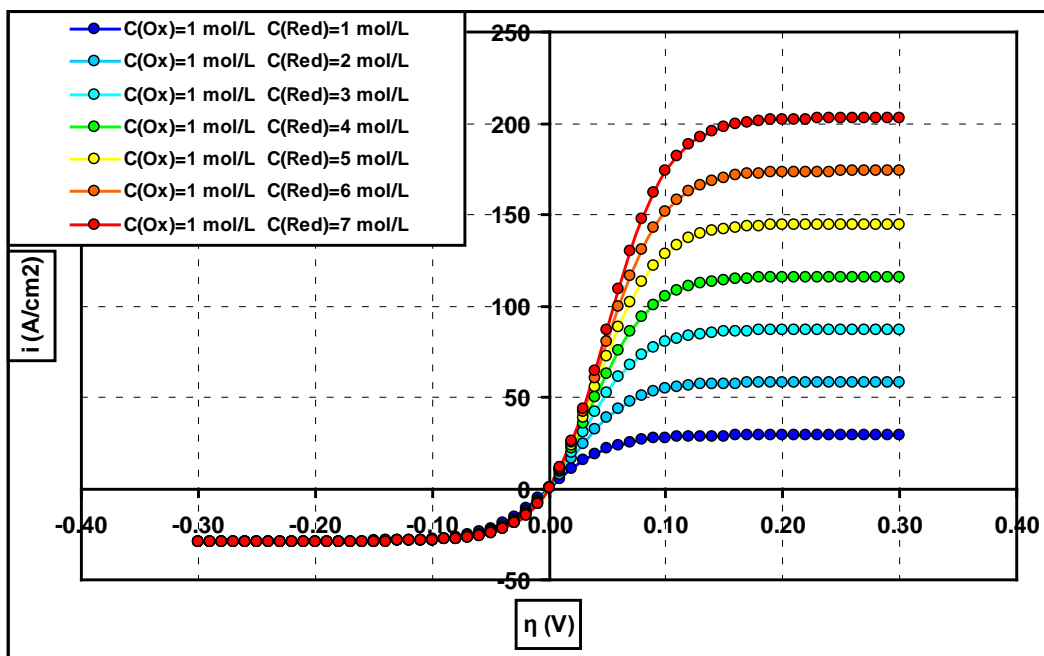
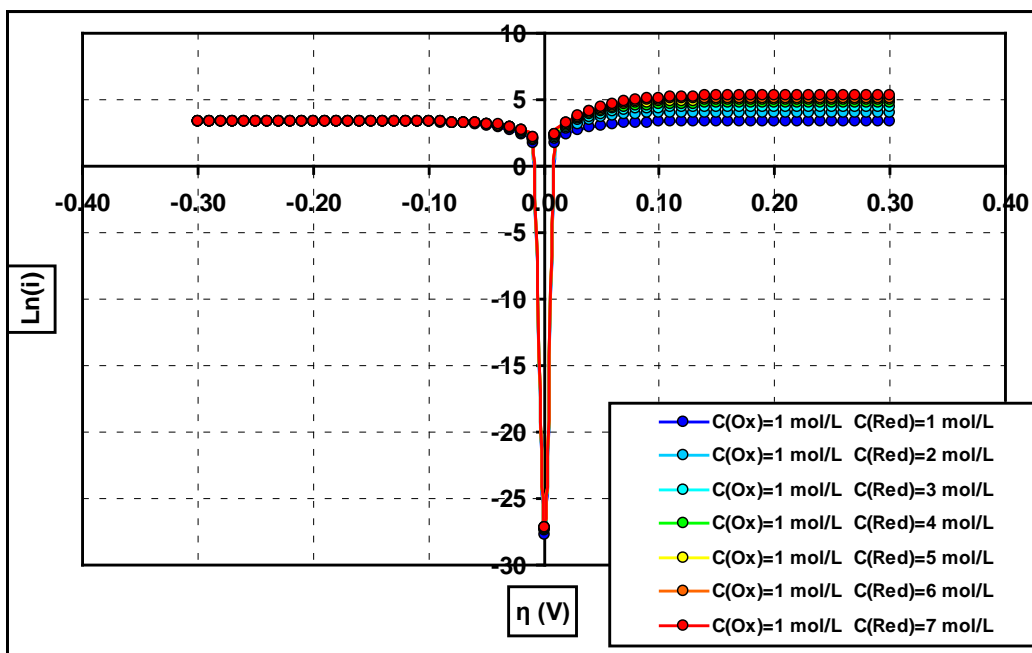


Figura nr. 6.3.3.4. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Efectul variației concentrației speciei Red



## 2) Efectul influenței valorii concentrației speciei oxidate Ox

Pentru evidențierea influenței variației concentrației speciei oxidate Ox, parametrii de modelare au fost menținuți constanți la valorile prezentate în tabelul 6.3.3.1. cu excepția concentrației speciei oxidate care a fost modificată pe domeniul 1 – 7 mol/L. Variațiile Butler-Volmer sunt prezentate în figura 6.3.3.5. iar diagramele Tafel corespunzătoare sunt prezentate în figura 6.3.3.6.

Se evidențiază faptul că la creșterea concentrației speciei oxidate se înregistrează creșterea valorilor curenților limită de difuzie pentru procesele catodice. Variațiile sunt similare cu variațiile înregistrate la modificarea concentrației speciei reduse Red. În figurile 6.3.3.7. și 6.3.3.8. se prezintă modificările aduse în diagramele Butler-Volmer și Tafel la variațiile simultane ale concentrațiilor speciilor redusă și oxidată.

Figura nr. 6.3.3.5. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Efectul variației concentrației speciei Ox

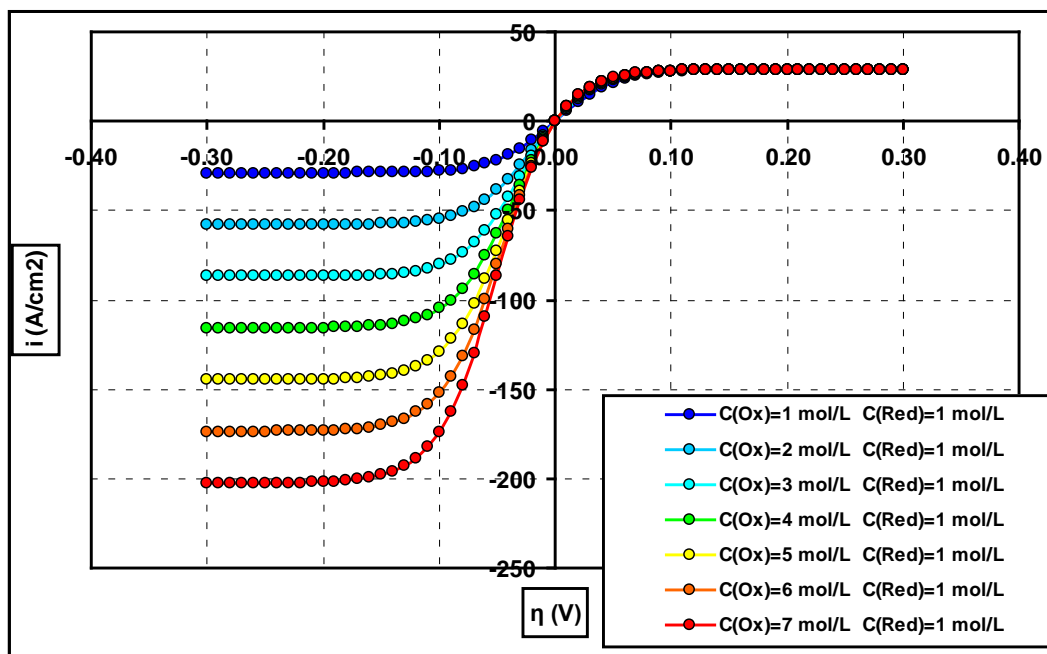


Figura nr. 6.3.3.6. Diagramele Tafel corespunzătoare. Efectul variației concentrației speciei Ox

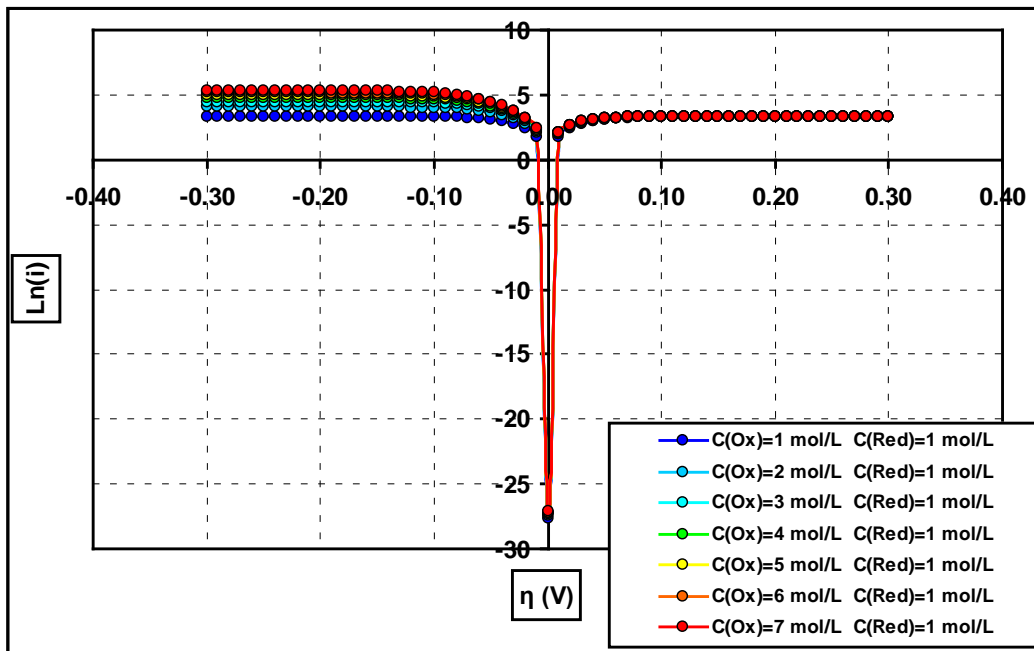


Figura nr. 6.3.3.7. Diagramele Tafel corespunzătoare. Efectul variației concentrației speciilor Red și Ox

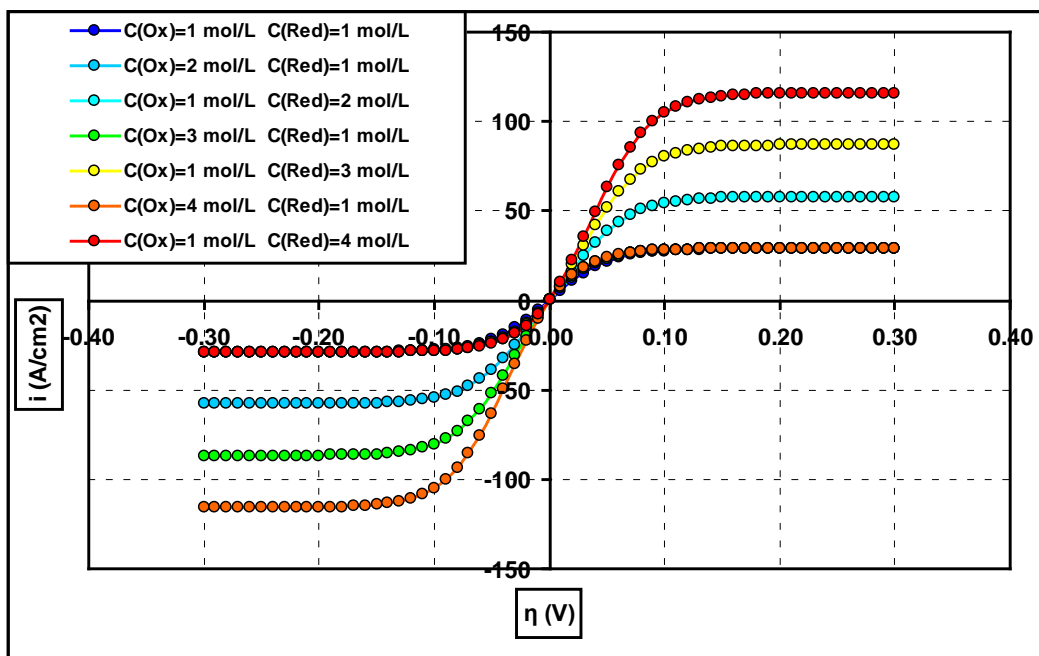
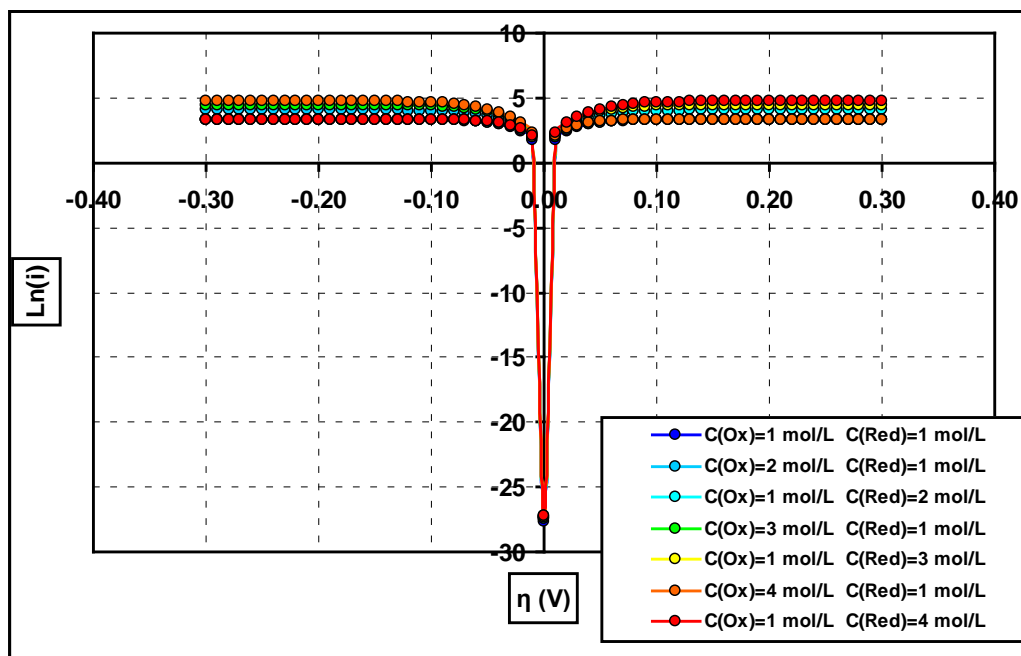


Figura nr. 6.3.3.8. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Efectul variației concentrației speciilor Red și Ox.



### 3) Efectul influenței variației coeficientului de difuzie a speciei reduse Red

Pentru evidențierea influenței variației coeficientului de difuzie a speciei reduse Red, parametrii de modelare au fost menținuți constanți la valorile prezentate în tabelul 6.3.3.1. cu excepția coeficientului de difuzie a speciei reduse Red care a fost modificat pe domeniul  $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} - 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Variațiile Butler-Volmer sunt prezentate în figura 6.3.3.9. iar diagramele Tafel corespunzătoare sunt prezentate în figura 6.3.3.10.

Se evidențiază faptul că la creșterea coeficientului de difuzie a speciei reduse Red se înregistrează creșterea valorilor curenților limită de difuzie pentru procesele anodice. Datorită faptului că valoarea coeficientului de difuzie a speciei oxidate este diferită față de valoarea coeficientului de difuzie a speciei reduse, vor apărea diferențe între ramurile catodice și anodice ale diagramelor Butler-Volmer și Tafel.

Figura nr. 6.3.3.9. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Efectul variației coeficientului de difuzie a speciei Red

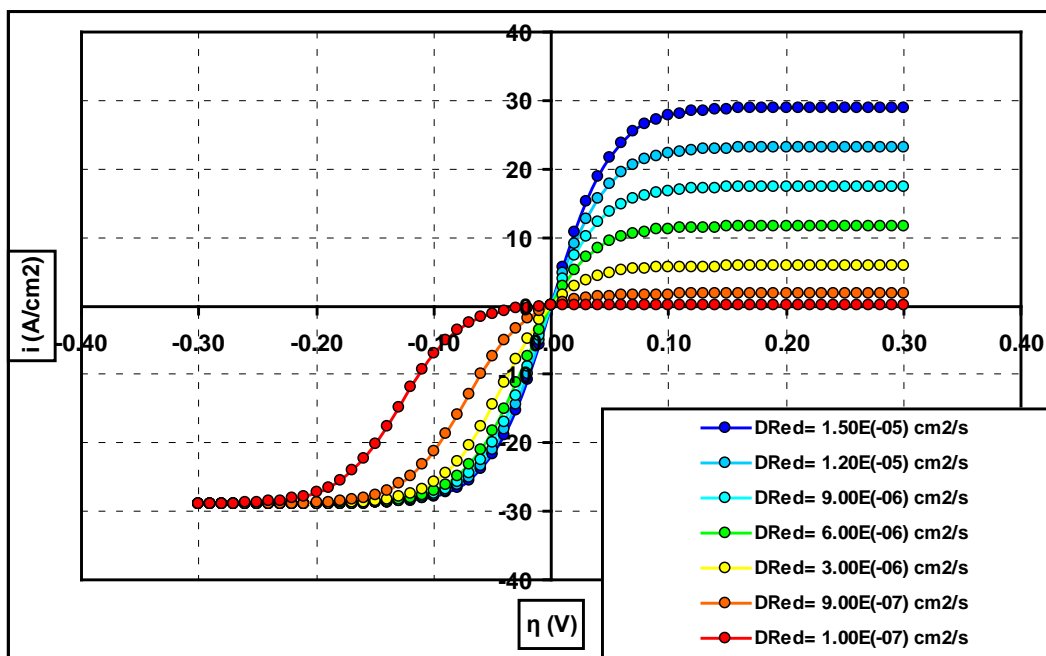
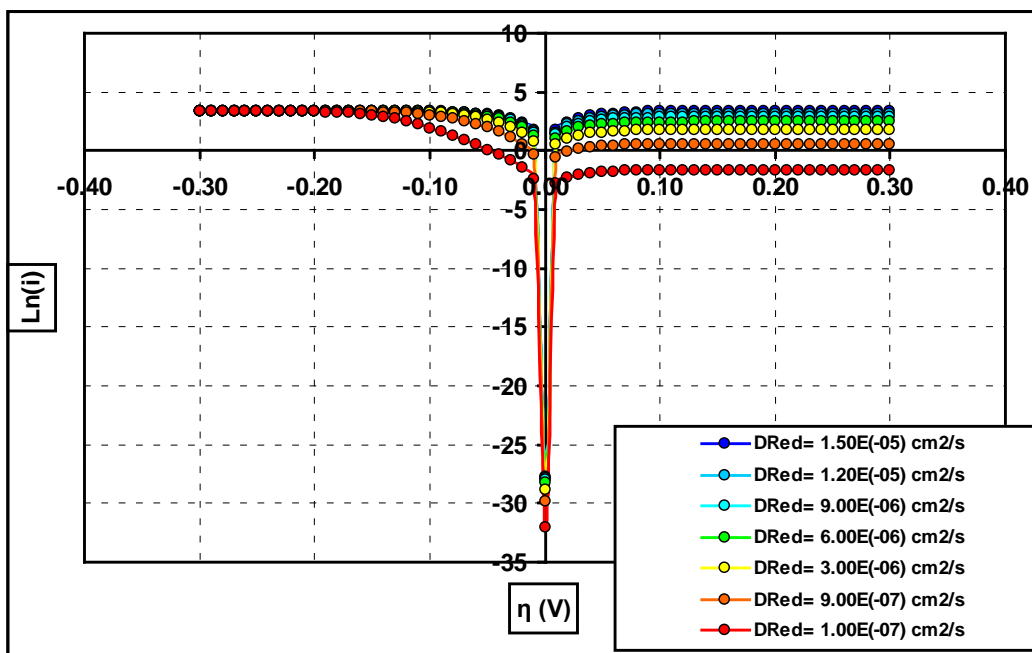


Figura nr. 6.3.3.10. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Efectul variației coeficientului de difuzie a speciei Red



## 4) Efectul influenței variației coeficientului de difuzie a speciei oxidate Ox

Pentru evidențierea influenței variației coeficientului de difuzie a speciei oxidate Ox, parametrii de modelare au fost menținuți constanți la valorile prezentate în tabelul 6.3.3.1. cu excepția coeficientului de difuzie a speciei oxidate Ox care a fost modificat pe domeniul  $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  –  $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Variațiile Butler-Volmer sunt prezentate în figura 6.3.3.11. iar diagramele Tafel corespunzătoare sunt prezentate în figura 6.3.3.12.

Se evidențiază faptul că la creșterea coeficientului de difuzie a speciei oxidate Ox se înregistrează creșterea valorilor curenților limită de difuzie pentru procesele catodice. Datorită faptului că valoarea coeficientului de difuzie a speciei oxidate este diferită față de valoarea coeficientului de difuzie a speciei reduse, vor apărea diferențe între ramurile catodice și anodice ale diagramele Butler-Volmer și Tafel.

Variațiile sunt similare cu variațiile înregistrate la modificarea coeficientului de difuzie a speciei reduse Red. În figurile 6.3.3.13. și 6.3.3.14. se prezintă modificările aduse în diagramele Butler-Volmer și Tafel la variațiile simultane ale coeficienților de difuzie pentru ambele specii redusă și oxidată.

Figura nr. 6.3.3.11. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Efectul variației coeficientului de difuzie a speciei Ox

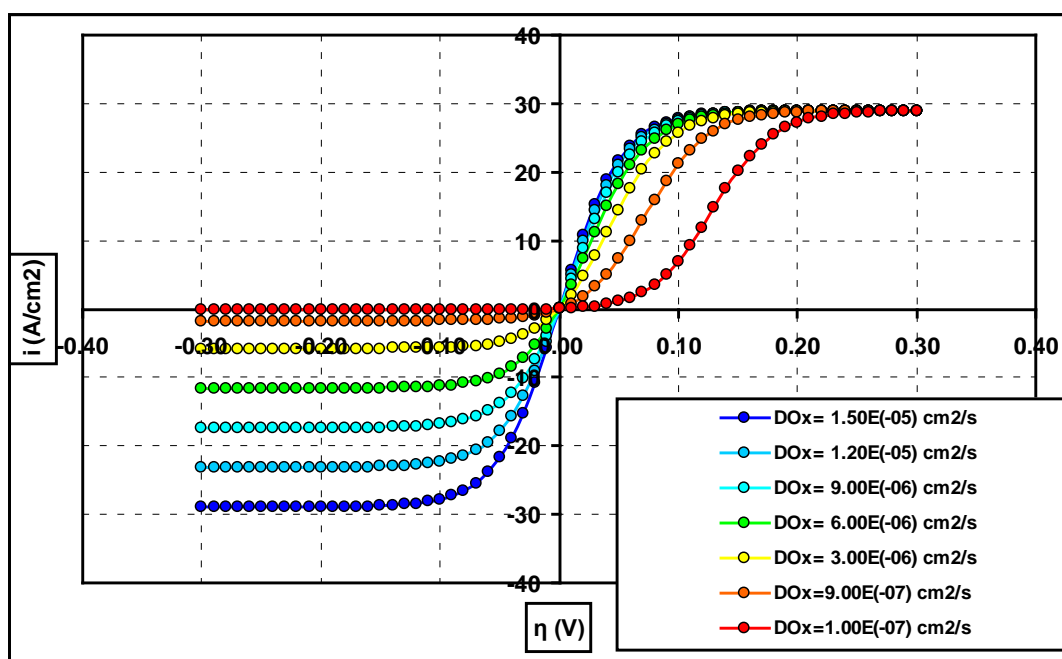


Figura nr. 6.3.3.12. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Efectul variației coeficientului de difuzie a speciei Ox

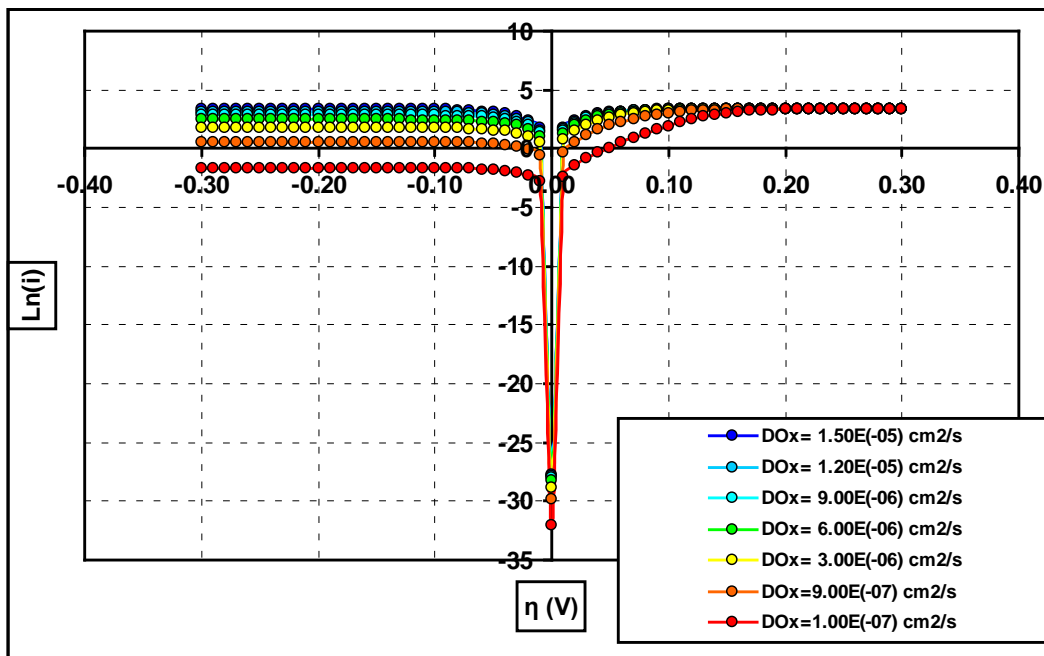


Figura nr. 6.3.3.13. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Efectul variației coeficientului de difuzie a ambelor specii electrochimic active

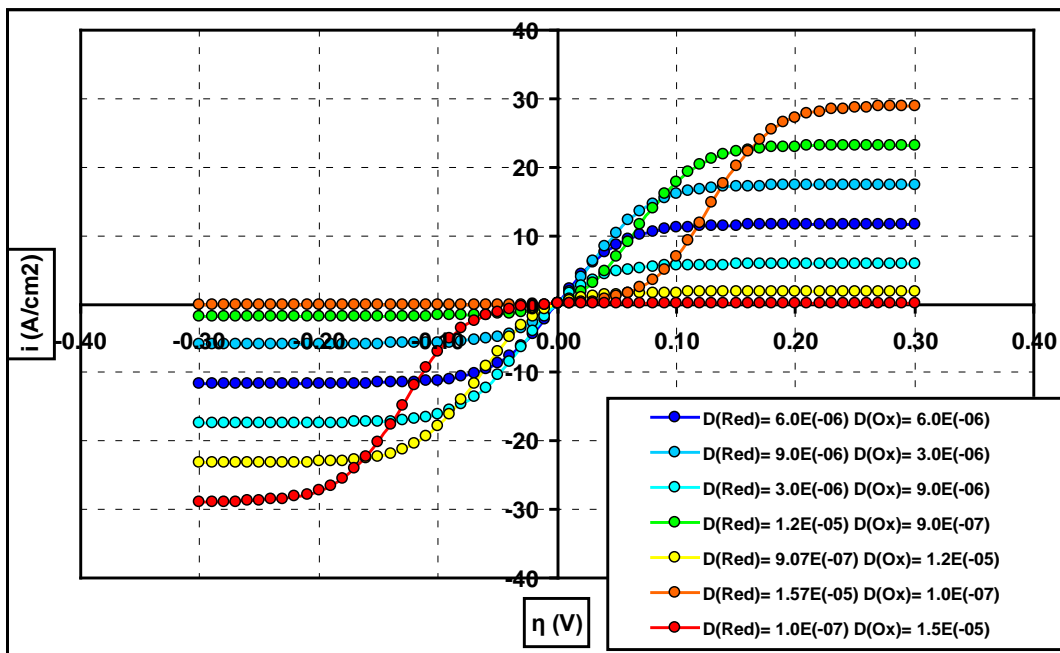
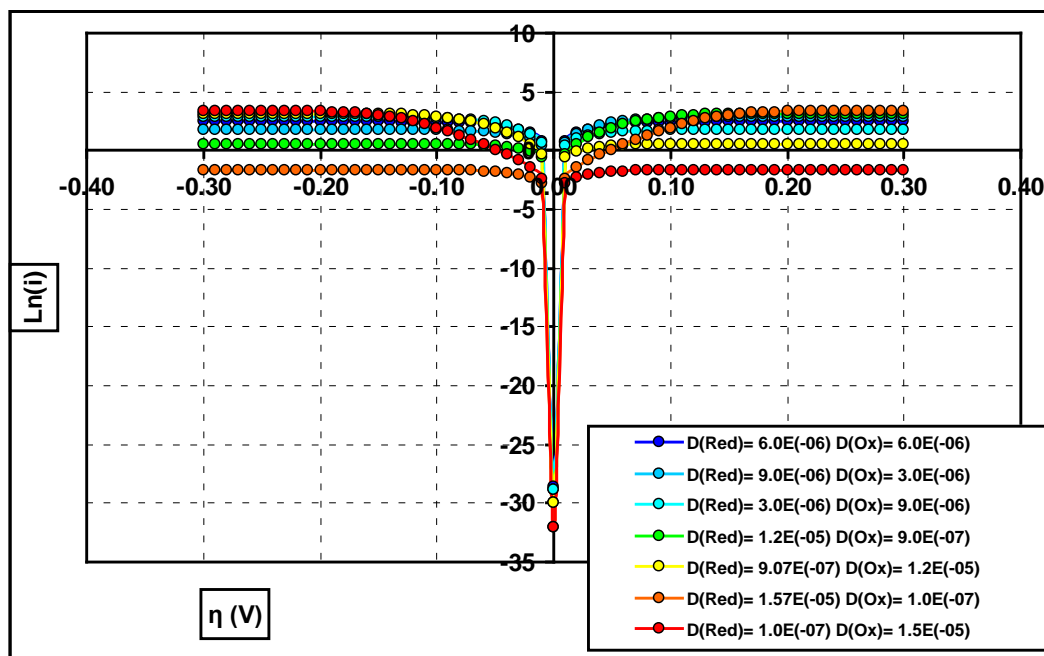


Figura nr. 6.3.3.14. Diagramele Tafel corespunzătoare. Efectul variației coeficientului de difuzie a ambelor specii electrochimic active



#### 5) Efectul influenței numărului de electroni implicați

În figurile 6.3.3.15. și 6.3.3.16. se prezintă variațiile densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului de lucru și diagrama Tafel corespunzătoare, în condițiile în care numărul de electroni implicați în proces crește de la 1 la 3. Toți ceilalți parametri de modelare au fost menținuți la valori constante. Similar cineticii de transfer de sarcina, la creșterea numărului de electroni implicați se înregistrează creșterea densităților de curent.



Figura nr. 6.3.3.15. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Efectul variației numărului de electroni schimbați

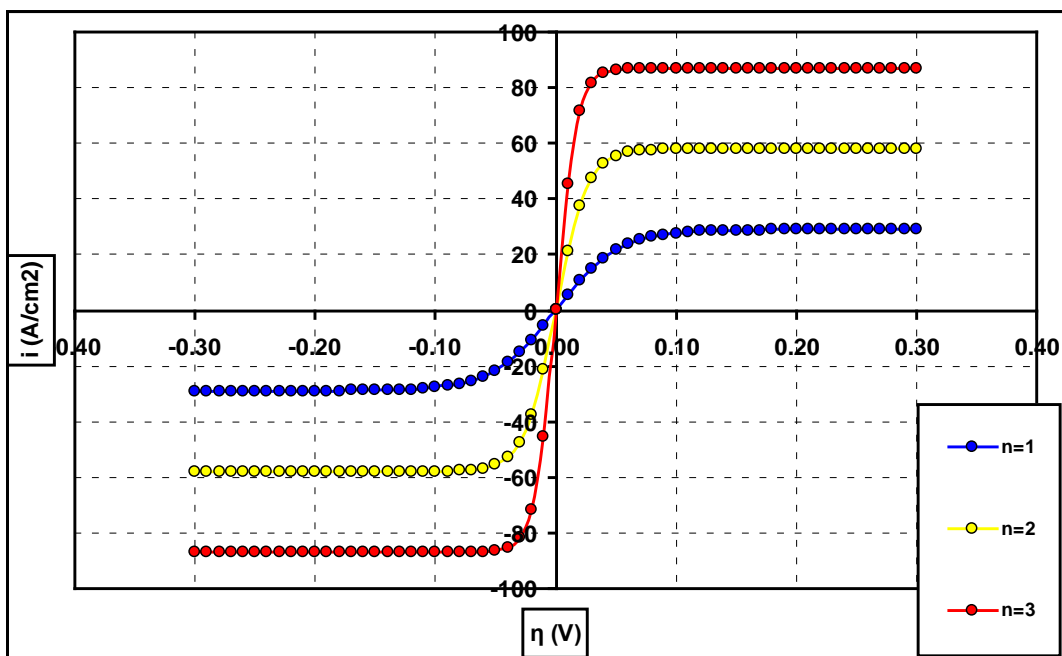
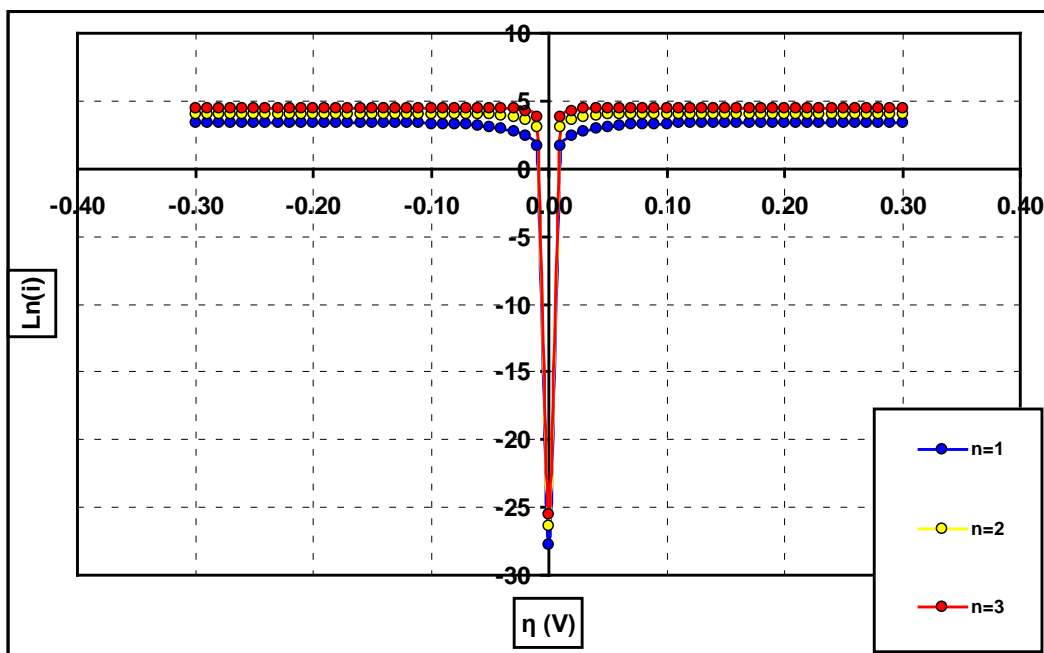


Figura nr. 6.3.3.16. Diagramele Tafel corespunzătoare. Efectul variației numărului de electroni schimbați



## 6) Efectul influenței grosimii stratului limită de difuzie

În figurile 6.3.3.17. și 6.3.3.18. se prezintă variațiile densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrozului de lucru și diagrama Tafel corespunzătoare, în condițiile în care grosimea stratului limită de difuzie crește de la 0.01 la 0.05 cm. Toți ceilalți parametri de modelare au fost menținuți la valori constante. Se evidențiază faptul că la creșterea stratului limită de difuzie se înregistrează o scădere a curenților limită.

Figura nr. 6.3.3.17. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrozului. Efectul variației grosimii stratului de difuzie

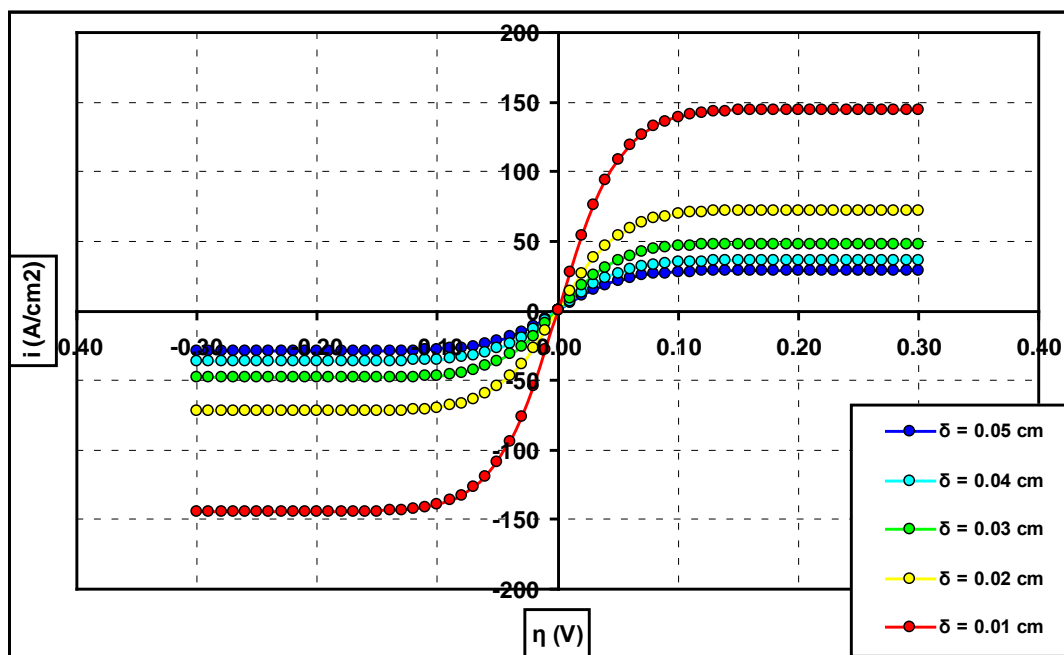
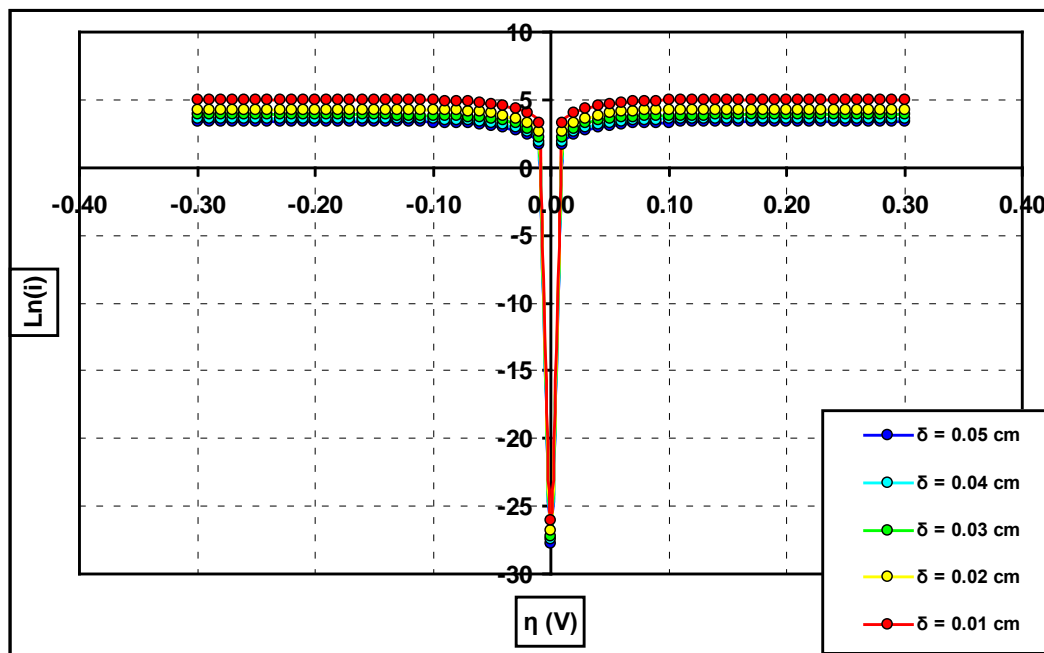


Figura nr. 6.3.3.18. Diagramele Tafel corespunzătoare. Efectul variației grosimii stratului de difuzie



### 7) Efectul influenței temperaturii

În figurile 6.3.3.19. și 6.3.3.20. se prezintă variațiile densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului de lucru și diagrama Tafel corespunzătoare, în condițiile în care a fost considerată o variație a temperaturii de la 0 la 100°C. Toți ceilalți parametri de modelare au fost menținuți la valori constante. Se evidențiază faptul că în acest caz al cineticii difuzionale temperatura are o influență mai ridicată comparativ cu cinetica de transfer de sarcină. Rezultatele nu includ efectele temperaturii asupra valorilor coeficienților de difuzie.

Figura nr. 6.3.3.19. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Efectul variației temperaturii

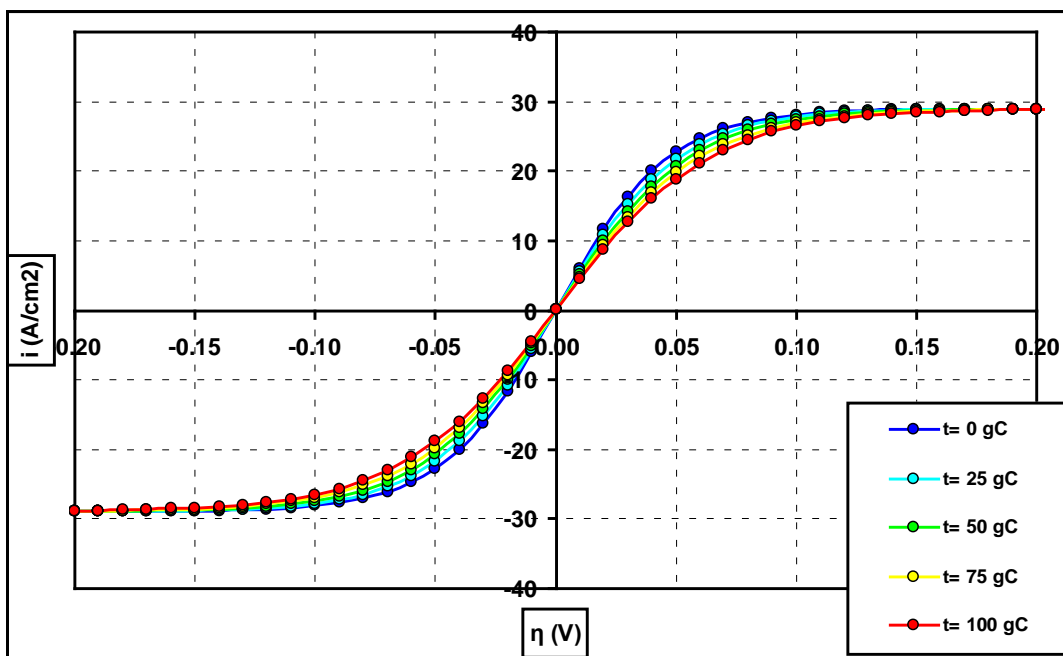
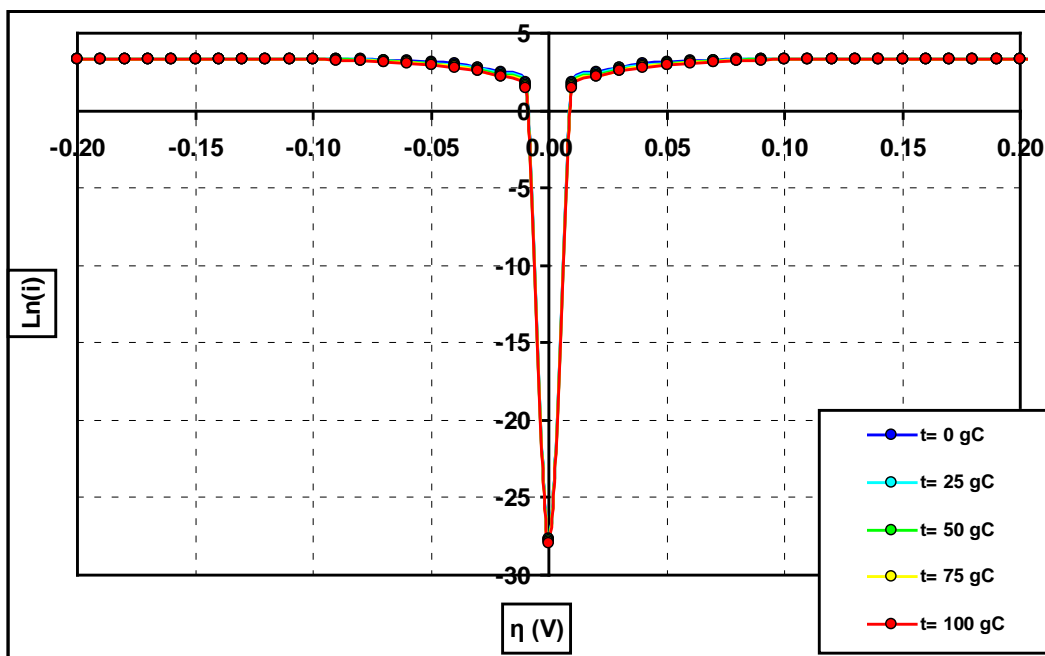


Figura nr. 6.3.3.20. Diagramele Tafel corespunzătoare. Efectul variației temperaturii



## 6.4. Suprapotențialul mixt de transfer de sarcină și difuzional (cinetica mixtă de transfer de sarcină și transfer de masă)

### 6.4.1. Deducerea relației de dependentă curent - potențial

Considerăm reacția de reducere:



Densitatea globală de curent se va scrie în forma obținută în cazul cineticii de transfer de sarcină cu observația ca în loc de concentrațiile speciilor active din masa internă a electrolitului se vor considera concentrațiile speciilor active de la suprafața electrodului:

$$i = i_a - i_c$$

Densitatea de curent anodică are forma:

$$i_a = i_0 \cdot \frac{C_{\text{Red}(0,t)}}{C_{\text{Red}(v)}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}$$

Densitatea de curent catodică are forma:

$$i_c = i_0 \cdot \frac{C_{\text{Ox}(0,t)}}{C_{\text{Ox}(v)}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}$$

Fluxul difuzional al speciei electroactive din masa internă a electrolitului la suprafața electrodului (exprimat de legea întâi a lui Fick) va alimenta fluxul transferului de sarcină:

$$-D \cdot \left[ \frac{dC}{dx} \right]_{x=0} = \frac{i}{n \cdot F}$$

$$\left[ \frac{dC}{dx} \right]_{x=0} = \frac{C_v - C_{(0,t)}}{\delta}$$

Se obțin relațiile:

$$\frac{i}{n \cdot F} = -D_{\text{Ox}} \cdot \frac{C_{\text{Ox}(v)} - C_{\text{Ox}(0,t)}}{\delta}$$

$$\frac{i}{n \cdot F} = D_{\text{Red}} \cdot \frac{C_{\text{Red}(v)} - C_{\text{Red}(0,t)}}{\delta}$$

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Diferența de semn între cele două relații apare datorita faptului că în timp ce specia Ox vine la suprafața electrodului din masa internă a electrolitului, specia Red este generată la electrod și va migra invers spre masa internă.

În baza acestor relații se obțin concentrațiile speciilor electroactive la suprafața electrodului:

$$C_{Red(0,t)} = C_{Red(v)} - \frac{i \cdot \delta}{n \cdot F \cdot D_{Red}} = C_{Red(v)} \cdot \left[ 1 - \frac{i}{\frac{n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot C_{Red(v)}}{\delta}} \right]$$

$$C_{Ox(0,t)} = C_{Ox(v)} + \frac{i \cdot \delta}{n \cdot F \cdot D_{Ox}} = C_{Ox(v)} \cdot \left[ 1 + \frac{i}{\frac{n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot C_{Ox(v)}}{\delta}} \right]$$

Înlocuim concentrațiile speciilor la suprafața electrodului în relația densității globale de curent și obținem:

$$i = i_a - i_c = i_0 \cdot \left[ \frac{C_{Red(0,t)}}{C_{Red(v)}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox(v)}} \cdot e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}} \right]$$

$$i = i_a - i_c = i_0 \cdot \left[ \left( 1 - \frac{i}{\frac{n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot C_{Red(v)}}{\delta}} \right) \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - \left( 1 + \frac{i}{\frac{n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot C_{Ox(v)}}{\delta}} \right) \cdot e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}} \right]$$

Considerăm curenții limită de difuzie:

$$i_{LA} = \frac{n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot C_{Red(v)}}{\delta} = i_{LRed}$$

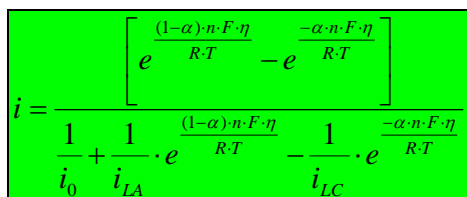
$$i_{LC} = -\frac{n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot C_{Ox(v)}}{\delta} = i_{LOx}$$

Ecuția devine:

$$i = i_a - i_c = i_0 \cdot \left[ \left( 1 - \frac{i}{i_{LA}} \right) \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - \left( 1 - \frac{i}{i_{LC}} \right) \cdot e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}} \right]$$

Din această relație se determină densitatea globală de curent pentru procesele electrochimice controlate în regim mixt (transfer de sarcină și transfer de masă):

$$i = \frac{i_0 \cdot \left[ e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right]}{1 + \frac{i_0}{i_{LA}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - \frac{i_0}{i_{LC}} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}}}$$



Putem considera două cazuri particulare:

i) dacă  $i_0 \gg i_{LA}$  și  $i_0 \gg i_{LC}$  se obține relația (densității de curent) pentru cinetica controlată difuziv (de transferul de masă):

$$i = \frac{1 - e^{-\frac{n \cdot F \cdot \eta}{RT}}}{\frac{1}{i_{LRed}} - \frac{1}{i_{LOx}} \cdot e^{-\frac{n \cdot F \cdot \eta}{RT}}}$$

ii) dacă  $i_0 \ll i_{LA}$  și  $i_0 \ll i_{LC}$  se obține relația (densității de curent) pentru cinetica controlată de transferul de sarcină:

$$i = i_0 \cdot \left[ e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right]$$

### 6.4.2. Modelarea cineticii mixte

Modelarea cineticii de transfer mixt a fost realizată în fișierul “6.4.2. Cinetica mixta (CM)”. În worksheet-ul “1 efectuarea calculelor” se realizează calculele implicate iar în worksheet-ul “2 PARAMETRII ȘI REZULTATE” se introduc parametrii de modelare (D5:G24). Parametrii de intrare a modelării sunt marcați pe fond negru. Rezultatele obținute sunt prezentate sub forma unor diagrame care prezintă variațiile densităților de curent în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului de lucru (coloanele H – Q). Au fost incluse și diagramele Tafel. În coloanele R – T sunt prezentate valorile numerice obținute în urma modelării. La modificarea parametrilor de modelare se prezintă automat noile rezultate (noile valori și profile de variație). În worksheet-urile 3 - 10 se prezintă rezultatele modelărilor realizate.

Parametrii de modelare sunt:

- curentul de schimb la echilibru ( $i_0$ )
- factorul de simetrie ( $\alpha$ )
- numărul de electroni implicați în procesul electrochimic ( $n$ )
- temperatura ( $t$ )
- coeficienții de difuzie ai speciilor oxidată și redusă ( $D$ )
- concentrațiile speciilor oxidată și redusă ( $C$ )
- grosimea stratului limită de difuzie ( $\delta$ )

Modelarea a fost realizată în baza următoarelor relații de calcul:

- densitatea totală de curent:

$$i = \frac{\left[ e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right]}{\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{LA}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{1}{i_{LC}} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}}$$

- valorile curenților limită de difuzie:

$$i_L = -D \cdot \frac{n \cdot F}{\delta} \cdot C_v$$

În figurile 6.4.2.1. și 6.4.2.2. se prezintă alura diagraamelor Butler-Volmer și Tafel în cazul în care cinetica procesului electrochimic este controlată mixt adică atât de transferul de sarcină electrică prin interfața cât și de difuzia speciilor electroactive prin filmul limită. Parametrii implicați în modelare sunt prezentați în tabelul 6.4.2.1.

Diagrama Butler-Volmer prezintă zonele caracteristice ambelor tipuri de cinetică. La valori reduse ale suprapotențialului se observă un început de creștere logaritmic astfel încât variația densității de curent este tangentă la axa suprapotențialului în punctul de origine. Această zonă corespunde cineticii de transfer de sarcină prin interfața și depinde în principal de valoarea curentului



## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

de schimb la echilibru. În cazul suprapotențialelor ridicate, atât pe zona anodică pozitivă cât și pe zona catodică negativă se observă variațiile caracteristice cineticii difuzionale, adică limitarea curentului ca urmare a curenților limită de difuzie care depind în principal de concentrațiile și coeficienții de difuzie ai speciilor electroactive implicate și de grosimea stratului de difuzie.

În cazul diagramei Tafel, porțiunile oblice ale ramurilor anodice și catodice corespund cineticii de transfer de sarcină iar porțiunile orizontale corespund cineticii difuzionale.

Tabelul nr. 6.4.2.1. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.10
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	100
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.7183
Temperatura	$T$	K	373.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	1.50E-05
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	1.50E-05
Concentratia speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentratia speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.946
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.946
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i_{\text{LA}}$		3.45E-03
	$i_0/i_{\text{LC}}$		-3.45E-03

Figura nr. 6.4.2.1. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electroduului

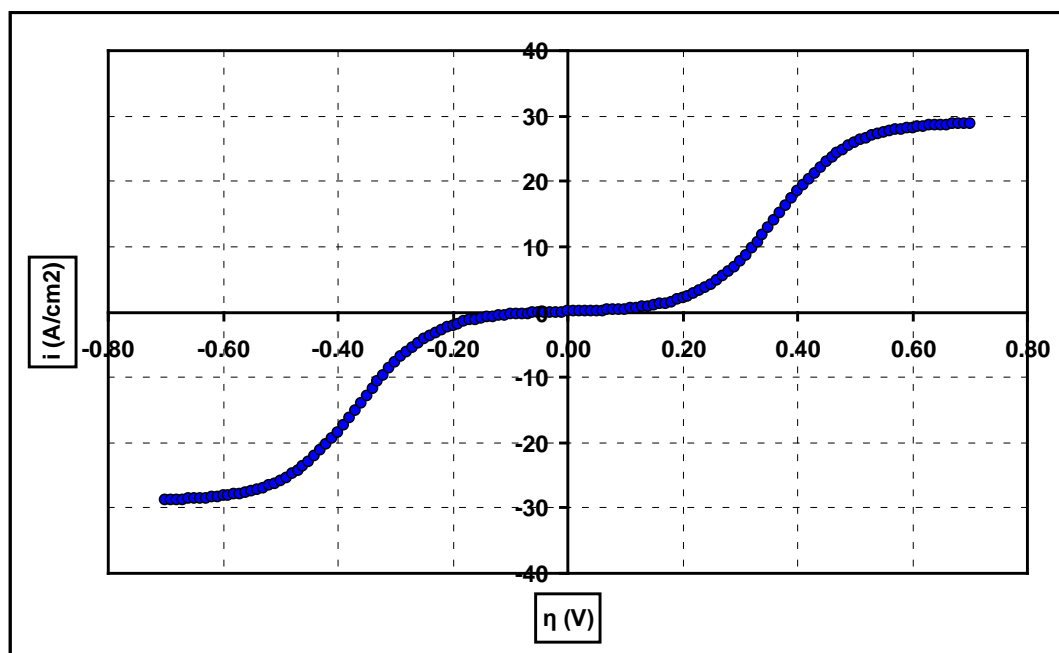
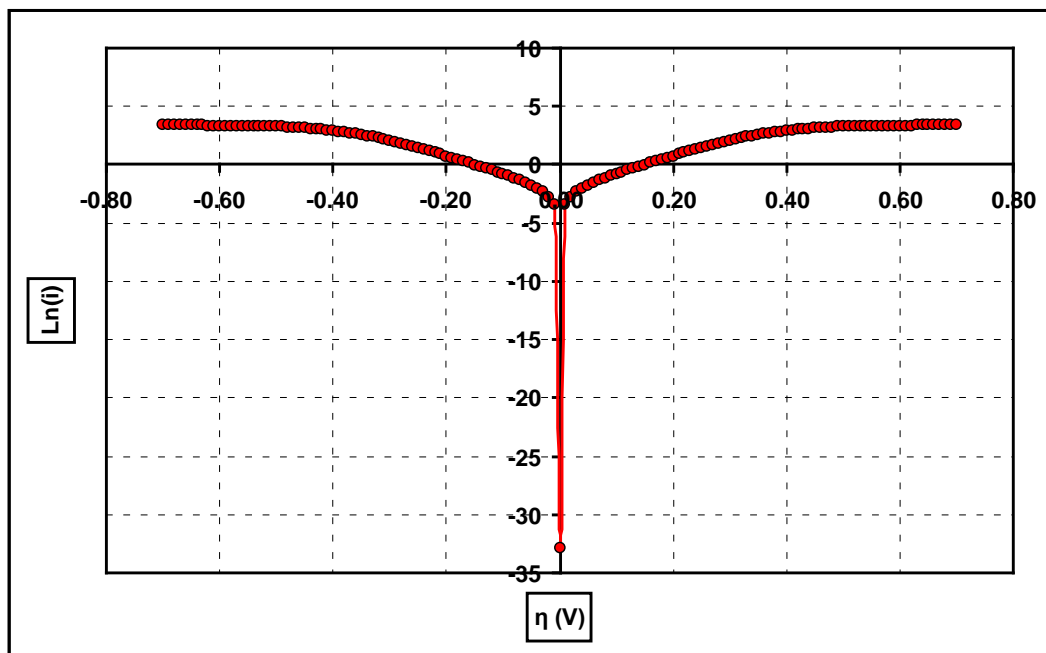


Figura nr. 6.4.2.2. Diagramele Tafel corespunzătoare



În cazul modelării variației densității de curent în funcție de suprapotențialul aplicat electrodului de lucru în condițiile cineticii mixte de transfer de sarcină și difuzională, posibilitățile de modelare sunt mult mai mari comparativ cu cazurile similare ale cineticilor individuale. În studiul influenței unui anumit parametru acesta a fost variat pe un anumit domeniu în condițiile în care ceilalți parametri au fost menținuți la valori constante.

### 1) Influența curentului de schimb la echilibru

Datele de modelare sunt prezentate în [tabelul 6.4.2.2](#). iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în [figurile 6.4.2.3](#) și [6.4.2.4](#). Curentul de schimb la echilibru a fost modificat pe intervalul 0.1 – 100 A/cm<sup>2</sup>. Diagramele arată faptul că pentru curenți de schimb la echilibru reduși cinetica este caracteristică transferului de sarcină electrică iar pentru valori ridicate, cinetica este caracterizată de cinetică difuzională.

Tabelul nr. 6.4.2.2. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentratia speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentratia speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.3
	$\eta$ (min)	V	-0.3
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.3. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Influența curentului de schimb la echilibru

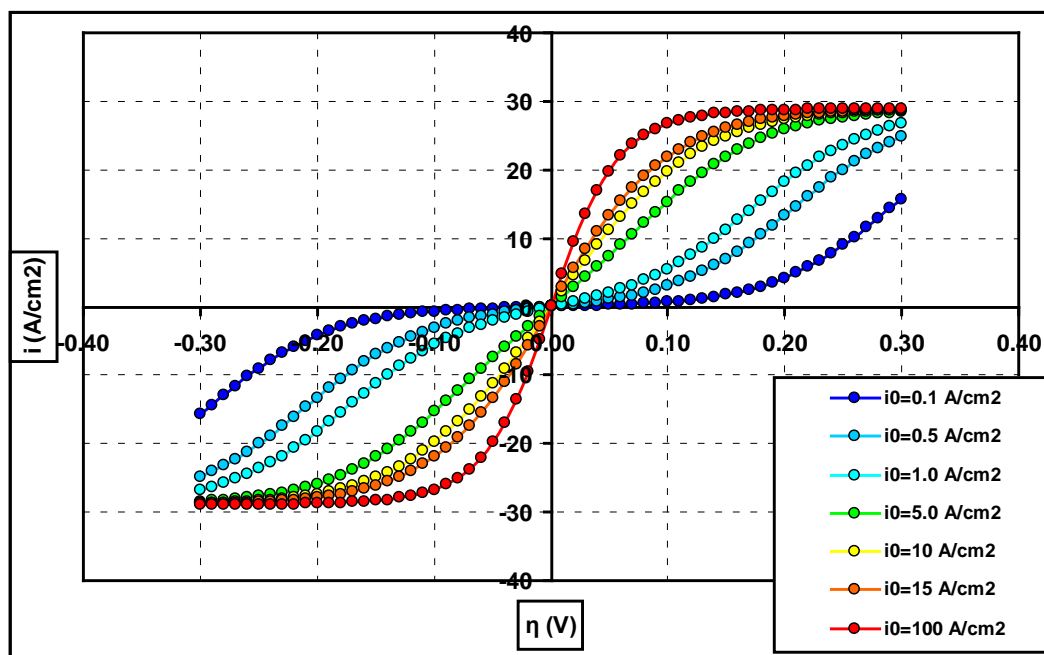
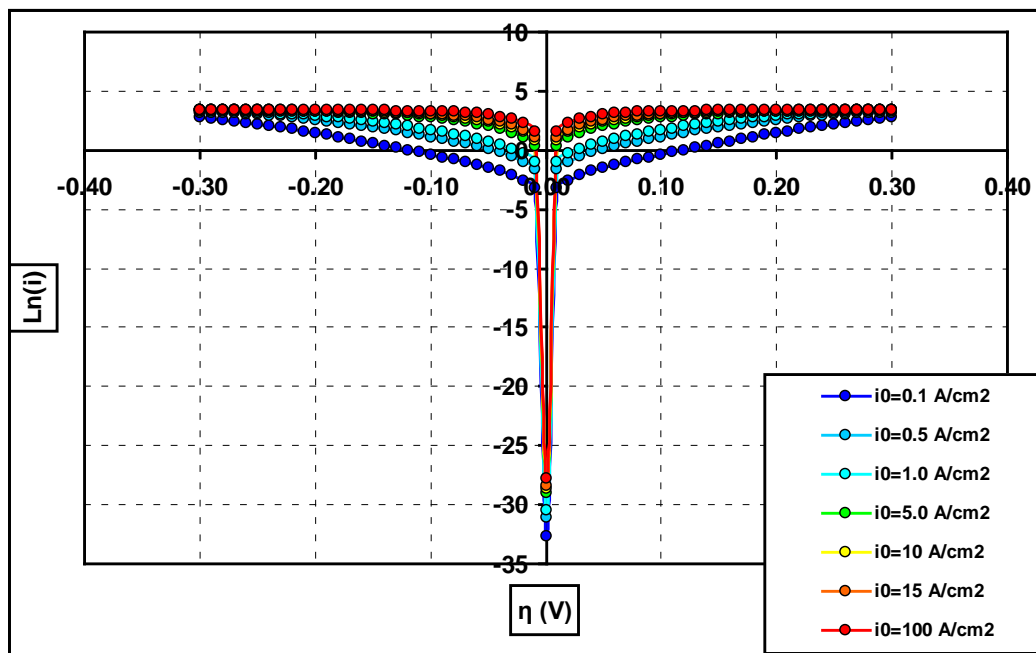


Figura nr. 6.4.2.4. Diagramele Tafel corespunzătoare. Influența curentului de schimb la echilibru



## 2) Influența factorului de simetrie

Datele de modelare sunt prezentate în tabelul 6.4.2.3. iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în figurile 6.4.2.5. și 6.4.2.6. Factorul de simetrie a fost modificat pe intervalul 0 - 1. Diagramele arată faptul că la creșterea coeficientului de transfer este favorizată reacția catodică iar la scăderea acestuia este favorizată reacția anodică.

Tabelul nr. 6.4.2.3. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universala a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentratia speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentratia speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.5. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Influența factorului de simetrie

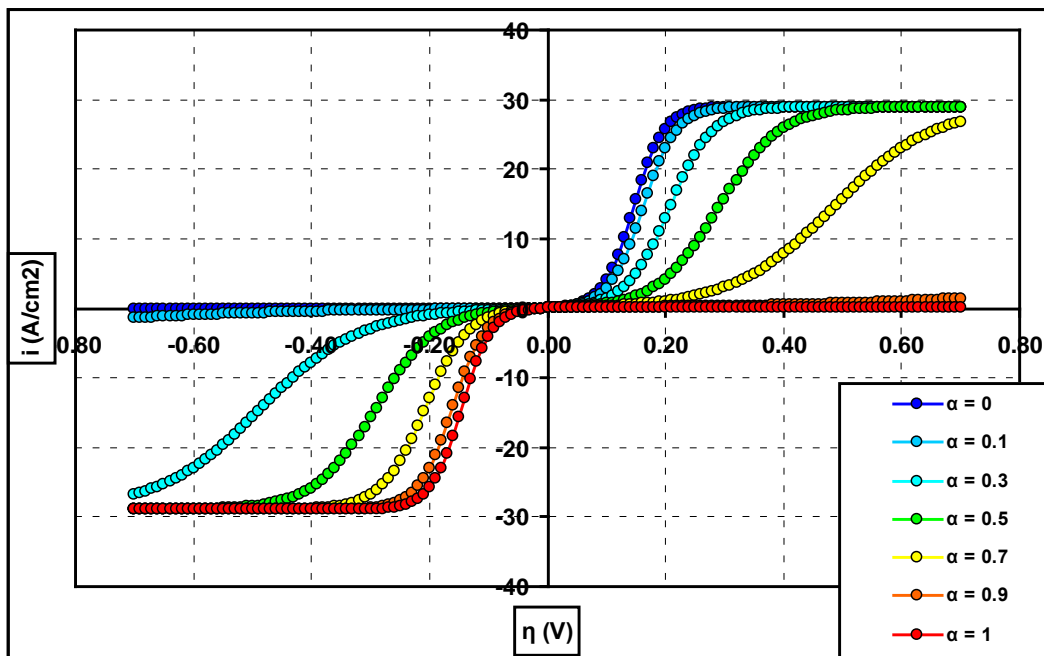
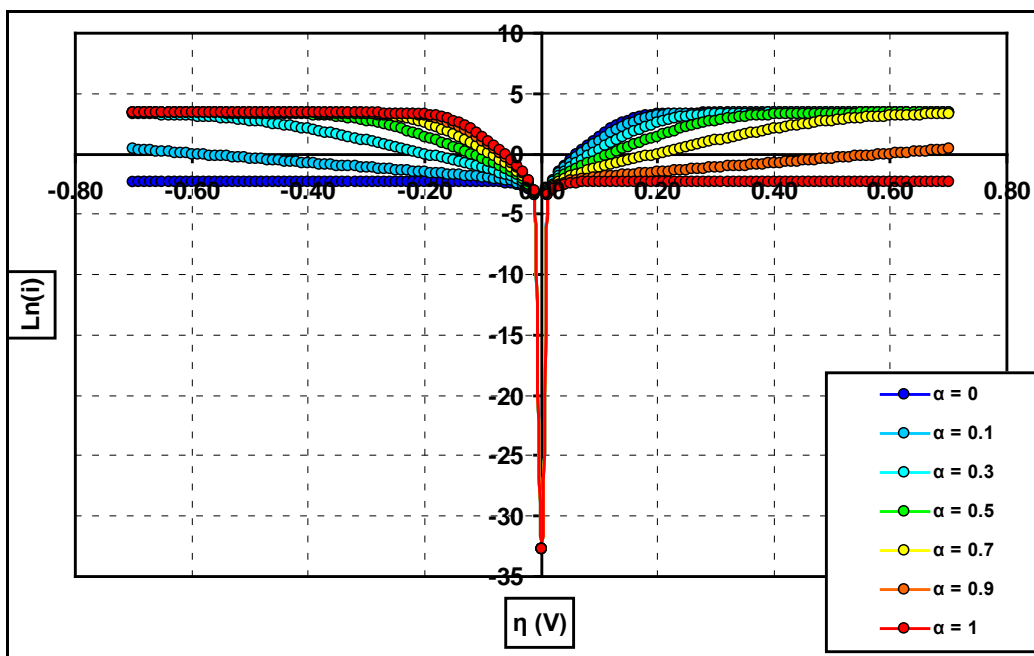


Figura nr. 6.4.2.6. Diagramele Tafel corespunzătoare. Influența factorului de simetrie



3) Influenta numărului de electroni transferați

Datele de modelare sunt prezentate în tabelul 6.4.2.4. iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în figurile 6.4.2.7. și 6.4.2.8. Numărul de electroni schimbați a fost modificat pe intervalul 1 - 3. Diagramele arată faptul că la creșterea numărului de electroni schimbați se înregistrează o creștere a densităților de curent anodic și catodic.

Tabelul nr. 6.4.2.4. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universala a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentratia speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentratia speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.7. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Influența numărului de electroni schimbați

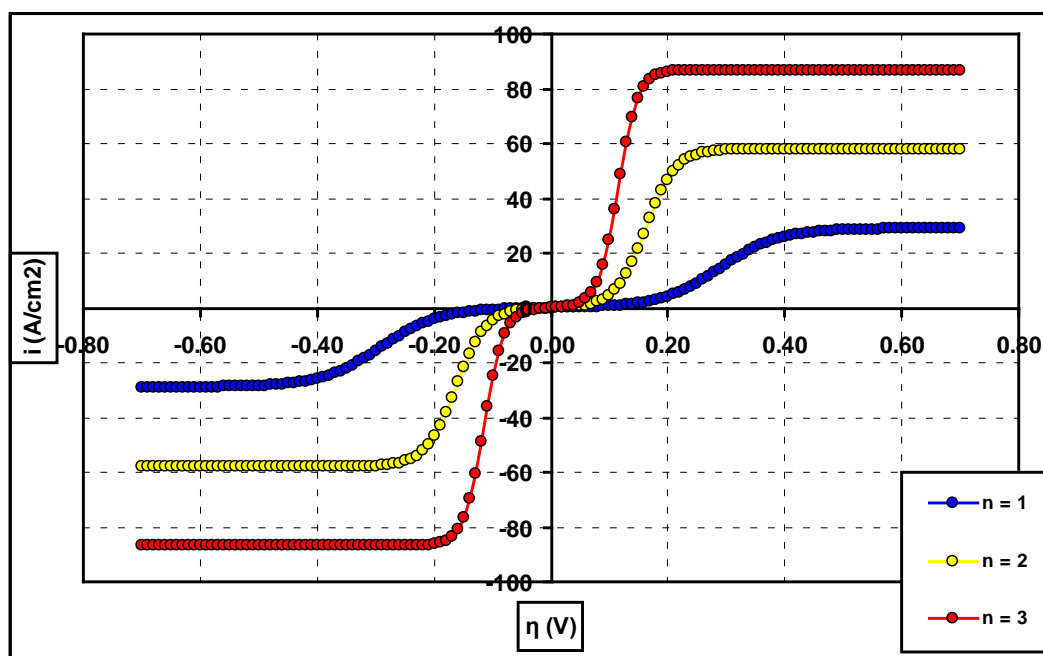
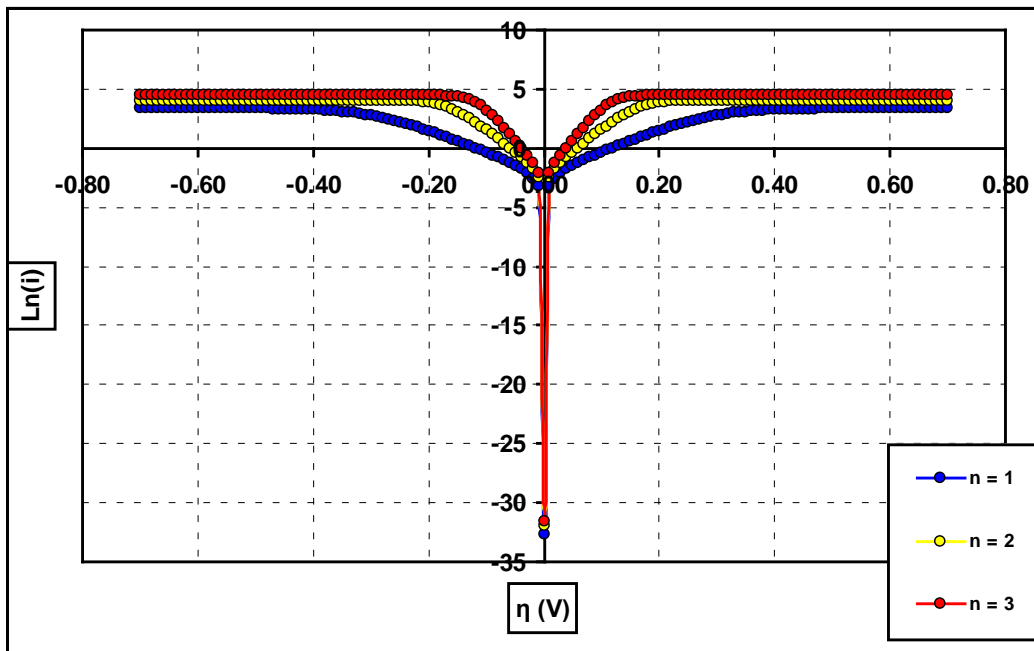


Figura nr. 6.4.2.8. Diagramele Tafel corespunzătoare. Influența numărului de electroni schimbați



#### 4) Influența concentrației speciei reduse Red

Datele de modelare sunt prezentate în tabelul 6.4.2.5, iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în figurile 6.4.2.9 și 6.4.2.10. Concentrația speciei reduse Red a fost modificată în intervalul 1 – 7 mol/L. Diagramele arată faptul că la creșterea concentrației speciei reduse se înregistrează o creștere a densităților de curent anodic și o menținere constantă a densităților de curent catodic.

Tabelul nr. 6.4.2.5. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicați	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentrația speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentrația speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potențialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.9. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Influența concentrației speciei Red

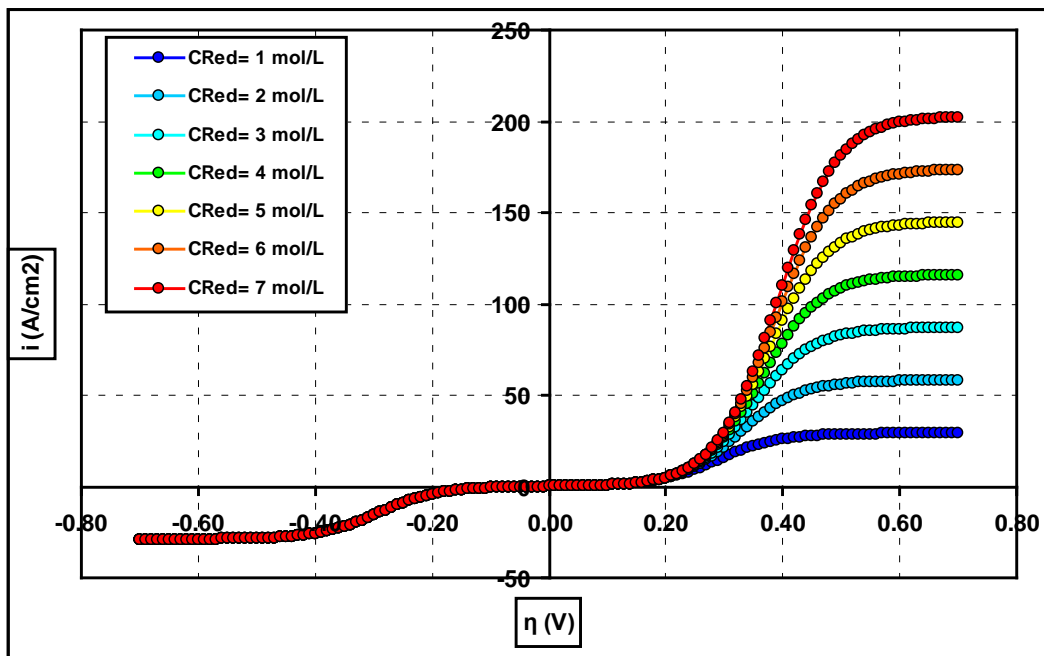
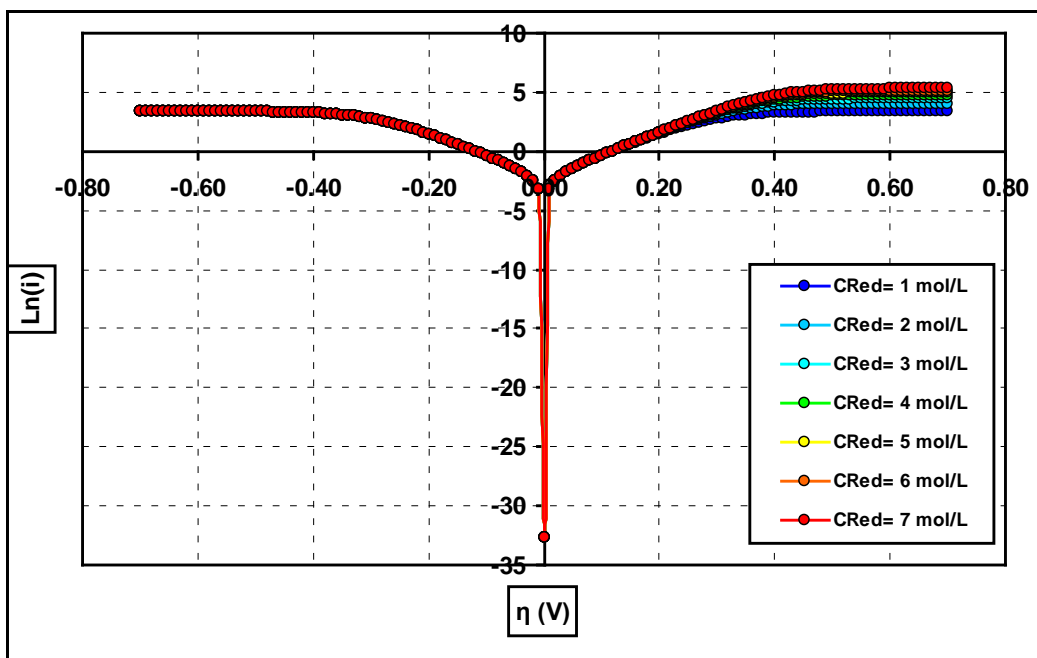


Figura nr. 6.4.2.10. Diagramele Tafel corespunzătoare. Influența concentrației speciei Red





5) Influența concentrației speciei oxidate Ox

Datele de modelare sunt prezentate în tabelul 6.4.2.6. iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în figurile 6.4.2.11. și 6.4.2.12. Concentrația speciei oxidate Ox a fost modificată în intervalul 1 – 7 mol/L. Diagramele arată faptul că la creșterea concentrației speciei oxidate se înregistrează o creștere a densităților de curent catodic și o menținere constantă a densităților de curent anodic.

Tabelul nr. 6.4.2.6. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentratia speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentratia speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.11. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului. Influența concentrației speciei Ox

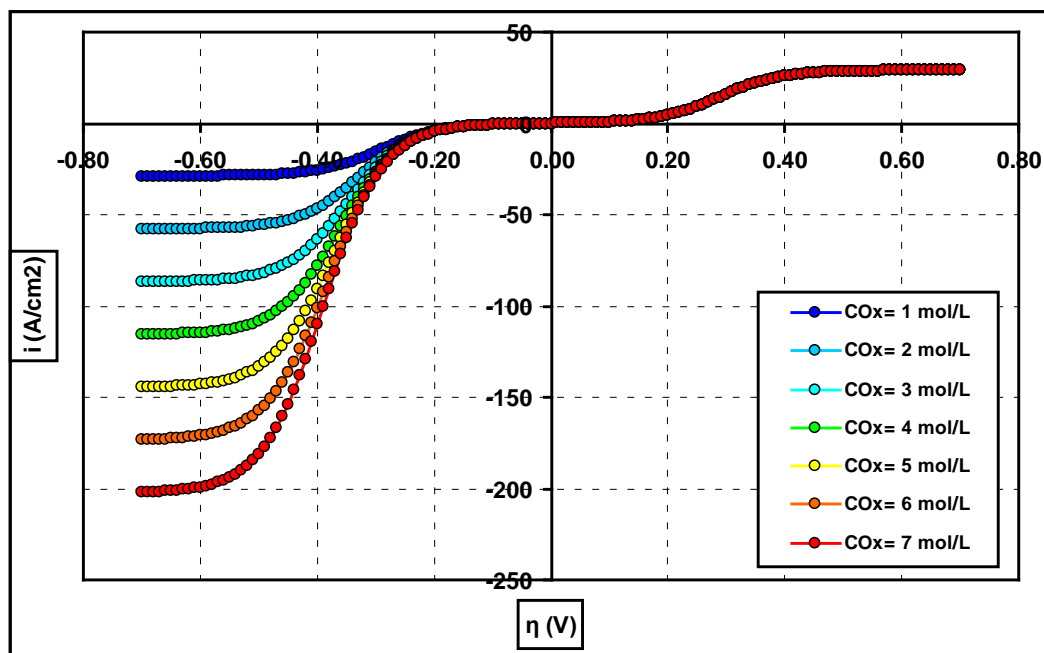
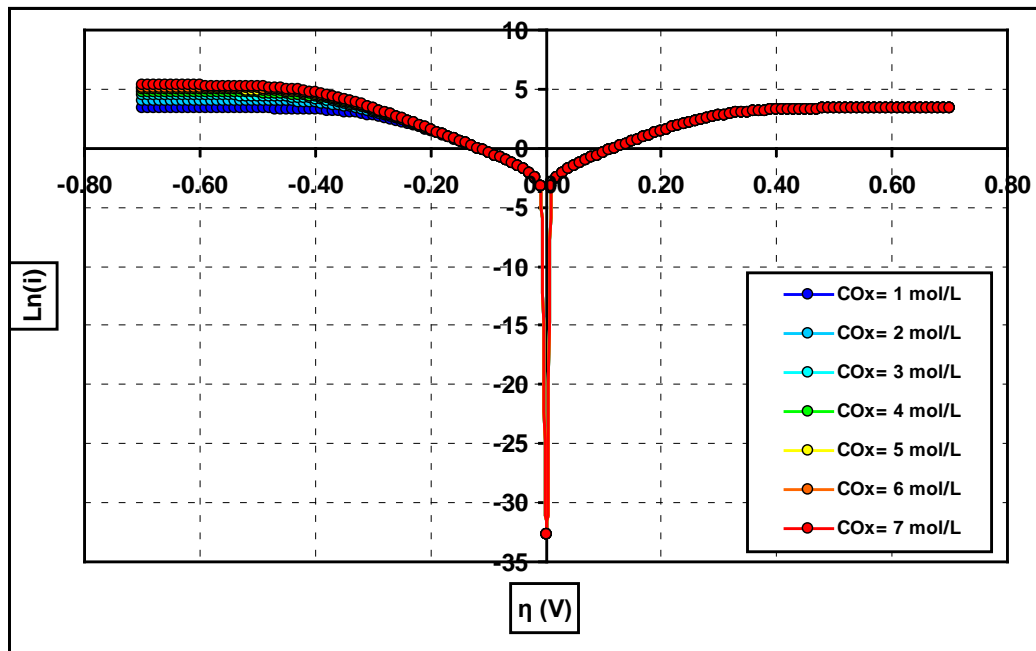


Figura nr. 6.4.2.12. Diagramele Tafel corespunzătoare. Influența concentrației speciei Ox



## 6) Influența coeficientului de difuzie a speciei reduse Red

Datele de modelare sunt prezentate în tabelul 6.4.2.7, iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în figurile 6.4.2.13 și 6.4.2.14. Coeficientul de difuzie a speciei reduse Red a fost modificat în intervalul  $1.5 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Diagramele arată faptul că la creșterea coeficientului de difuzie a speciei reduse se înregistrează o creștere a densităților de curent anodic și o menținere constantă a densităților de curent catodic. Efectul este similar cu creșterea concentrației speciei Red dar la o intensitate mai redusă a efectului.

Tabelul nr. 6.4.2.7. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicați	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentrația speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentrația speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potențialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.13. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Influența coeficientului de difuzie a speciei Red

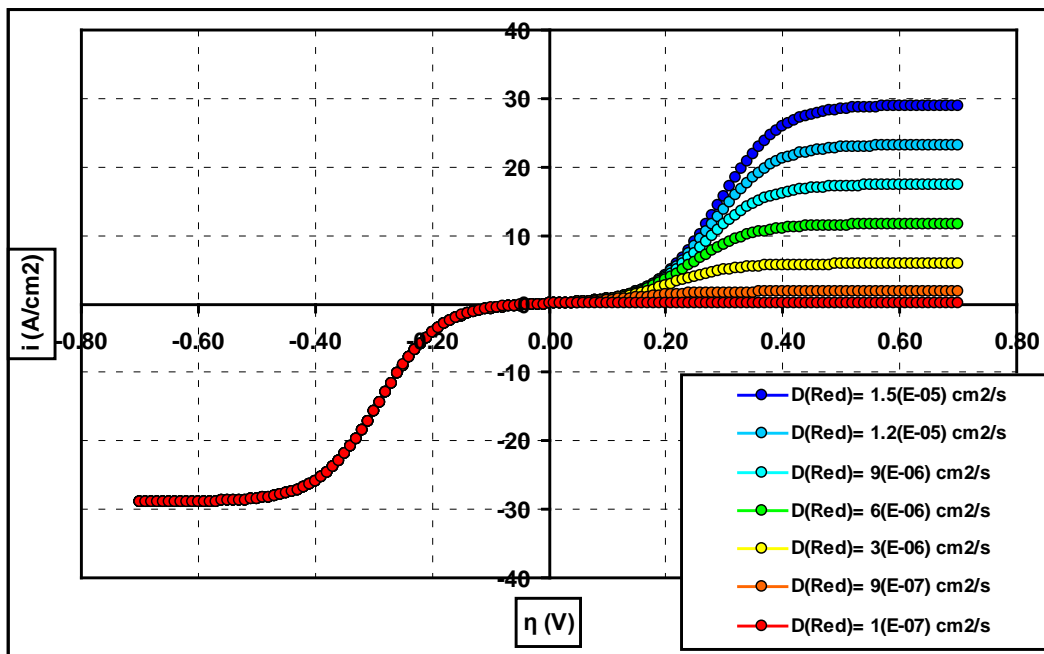
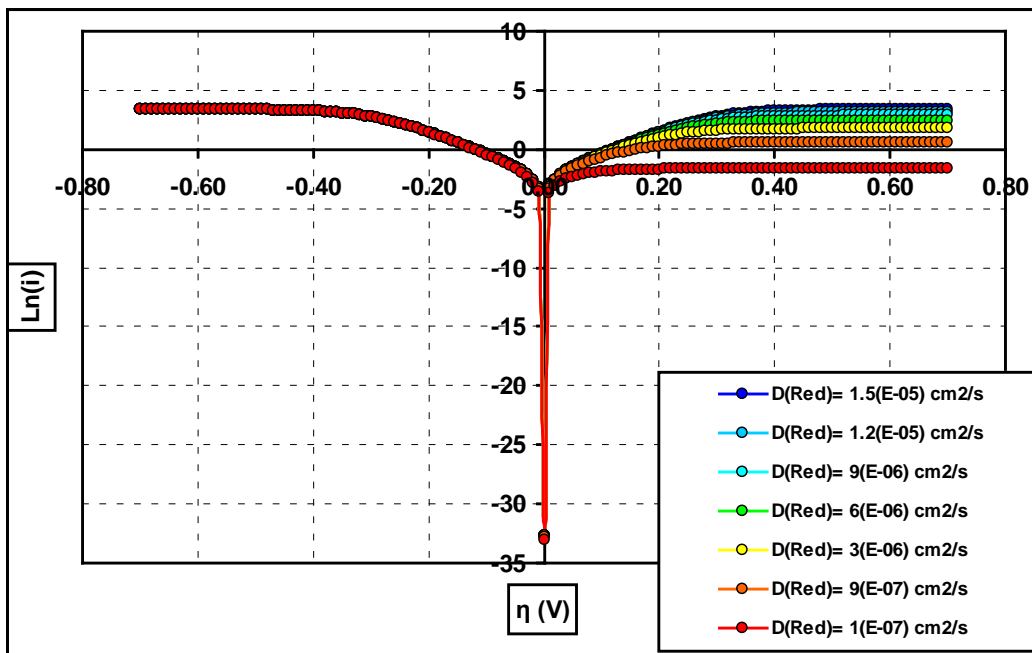


Figura nr. 6.4.2.14. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Influența coeficientului de difuzie a speciei Red



7) Influența coeficientului de difuzie a speciei oxidate Ox

Datele de modelare sunt prezentate în tabelul 6.4.2.8. iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în figurile 6.4.2.15. și 6.4.2.16. Coeficientul de difuzie a speciei oxidate Ox a fost modificat în intervalul  $1.5 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s. Diagramele arată faptul că la creșterea coeficientului de difuzie a speciei oxidate se înregistrează o creștere a densităților de curent catodic și o menținere constantă a densităților de curent anodic. Efectul este similar cu creșterea concentrației speciei Ox dar la o intensitate mai redusă a efectului.

Tabelul nr. 6.4.2.8. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicati	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	25
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universala a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	298.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentratia speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentratia speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.15. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Influența coeficientului de difuzie a speciei Ox

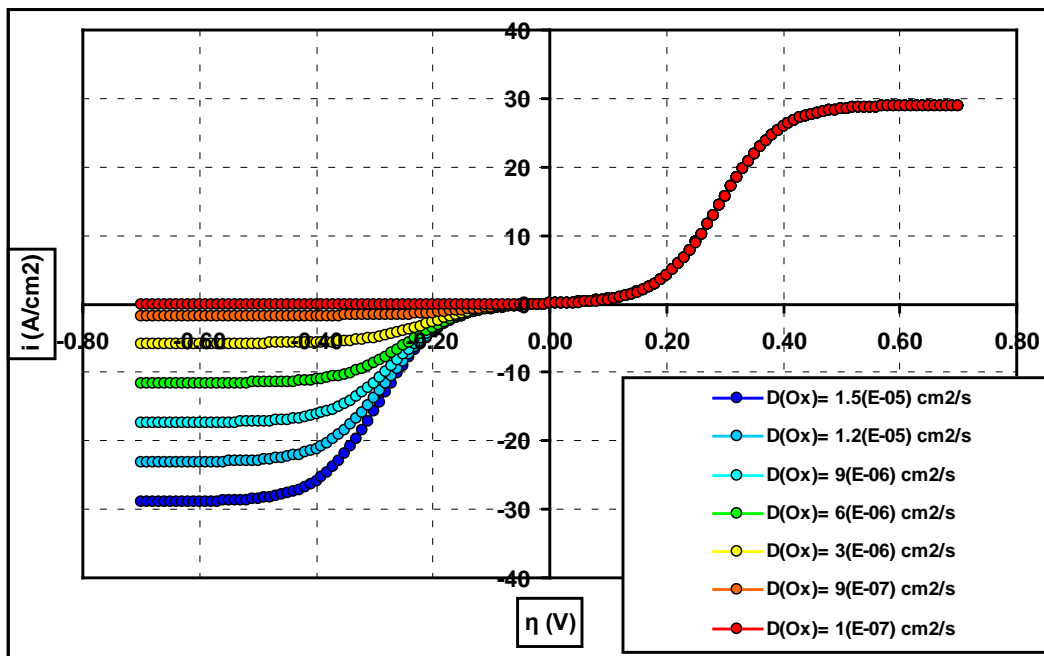
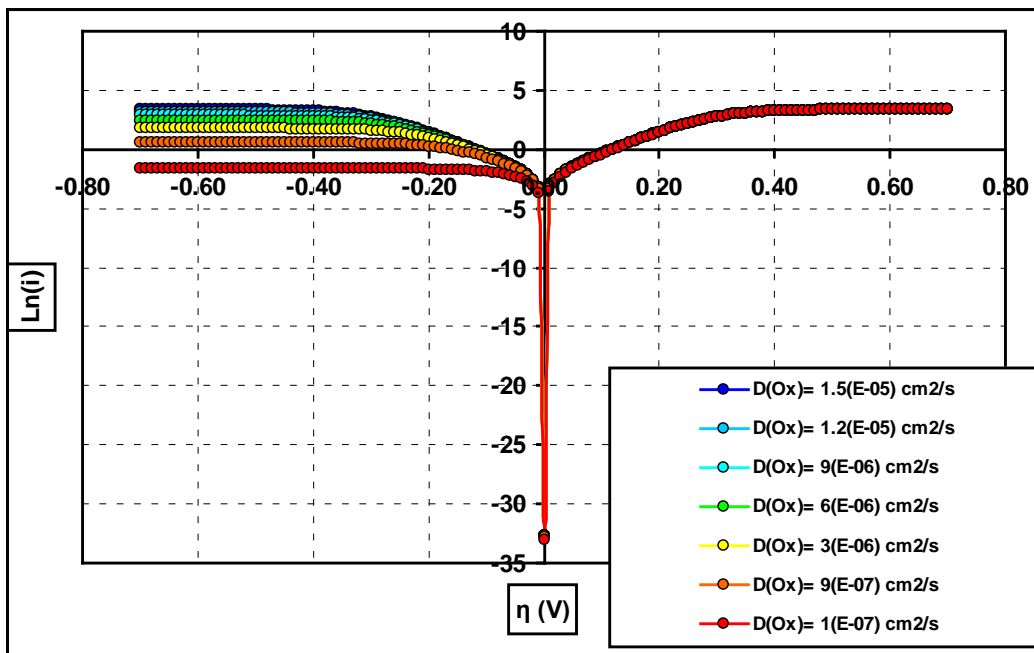


Figura nr. 6.4.2.16. Diagramele Tafel corespunzătoare.  
Influența coeficientului de difuzie a speciei Ox



## 8) Influența temperaturii

Datele de modelare sunt prezentate în tabelul 6.4.2.9. iar diagramele Butler-Volmer și Tafel sunt prezentate în figurile 6.4.2.17. și 6.4.2.18. Temperatura a fost modificată în intervalul 0 – 100 °C. Diagramele arată faptul că la creșterea temperaturii se înregistrează o ușoară frânare a procesului electrochimic. Nu a fost avută în vedere variația coeficienților de difuzie cu temperatura.

Tabelul nr. 6.4.2.9. Introducerea parametrilor de modelare ai cineticii mixte.

Curentul de schimb la echilibru	$i_0$	(A/cm <sup>2</sup> )	0.1
Factorul de simetrie	$\alpha$		0.5
Numarul de electroni implicați	$n$		1
Temperatura	$t$	gC	0
Constanta lui Faraday	$F$	C/mol	96485
Constanta universală a gazelor	$R$	J/(mol·K)	8.31
Numarul e	$e$		2.718282
Temperatura	$T$	K	273.15
Coeficientul de difuzie al speciei Red	$D(\text{Red})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Coeficientul de difuzie al speciei Ox	$D(\text{Ox})$	cm <sup>2</sup> /s	0.000015
Concentrația speciei Red	$C(\text{Red})$	mol/l	1
Concentrația speciei Ox	$C(\text{Ox})$	mol/l	1
Grosimea stratului de difuzie	$\delta$	cm	0.05
Curentul limita anodic	$i(\text{LA})$		28.9455
Curentul limita catodic	$i(\text{LC})$		-28.9455
Domeniul grafic al potentialului	$\eta$ (max)	V	0.7
	$\eta$ (min)	V	-0.7
	$i_0/i(\text{LA})$		0.003455
	$i_0/i(\text{LC})$		-0.00345

Figura nr. 6.4.2.17. Variația densității de curent în funcție de valoarea suprapotențialului electrodului.  
Influența temperaturii

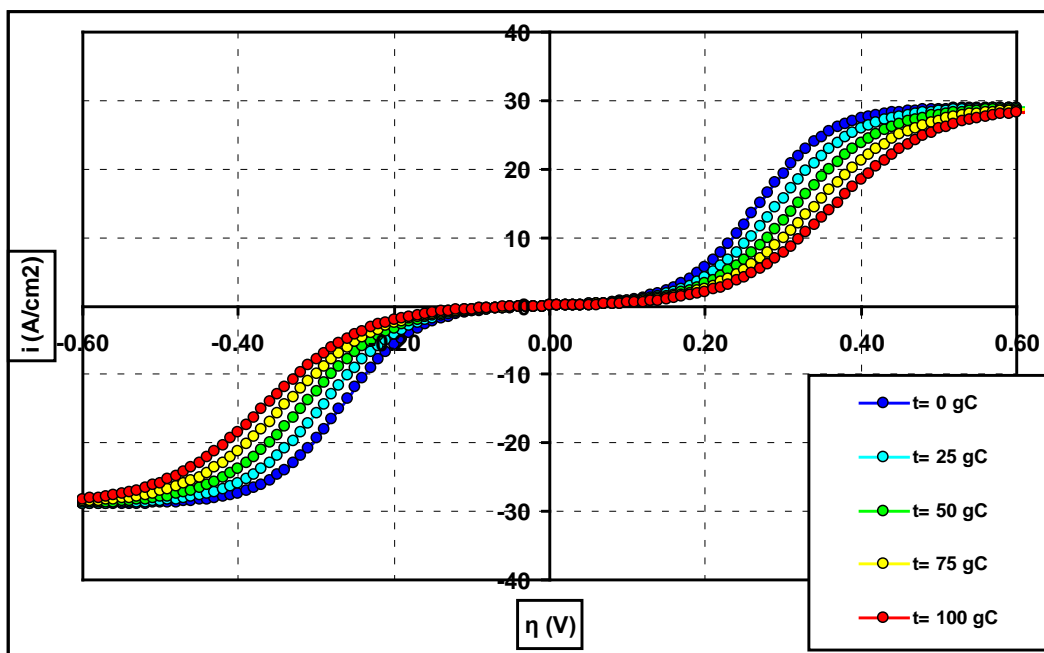
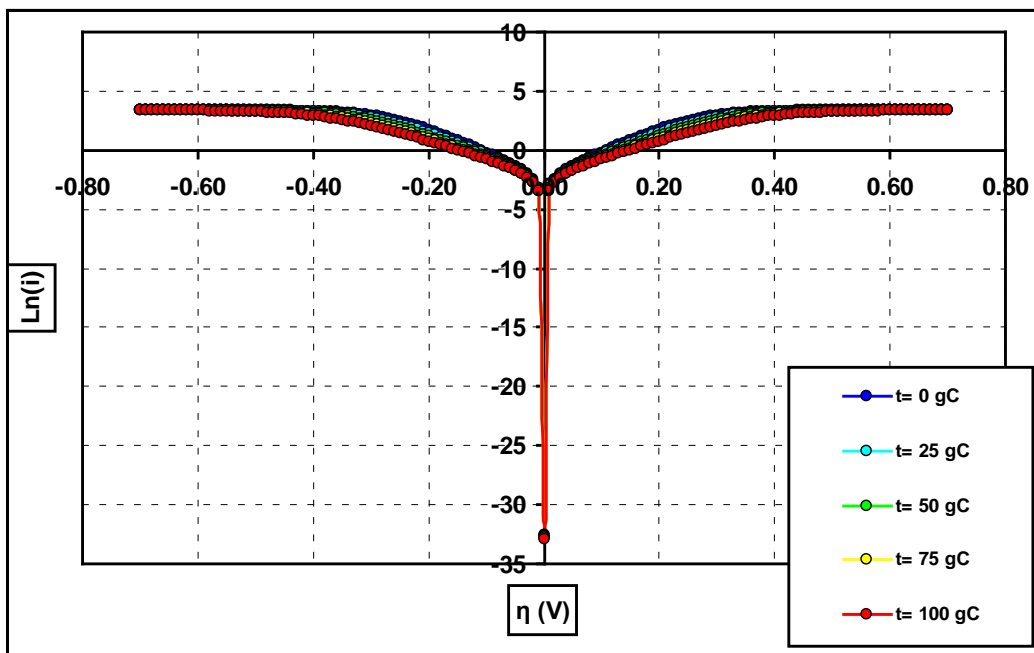


Figura nr. 6.4.2.18. Diagramele Tafel corespunzătoare. Influența temperaturii



## 7. Metode conductometrice de analiză

### 7.1. Bazele teoretice ale conductometriei

Metodele conductometrice de analiză au la bază măsurarea conductivității electrice sau a rezistenței electrice a soluțiilor de electrolit.

Rezistența electrică a unui conductor electric este data de relația:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{\gamma} \cdot C$$

unde:

R = rezistența electrică ( $\Omega$ )

$\rho$  = rezistivitatea electrică ( $\Omega \cdot m$ )

$\gamma$  = conductanța electrică ( $(\Omega^{-1} \cdot m^{-1} = S \cdot m^{-1})$  S=siemens

S = suprafața în secțiune a conductorului metalic ( $m^2$ )

l = lungimea conductorului metalic (m)

C = constanta conductorului metalic ( $m^{-1}$ )

Soluțiile de electroliți conduc curentul electric prin intermediul ionilor (similar conductorilor metalici care conduc curentul electric prin intermediul electronilor). Din acest motiv, soluțiile de electroliți se numesc conductori de ordinul doi.

Relația care permite calcularea rezistenței electrice a conductorilor metalici se poate aplica în cazul conductorilor de ordinul doi, adică soluțiilor de electroliți. Conform legii lui Ohm, legătura dintre tensiunea și intensitatea curentului electric este dată de relația:

$$U = R \cdot I$$

sau

$$R = \frac{U}{I}$$

Rezistența electrică se poate defini astfel ca tensiunea necesară pentru traversarea conductorului de un curent de 1 amper. Intensitatea curentului electric reprezintă viteza cu care se deplasează electronii prin conductor iar tensiunea reprezintă forța cu care trebuie împinși acești electroni pentru a se deplasa.

În cazul electroliților rezistența se măsoară la traversarea curentului electric între doi electrozi de aceeași suprafață situați unul față de altul la o distanță constantă. Datorită faptului că rezistența (conductivitatea electrică) este influențată de concentrația speciilor ionice din compoziția electrolitului, pentru realizări de comparații între electroliți diferiți, se introduce noțiunea de



conductivitate molară. Aceasta reprezintă valoarea conductivității măsurate pentru un electrolit care conține o concentrație unitară (de 1 mol/L) (Bettowska-Lehman).

În construcția conductometrelor cu aplicații practice, nu se poate utiliza curentul continuu deoarece acest lucru ar provoca polarizarea celor doi electrozi și procese clasice de electroliză. Din acest motiv, se utilizează curent alternativ de o anumită frecvență, iar electrozii sunt confecționați din platină (care să asigure o conductivitate ridicată și o stabilitate chimică față de soluțiile de electroliți).

În principal, conductivitatea unei soluții apoase depinde de concentrațiile substanțelor anorganice dizolvate care reprezintă sursa de ioni. Cu cât concentrația acestora va fi mai ridicată cu atât valoarea conductivității electrice va fi mai mare.

Pentru exemplificare, prezint câteva valori de conductivitate reprezentative, măsurate experimental în laboratorul nostru:

apă ultra pură:	0.06 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
apă pură:	0.70 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
apă distilată:	1.20 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
apă potabilă:	67.4 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

În stabilirea condițiilor fizico-chimice caracteristice apei potabile, unul dintre parametrii considerați este și valoarea conductivității electrice (stabilită la valoarea maximă de 1000 S/cm).

Pentru măsurători de conductivitate pentru un număr de 12 tipuri de vinuri (6 albe și 6 roșii) disponibile în magazine a fost determinată o valoare a conductivității electrice  $1190.92 (\mu\text{S}/\text{cm}) \pm 16.35\%$ .

### 7.2. Aplicații ale măsurătorilor de conductivitate electrică

Măsurătorile de conductivitate electrică prezintă o largă utilizare în practică. Valoarea conductivității electrice dă o informație orientativă asupra concentrației substanțelor ionice dizolvate.

În cazul oricărui tip de titrare din chimia analitică pe parcursul procesului se înregistrează modificarea compoziției chimice a soluției de titrare. Acest lucru generează modificarea conductivității electrice, din acest motiv majoritatea titrărilor pot fi realizate ca **titrări conductometrice**, în care punctul de echivalență se poate stabili din forma curbei de variație a conductivității electrice în funcție de volumul de titrant adăugat.

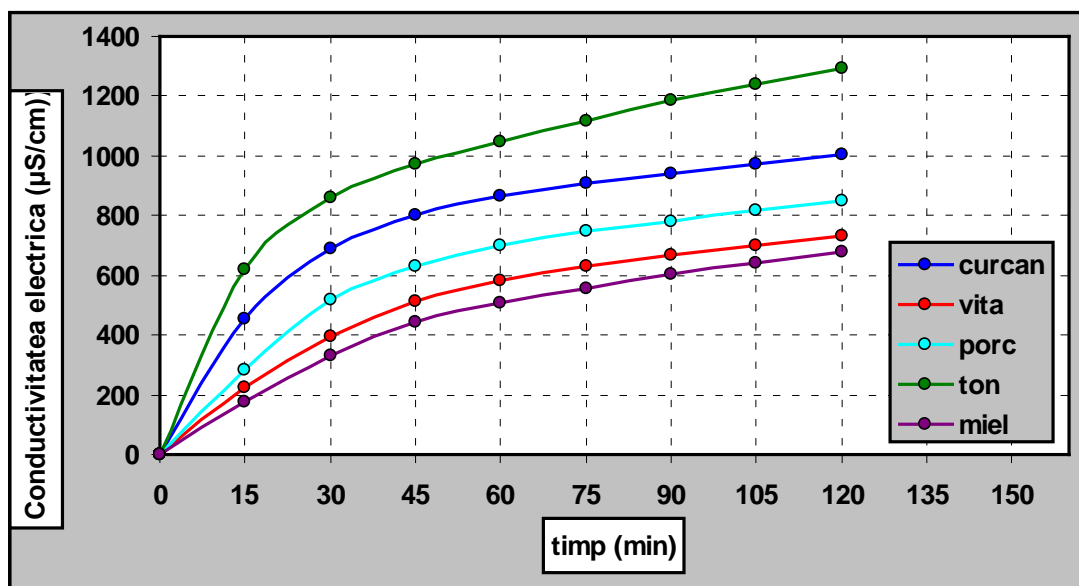
Măsurătorile de conductivitate sunt unele dintre cele mai ușoare măsurători experimentale și se pot aplica cu succes într-un domeniu foarte larg.

Pentru exemplificare doresc să menționez metoda “**electrolyts outflow**”. La contactarea sub agitare continuă a unui material solid cu apă distilată, în timp are loc eliberarea eventualului conținut de substanțe minerale capabile de a genera în soluție ioni care conduc curentul electric. Viteza de eliberare a electroliților depinde în principal de:

- i) natura materialului solid
- ii) raportul de amestecare lichid – solid
- iii) intensitatea de agitare a sistemului heterogen
- iv) temperatură.

Menținând constante o serie de parametri se pot obține informații utile asupra materialului solid analizat. În cazul diferitelor tipuri de carne, în condiții similare de realizare a experimentului de măsurare, valorile concentrațiilor de electroliți eliberați și implicit valorile conductivităților electrice în timp, vor înregistra o diferențiere. În figura 7.2.1. se prezintă variațiile conductivității electrice în timp la aplicarea metodei pentru 5 tipuri diferite de proteine (tipuri diferite de carne).

Figura nr. 7.2.1. Metoda “electrolyts outflow” în cazul diferitelor tipuri de proteine



Metodele instrumentale de analiză se realizează în două modalități: realizarea unor măsurători directe asupra probei sau perturbarea probei și determinarea semnalului de răspuns (a modului de comportament în funcție de semnalul de perturbare aplicat). Din acest punct de vedere, metoda prezentată anterior poate fi extinsă în multe direcții de cercetare:

- i) studiul posibilității de identificare a tipului de carne în funcție de electroliții eliberați și evaluați în baza măsurătorilor de conductivitate electrică (se are în vedere și realizarea experimentului în condiții de temperaturi diferite)
- ii) efectul pe care îl are degradarea conținutului de proteine (la păstrarea în condiții diferite de temperatură) asupra cantităților de electroliți eliberați, cu scopul stabilirii gradului de prospețime sau a tipului de carne pretabil conservării prin uscare și afumare.

### 8. Metode electrochimice de analiză

**Metodele electrochimice** fac parte din categoria metodelor instrumentale de analiză și au la bază celulele electrochimice. Analitul va fi prezent în acest sistem în electrolit sau poate fi unul dintre electrozii. Toate metodele electrochimice de analiza au la bază măsurători ale potențialului electric (volți), ale intensității curentului electric (amperi) sau ale unor mărimi derivate sau integrate (prin integrarea profilului intensității curentului electric în timp se poate obține profilul de variație a sarcinii electrice) (Baron-Jaimez et al., 2013).

**Determinarea analitului** (de obicei o concentrație sau un anumit tip de metal) se realizează în baza măsurării semnalului caracteristic analitului. Acest semnal caracteristic constă dintr-o măsurătoare singulară sau dintr-o variație a semnalului de răspuns în funcție de variația semnalului de excitație (perturbare) a sistemului electrochimic.

O clasificare unică a metodelor electrochimice de analiză nu poate fi realizată, dar se pot realiza clasificări în funcție de diferite criterii:

- În funcție de absența sau prezența unui curentului electric faradaic în sistemul electrochimic, metodele pot fi considerate statice sau dinamice
- în funcție de natura semnalului caracteristic metodele sunt considerate voltametrice, amperometrice sau coulometrice
- o clasificare poate fi realizată în funcție de caracteristicile electrozilor de lucru. În cazul în care electrozilor de lucru este electrozilor picurător de mercur, metodele voltametrice poartă denumirea generală de polarografie. Electrozilor de lucru poate fi utilizat în regim fără agitația electrolitului sau cu agitația intensă cauzată de rotația electrozilor, acest caz corespunde electrozilor disc rotativ.
- o categorie de tehnici electrochimice prezintă o etapă inițială de concentrare a analitului urmărit. Datorită acestora limitele de detecție ale acestor metode sunt mult mai mici comparativ cu variantele clasice. Din această categorie fac parte metodele voltametrice cu preconcentrare (cu redizolvare electrochimică) sau cu preconcentrare prin absorbție.

Figura nr. 8.1. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză (I)

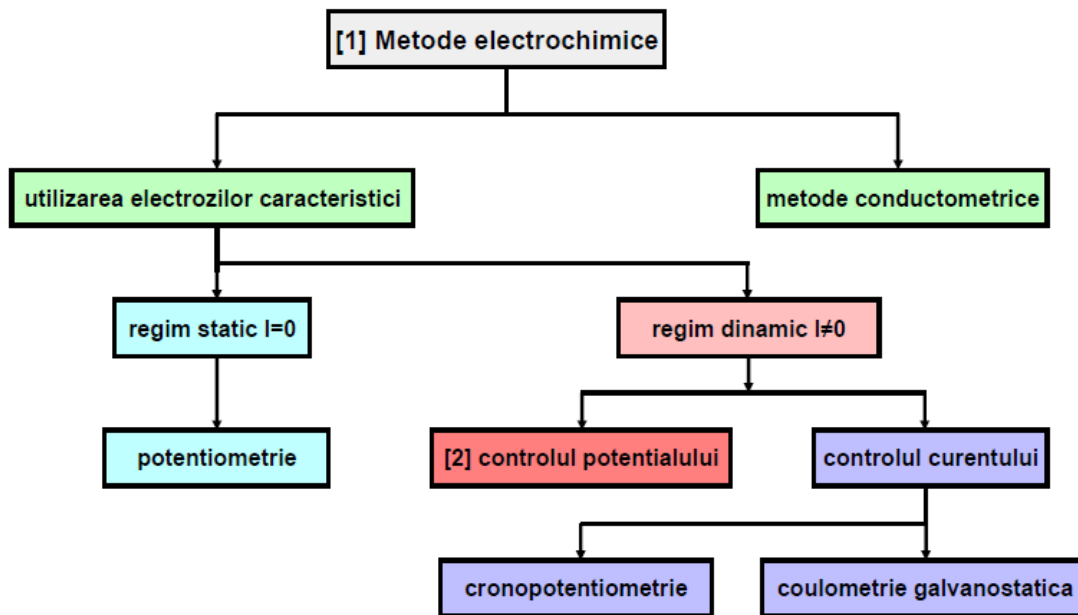


Figura nr. 8.2. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză (II)

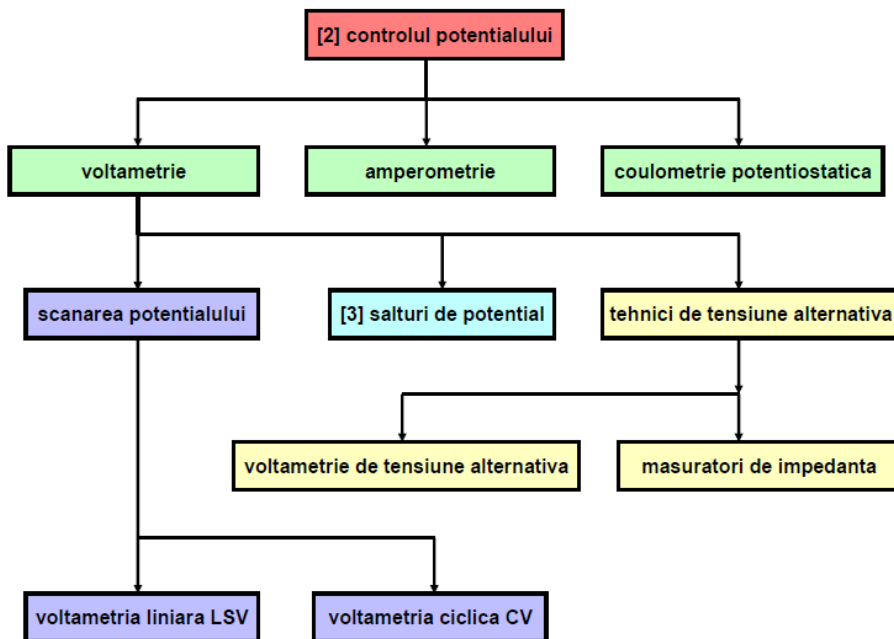
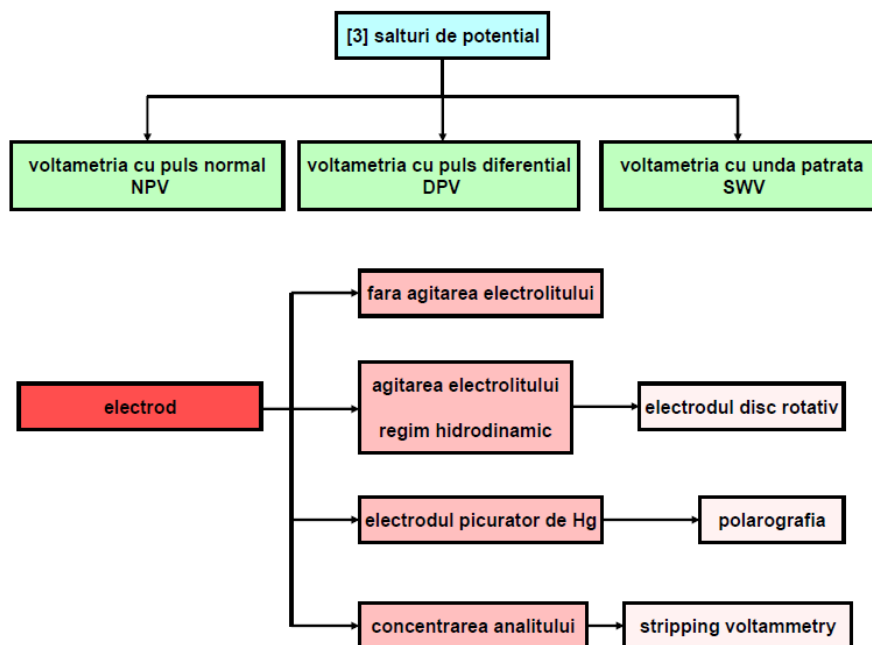


Figura nr. 8.3. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză (III)



• Tehnicile electrochimice de analiză pot fi utilizate pentru o gama foarte largă de probe de natura anorganică și organică. Pot fi utilizate pentru determinări cantitative sau calitative și au limite de detecție foarte scăzute ( $10^{-5}$  /  $10^{-15}$  mol/L). Proba (analitul) trebuie să fie o specie electrochimic activă, adică să poată participa la o reacție de oxidare sau de reducere. Analiza are loc în soluție apoasă sau neapoasă (organica). Intensitatea curentului electric este o măsură a cantității de probă reacționată și servește la determinări cantitative iar valorile caracteristice ale potențialelor (în anumite condiții) servesc la determinări calitative, pentru identificarea analitului urmărit ([www6](#)).

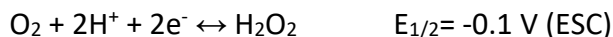
• Transportul speciilor se poate realiza prin migrare, difuzie sau convecție. Tehnicile electrochimice voltametrice de analiză se realizează prin controlul transferului difuzional la suprafața electrodului de lucru. În voltametria clasică nu se realizează agitarea electrolitului. Electrocul disc rotativ se utilizează în tehnicile voltametrice în care controlul procesului se realizează prin transferul convectiv de masă.

• Tehnicile electrochimice pot fi realizate în două moduri. O variantă este analiza realizată direct, utilizând proba care conține analitul urmărit cu funcția de electrolit. O a doua posibilitate presupune utilizarea unui anumit electrolit suport (care prezintă o serie de caracteristici bine definite) în care se realizează introducerea probei care conține analitul urmărit. Se recomandă în general realizarea unei diluții a probei prin introducerea ei în electrolitul suport de minim 100 de ori (pentru a nu denatura proprietățile electrolitului suport) ([www7](#)).

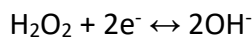
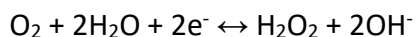
• În măsurătorile voltametrice trebuie asigurate condițiile în care procesul electrochimic să fie controlat doar prin difuzia analitului la suprafața electrodului. Aceste condiții se asigură evitând mișcarea electrolitului (fără agitare, scuturare și fără prezenta vibrațiilor) și asigurând condiții de menținere constanta a temperaturii (variația temperaturii va influența mobilitatea și transportul ionilor în soluția de electrolit). Măsurătorile sau formele de răspuns ale sistemului electrochimic vor fi influențate și de tipul electrodului de lucru utilizat (electrozi polarizabili sau nepolarizabili). Electrozii

de lucru sunt confecționați în general din Au, Pt, Ag, C, grafit (sau electrozi din pastă de cărbune) sau Hg.

● Un alt aspect care trebuie considerat, în cazul metodelor electrochimice de analiză, este problema prezenței oxigenului dizolvat în soluția de electrolit. În atmosferă conținutul de oxigen este de aproximativ 20%. Datorită acestui fapt, în soluțiile deschise (cu suprafața în contact cu aerul atmosferic), datorită absorbției oxigenului acesta poate atinge concentrații de aproximativ  $10^{-4}$  mol/L. Acesta poate participa la reacții electrochimice perturbând semnalul electrochimic caracteristic analitului analizat (Dubouis Nicolas și Grimaud Alexis, 2019).

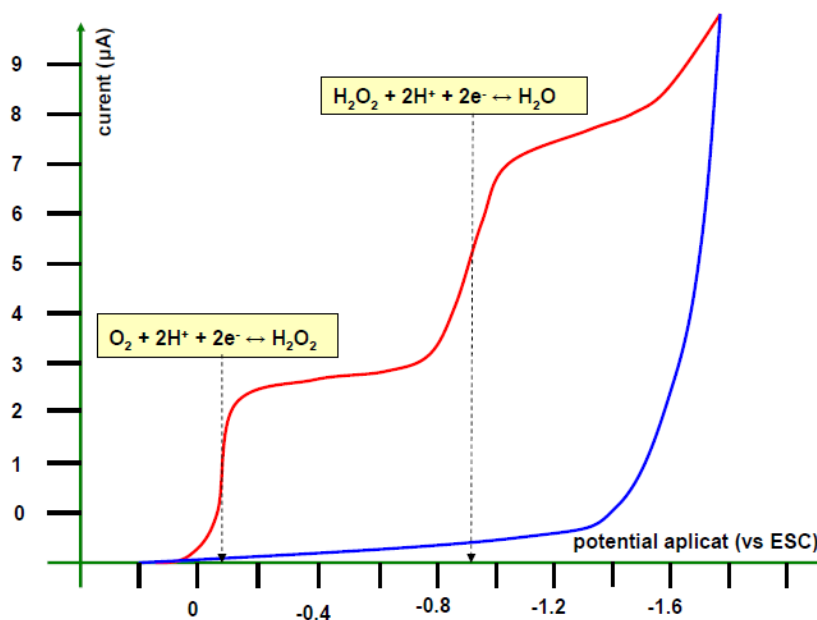


Reacțiile de mai sus au loc în mediu acid. În mediu bazic, reacțiile redox cauzate de prezența oxigenului dizolvat sunt:



Pentru eliminarea oxigenului dizolvat se recomandă barbotarea în electrolit a unui gaz inert ( $\text{N}_2$  sau Ar) pe o durată minimă de 3 – 5 minute (www8).

Figura nr. 8.4. Voltamograma obținută în prezența și în absența oxigenului dizolvat



- În alte situații modificarea pH-ului pe parcursul perturbării sistemului electrochimic poate influența diagrama de răspuns (semnalul caracteristic al analitului). Pentru a elimina acest inconvenient, în acest caz, electrolitul constă dintr-o soluție tampon în care se introduce volumul redus de probă.

### 8.1. Metode voltametrice de analiză

**Voltametria** este o metodă de analiză electrochimică care are la bază studiul răspunsului unui sistem electrochimic în cazul perturbării acestuia. **Perturbarea sistemului se realizează prin aplicarea unei funcții de potențial între anumite limite iar răspunsul urmărit și analizat este intensitatea curentului electric (POSDRU).**

Potențialul aplicat sistemului electrochimic poate avea diferite forme iar intensitatea curentului, corespunzătoare acestuia, va avea forme caracteristice sistemului electrochimic studiat și bineînțeles dependentă de forma semnalului de excitație aplicat. **Dependența intensității curentului electric în funcție de potențialul aplicat se numește voltamogramă** (diagrama volt-ampere).

Prin această metodă se pot analiza specii chimice active care pot participa la reacții redox. Aceste reacții vor fi dependente de valoarea potențialului aplicat. Reacțiile electrochimice la care participă analitul urmărit vor fi evidențiate și măsurate prin intermediul intensității curentului electric. Acest curent denumit **curent Faradaic** este proporțional cu concentrația analitului din soluția de electrolit din sistemul electrochimic și este proporțional cu viteza de desfășurare a acestui proces redox. Ținând cont că intensitatea curentului electric reprezintă o variație a unui număr de electroni în timp și faptul că acest număr de electroni este numărul de electroni care intervin în procesul redox, **intensitatea curentului electric reprezintă o formă de exprimare a vitezei de reacție a procesului redox considerat.**

**Determinările voltametrice se realizează în celule electrochimice care necesită un număr de 3 electrozi:**

i) **electrodul de lucru (WE)** este electrodul la suprafața căruia se realizează procesul electrochimic dorit în care este antrenat analitul analizat. Este un electrod metalic inert confecționat din aur sau din platină cu o suprafață redusă, pentru a se asigura o densitate de curent ridicată.

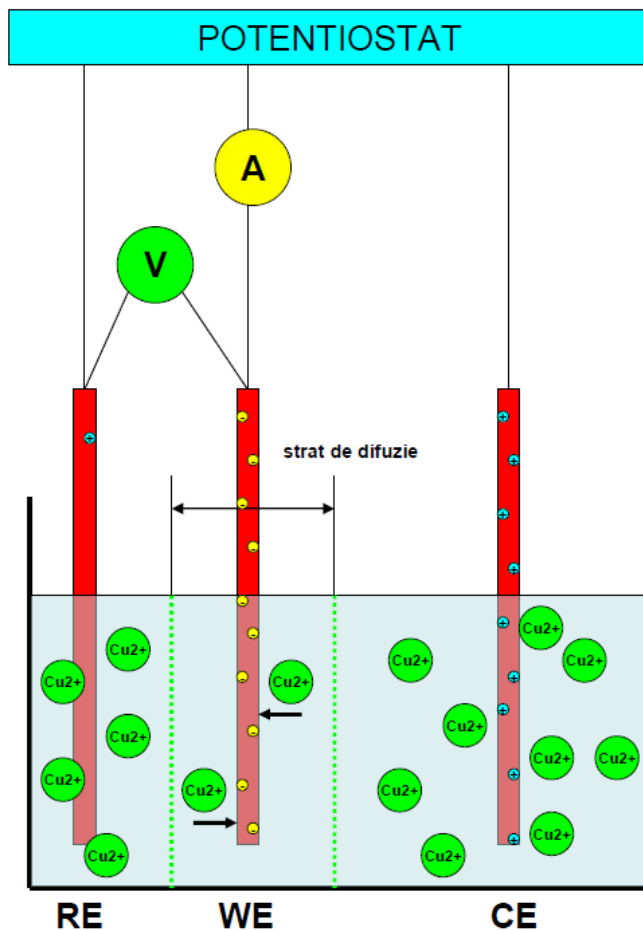
ii) **contraelectrodul (CE)** este electrodul cu care este cuplat electrodul de lucru pentru a permite trecerea curentului electric prin electrolit. Intensitatea curentului va fi măsurată între acești doi electrozi (WE și CE). Contraelectrodul este confecționat dintr-un material (metal) inert cu o conductivitate electrică ridicată și care are o suprafață mai mare comparativ cu suprafața electrodului de lucru pentru a asigura o densitate de curent redusă. În general este confecționat din metale nobile (aur, argint sau platină)

iii) **electrodul de referință (RE)** este un electrod care are un potențial electric stabil (constant). Se cuplează cu electrodul de lucru pentru a permite măsurarea exactă a potențialului electric al acestuia. Controlul sistemului electrochimic de analiză, potențialul aplicat electrodului de lucru are la bază măsurarea cât mai exactă a tensiunii electrice care apare în sistemul WE - RE. Într-un sistem cu 2 electrozi (fără electrodul de referință) controlul potențialului aplicat în baza măsurătorii tensiunii dintre cei doi electrozi prezintă erori ridicate deoarece aceasta tensiune are și alte componente în

afara potențialului electrodului de lucru și anume: rezistența opusă de soluția de electrolit la trecerea curentului electric și polarizarea contraelectrodului la tensiuni ridicate.

Sistemul electrochimic va fi condus de un echipament numit **potențiostat** care permite aplicarea electrodului de lucru unui anumit semnal de tensiune și măsurarea intensității curentului electric care trece prin acest electrod. **Funcționarea potențiostatului se realizează prin măsurarea tensiunii dintre WE și RE și prin măsurarea intensității curentului electric dintre WE și CE.**

Figura nr. 8.1.1. Schema cu trei electrozi utilizată în analizele voltametrice



La aplicarea unui potențial la suprafața electrodului de lucru în contact cu soluția de electrolit, analitul urmărit (care este o specie electrochimic activă) va participa la o reacție de reducere sau la o reacție de oxidare în funcție de semnul potențialului aplicat. Ca urmare a acestei reacții, la suprafața WE se va genera o scădere sau o creștere a concentrației analitului care va genera apariția unui **fenomen de transport de masa (difuzie)** între această suprafață și masa internă a soluției de electrolit.

Aplicarea unui **potențial negativ** pe suprafața WE va duce la creșterea densității de curent la interfața care va genera apariția unor **proces de reducere**. Convențional intensitatea curentului electric Faradaic generat în urma proceselor de reducere se considera **negativ**.





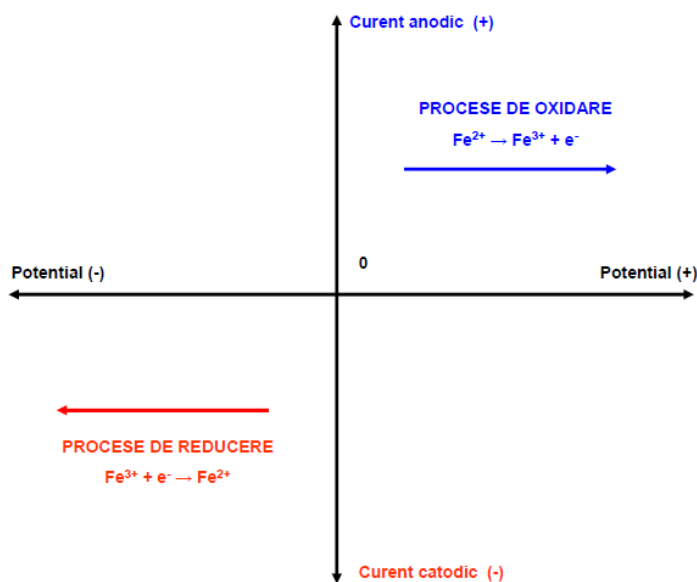
Similar, aplicarea unui **potențial pozitiv** pe suprafața WE va duce la scăderea densității de curent la interfața care va genera apariția unor **procese de oxidare**. Intensitatea curentului electric Faradaic generat în urma proceselor de reducere se consideră **pozitiv**.



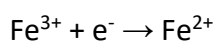
Sistemul voltametric funcționează în regim de pilă în absența aplicării unei tensiuni exterioare iar în momentul aplicării unui semnal de tensiune extern va funcționa în regim de electroliză.

În figura următoare se prezintă sistemul de axe curent – potențial care este utilizat în trasarea voltamogramelor. Partea dreapta sus (NE) corespunde zonei reacțiilor de oxidare care presupun polarizarea pozitivă a electrodului de lucru și înregistrarea unor curenți anodici pozitivi, iar zona din stânga jos (SV) corespunde reacțiilor de reducere care au loc la polarizarea negativă a WE cu înregistrarea curenților catodici negativi.

Figura nr. 8.1.2. Axele de coordonate în reprezentarea voltamogramelor



Considerăm ionul  $\text{Fe}^{3+}$  ca fiind specia electroactivă analizată. La polarizarea negativă a electrodului de lucru WE (care va funcționa în regim de electroliză ca și catod), se va realiza următoarea reacție de reducere:



Datorită reducerii ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  la ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  pe suprafața electrodului (WE) se va genera un curent catodic (negativ) și o sărăcire a acestor ioni în apropierea interfeței electrod-electrolit. Aceasta sărăcire va determina apariția unui gradient de concentrație și implicit generarea unui transport de masă, din volumul electrolitului, prin difuzie (cu scopul uniformizării concentrației ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  în toată masa soluției).

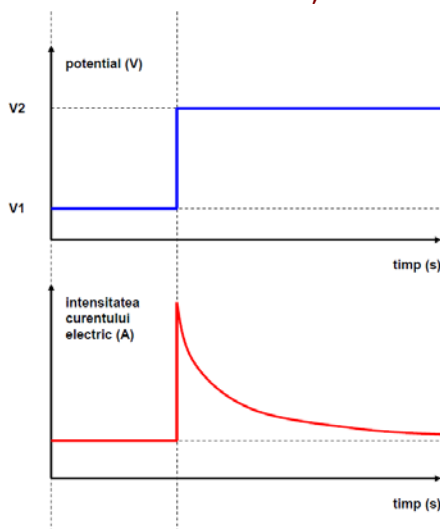
### 8.1.1. Voltametria cu salt de potențial PSV (potential step voltammetry). Cronoamperometria

Voltametria cu salt de potențial PSV este o metodă cronoamperometrică de analiză în sensul în care se urmărește variația intensității curentului electric la impunerea unei valori de tensiune care se menține constantă (Arigo, 2014).

În voltametria cu salt de potențial, potențialul aplicat electrodului de lucru sare brusc de la o valoare inițială  $V_1$  la o valoare  $V_2$ . Aceste valori sunt alese astfel încât la valoarea  $V_1$  a potențialului reacția electrochimică să nu fie posibilă iar la valoarea  $V_2$  să fie posibilă desfășurarea procesului. Valoarea aplicată  $V_2$  se menține constantă în timp și se înregistrează variația corespunzătoare a intensității curentului electric.

Intensitatea curentului electric va crește instantaneu după aplicarea potențialului  $V_2$  și va urma o scădere neliniară în timp. Acest lucru se întâmplă în condiții statice (în lipsa agitării soluției de electrolit). Inițial după aplicarea potențialului  $V_2$ , numărul ionilor de lângă suprafața electrodului este ridicat (concentrația electrolitului lângă suprafața electrodului este aceeași ca în masa internă a electrolitului) ceea ce va genera obținerea intensității maxime a curentului electric.

Figura nr. 8.1.1.1. Semnalul de excitare și semnalul de răspuns în PSV

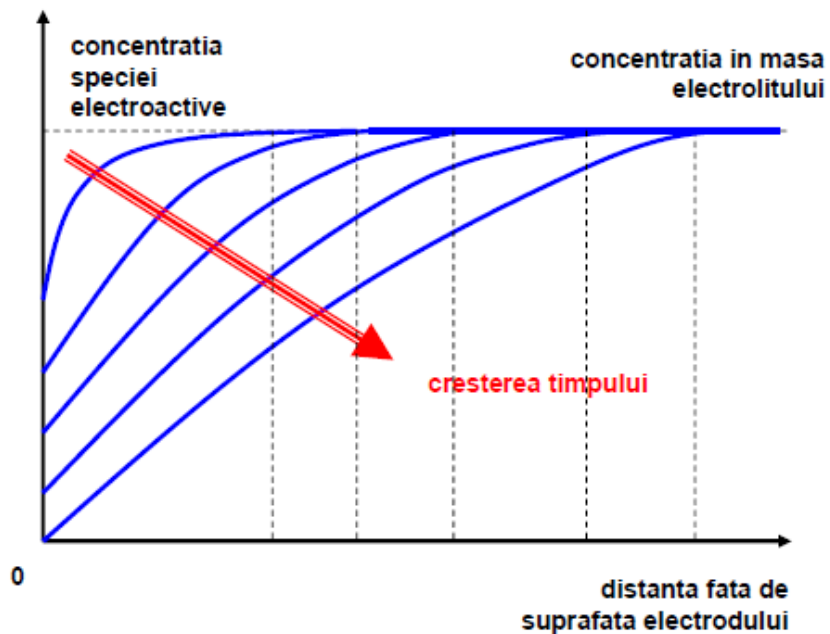


În continuare (în timp), concentrația în ioni începe să scadă în apropierea electrodului ca urmare a procesului redox iar ca urmare a gradientului de concentrație față de masa internă a electrolitului se vor genera procese de transport de masă prin difuzie. Viteza redusă a procesului de difuzie va cauza scăderea intensității curentului electric.

În timp, grosimea stratului de difuzie va crește ca urmare a vitezei mult mai mari a transferului de sarcină în care este implicată specia electroactivă față de viteza procesului de difuzie care asigură prezența speciei active la suprafața electrodului (care alimentează electrodul). Fluxul difuzional al

speciei electroactive va scădea în timp ceea ce va cauza scăderea neliniară a intensității curentului electric.

Figura nr. 8.1.1.2. Variația concentrației speciei electroactive în timp, în funcție de distanța până la suprafața electrodului



În cazul unui electrod de formă planară, [ecuația Cottrell](#) reda variația intensității curentului electric în timp, considerând concentrația speciei active din electrolit și valoarea coeficientului de difuzie.

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \cdot C \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

unde:

$i$  = intensitatea curentului electric (A)

$n$  = numărul electronilor implicați în reacția redox

$F$  = constanta lui Faraday (96485 C/mol)

$A$  = aria (plană) a electrodului ( $m^2$ )

$D$  = coeficientul de difuzie a speciei electroactive în electrolit ( $m^2/s$ )

$C$  = concentrația inițială a speciei în electrolit ( $mol/m^3$ )

$t$  = timpul (s)

În baza ecuației lui Cottrell, cunoscând parametrii de lucru se poate determina concentrația analitului din electrolit.

Variația intensității curentului electric în funcție de  $t^{-1/2}$  este liniară în cazul în care procesul este controlat difuziv. Abaterea de la liniaritate indică faptul că procesul redox este asociat cu alte procese. Cunoscând concentrația speciei electroactive în masa de electrolit se poate determina valoarea coeficientului de difuzie.

### 8.1.1.1. Modelarea matematică a PSV

Modelarea matematică a voltametriei cu salt de potențial PSV a fost realizată în fișierul excel "8.1.1.1. modelare PSV". În worksheet-ul "1 modelare PSV(SR)" se realizează calculele implicate, particularizate pentru sistemele reversibile de transfer de electroni. Introducerea parametrilor de modelare se realizează în zona (AN26:AN37). Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. În partea stânga a zonei de setare a parametrilor se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrodului de lucru (figura 8..1.1.1.1.) și forma obținută a semnalului de răspuns (figura 8.1.1.1.2.) (în PSV semnalul de răspuns reprezintă variația curentului anodic sau catodic în timp). Rezultatele obținute în cazul modelării PSV sunt prezentate în fișierul "8.1.1.1. rezultate PSV".

Tabelul nr. 8.1.1.1.1. Setarea parametrilor în PSV

1. Variabile de modelare:			[1] PSV
1	polaritatea	±1	-1
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox
3	t(start)	s	0.500
4	t(stop)	s	1.500
5	E(0)=E(baza)	V	-1.000
6	E(0')	V	0.100
7	E(salt)	V/s	2.000
8	n		1
9	cR(b)	mol/m3	1
10	D reactant	m2/s	1.00E-09
11	D produs	m2/s	1.00E-09
12	temperatura	gC	25.00
2. Constantele modelului:			[1] PSV
1	polaritatea	-1	Red - n·e(-) → Ox
2	polaritatea	1	Ox + n·e(-) → Red
3	F	C/mol	96485
4	R	J/(mol·K)	8.31
5	e		2.7183
6	A	m2	1.00E-04
7	N		2000
8	δ	s	0.001
3. Parametrii calculati:			[1] PSV
	T	K	298.15
	pic anodic		
1	N		500
2	t	s	0.5
3	E	mV	1000
4	I	μA	9648.50

Figura nr. 8.1.1.1.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

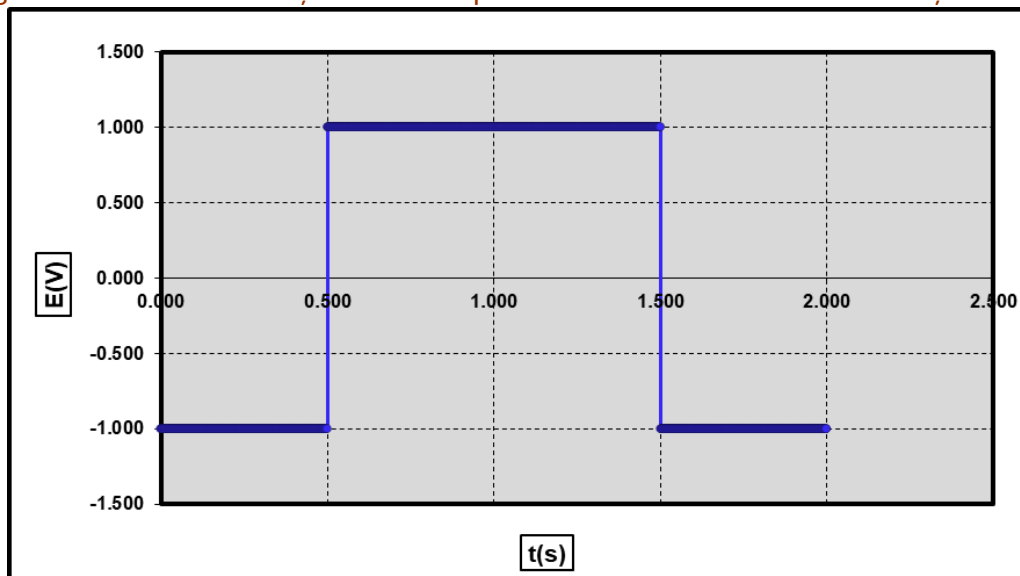
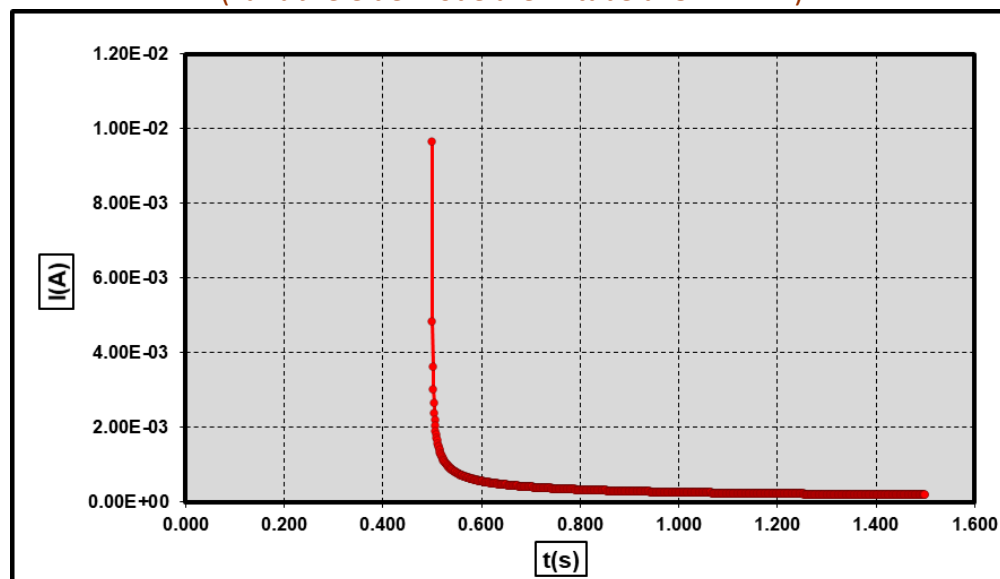
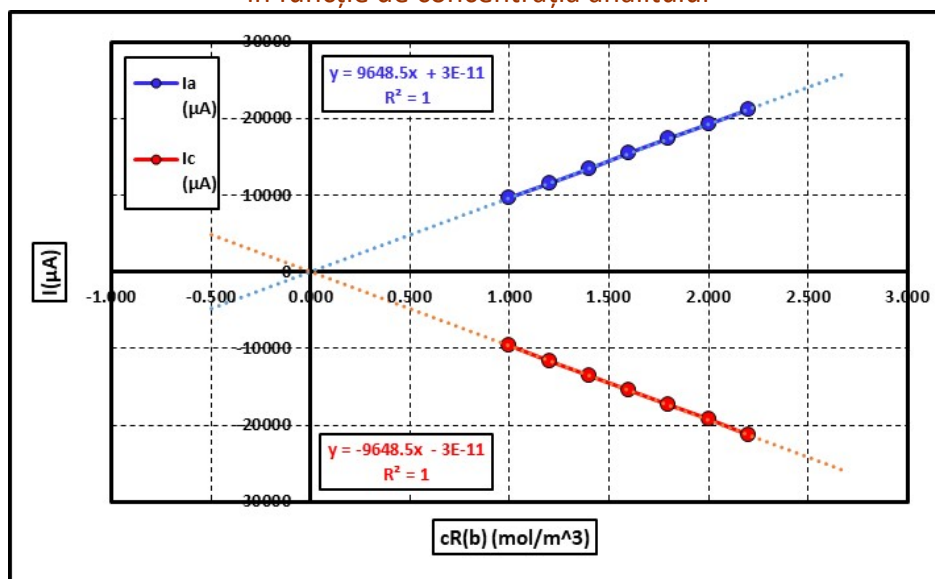


Figura nr. 8.1.1.1.2. Variația curentului anodic în funcție de timp (variabilele de modelare în tabelul 8.1.1.1.1.)



În cazul în care concentrația speciei electroactive (concentrația analitului) a fost modificată pe domeniul  $1.0 - 2.2 \text{ mol/m}^3$ , atât curenții anodici cât și curenții catodici cresc în valoare absolută. Rezultate influenței variației concentrației analitului asupra valorilor maxime ale curenților sunt prezentate în figura nr. 8.1.1.1.3.

Figura nr. 8.1.1.1.3. Variația maximelor curenților catodici și anodici în funcție de concentrația analitului



### 8.1.2. Voltmetria liniară (LSV linear sweep voltammetry)

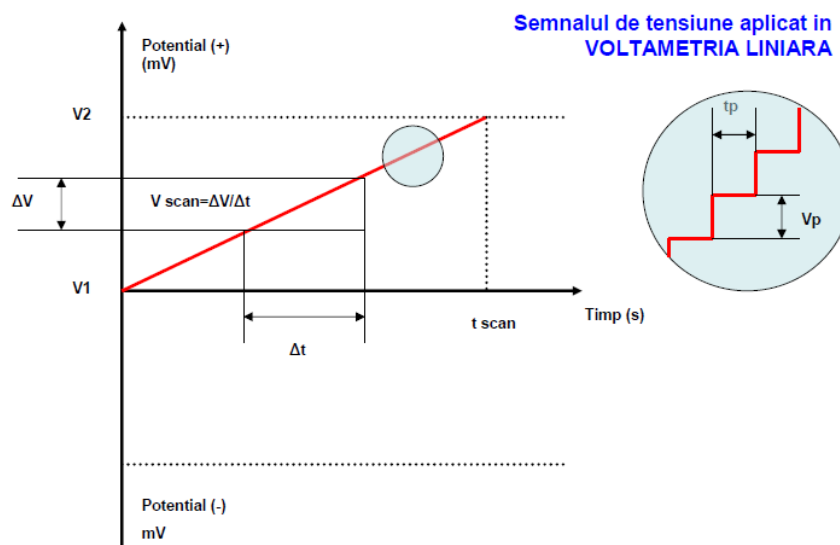
**Voltmetria liniară** presupune perturbarea sistemului electrochimic din starea de echilibru prin aplicarea unui semnal de tensiune care crește liniar între două valori predefinite. Simultan se înregistrează răspunsul obținut ca variația intensității curentului care trece prin interfața electrodului de lucru (WE) în funcție de potențialul aplicat.

Parametrii care intervin în cazul setării variației liniare a potențialului aplicat sunt:

- 1) **Potențialele de la care începe și la care se oprește variația liniară aplicată ( $V_1$  și  $V_2$ )**. Potențialul de start trebuie astfel ales încât inițial să nu se înregistreze un curent Faradaic. **Acest curent Faradaic reprezintă variația în timp a numărului de electroni participanți direct la reacția electrochimică deci este o măsură directă a intensității (vitezei) de desfășurare a acestei reacții.** Potențialul  $V_2$  trebuie astfel ales, să fie suficient de mare sau suficient de mic, încât să permită desfășurarea procesului redox analizat.
- 2) **Viteza de variație a potențialului** (viteza de scanare  $V_{\text{scan}}$ ). Această viteză de scanare reprezintă panta de variație a semnalului liniar de perturbare în funcție de timp. În cazul polarizării negative a electrodului de lucru, **viteza de variație a potențialului poate fi asimilată cu viteza cu care se trimit electronii pe suprafața electrodului, electroni capabili de la participa la reacția de reducere a cationilor aflați în apropierea electrodului** (în cazul reacțiilor de oxidare, viteza de variație a potențialului reprezintă viteza cu care se generează deficitul de electroni la suprafața electrodului de lucru).
- 3) **Pasul de potențial** cu care se realizează succesiv variația liniară a potențialului ( $V_p$ ).
- 4) **Timpul după care se aplică creșterea potențialului cu un pas ( $t_p$ )**.

5) **Timpul total de scanare** a domeniului de potențial considerat ( $t_{scan}$ ) între  $V_1$  și  $V_2$ .

Figura nr. 8.1.2.1. Setarea parametrilor în LSV



Voltamograma obținută în urma înregistrării curentului care străbate electrodul de lucru va avea o formă care va depinde în principal de trei parametrii:

- 1) reactivitatea speciei electroactive analizate
- 2) viteza de variație a potențialului aplicat (viteza de baleiaj a potențialului)
- 3) viteza de transfer a electronilor care participa direct la reacția electrochimică (prin interfața).

În figurile următoare se prezintă forma voltamogramelor înregistrate în cazul polarizării pozitive a electrodului de lucru (WE) pentru analiza unui ion prezent în soluția de electrolit analizată (considerăm pentru exemplificare ionul de  $Fe^{2+}$ ), în baza reacției anodice de oxidare (la  $Fe^{3+}$ ). În aceste condiții polarizarea WE este pozitivă iar curentul anodic se va considera pozitiv. Se evidențiază următoarele aspecte:

- i) Înainte de aplicarea variației de potențial, stratul dublu electric este în stare de echilibru. La creșterea potențialului aplicat electrodului, până în momentul atingerii unui potențial suficient pentru a anula potențialul de electrod caracteristic stratului dublu electric nu se înregistrează un curent electric semnificativ. În acest timp se va înregistra un curent capacitiv de o intensitate foarte redusă cauzat de modificări în stratul dublu electric de la interfața electrod – electrolit. Creșterea în continuare a potențialului, va genera apariția unei creșteri ale curentului anodic faradaic până la o valoare maximă. Continuând creșterea potențialul aplicat, valoarea intensității curentului Faradaic înregistrat va scădea ca urmare a scăderii concentrației speciei electroactive ( $Fe^{2+}$ ) în apropierea interfeței electrodului de lucru (prin oxidarea pe WE la  $Fe^{3+}$ ) și apariția fenomenului de difuzie cauzat de producerea gradientul de concentrație. Sistemul electrochimic trebuie să aștepte alimentarea lui

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

cu ioni activi din masa externă a electrolitului prin difuzie. Viteza de difuzie a ionilor din masa internă a electrolitului către interfața este mai mică decât viteza de transformare (de transfer de sarcină) de la suprafața electrodului și nu poate asigura alimentarea cu ioni pentru desfășurarea procesului electrochimic. Creșterea în continuare a potențialului va cauza **creșterea intensității curentului anodic** ca urmare a descărcării altor specii electroactive prezente în soluția de electrolit în apropierea interfeței.

ii) În cazul creșterii vitezei de baleiaj a potențialului aplicat se va înregistra o creștere a valorii maxime a curentului anodic corespunzător potențialului de descărcare caracteristic ionului analizat ( $V_{car}$ ). Să nu uităm că intensitatea curentului electric reprezintă variația numărului de electroni în timp și implicit creșterea intensității curentului este corelată cu creșterea vitezei procesului electrochimic.

iii) În cazul în care concentrația ionului crește în soluțiile de electrolit analizate, la aceeași valoare a vitezei de baleiaj a potențialului, se înregistrează o creștere a valorii maxime a curentului anodic sau catodic (similar cu creșterea vitezei de baleiaj a potențialului aplicat).

iv) Pentru același semnal de perturbare al sistemului electrochimic, în condiții de concentrații egale ale cationilor analizați, scăderea reactivității speciei electroactive (scăderea valorii constantei de viteză) generează o scădere a intensității maxime a curentului înregistrat și o deplasare a potențialului caracteristic. Scăderea reactivității va avea ca urmare necesitatea unui potențial diferit de descărcare a cationilor (mai mare în valoare absolută). Procesul va decurge cu o viteză mai redusă și implicit intensitatea curentului electric va fi mai redusă (valoarea maximă înregistrată a intensității curentului electric va fi mai redusă).

Figura nr. 8.1.2.2. Variația curentului anodic cu viteza de baleiaj a potențialului aplicat electrodului de lucru în LSV

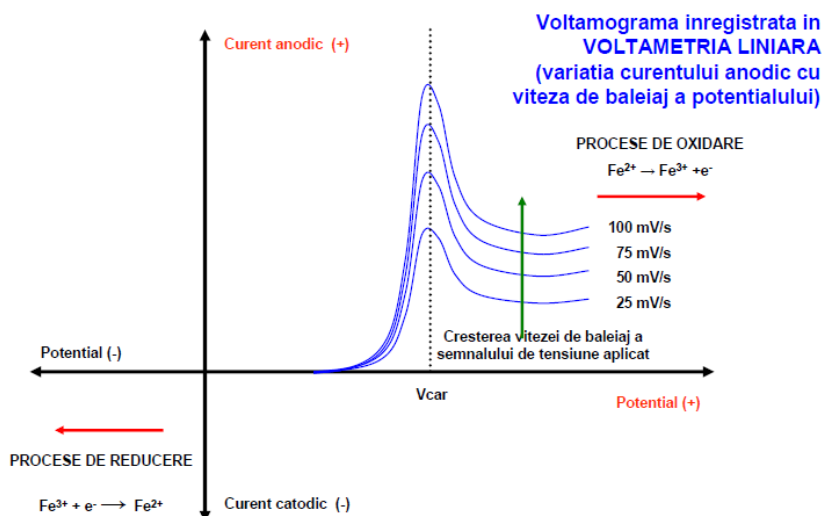




Figura nr. 8.1.2.3. Variația curentului anodic cu creșterea concentrației speciei electroactive în LSV

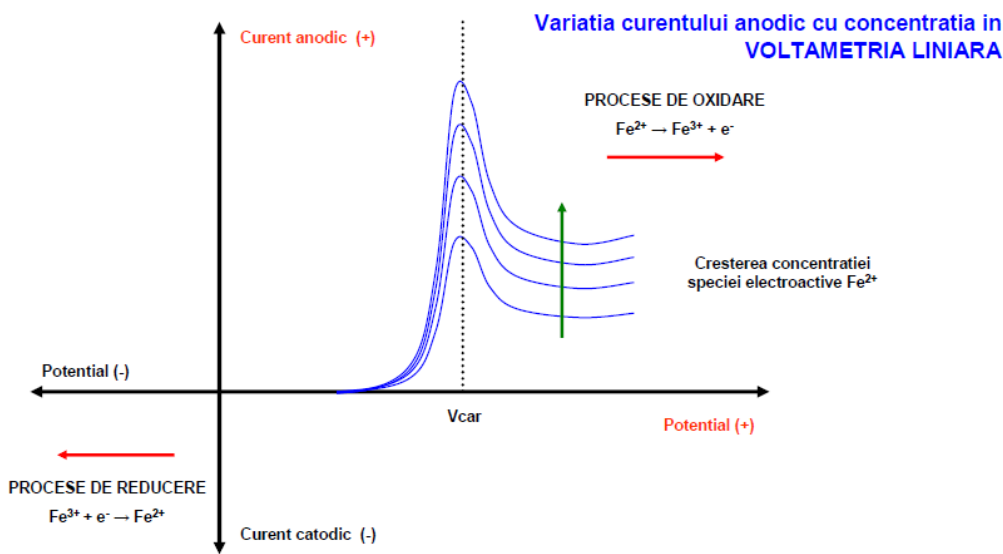
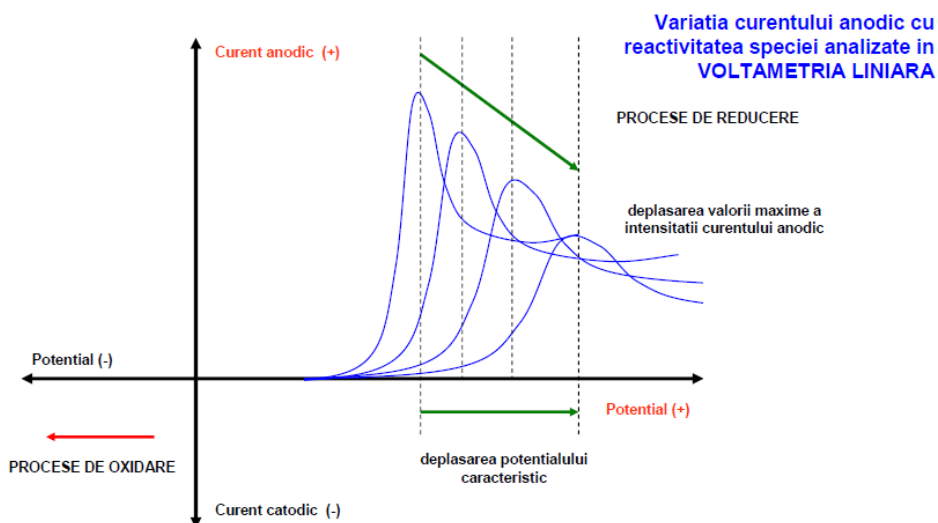


Figura nr. 8.1.2.4. Variația curentului anodic cu reactivitatea speciei electroactive în LSV



Intensitatea maximă a curentului anodic depinde de concentrația ionului analizat și de viteza de baleiaj a potențialului aplicat. În cazul unei singure specii, intensitatea curentului anodic este corelată cu concentrația, viteza de baleiaj și cu coeficientul de difuzie prin relația lui Randles-Sevcik (Ngamchuea et al., 2014):

$$i_a = 0.4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \left( \frac{n \cdot F \cdot v \cdot D}{R \cdot T} \right)^{1/2}$$

$$i_a = 2.687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$$

unde:

$i_a$  = intensitatea curentului anodic (A)

$n$  = numărul de electroni transferați în procesul de reducere

$A$  = suprafața electrodului de lucru WE ( $m^2$ )

$C$  = concentrația ( $mol/m^3$ )

$F$  = constanta lui Faraday (C/mol)

$v$  = viteza de baleiaj a potențialului (V/s)

$D$  = coeficientul de difuzie al speciei în soluția de electrolit ( $m^2/s$ )

$R$  = constanta universală a gazelor J/(mol·K)

$T$  = temperatura (K)

Relația lui Randles-Sevcik se aplică în cazul proceselor redox reversibile. În cazul acestor procese, variația  $i_a$  în funcție de  $v^{1/2}$  este liniară. Liniaritatea acestei dependențe se poate utiliza în voltametria liniară pentru a evalua gradul de reversibilitate al procesului electrochimic studiat. O altă utilizare a acestei ecuații este aceea că în condiții riguros controlate este posibilă determinarea coeficientului de difuzie sau se poate calcula numărul electronilor schimbați în procesul redox analizat. Limita de detecție a concentrației analitului urmărit este de aproximativ 1 ppm =  $10^{-6}$  (1 mg/L).

Un aspect important care trebuie avut în vedere în cazul voltametriei liniare este compararea vitezei de transfer a electronilor prin interfața, cu viteza de baleiere liniară a potențialului electrodului de lucru. Pe măsura ce începe modificarea potențialului (în sensul realizării unei creșteri pozitive), echilibrul stabilit la interfața (în stratul dublu electric) începe să se modifice. Continuând variația liniară a potențialului, numărul ionilor oxidați se mărește, crescând astfel intensitatea curentului electric până la atingerea unei valori maxime. În continuare, intensitatea curentului va urma o variație de scădere datorită faptului că fluxul ionilor din masa de electrolit spre interfața nu decurge suficient de rapid pentru a satisface cererea la nivelul electrodului cauzată de polarizarea pozitivă. La viteze mari de variație a potențialului, stratul de difuzie este îngust și mai apropiat de interfața, comparativ cu cazul în care viteza de variație a potențialului este redusă când stratul de difuzie este mai lat și se întinde în interiorul masei soluției de electrolit.

În consecința grosimea stratului de difuzie depinde de viteza de scanare a potențialului aplicat electrodului. La viteze reduse de scanare a potențialului, fluxul de sarcini pozitive (a deficitului de electroni) la suprafața electrodului este mai redus ca în cazul în care viteza de variație a potențialului este ridicată când se asigură un flux rapid de sarcini pozitive. Maximele intensității curentului anodic se vor înregistra la aceeași valoare a potențialului numai în cazul în care sarcinile participante la procesul redox trec cu o viteză foarte ridicată de la suprafața electrodului la speciile ionice din interfața de separare (electronii străbat interfața cu viteză foarte ridicată).

Cazul în care viteza de transfer a electronilor (din metal către cationii de la suprafața metalului din stratul dublu electric) este ridicată corespunde reacțiilor de transfer reversibile. Cazul în care viteza de transfer a electronilor este redusă corespunde cazurilor ireversibile sau cvasi-reversibile. În acest caz, transferul de electroni reprezintă etapa lentă determinantă a vitezei de desfășurare a procesului global. Datorită unei viteze reduse de transfer a electronilor, va exista o întârziere între

potențialul aplicat (semnalul aplicat) și răspunsul sistemului electrochimic (intensitatea curentului). În acest caz, la viteze diferite de variație a potențialului, maximele curenților nu se vor mai înregistra la aceeași valoare de potențial, similar cazului în care se modifică reactivitatea speciei electroactive.

### 8.1.2.1. Modelarea matematică a LSV

Modelarea matematică a voltametriei liniare LSV a fost realizată în fișierul excel "8.1.2. modelare LSV". În worksheet-ul "1 modelare LSV(SR)" se realizează calculele implicate, particularizate pentru sistemele reversibile de transfer de electroni. Introducerea parametrilor de modelare se realizează în zona (AJ26:AN37). Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. În partea stânga a zonei de setare a parametrilor se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrodului de lucru (figura 8.1.2.1.1.) și forma obținută a voltamogramei (figura 8.1.2.1.2.).

Tabelul nr. 8.1.2.1.1. Setarea parametrilor în LSV

1. Variabile de modelare:			[2] LSV
1	polaritatea	±1	-1
2	reactia electrochimica		Red - n-e(-) ? Ox
3	t(start)	s	0.500
4	t(stop)	s	1.500
5	E(0)=E(baza)	V	-0.500
6	E(0')	V	0.000
7	v	V/s	1.000
8	n		1
9	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>	1
10	D reactant	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
11	D produs	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
12	temperatura	gC	25.00
2. Constantele modelului:			[2] LSV
1	polaritatea	-1	Red - n-e(-) ? Ox
2	polaritatea	1	Ox + n-e(-) ? Red
3	F	C/mol	96485
4	R	J/(mol?K)	8.31
5	e		2.7183
6	A	m <sup>2</sup>	1.00E-04
7	N		2000
8	δ	s	0.001
3. Parametrii calculati:			[2] LSV
	T	K	298.15
	pic anodic		
1	N		1028
2	t	s	1.028
3	E	mV	29
4	I	μA	8.497E+02

Figura nr. 8.1.2.1.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

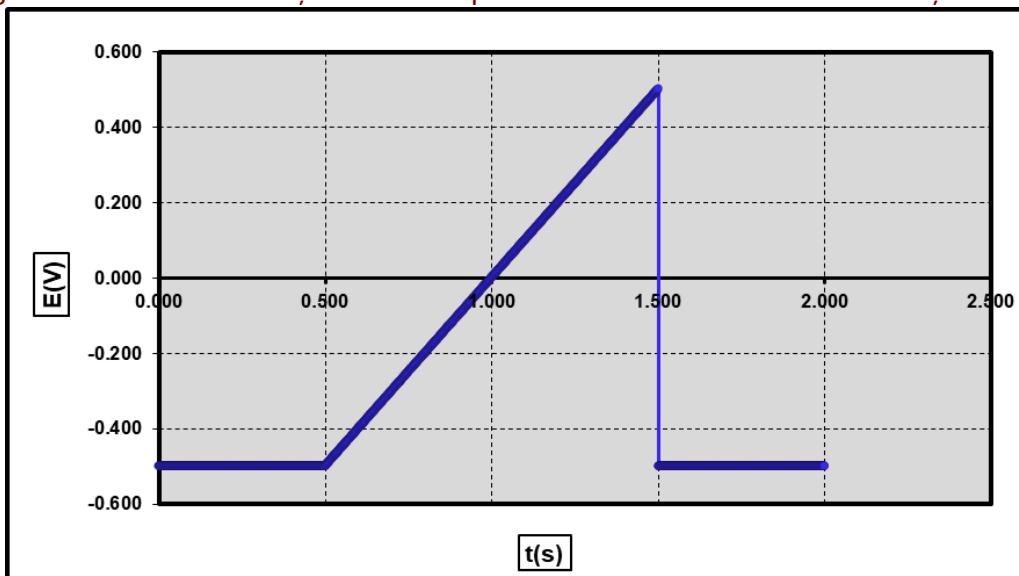
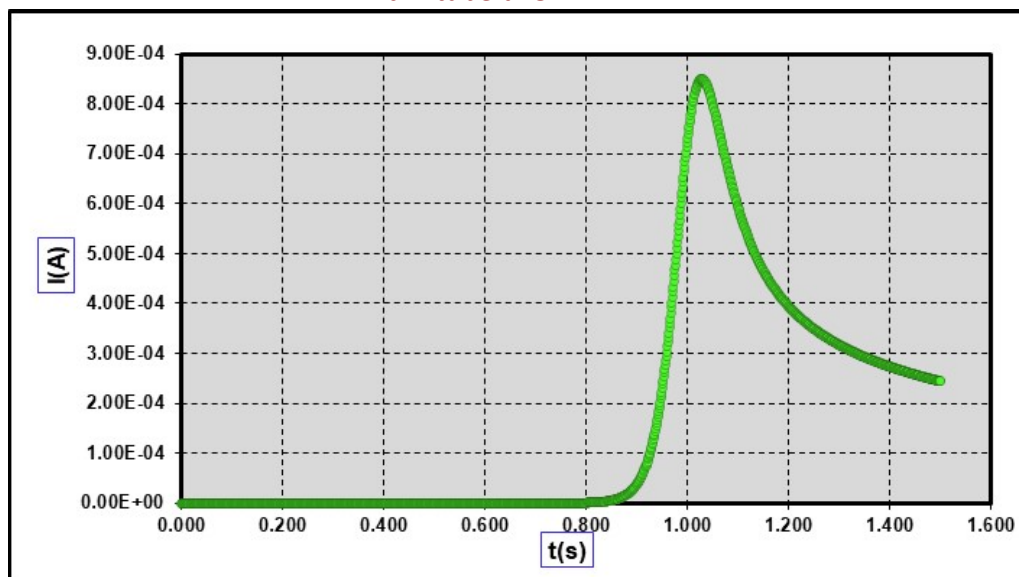


Figura nr. 8.1.2.1.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.2.1.1.



Rezultatele obținute în cazul modelării LSV sunt prezentate în fișierul excel "8.1.2.1. rezultate LSV". Au fost analizate trei dependențe:

i) Influența variației vitezei de scanare a potențialului electrodului de lucru asupra formei voltamogramei.

În cazul în care viteza de scanare a potențialului a fost modificată pe domeniul 1.0 – 2.2 V/s, se înregistrează o creștere a înălțimii voltamogramelor (figura 8.1.2.1.3.). Valorile maxime ale curenților variază liniar cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare, conform relației Randles-Sevcik (figura 8.1.2.1.4.).

Figura nr. 8.1.2.1.3. Voltamogramele corespunzătoare modificării vitezei de scanare a potențialului pe domeniul 1.0 – 2.2 V/s

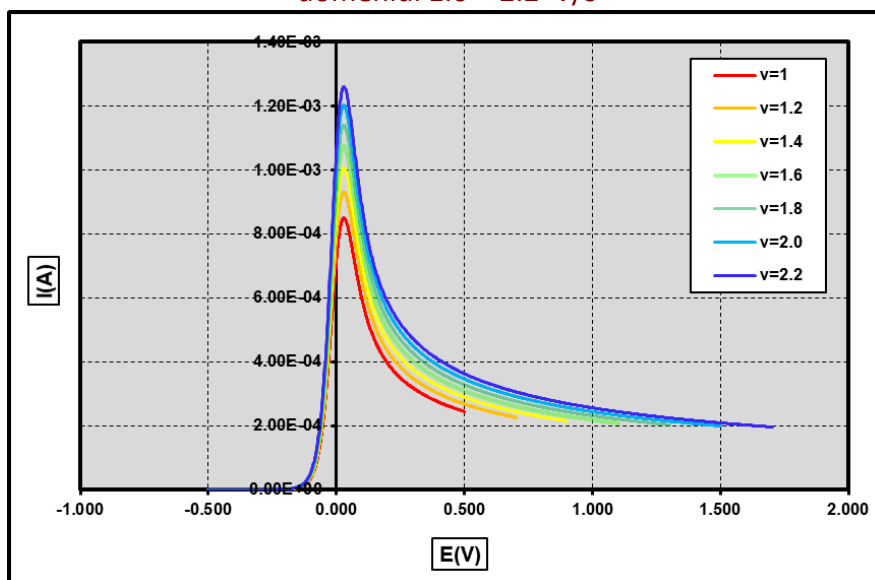
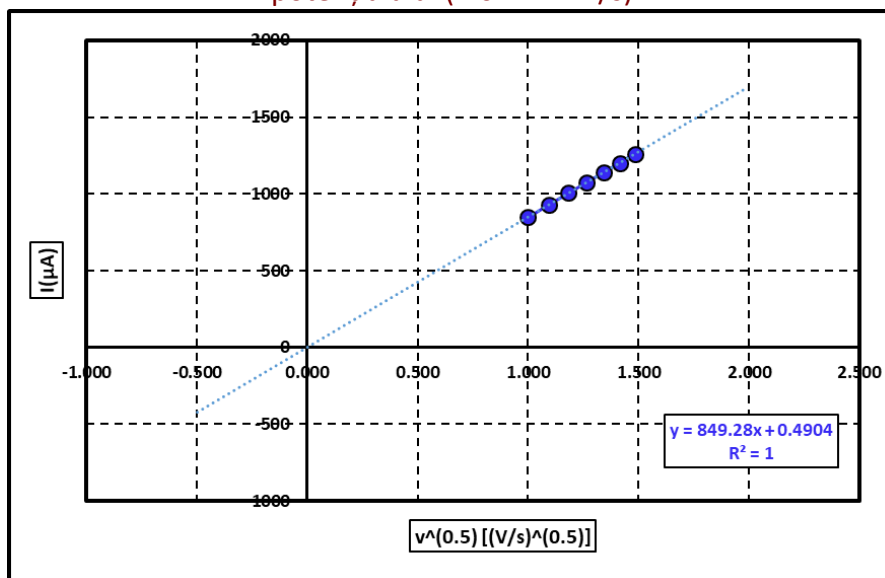


Figura nr. 8.1.2.1.4. Variația curenților anodici maximi cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare a potențialului (1.0 – 2.2 V/s)



ii) Influența variației concentrației speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care concentrația analitului a fost modificată pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>, se înregistrează o creștere a înălțimii voltamogramelor (figura 8.1.2.1.5.). Valorile maxime ale curenților variază liniar cu concentrația analitului (figura 8.1.2.1.6.).

Figura nr. 8.1.2.1.5. Voltamogramele corespunzătoare modificării concentrației analitului pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>

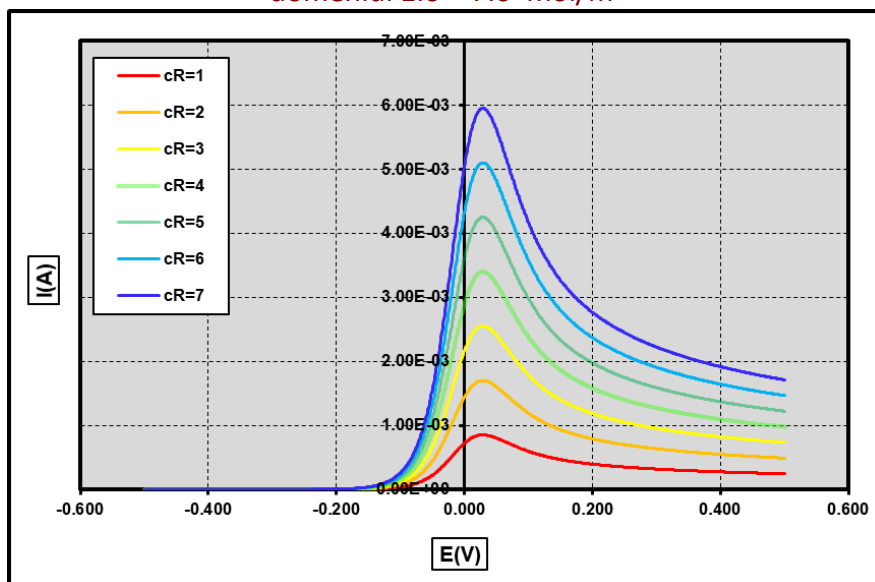
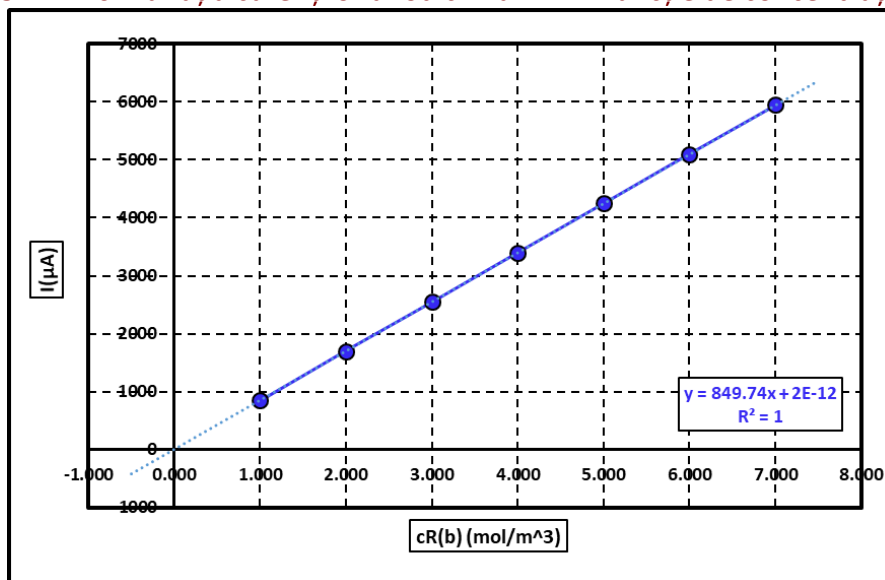


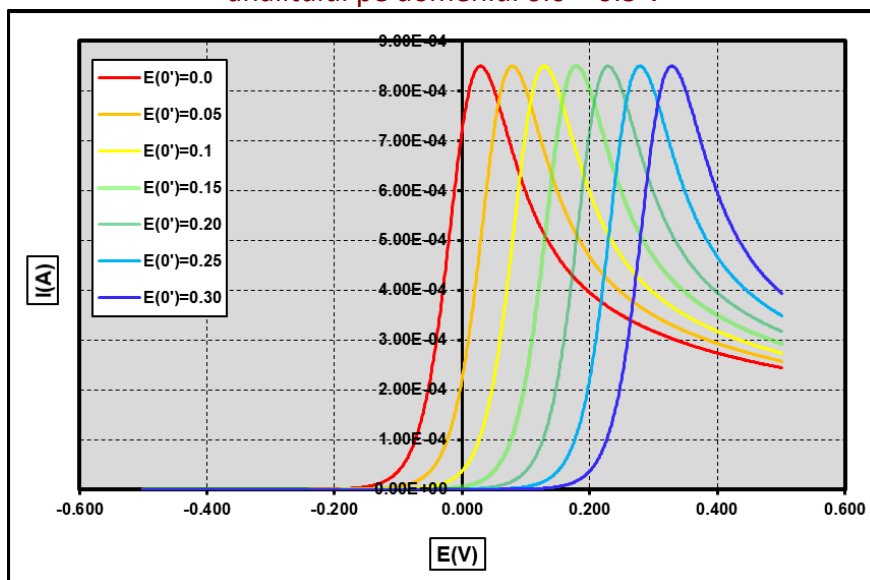
Figura nr. 8.1.2.1.6. Variația curenților anodici maximi în funcție de concentrația analitului



iii) Influența variației potențialului de reducere a speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care potențialul de reducere al analitului a fost modificat pe domeniul 0.0 – 0.3 V, se înregistrează o deplasare în dreapta a voltamogramelor (figura 8.1.2.1.7.). Valorile maxime ale curenților nu se modifică în condiția în care concentrația analitului a fost menținută constantă.

Figura nr.8.1.2.1.7. Voltamogramele corespunzătoare modificării potențialului de descărcare a analitului pe domeniul 0.0 – 0.3 V



### 8.1.3. Voltmetria ciclică (CV cyclic voltammetry)

Voltmetria ciclică este una dintre cele mai utilizate metode de analiza în studiul mecanismelor proceselor electrochimice. Este similară voltmetriei liniare. În acest caz potențialul aplicat electrodului de lucru este baleiat între două valori predefinite V1 și V2 iar după atingerea valorii V2, potențialul este baleiat înapoi până la atingerea potențialului de start V1 (când se realizează închiderea cercului). Vitezele de baleiaj se mențin constante iar ciclul complet de variație a potențialului se poate repeta de mai multe ori pe parcursul aceleiași măsurători. Avantajul voltmetriei ciclice este analiza simultană atât a proceselor catodice cât și a proceselor anodice inverse care au loc la suprafața WE a speciei electroactive analizată. Din acest punct de vedere voltmetria ciclică este ideală în studiul proceselor electrochimice reversibile (Elgrishi et al.).

În figurile de mai jos se prezintă alura formei de variație a potențialului aplicat electrodului de lucru și forma voltamogramei obținute corespunzătoare unui proces redox reversibil.

Figura nr. 8.1.3. Setarea parametrilor în CV

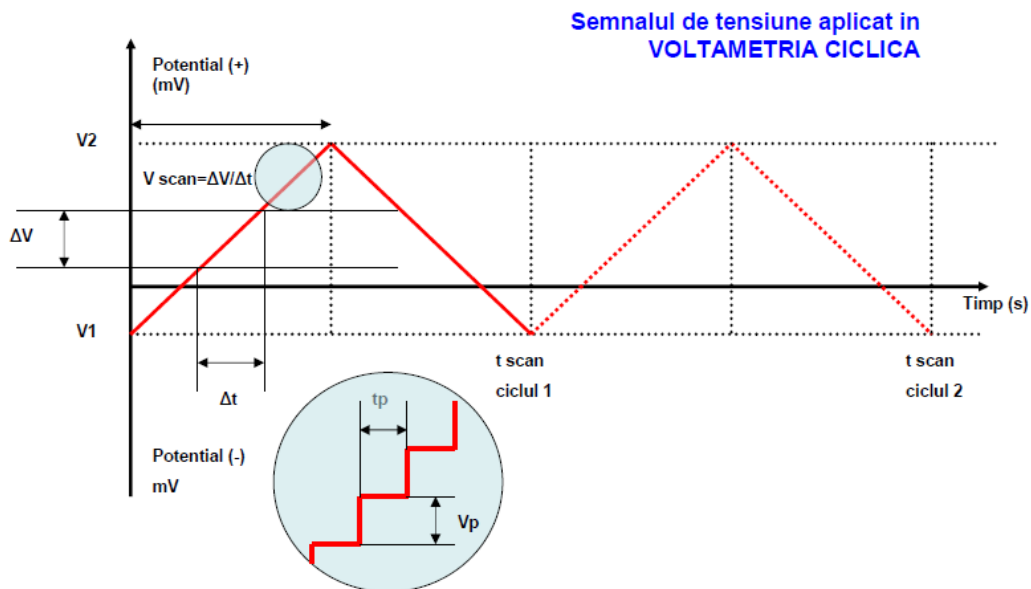
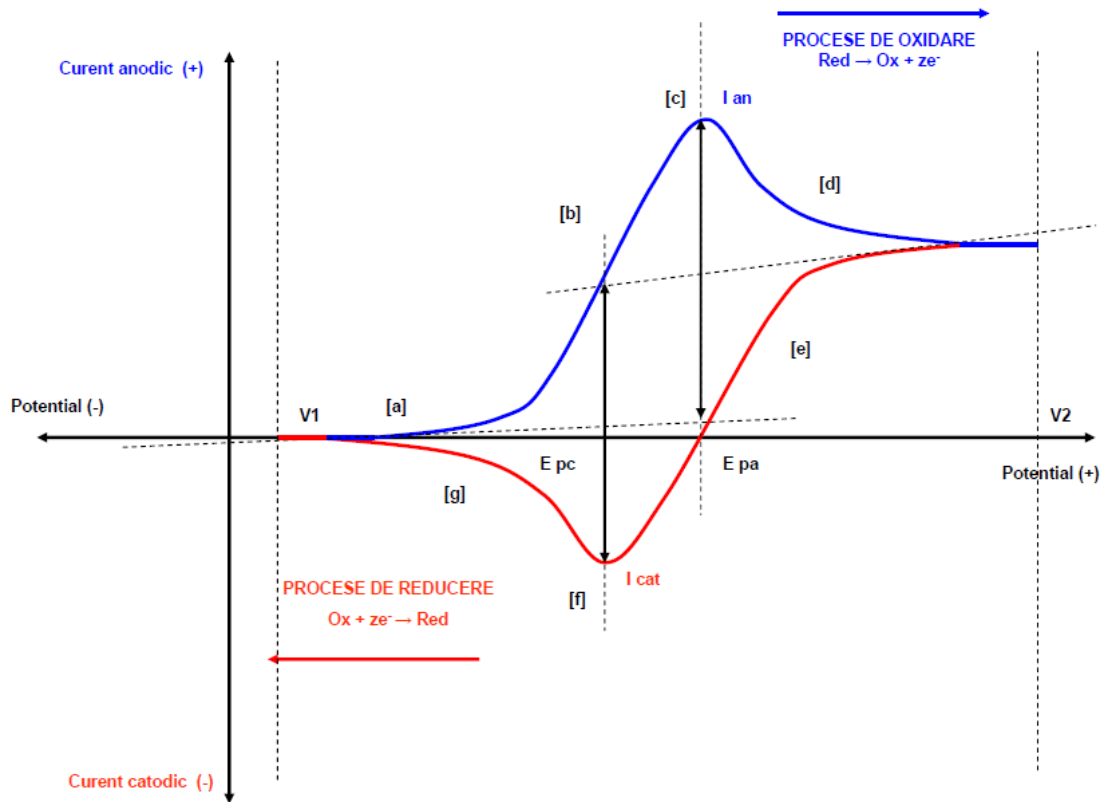


Figura nr. 8.1.3.2. Voltamograma proceselor reversibile obținută în CV





Pentru exemplificare considerăm un proces redox reversibil:



Inițial, fără aplicarea unui potențial din exterior, suprafața electrodului de lucru în contact cu soluția de electrolit se găsește în echilibru. Se aplică valoarea de start a potențialului  $V_1$  ales astfel încât la acest potențial să nu se realizeze un proces redox la interfața și **se pornește scăderea liniară a potențialului** către potențialul  $V_2$  cu o viteză constantă.

Inițial, variația de potențial nu este suficientă pentru oxidarea ionilor  $\text{Fe}^{2+}$ . Singurul efect va fi de modificare a stratului dublu electric. Intensitatea curentului electric este foarte redusă și va avea caracter capacitiv [a]. La un moment dat, potențialul devine suficient de pozitiv pentru a începe procesul de oxidare, fapt care corespunde creșterii intensității curentului anodic [b]. În această zonă, procesul de oxidare este controlat de creșterea liniară a potențialului. Procesul de oxidare va avea ca efect scăderea concentrației ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  în apropierea electrodului de lucru și ca urmare, după atingerea unei valori maxime a intensității curentului anodic [c], acesta va înregistra o scădere datorită faptului că difuzia ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  din masa internă a electrolitului către suprafața electrodului nu se realizează suficient de rapid pentru a satisface cererea și posibilitatea de oxidare [d].

Această scădere a intensității curentului anodic se va menține până la atingerea potențialului  $V_2$  (în condițiile în care în electrolit nu sunt prezenți alți cationi care pe acest interval de tensiune pot participa la alte reacții de oxidare). Intensitatea maximă a curentului anodic ( $I_{an}$ ) se va înregistra la o anumită valoare a potențialului ( $E_{pa}$ ). Pe zona [b], până la atingerea valorii maxime a intensității curentului anodic, procesul este controlat de viteza de creștere a potențialului. După atingerea valorii maxime a intensității curentului anodic, procesul va avea un control mixt dat pe de o parte de viteza de variație (de creștere) a potențialului și pe de altă parte de procesul difuzional al fluxului de ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  din masa internă a electrolitului către suprafața electrodului [d].

După atingerea potențialului  $V_2$  are loc inversarea variației liniare a potențialului, în cazul considerat, **potențialul începe să scadă** de la valoarea  $V_2$  către valoarea  $V_1$ . Oxidarea ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  va continua ca urmare a deplasării acestora către suprafața electrodului prin procesul de difuzie, dar cu o viteză care va scădea ca urmare a scăderii potențialului aplicat electrodului de lucru. Drept rezultat, intensitatea curentului anodic va scădea până la valoarea zero, când procesul de oxidare al ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  nu mai are loc [e].

Scăderea în continuare a potențialului dinspre  $V_2$  către  $V_1$ , va duce la atingerea unui potențial la care începe procesul de reducere al ionilor  $\text{Fe}^{3+}$ . Ca urmare, intensitatea curentului catodic va începe să scadă până la atingerea unei valori minime ( $I_{cat}$ ) [f]. Procesul va fi controlat de viteza de scădere a potențialului aplicat electrodului de lucru. Creșterea vitezei de reducere va genera scăderea concentrației ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  în apropierea electrodului de lucru.

Ca urmare a scăderii în continuare a potențialului, viteza de reducere a ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  va scădea iar după atingerea valorii minime ( $I_{cat}$ ), corespunzătoare potențialului ( $E_{pc}$ ) procesul va fi controlat în regim mixt pe de o parte de viteza de scădere a potențialului și pe de altă parte de procesul difuzional al fluxului ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  din masa electrolitului către suprafața electrodului de lucru. Ca urmare, intensitatea curentului catodic negativ va crește (va scădea în valoare absolută) datorită

faptului că procesul difuzional nu asigură suficienți ioni de  $Fe^{3+}$  la suprafața electrozului de lucru pentru a fi reduși [g]. Această scădere a intensității curentului catodic (în modul) se va menține până la atingerea valorii  $V_1$  a potențialului aplicat electrozului de lucru.

Principalii parametri ai unei voltamogramei ciclice sunt:

- Intensitățile curenților catodici și anodici ( $I_{cat}$  și  $I_{an}$ ). În cazul proceselor reversibile raportul acestor curenți este egal cu unu.
- Potențialele la care se înregistrează maximele acestor curenți  $E_{cat}$  ( $E_{pc}$ ) și  $E_{an}$  ( $E_{pa}$ ). Trebuie menționat faptul că aceste valori de potențial reprezintă tensiunea electrică obținută la cuplarea electrozului de lucru cu electrozul de referință (care are un potențial constant pe parcursul măsurătorilor). Voltamogramele pot fi reprezentate atât în potențiale raportate la un electroz de referință cât și în potențiale raportate la electrozul normal de hidrogen (potențiale absolute).

În cazul proceselor reversibile (care consideră viteza de transfer a electronilor prin interfața mult mai mare comparativ cu viteza de difuzie a speciilor electrochimice prin electrolit), intensitățile maxime ale curenților procesului de reducere și a procesului de oxidare vor fi egale. Curenții acestor procese redox vor respecta relația lui Randles-Sevcik (prezentată în cadrul voltametriei liniare). Cu creșterea vitezei de baleiere a potențialului se va înregistra o creștere a valorilor maxime ale intensităților curenților, fără modificarea valorilor corespunzătoare ale potențialelor. Aceste valori ale potențialelor picurilor de curent sunt independente de viteza de scanare liniară a potențialului.

$$\frac{I_{cat}}{I_{an}} = 1$$

Potențialul formal al cuplului reversibil este dat de semisuma potențialelor de reducere și oxidare al proceselor redox cuplate și este caracteristic sistemului redox analizat:

$$E^0 = \frac{E_{cat} + E_{an}}{2}$$

Intervalul de separare dintre valorile de potențial al picurilor curenților catodic și anodic este dependentă doar de numărul electronilor ( $z$ ) implicați în cuplul redox considerat:

$$\Delta E = E_{an} - E_{cat} = \frac{0.059}{z} (V) = \frac{59}{z} (mV)$$

În cazul proceselor ireversibile picul catodic sau anodic este foarte bine separat de picul opus. Potențialul la care se înregistrează maximul de curent (în valoare absolută) este dependent de viteza de scanare a potențialului.

În cazul proceselor quasireversibile regula generală acceptată este aceea că gradul de ireversibilitate crește cu creșterea vitezei de scanare a potențialului. Unul dintre cele două picuri se va diminua iar celălalt se va majora pe măsura creșterii vitezei de scanare (www9).

### 8.1.3.1. Modelarea matematică a CV (SR)

Modelarea matematică a voltametriei ciclice CV, în cazul sistemelor reversibile (SR) a fost realizată în fișierul excel "8.1.3.1. modelare CV". În worksheet-ul "1 modelare CV(SR)" se realizează calculele implicate, particularizate pentru sistemele reversibile de transfer de electroni. Introducerea parametrilor de modelare se realizează în zona (U32:U43). Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. În partea stânga a zonei de setare a parametrilor se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrodului de lucru (figura 8.1.3.1.1.) și forma obținută a voltamogramei (figura 8.1.3.1.2.).

Tabelul nr. 8.1.3.1.1. Setarea parametrilor în CV(SR)

1. Parametrii de modelare:			[3] CV
1	polaritatea	±1	1
2	reactia electrochimica		Ox + n·e(-) → Red
3	E(0)	V	1.000
4	Erev	V	-1.000
5	E(0')	V	0.250
6	n		1
7	v	V/s	1.000
8	δ	s	0.002
9	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>	1
10	D reactant	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
11	D produs	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
12	temperatura	gC	25.00
2. Constantele modelului:			[3] CV
1	polaritatea	-1	Red - n·e(-) → Ox
2	polaritatea	1	Ox + n·e(-) → Red
3	F	C/mol	96485
4	R	J/(mol·K)	8.31
5	e	-	2.7183
6	A	m <sup>2</sup>	1.00E-04
7	N max		2000
8	δ min	s	0.002
3. Parametrii calculati:			[3] CV
1	N		2000.00
2	timp	s	-4.000
3	T	K	298.15
4	N(pa)		1640
5	t(pa)	s	3.28
6	U(pa)	mV	280
7	I(pa)	μA	741.344
8	N(pc)		389
9	t(pc)	s	0.778
10	U(pc)	mV	222
11	I(pc)	μA	-849.601
12	E(0')	mV	251.0000
13	ΔE(mV)		58

Figura nr. 8.1.3.1.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

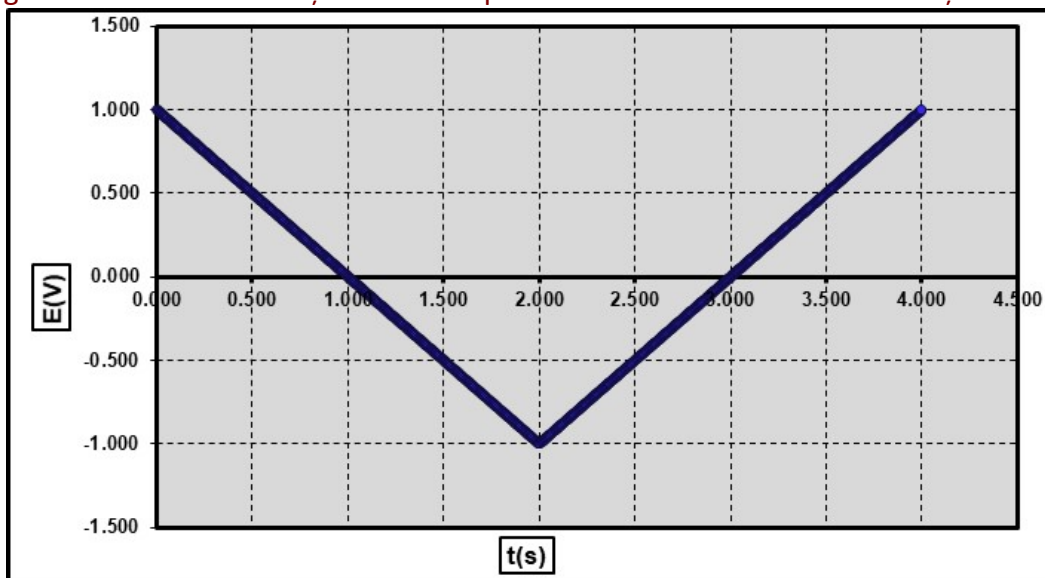
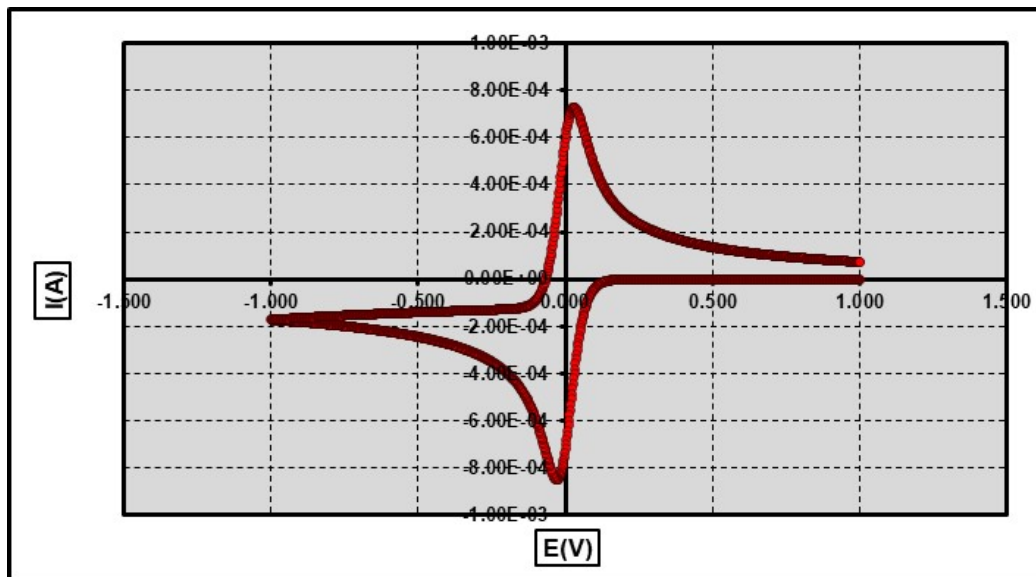


Figura nr. 8.1.3.1.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.1.1.



Rezultatele obținute în cazul modelării LSV sunt prezentate în fișierul "8.1.3.1. rezultate CV". Au fost analizate trei dependente:

i) Influența variației vitezei de scanare a potențialului electrodului de lucru asupra formei voltamogramei.

În cazul în care viteza de scanare a potențialului a fost modificată pe domeniul 1.0 – 2.2 V/s, se înregistrează o creștere a înălțimii voltamogramelor (figura 8.1.3.1.3.). Valorile maxime ale curenților variază liniar cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare, conform relației Randles-Sevcik (figura 8.1.3.1.4.).

Figura nr. 8.1.3.1.3. Voltamogramele corespunzătoare modificării vitezei de scanare a potențialului pe domeniul 1.0 – 7.0 V/s

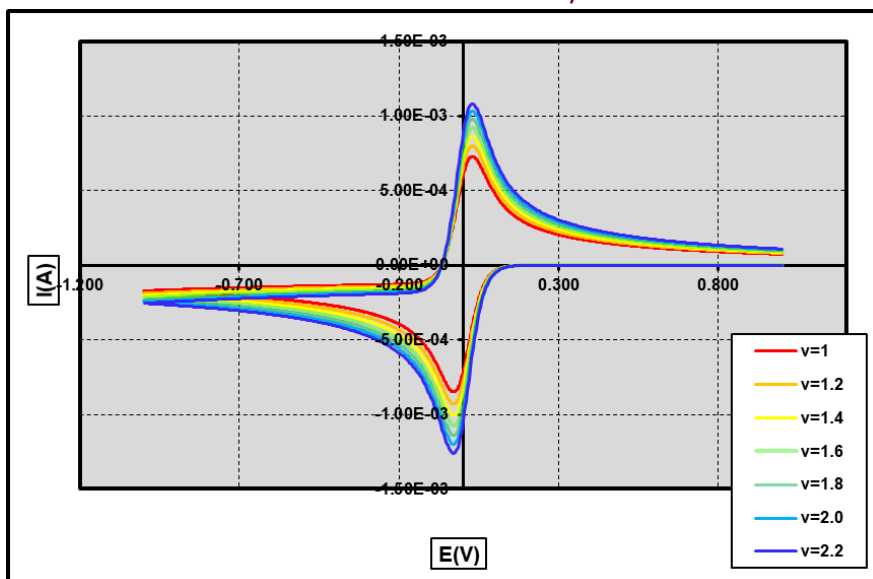
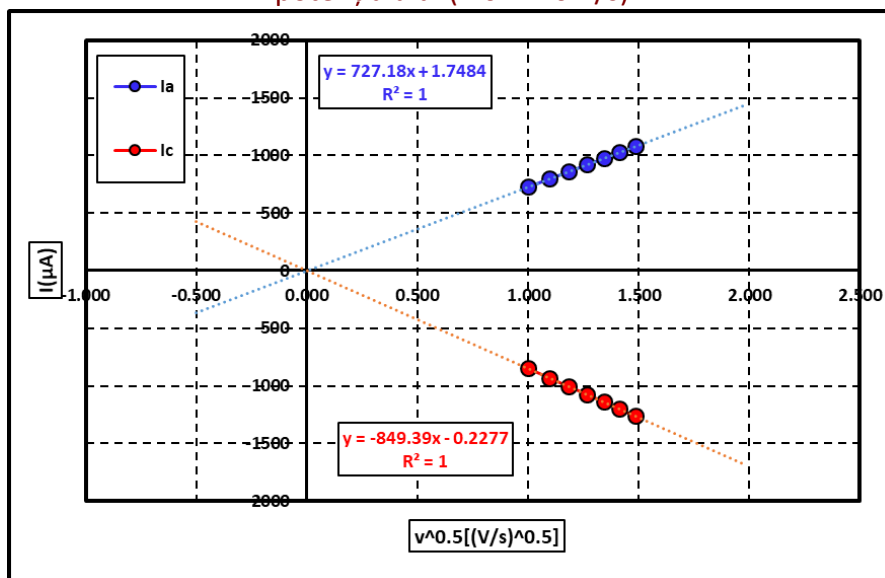


Figura nr. 8.1.3.1.4. Variația curenților anodici maximi cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare a potențialului (1.0 – 7.0 V/s)



ii) Influența variației concentrației speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care concentrația analitului a fost modificată pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>, se înregistrează o creștere a înălțimii voltamogramelor (figura 8.1.3.1.5.). Valorile maxime ale curenților variază liniar cu concentrația analitului (figura 8.1.3.1.6.).

Figura nr. 8.1.3.1.5. Voltamogramele corespunzătoare modificării concentrației analitului pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>

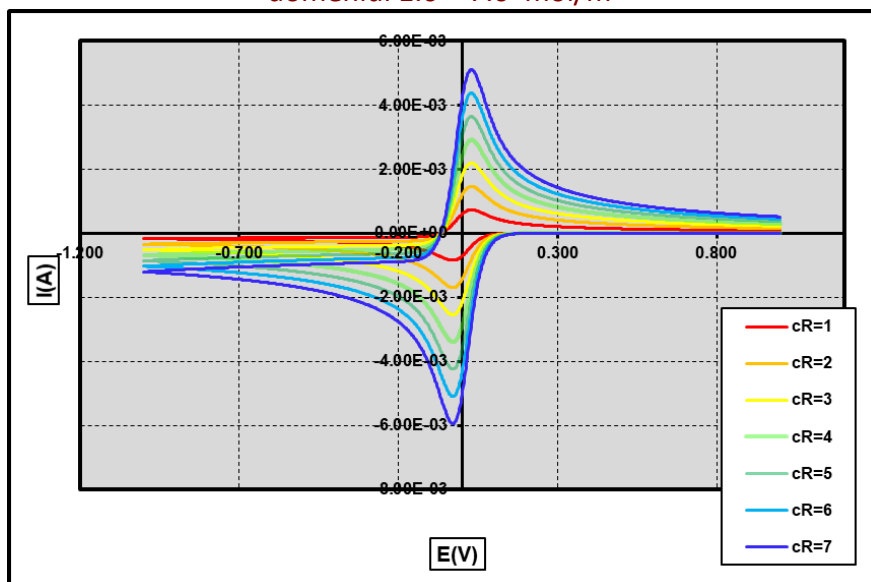
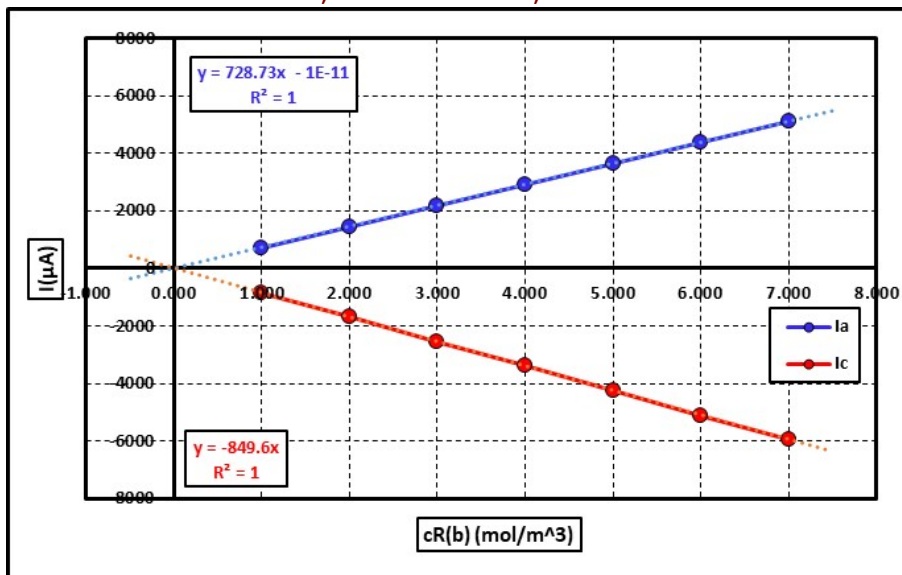


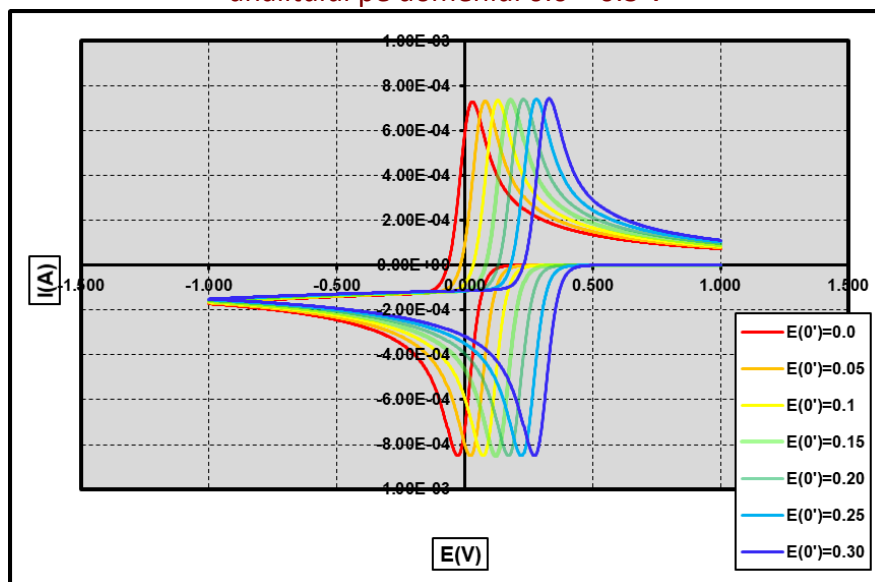
Figura nr. 8.1.3.1.6. Variația curenților anodici și catodici maximi în funcție de concentrația analitului



iii) Influența variației potențialului de reducere a speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care potențialul de reducere al analitului a fost modificat pe domeniul 0.0 – 0.3 V, se înregistrează o deplasare în dreapta a voltamogramelor (figura 8.1.3.1.7.). Valorile maxime ale curenților nu se modifică în condiția în care concentrația analitului a fost menținută constantă.

Figura nr. 8.1.3.1.7. Voltamogramele corespunzătoare modificării potențialului de descărcare a analitului pe domeniul 0.0 – 0.3 V



### 8.1.3.2. Modelarea matematică a CV (SC)-(SR)-(SI)

Realizarea modelării matematice a voltametriei ciclice este prezentată în capitolul 9. Modelarea matematică a voltametriei ciclice poate fi realizată în trei cazuri:

- i) Transferul **cvasireversibil** al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SC)
- ii) Transferul **reversibil** al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SR)
- iii) Transferul **ireversibil** al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SI)

În fișierul excel “8.1.3.2. modelare CV (SC-SR-SI)”, în worksheet-ul “0 modelare CV” se realizează introducerea parametrilor de modelare în zona (L32:L50), care sunt prezentați în tabelul 8.1.3.2.1. Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. Există posibilitatea de alegere a polarității inițiale a electrodului de lucru (și implicit selectarea uneia dintre reacțiile de oxidare sau de reducere a analitului din electrolit). Se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrodului de lucru (figura 8.1.3.2.1.) și formele voltamogramelor individuale (figurile 8.1.3.2.2. – 8.1.3.2.4.) corespunzătoare sistemelor cvasireversibile, reversibile și ireversibile. În figura 8.1.3.2.5. se prezintă comparativ diferențele dintre acestea.

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Reacția electrochimică analizată a fost reacția de reducere a electroanalitului:



Tabelul nr. 8.1.3.2.1. Setarea parametrilor în CV

1. Parametrii de modelare:			[3] CV
1	polaritatea	±1	-1
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox
3	ALEGERE MODEL		1
			REVERSIBIL
		cvasireversibil	0
		reversibil	1
		ireversibil	2
4	E(0)	V	-0.500
5	E(rev)	V	0.500
6	E(0')	V	0.000
7	n		1
8	v	V/s	1.000
9	δ	s	0.0010
10	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>	1
11	D reactant	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
12	D produs	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
13	temperatura	gC	25.00
14	k(0')	m/s	1.00E-05
15	α		0.50
2. Constantele modelului:			[3] CV
1	polaritatea	-1	Red - n·e(-) → Ox
2	polaritatea	1	Ox + n·e(-) → Red
3	F	C/mol	96485
4	R	J/(mol·K)	8.31
5	e	-	2.7183
6	A	m <sup>2</sup>	1.00E-04
7	N max		2000
8	δ min	s	0.001
3. Parametrii calculati:			[3] CV
1	N		2000.00
2	timp	s	2.000
3	T	K	298.15
4	N(pa)		529
5	t(pa)	s	0.529
6	U(pa)	mV	29
7	I(pa)	μA	849.739
8	N(pc)		1529
9	t(pc)	s	1.529
10	U(pc)	mV	-29
11	I(pc)	μA	-679.889
12	E(0')	mV	0.0000
13	ΔE(mV)		58



Figura nr. 8.1.3.2.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

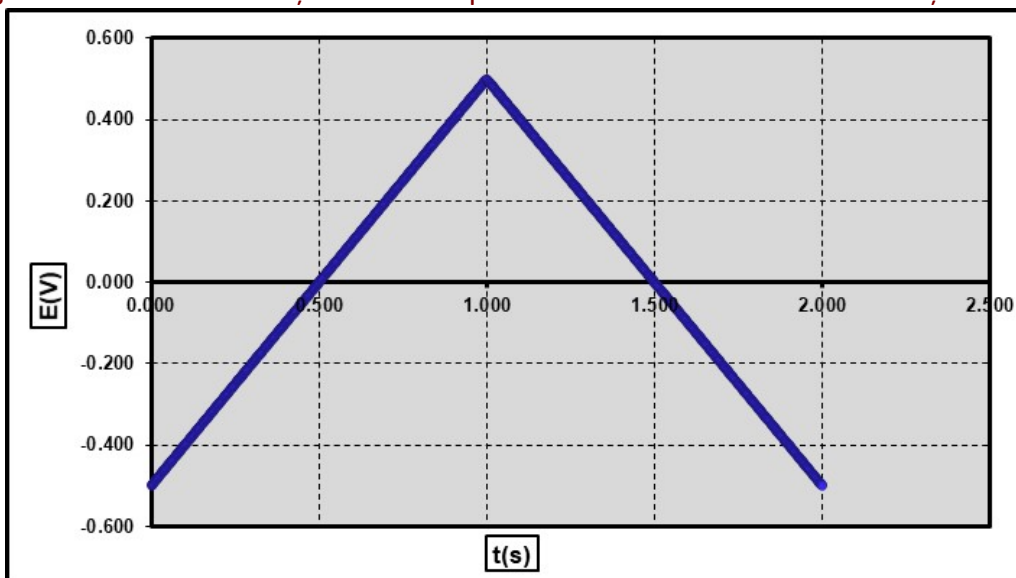


Figura nr. 8.1.3.2.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.2.1. SISTEMUL CVASIREVERSIBIL

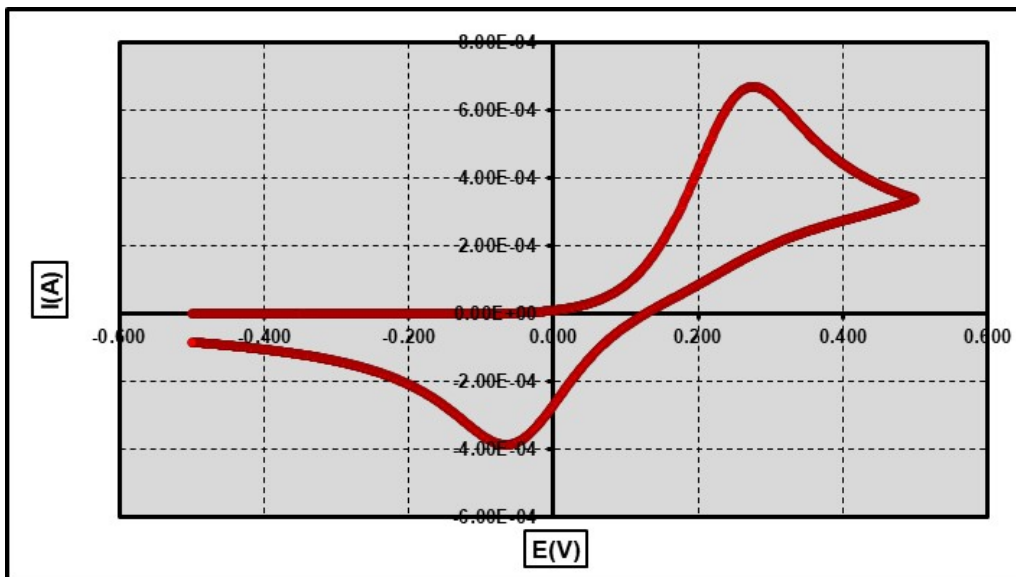


Figura nr. 8.1.3.2.3. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.2.1. SISTEMUL REVERSIBIL

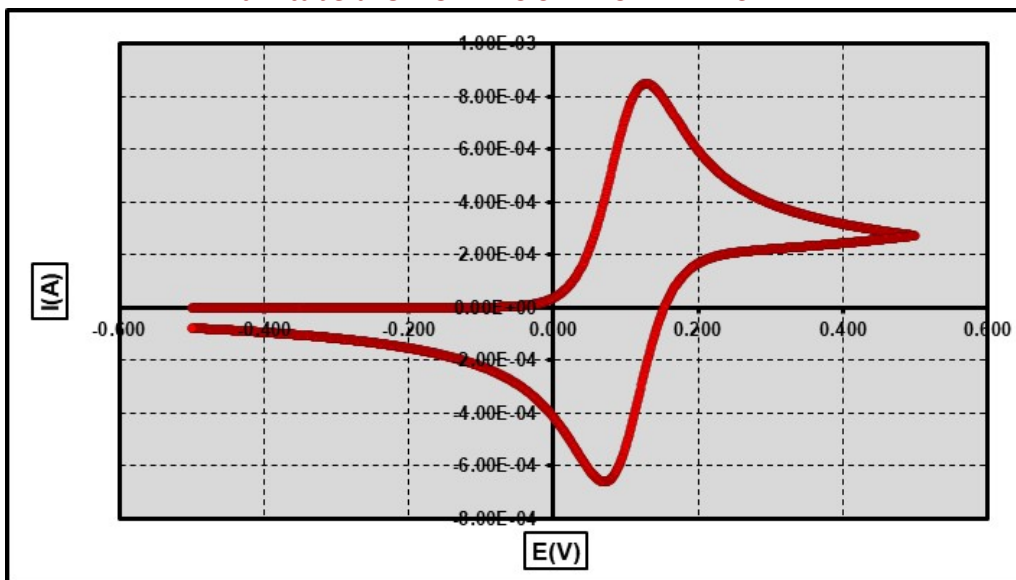


Figura nr. 8.1.3.2.4. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.2.1. SISTEMUL IREVERSIBIL

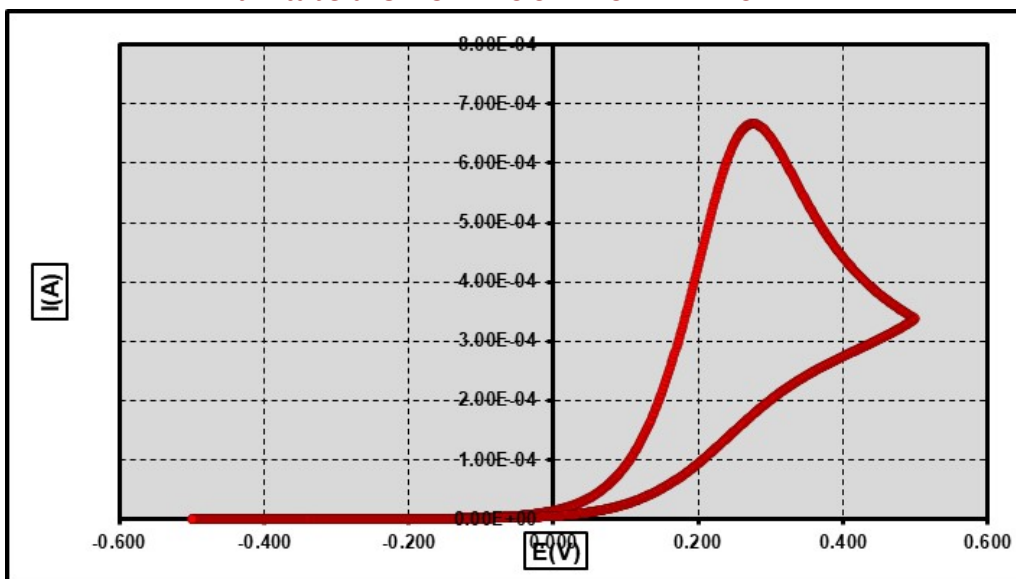
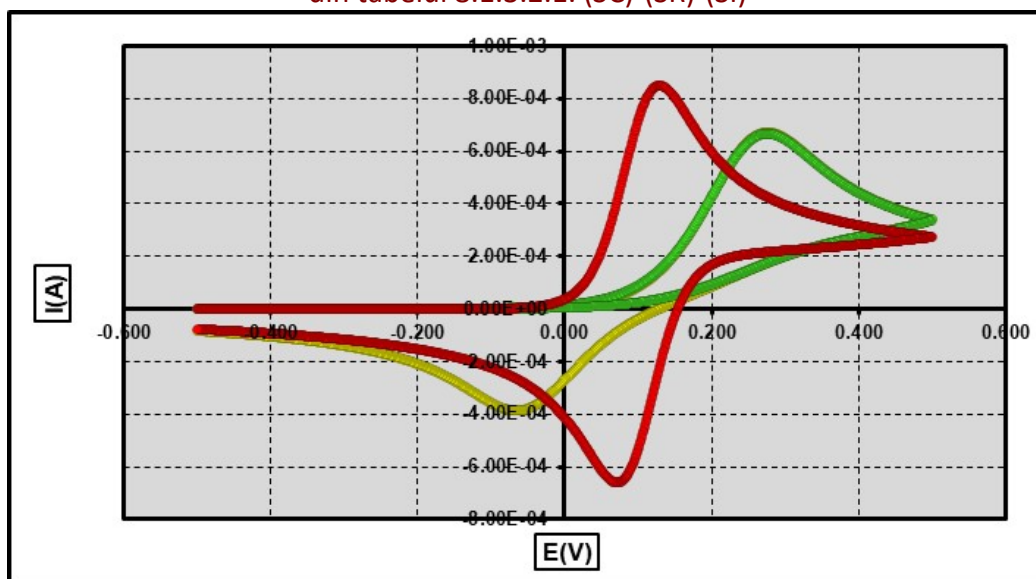


Figura nr. 8.1.3.2.5. Voltamogramele corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.2.1. (SC)-(SR)-(SI)



### 8.1.3.3. Modelarea matematică a CV (SC)-(SR)-(SI) în sisteme cu mai mulți componenți

În fișierul excel “8.1.3.3. modelare amestecuri CV (SC-SR-SI)”, în worksheet-ul “modelare amestec CV” se realizează introducerea parametrilor de modelare în zona (T32:V50), care sunt prezentați în tabelul 8.1.3.3.1. Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. Există posibilitatea de alegere a polarității inițiale a electrodului de lucru (și implicit selectarea uneia dintre reacțiile de oxidare sau de reducere a analitului din electrolit). Se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrodului de lucru (figura 8.1.3.3.1.) și formele voltamogramelor individuale (figurile 8.1.3.3.2. – 8.1.3.3.3.).

În figura 8.1.3.3.4. se prezintă semnalul corespunzător prezentei în amestec în electrolit a celor două specii. Polaritatea corespunde reacției directe de reducere a speciilor.

În figura 8.1.3.3.5. se prezintă semnalul corespunzător prezentei în amestec în electrolit a celor două specii la schimbarea polarității inițiale a electrodului de lucru când au loc reacțiile directe de oxidare a speciilor.

Modelarea permite setarea individuală a parametrilor de difuzie și concentrație (și a potențialelor individuale de reducere a celor două specii) precum și setarea comună a parametrilor unei de tensiune perturbatoare (tensiunea de start și de inversare, viteza de baleiaj a potențialului, temperatura electrolitului).

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Tabelul nr. 8.1.3.3.1. Setarea parametrilor în CV

1. Parametrii de modelare:			setari model	specia 1	specia 2
1	polaritatea	$\pm$	-1		
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox		
3	ALEGERE MODEL			1	1
				REVERSIBIL	REVERSIBIL
		cvasireversibil	0		
		reversibil	1		
		ireversibil	2		
4	E(0)	V	-0.500		
5	E(rev)	V	0.500		
6	v	V/s	1.000		
7	$\delta$	s	0.0010		
8	temperatura	gC	25.00		
9	E(0')	V		0.000	0.200
10	n			1	1
11	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>		1	1
12	D reactant	m <sup>2</sup> /s		1.00E-09	1.00E-09
13	D produs	m <sup>2</sup> /s		1.00E-09	1.00E-09
14	k(0')	m/s		1.00E-05	1.00E-05
15	$\alpha$			0.50	0.50

Figura nr. 8.1.3.3.1. Variația tensiunii aplicate electrozului de lucru în funcție de timp

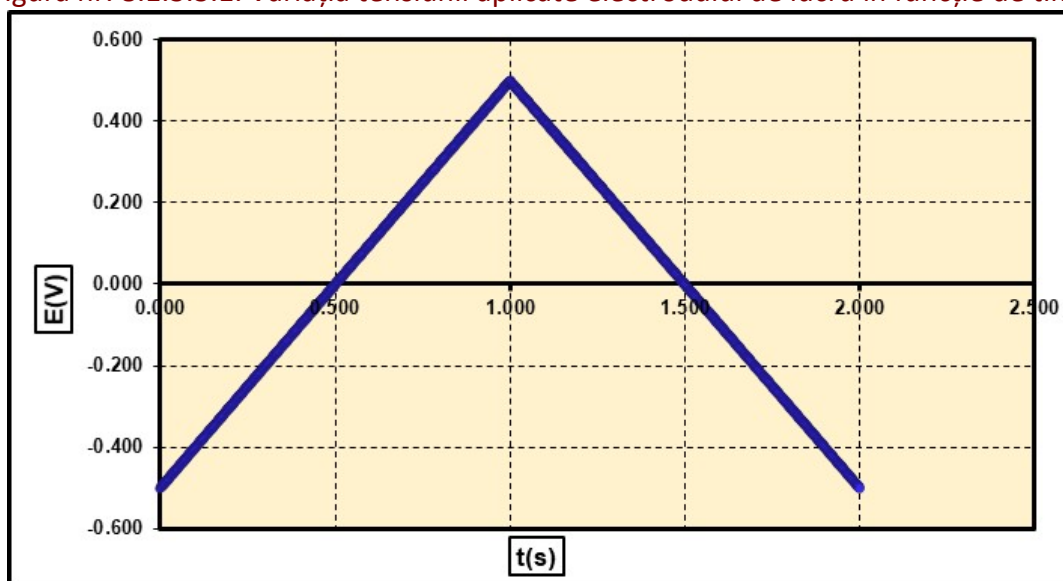


Figura nr. 8.1.3.3.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.3.1. [specia 1]

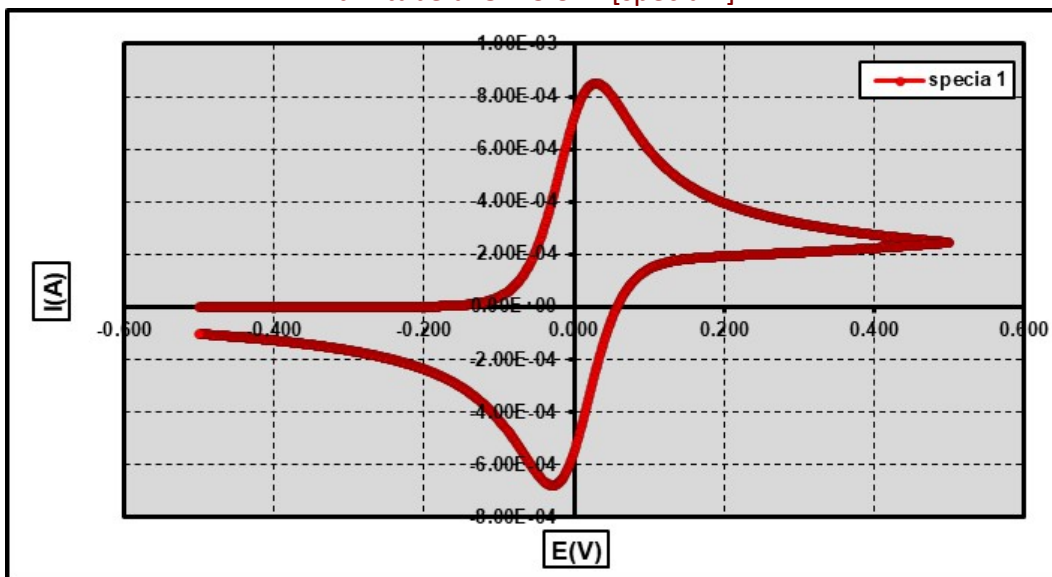


Figura nr. 8.1.3.3.3. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.3.1. [specia 2]

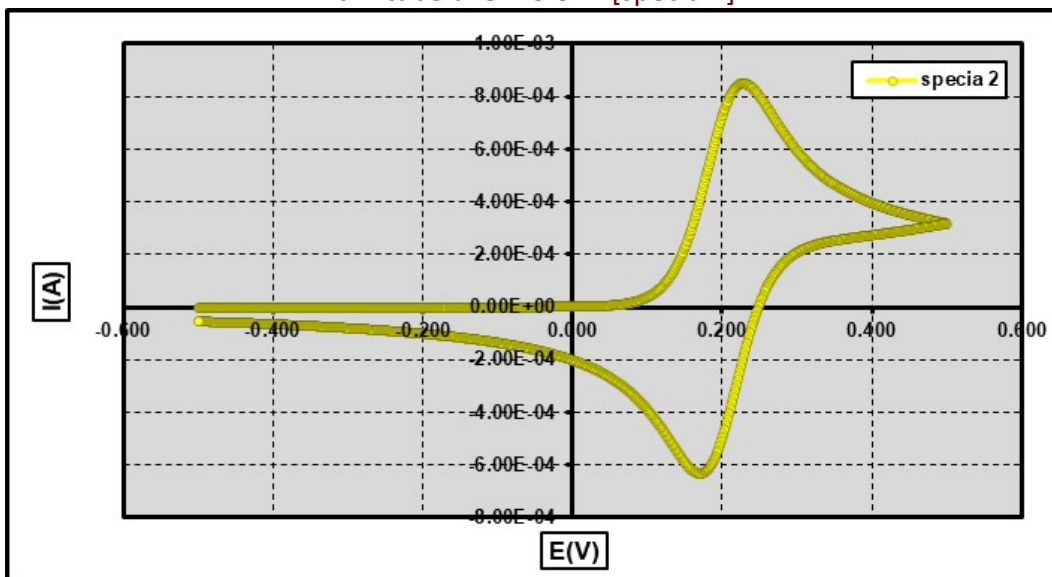


Figura nr. 8.1.3.3.4. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.3.1. [amestec] REACTII DIRECTE DE REDUCERE A SPECIILOR

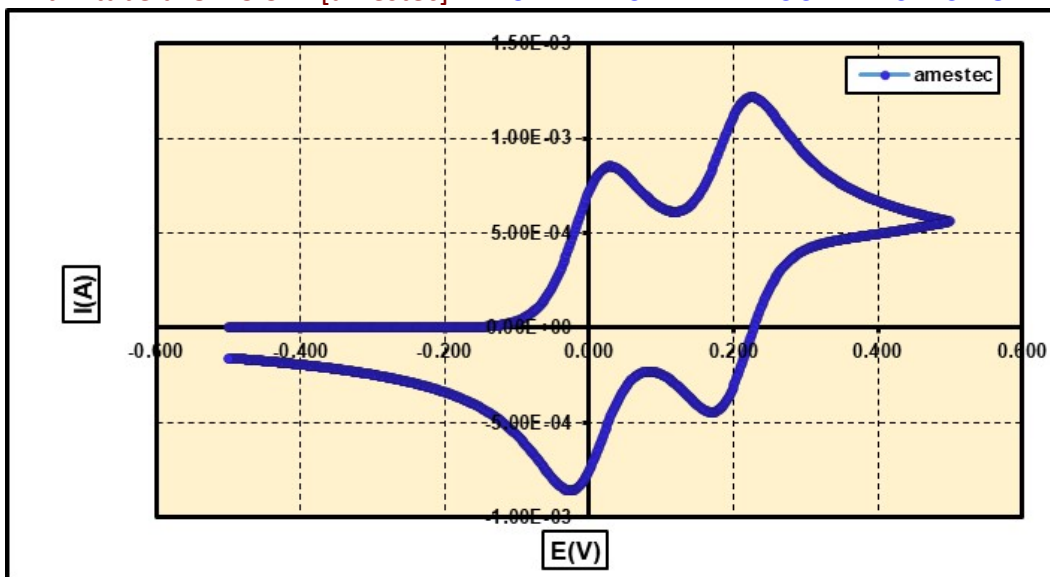
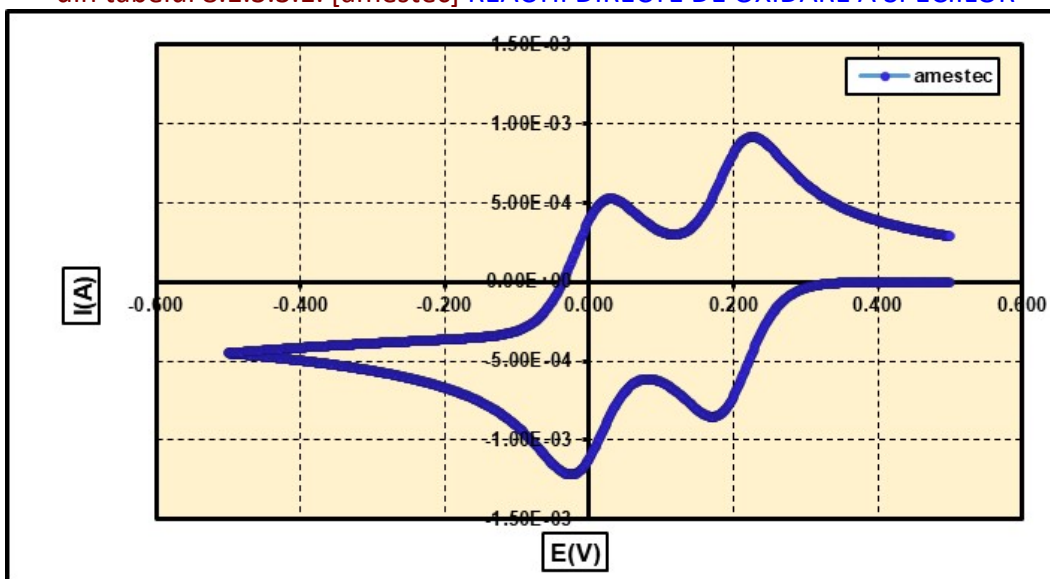


Figura nr. 8.1.3.3.5. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.3.3.1. [amestec] REACTII DIRECTE DE OXIDARE A SPECIILOR



Modelul matematic din fișierul excel "8.1.3.3. modelare amestecuri CV (SC-SR-SI)" permite variația tuturor parametrilor de influență ai voltamogramei corespunzătoare prezenței în electrolit a două specii electrochimic active. În cazul în care se consideră faptul că ambele specii au un transfer reversibil de electroni prin interfața, variațiile simultane ale concentrațiilor celor două specii între limitele  $CS1 = 1.0 - 0.0 \text{ mol/m}^3$  și  $CS2 = 0.0 - 1.0 \text{ mol/m}^3$ , generează modificarea voltamogramelor conform figurii 8.1.3.3.6.

În figura 8.1.3.3.7. se prezintă modificarea voltamogramei pentru cazul în care concentrația speciei 1 a fost menținută constantă la valoarea de  $1 \text{ mol/m}^3$  iar concentrația speciei 2 a fost crescută de la 1 la  $7 \text{ mol/m}^3$ .

În figurile 8.1.3.3.8. și 8.1.3.3.9. se prezintă aceleași variații cu deosebirea că în acest caz pentru specia 1 s-a considerat transferul reversibil iar pentru specia 2 s-a considerat transferul ireversibil al electronilor prin interfața electrod – electrolit.

În figura 8.1.3.3.10. se prezintă alura voltamogramelor corespunzătoare concentrațiilor de  $1 \text{ mol/m}^3$  și un transfer reversibil pentru ambele specii. Potențialul de reducere  $E(O^I)_1 = 0 \text{ V}$  iar  $E(O^I)_2$  a fost modificat pe domeniul  $0.00 - 0.30 \text{ V}$ . În figura 8.1.3.3.11. se prezintă alura voltamogramelor obținute în condiții similare cu excepția faptului că pentru specia 1 s-a considerat un transfer reversibil iar pentru specia 2 s-a considerat un transfer ireversibil de electroni. Restul parametrilor de influență au fost menținuți constanți la valorile prezentate în tabelul 8.1.3.3.1. Valorile de modelare sunt prezentate în fișierul excel “[8] rezultate amestecuri CV (SC-SR-SI)”.

Figura nr. 8.1.3.3.6. Voltamograma corespunzătoare următoarelor condiții de modelare:  
 $CS1 = 1.0 - 0.0 \text{ mol/m}^3$  (transfer reversibil SR) și  $CS2 = 0.0 - 1.0 \text{ mol/m}^3$  (transfer reversibil SR)

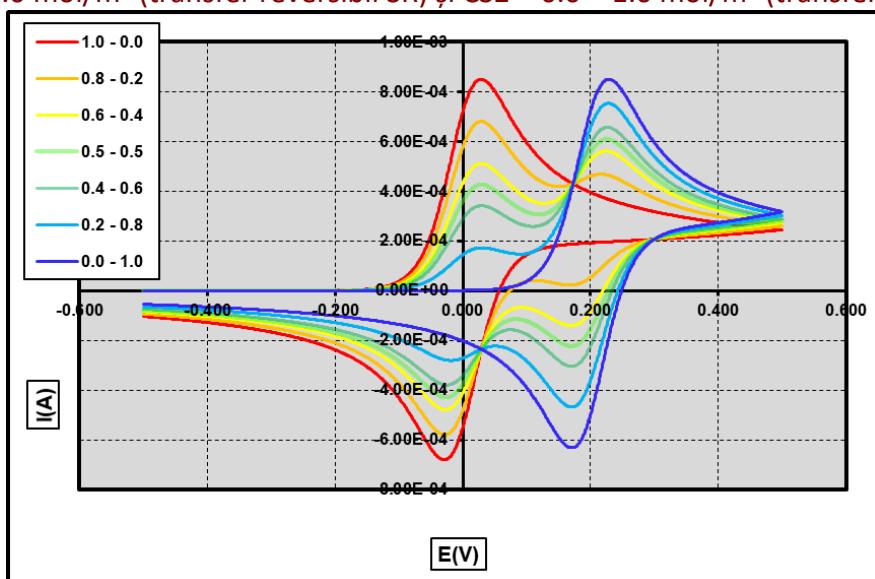


Figura nr. 8.1.3.3.7. Voltamograma corespunzătoare următoarelor condiții de modelare:  
 $CS1 = 1. \text{ mol/m}^3$  (transfer reversibil SR) și  $CS2 = 1 - 7 \text{ mol/m}^3$  (transfer reversibil SR)

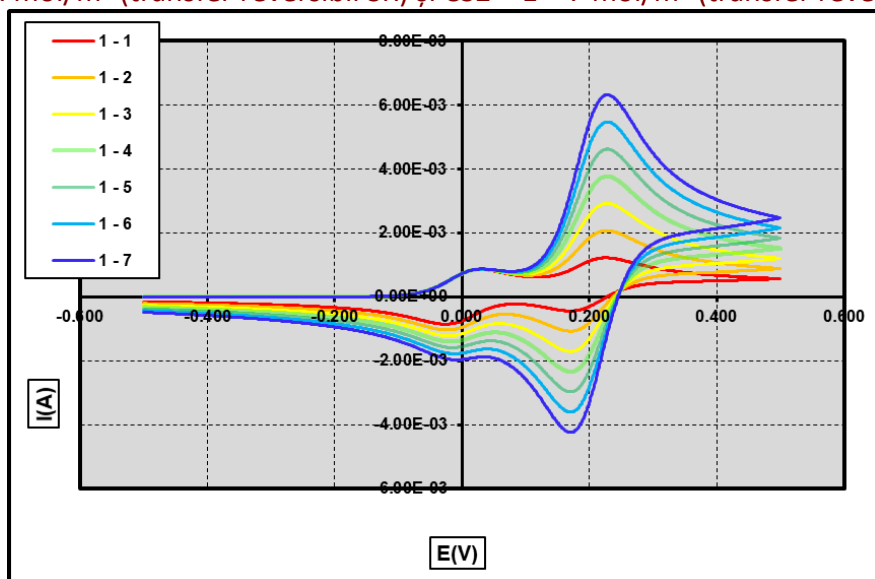




Figura nr. 8.1.3.3.8. Voltamograma corespunzătoare următoarelor condiții de modelare:  
 CS1 = 1.0 – 0.0 mol/m<sup>3</sup> (transfer reversibil SR) și CS2 = 0.0 – 1.0 mol/m<sup>3</sup> (transfer ireversibil SI)

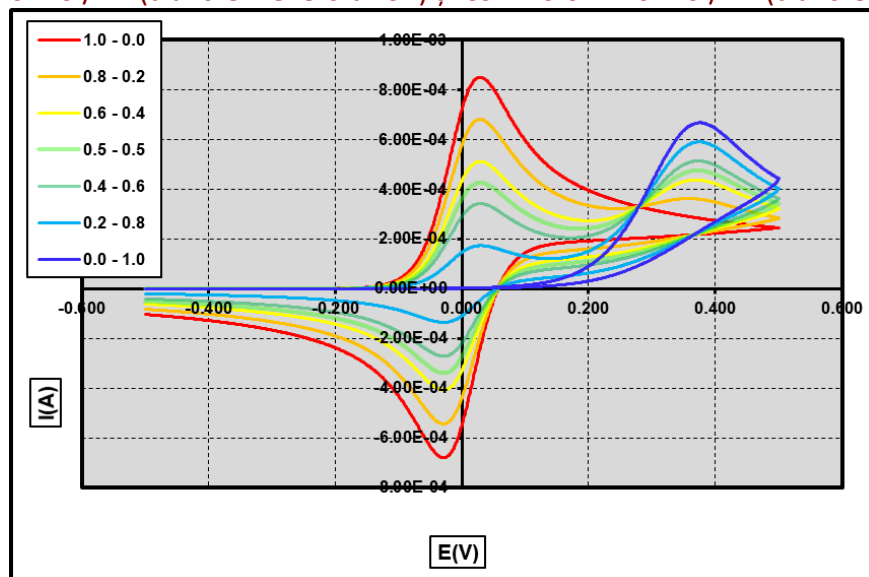


Figura nr. 8.1.3.3.9. Voltamograma corespunzătoare următoarelor condiții de modelare:  
 CS1 = 1. mol/m<sup>3</sup> (transfer reversibil SR) și CS2 = 1 – 7 mol/m<sup>3</sup> (transfer ireversibil SI)

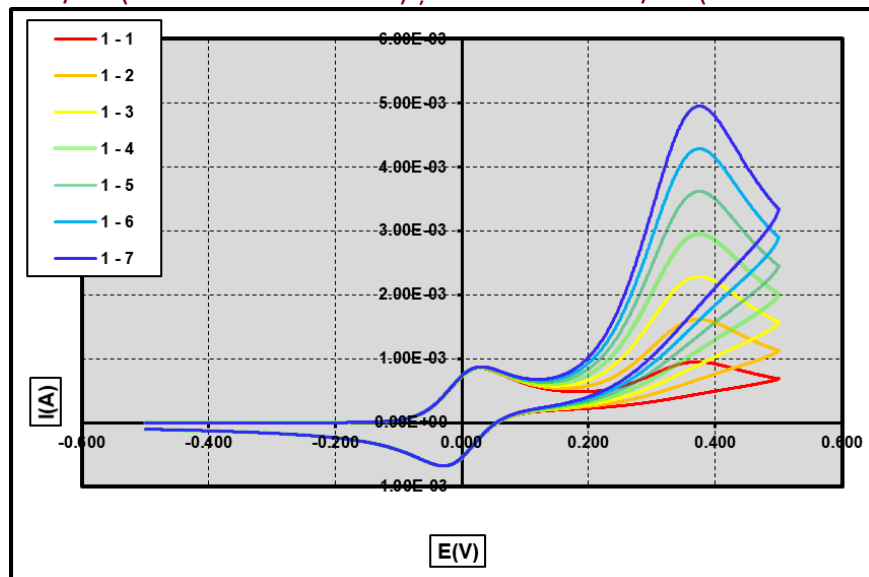


Figura nr. 8.1.3.3.10. Voltamograma corespunzătoare următoarelor condiții de modelare:  
 $E(O^I)_1 = 0$  V (transfer reversibil SR) și  $E(O^I)_1 = 0.00 - 0.30$  V (transfer reversibil SR)

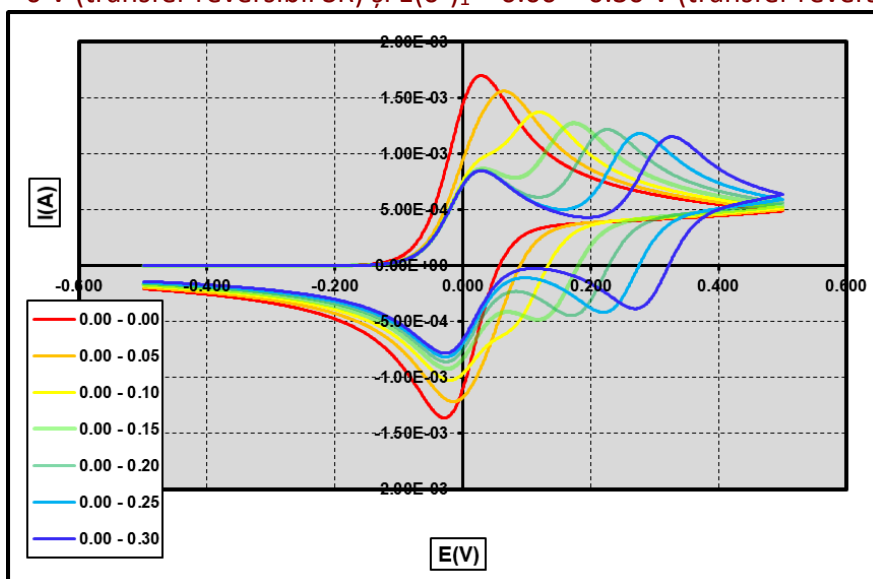
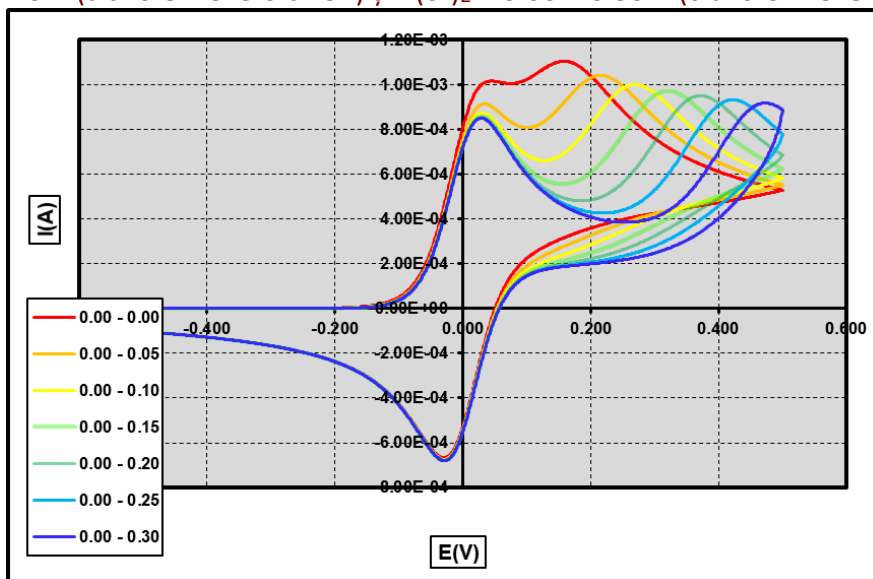


Figura nr. 8.1.3.3.11. Voltamograma corespunzătoare următoarelor condiții de modelare:  
 $E(O^I)_1 = 0$  V (transfer reversibil SR) și  $E(O^I)_2 = 0.00 - 0.30$  V (transfer ireversibil SI)



#### 8.1.4. Voltametria cu puls normal NPV (normal pulse voltammetry)

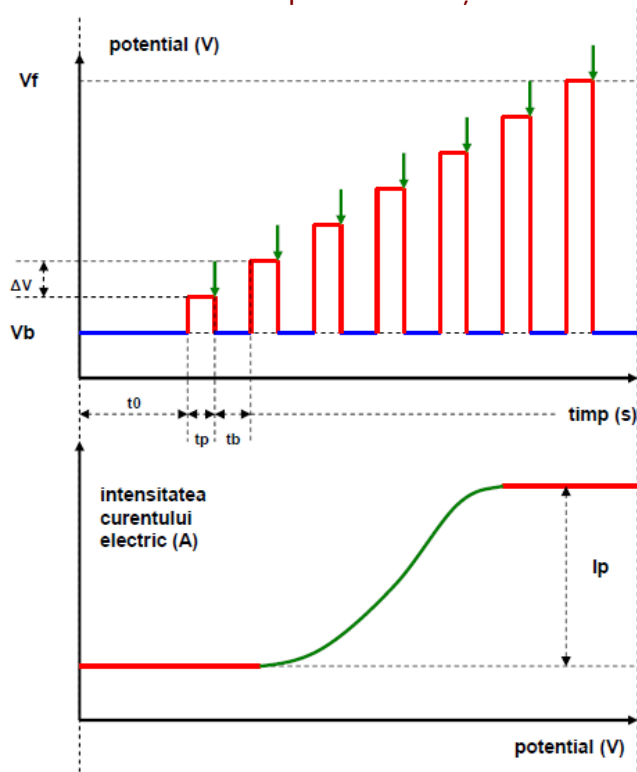
În voltametria cu puls normal se alege o valoare de potențial de bază la care nu se înregistrează un curent Faradaic (la care nu au loc procese redox). De la această valoare de bază a potențialului se aplică pulsuri de tensiune care cresc în timp ca amplitudine în pas constant. Toate aceste pulsuri se aplică la intervale de timp egale. După fiecare puls, potențialul este readus la nivelul de bază și este menținut constant pe perioade egale de timp.

Parametrii de reglaj ai semnalului de tensiune aplicat electrozului de lucru sunt:

- potențialul de bază ( $V_b$ )
- timpul după care încep să se aplice creșterile de potențial ( $t_0$ )
- pasul constant de creștere al potențialului ( $\Delta V$ )
- intervalul de timp în care se menține noua creștere de potențial ( $t_p$ )
- intervalul de timp în care se aplică potențialul de baza între două creșteri succesive ale potențialului ( $t_b$ )
- potențialul la care se oprește baleierea semnalului de excitare (acesta trebuie să fie un multiplu al pasului de creștere al potențialului) ( $V_f$ )

Intensitatea curentului electric Faradaic este înregistrat la finalul fiecărui puls de tensiune aplicat. Semnalul de răspuns este similar semnalului obținut în voltametria liniară dar prezintă avantajul că variația curentului Faradaic are loc doar pe durata aplicării pulsurilor de potențial, acest lucru generând înregistrarea unor intensități de curent mai mari, ceea ce duce la creșterea semnalului înregistrat și implicit la creșterea rezoluției de determinare a metodei (scăderea limitei de detecție). Un alt aspect care trebuie considerat este acela că în cazul voltametriei liniare cu variația constantă a potențialului are loc o modificare a stratului dublu electric. În cazul voltametriei de puls normal datorită revenirii potențialului la linia de bază efectul modificării stratului dublu electric de la interfața electrod – electrolit este mai redus.

Figura nr. 8.1.4.1. Setarea parametrilor și semnalul de răspuns în NPV



### 8.1.4.1. Modelarea matematică a NPV

Modelarea matematică a voltametriei cu puls normal NPV, în cazul sistemelor reversibile (SR) a fost realizată în fișierul excel "8.1.4.1. modelare NPV". În worksheet-ul "1 modelare NPV(SR)" se realizează calculele implicate, particularizate pentru sistemele reversibile de transfer de electroni. Introducerea parametrilor de modelare se realizează în zona (AT26:AT38). Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. În partea stânga a zonei de setare a parametrilor se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrozului de lucru (figura 8.1.4.1.1.) și forma obținută a voltamogramei (figura 8.1.4.1.2.).

**ELECTROCHIMIE ȘI METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ**

Tabelul nr. 8.1.4.1.1. Setarea parametrilor în NPV(SR)

1. Variabile de modelare:			[4] NPV
1	polaritatea	±1	-1
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox
3	E(0)=E(linia de baza)	V	-1.000
4	t(start)	s	0.500
5	t(stop)	s	1.499
6	E(0')	V	0.000
7	Δt(puls)>0.001s	s	0.005
8	ΔU(puls)	V	0.020
9	n		1
10	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>	1
11	D reactant	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
12	D produs	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
13	temperatura	gC	25.00
2. Constantele modelului:			[4] NPV
1	polaritatea	-1	Red - n·e(-) → Ox
2	polaritatea	1	Ox + n·e(-) → Red
3	F	C/mol	96485
4	R	J/(mol·K)	8.31
5	e		2.7183
6	A	m <sup>2</sup>	1.00E-04
7	N		2000
8	δ	s	0.001
3. Parametrii calculati:			[4] NPV
	T	K	298.15
1	domeniu timp semnal	s	0.999
2	numar puncte pe salt, din care:		10
3	cu aplicare tensiune		6
4	pe linia de baza		4
5	numar de puncte semnal		1000
6	numar de puncte nelegate		0
7	t(stop) dinte complet	s	1.499
8	pic anodic		
9	N		1035
10	t	s	1.035
11	E	mV	80
12	I	μA	1668.23

Figura nr. 8.1.4.1.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

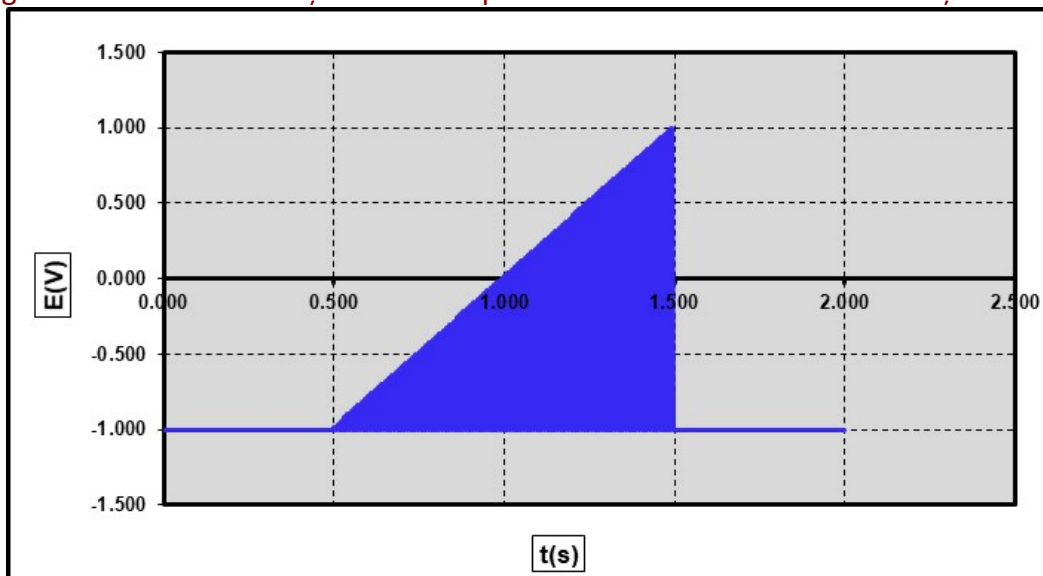
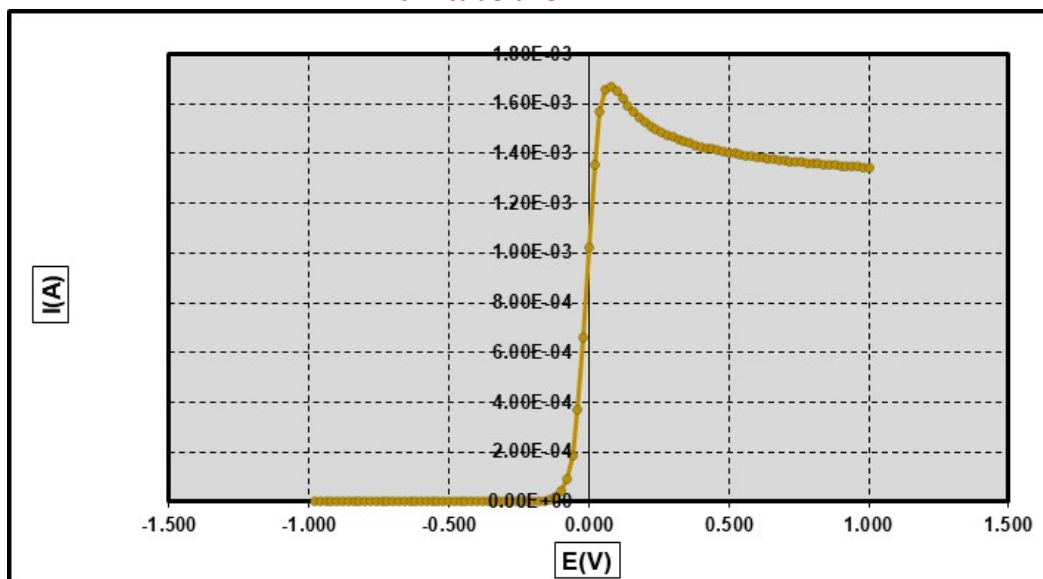


Figura nr. 8.1.4.1.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.4.1.1.



Rezultatele obținute în cazul modelării NPV sunt prezentate în fișierul excel "8.1.4.1. rezultate NPV". Au fost analizate două dependențe:

i) Influența variației concentrației speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care concentrația analitului a fost modificată pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>, se înregistrează o creștere a înălțimii voltamogramelor (figura 8.1.4.1.3.). Valorile maxime ale curenților variază liniar cu concentrația analitului (figura 8.1.4.1.4.).

Figura nr. 8.1.4.1.3. Voltamogramele corespunzătoare modificării concentrației analitului pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>

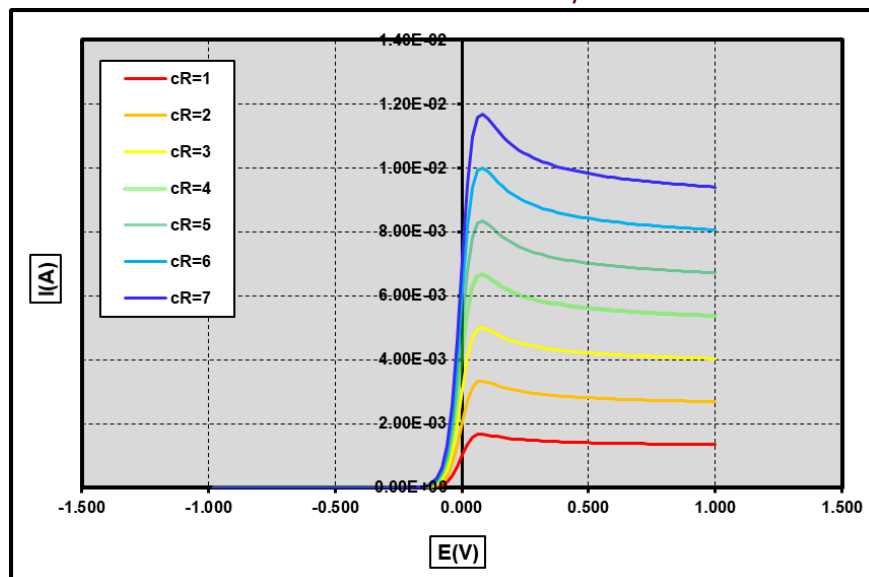
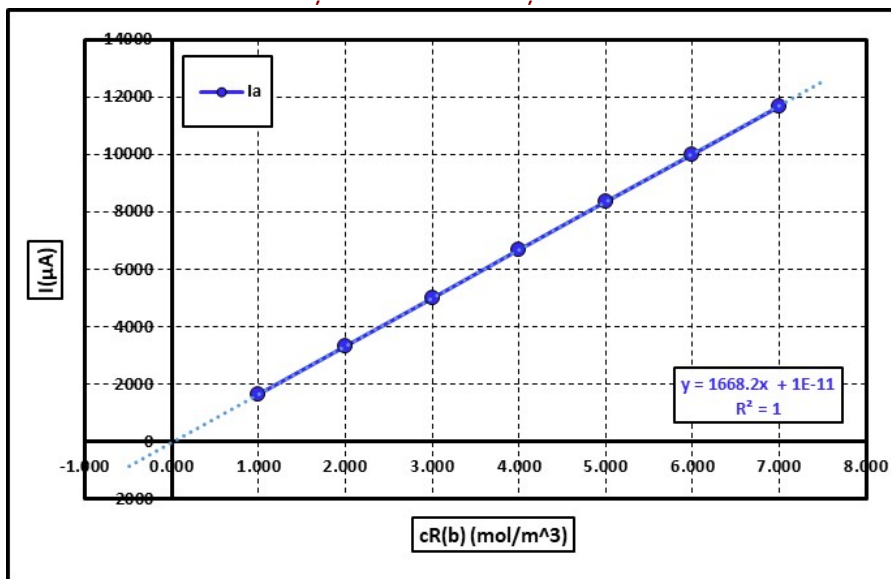


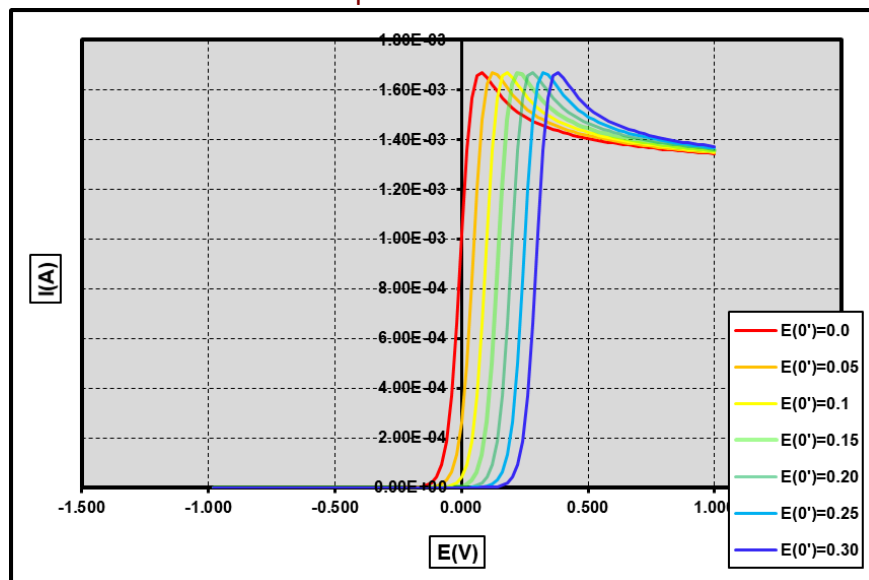
Figura nr. 8.1.4.1.4. Variația curenților anodici maximi în funcție de concentrația analitului



ii) Influența variației potențialului de reducere a speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care potențialul de reducere al analitului a fost modificat pe domeniul 0.0 – 0.3 V, se înregistrează o deplasare în dreapta a voltamogramelor (figura 8.1.4.1.5.). Valorile maxime ale curenților nu se modifică în condiția în care concentrația analitului a fost menținută constantă.

Figura nr. 8.1.4.1.5. Voltamogramele corespunzătoare modificării potențialului de descărcare a analitului pe domeniul 0.0 – 0.3 V



### 8.1.5. Voltmetria cu puls diferențial DPV (differential pulse voltammetry)

Voltmetria de puls diferențial este similară voltametriei de puls normal dar prezintă două mari diferențe:

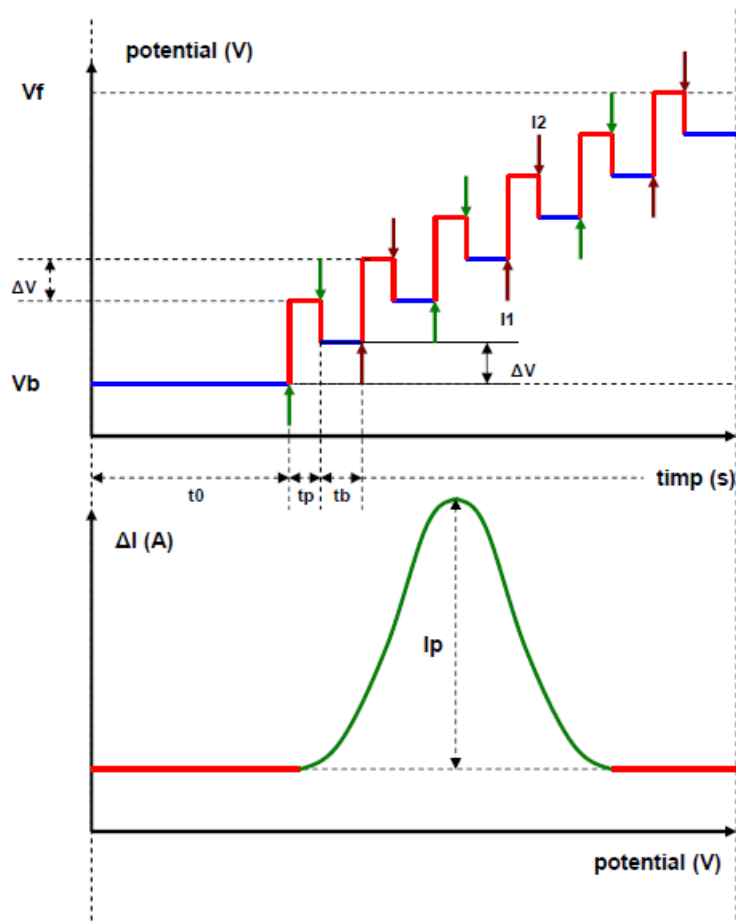
i) după aplicarea pulsului de tensiune, linia de bază a potențialului este ridicată cu aceeași diferență de tensiune

ii) pentru fiecare puls de tensiune măsurarea curenților se realizează în două puncte: înainte de începerea pulsului ( $I_1$ ) și la finalul pulsului de tensiune ( $I_2$ ), înregistrându-se diferența celor doi curenți ( $\Delta I = I_2 - I_1$ )

În acest caz, răspunsul obținut este o voltamogramă care prezintă alura unei distribuții Gauss. Potențialul la care se înregistrează diferența maximă de curent este corelat cu potențialul caracteristic procesului redox analizat. Valoarea maximă a diferenței intensităților de curent ( $\Delta I$ ) este proporțională cu concentrația speciei analizate din electrolit.



Figura nr. 8.1.5.1. Setarea parametrilor și semnalul de răspuns în DPV



8.1.5.1. Modelarea matematică a DPV

Modelarea matematică a voltametriei cu puls diferențial DPV, în cazul sistemelor reversibile (SR) a fost realizată în fișierul "8.1.5.1. modelare DPV". În worksheet-ul "1 modelare DPV(SR)" se realizează calculele implicate, particularizate pentru sistemele reversibile de transfer de electroni. Introducerea parametrilor de modelare se realizează în zona (BJ26:BJ38). Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. În partea stânga a zonei de setare a parametrilor se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrozudului de lucru (figura 8.1.5.1.1.) și forma obținută a voltamogramei (figura 8.1.5.1.2.).

Tabelul nr. 8.1.5.1.1. Setarea parametrilor în DPV(SR)

1. Variabile de modelare:			[5] DPV
1	polaritatea	±1	-1
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox
3	E(0)=E(linia de baza)	V	-1.000
4	t(start)>0.000s	s	0.000
5	t(stop)	s	1.999
6	E(0')	V	0.000
7	Δt(puls)>0.001s	s	0.005
8	ΔU(puls)	V	0.010
9	n		1
10	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>	1
11	D reactant	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
12	D produs	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
13	temperatura	gC	25.00
2. Constantele modelului:			[5] DPV
1	polaritatea	-1	Red - n·e(-) → Ox
2	polaritatea	1	Ox + n·e(-) → Red
3	F	C/mol	96485
4	R	J/(mol·K)	8.31
5	e		2.7183
6	A	m <sup>2</sup>	1.00E-04
7	N		2000
8	δ	s	0.001
3. Parametrii calculati:			[5] DPV
	T	K	298.15
1	domeniu timp semnal	s	1.999
2	numar puncte pe salt, din care:		10
3	cu aplicare tensiune		6
4	pe linia de baza		4
5	numar de puncte semnal		2000
6	numar de puncte nelegate		0
7	t(stop) dinte complet	s	1.999
8	pic anodic		
9	t	s	1.002
10	E	mV	0.000
11	I	μA	489.616

Figura nr. 8.1.5.1.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

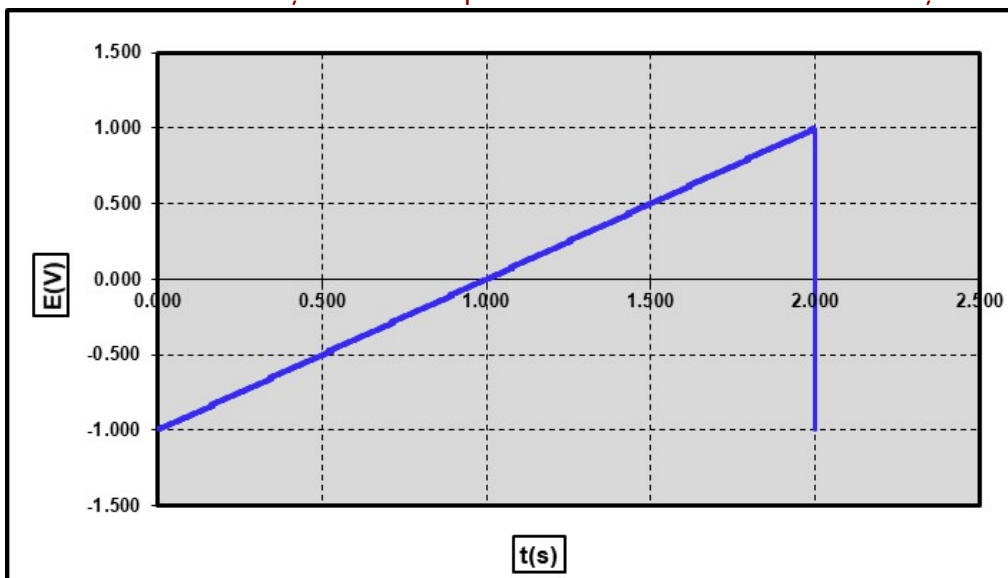
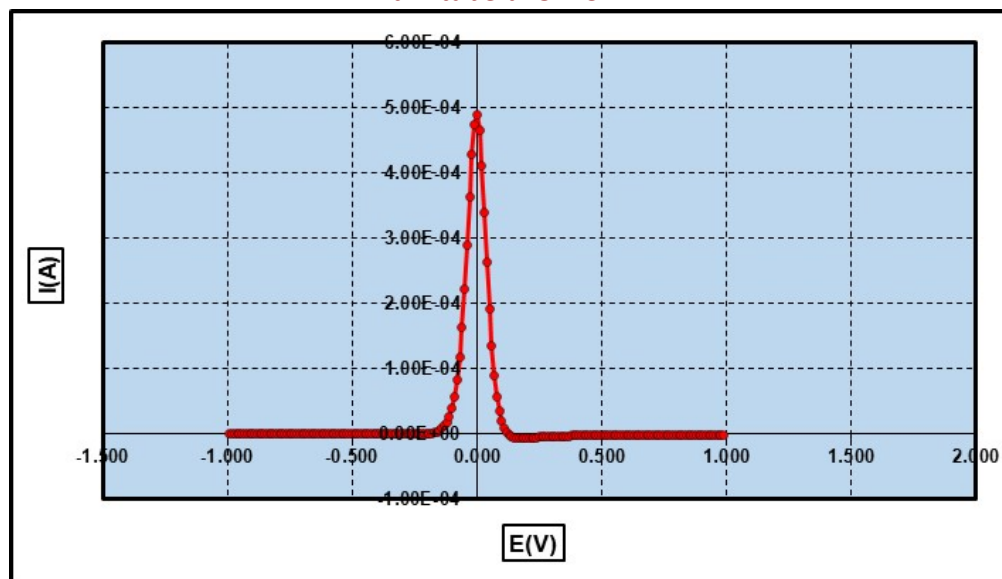


Figura nr. 8.1.5.1.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.5.1.



Rezultatele obținute în cazul modelării DPV sunt prezentate în fișierul excel "8.1.5.1. rezultate DPV". Au fost analizate două dependențe:

i) Influența variației concentrației speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care concentrația analitului a fost modificată pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>, se înregistrează o creștere a înălțimii voltamogramelor (figura 8.1.5.1.3.). Valorile maxime ale curenților variază liniar cu concentrația analitului (figura 8.1.5.1.4.).

Figura nr. 8.1.5.1.3. Voltamogramele corespunzătoare modificării concentrației analitului pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>

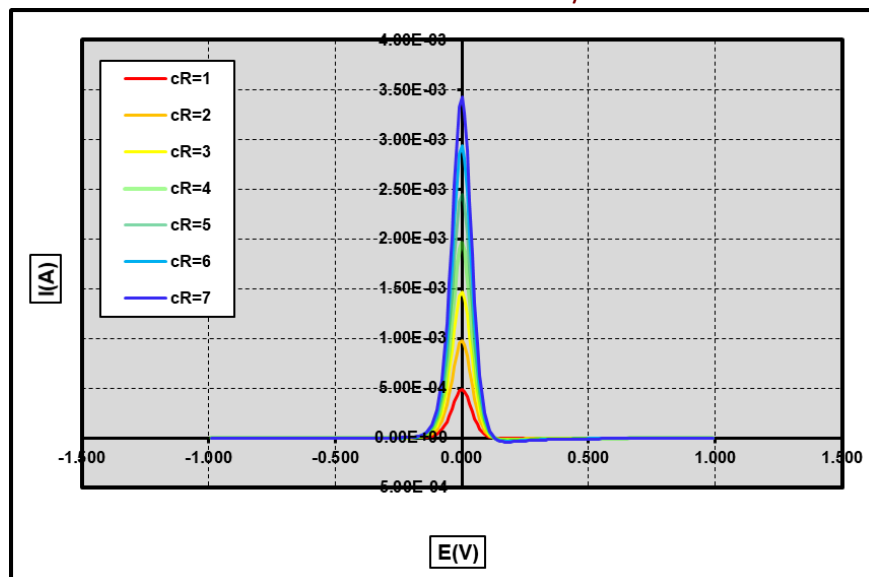
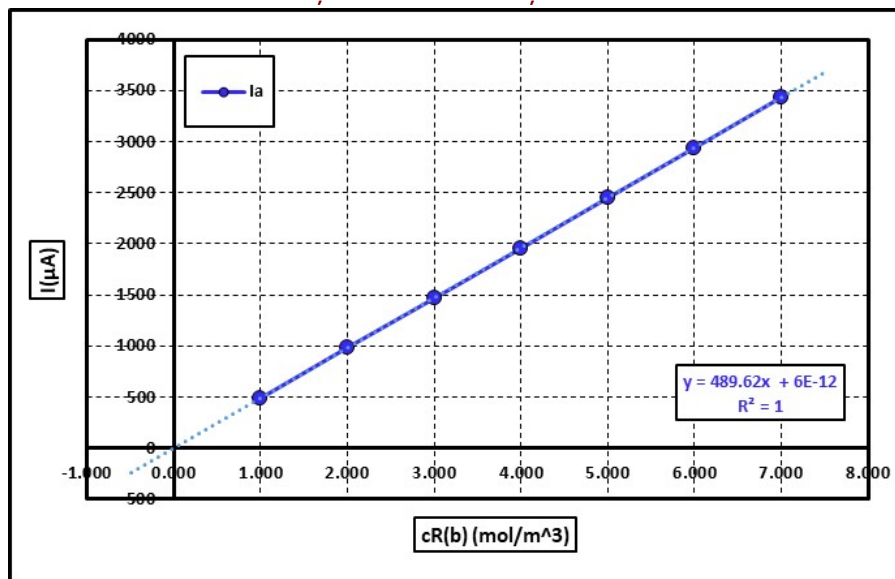


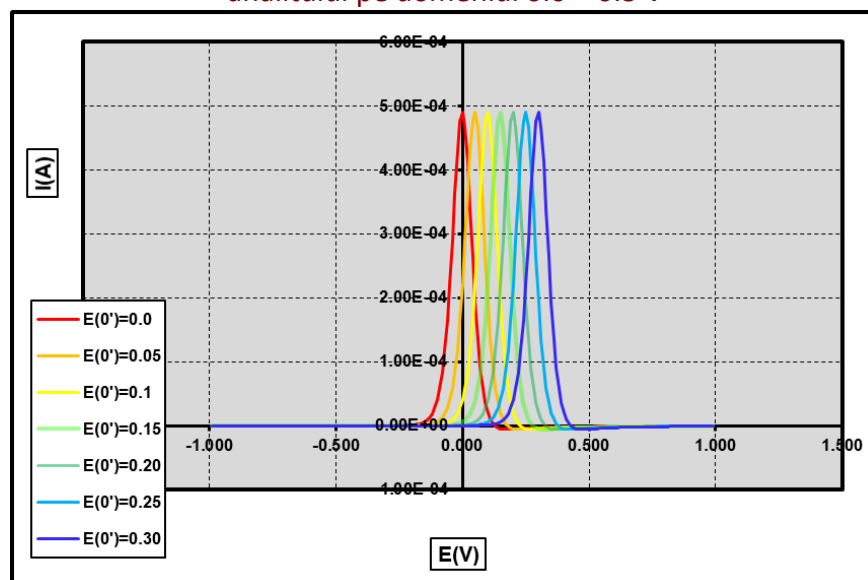
Figura nr. 8.1.5.1.4. Variația curenților anodici maximi în funcție de concentrația analitului



ii) Influența variației potențialului de reducere a speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care potențialul de reducere al analitului a fost modificat pe domeniul 0.0 – 0.3 V, se înregistrează o deplasare în dreapta a voltamogramelor (figura 8.1.5.1.5.). Valorile maxime ale curenților nu se modifică în condiția în care concentrația analitului a fost menținută constantă.

Figura nr. 8.1.5.1.4. Voltamogramele corespunzătoare modificării potențialului de descărcare a analitului pe domeniul 0.0 – 0.3 V



### 8.1.5.2. Modelarea matematică a DPV cu trei analiți

Posibilitățile de modelare ale DPV permit analiza cazului în care în electrolit sunt prezente două sau mai multe specii electrochimic active între care nu există conexiuni. În acest caz, se va realiza modelarea individuală iar curentul global va reprezenta suma curenților individuali. În toate cazurile se va considera același semnal de perturbare a potențialului electrodului de lucru.

În acest caz, modelarea matematică a voltametriei cu puls diferențial DPV, în cazul sistemelor reversibile (SR) a fost realizată în fișierul excel “8.1.5.2. modelare DPV (3 specii)”. În worksheet-ul “0 modelare DPV amestec” se realizează introducerea parametrilor de modelare în zona (O5:R17), care sunt prezentați în tabelul 8.1.5.2.1. Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. Se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrodului de lucru (figura 8.1.5.2.1.), formele voltamogramelor individuale (figurile 8.1.5.2.2. – 8.1.5.2.4.) și forma voltamogramei globale a amestecului celor trei electroanaliți (figura 8.1.5.2.5.).

Tabelul nr. 8.1.5.2.1. Setarea parametrilor în DPV(SR) pentru cele trei sisteme electrochimice

1. Variabile de modelare:			[5] DPV	reactant R(1)	reactant R(2)	reactant R(3)
1	polaritatea	±1	-1			
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox			
3	E(0)=E(linia de baza)	V	-0.500			
4	t(start)>0.000s	s	0.000			
5	t(stop)	s	1.999			
6	Δt(puls)>0.001s	s	0.005			
7	ΔU(puls)	V	0.010			
8	temperatura	gC	25.00			
9	E(0')	V		0.100	0.400	0.700
10	n			1	1	1
11	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>		0.4	0.7	1
12	D reactant	m <sup>2</sup> /s		1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09
13	D produs	m <sup>2</sup> /s		1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09

Figura nr. 8.1.5.2.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

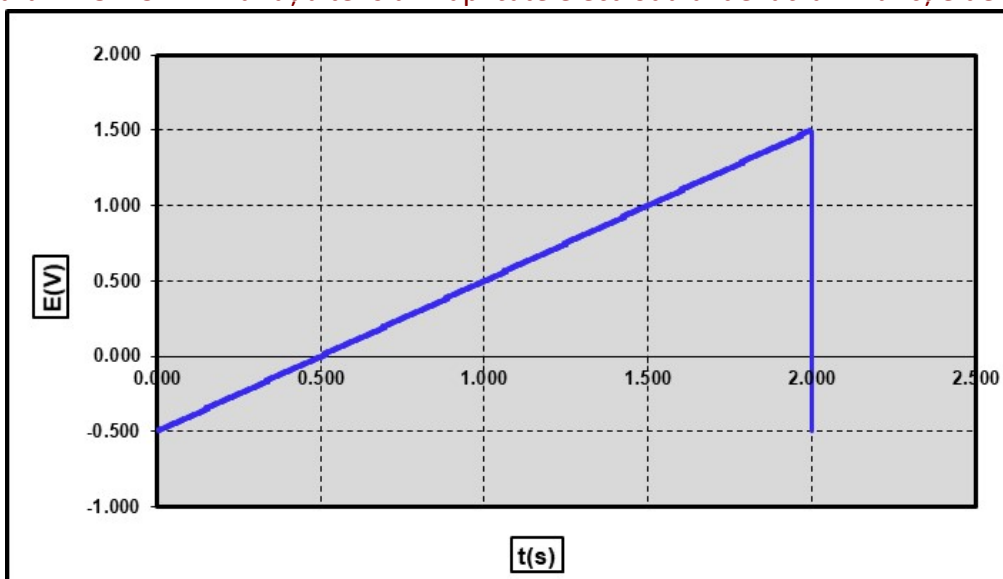


Figura nr. 8.1.5.2.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.5.2.1. (specia 1)

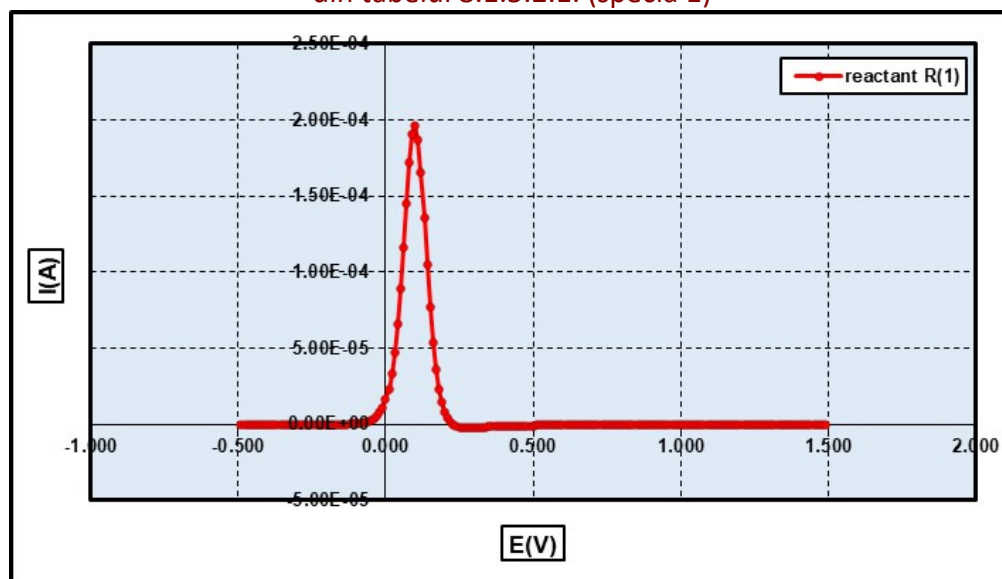


Figura nr. 8.1.5.2.3. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.5.2.1. (specia 2)

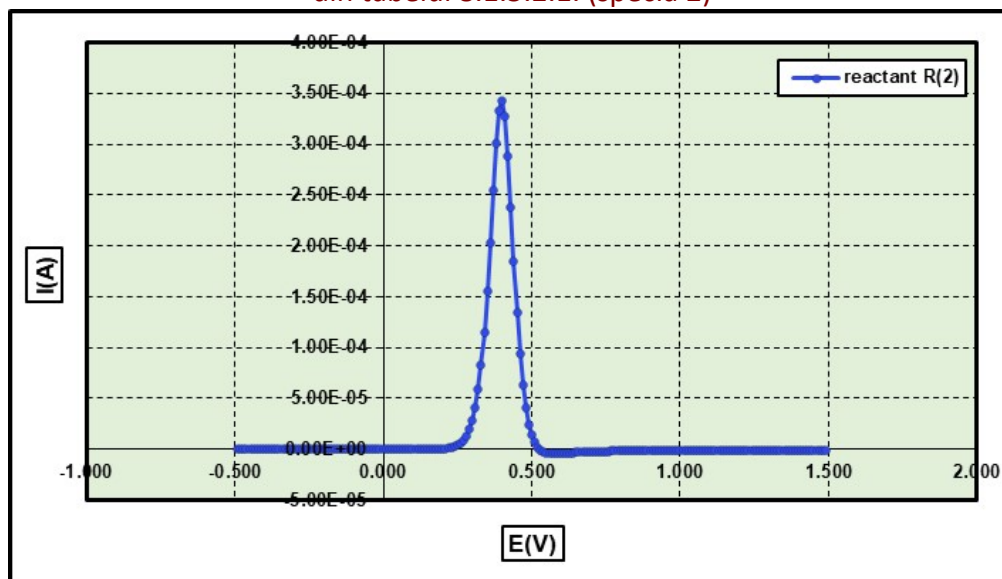


Figura nr. 8.1.5.2.4. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.5.2.1. (specia 3)

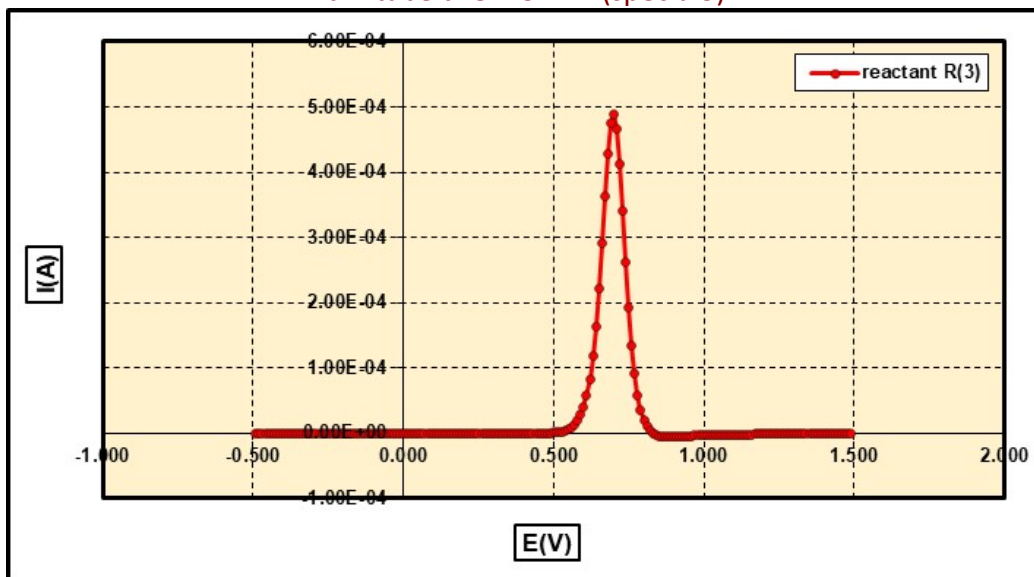
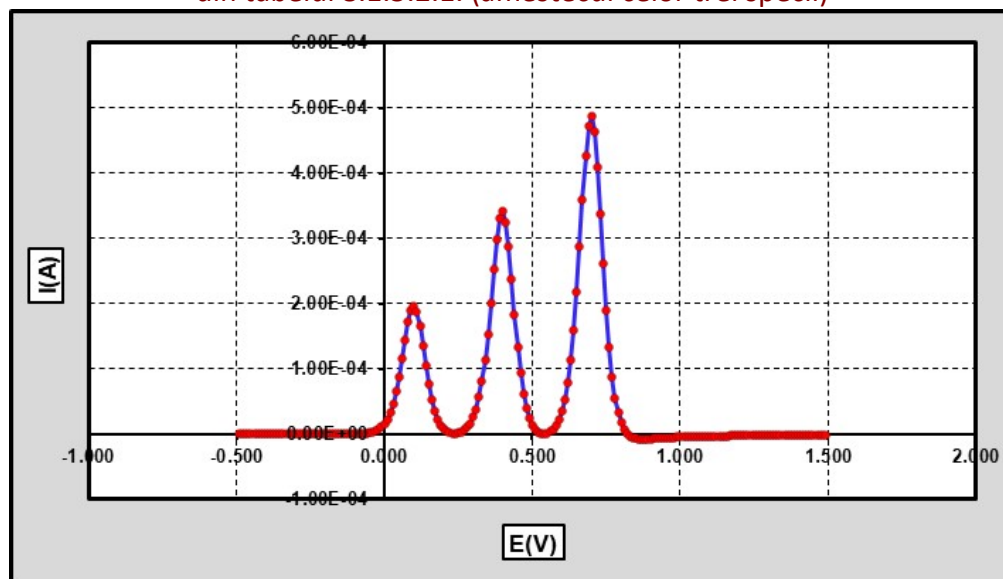


Figura nr. 8.1.5.2.5. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.5.2.1. (amestecul celor trei specii)



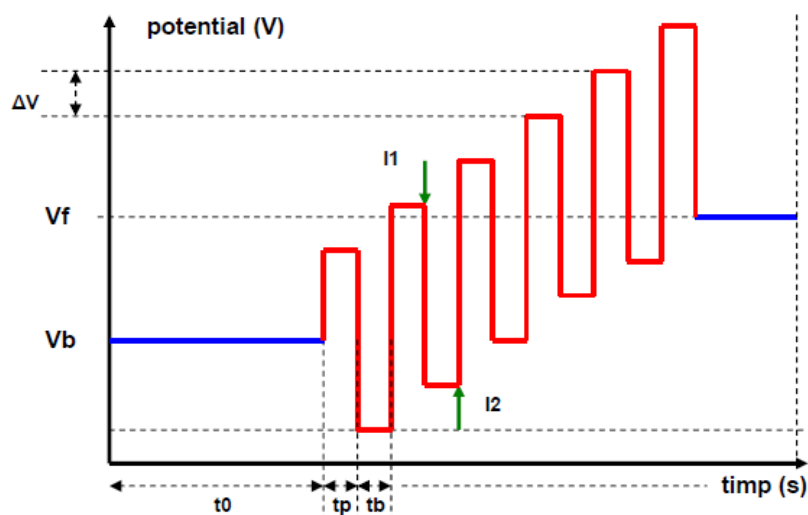


### 8.1.6. Voltametria cu undă pătrată SWV (square-wave voltammetry)

Voltametria cu (de) undă pătrată este asemănătoare cu voltametria de puls diferențial dar prezintă următoarele diferențe:

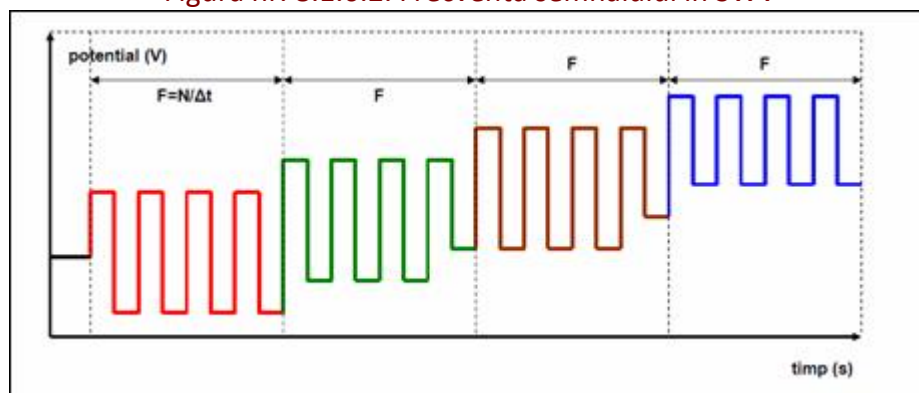
- i) unda asociată saltului de potențial este simetrică față de potențialul de la care se pleacă
- ii) și în acest caz se realizează două măsurători ale curentului, dar se înregistrează diferența dintre curentul înregistrat la finalul părții de creștere al undei și curentul înregistrat la finalul părții de scădere a potențialului undei simetrice.

Figura nr. 8.1.6.1. Setarea parametrilor în SWV



Datorită faptului că amplitudinea de modulație a undei este mare, inversarea variației de potențial la suprafața electrodului va cauza inversarea reacției electrochimice. Fiecare undă, înainte de modificarea ei și trecerea la pasul următor, se poate repeta cu o frecvență ridicată, iar semnalul aplicat poate fi baleiat cu o viteză mult mai ridicată. Astfel timpul de analiză se reduce la ordinul câtorva secunde comparativ cu un timp de ordinul minutelor (în cazul metodelor anterioare).

Figura nr. 8.1.6.2. Frecvența semnalului în SWV

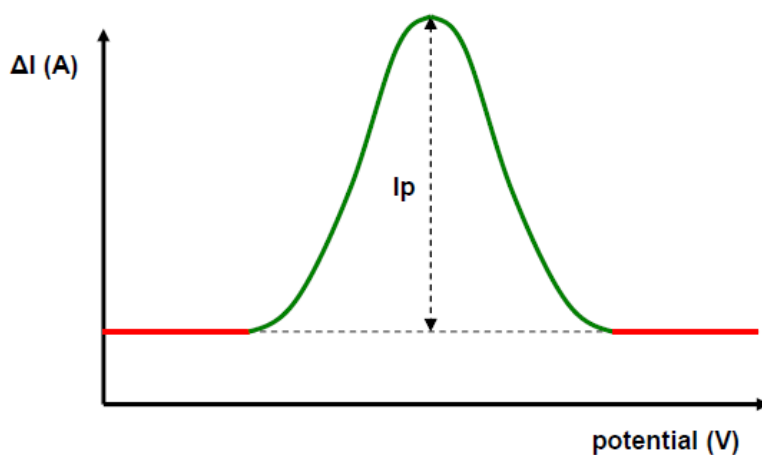


## ELECTROCHIMIE ȘI METODELE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Creșterea și descreșterea potențialului aplicat electrodului de lucru (realizat cu o frecvență ridicată) permite obținerea unor valori mai mari ale diferențelor de curent ceea ce duce la creșterea sensibilității metodei față de metodele anterioare care nu consideră pasuri de baleiere în spate a potențialului). În acest fel prin voltametria de undă pătrată se pot atinge limite de detecție de ordinul a  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Voltamograma obținută este similară voltamogramei obținute în cazul voltametriei de puls diferențial cu observația că maximum diferenței curenților (care este proporțional cu concentrația speciei electroactive din electrolit) are o amplitudine mai ridicată ceea ce generează sensibilitatea mai ridicată a metodei.

Figura nr. 8.1.6.3. Semnalul de răspuns în SWV



## 8.1.6.1. Modelarea matematică a SWV

Modelarea matematică a voltametriei cu unda pătrată SWV, în cazul sistemelor reversibile (SR) a fost realizată în fișierul excel "8.1.6.1. modelare SWV". În worksheet-ul "1 modelare SWV(SR)" se realizează calculele implicate, particularizate pentru sistemele reversibile de transfer de electroni. Introducerea parametrilor de modelare se realizează în zona (BN26:BN38). Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. În partea stânga a zonei de setare a parametrilor se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrozului de lucru (figura 8.1.6.1.1.) și forma obținută a voltamogramei (figura 8.1.6.1.2.).

Tabelul nr. 8.1.6.1.1. Setarea parametrilor în SWV(SR)

1. Variabile de modelare:			[6] SWV
1	polaritatea	±1	-1
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox
3	E(0)=E(linia de baza)	V	-1.000
4	t(start)>0.000s	s	0.000
5	t(stop)	s	1.999
6	E(0')	V	0.500
7	Δt(puls)>0.001s	s	0.005
8	ΔU(puls)	V	0.010
9	n		1
10	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>	1
11	D reactant	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
12	D produs	m <sup>2</sup> /s	1.00E-09
13	temperatura	gC	25.00
2. Constantele modelului:			[6] SWV
1	polaritatea	-1	Red - n·e(-) → Ox
2	polaritatea	1	Ox + n·e(-) → Red
3	F	C/mol	96485
4	R	J/(mol·K)	8.31
5	e		2.7183
6	A	m <sup>2</sup>	1.00E-04
7	N		2000
8	δ	s	0.001
3. Parametrii calculati:			[6] SWV
	T	K	298.15
1	domeniu timp semnal	s	1.999
2	numar puncte pe salt, din care:		10
3	cu aplicare tensiune		6
4	pe linia de baza		4
5	numar de puncte semnal		2000
6	numar de puncte nelegate		0
7	t(stop) dinte complet	s	1.999
8	pic anodic		
9	t	s	1.507
10	E	mV	500.000
11	I	μA	730.704

Figura nr. 8.1.6.1.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

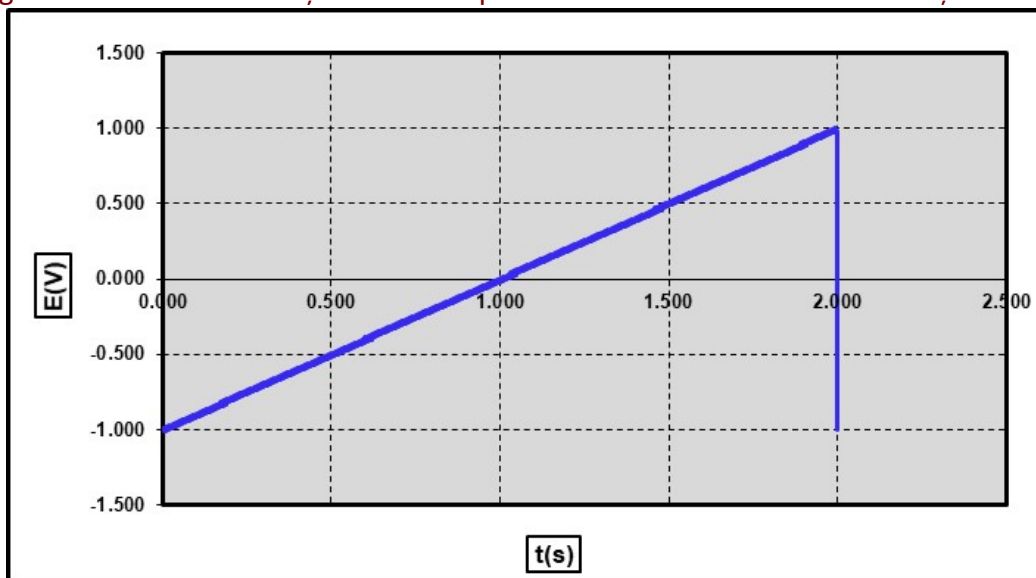
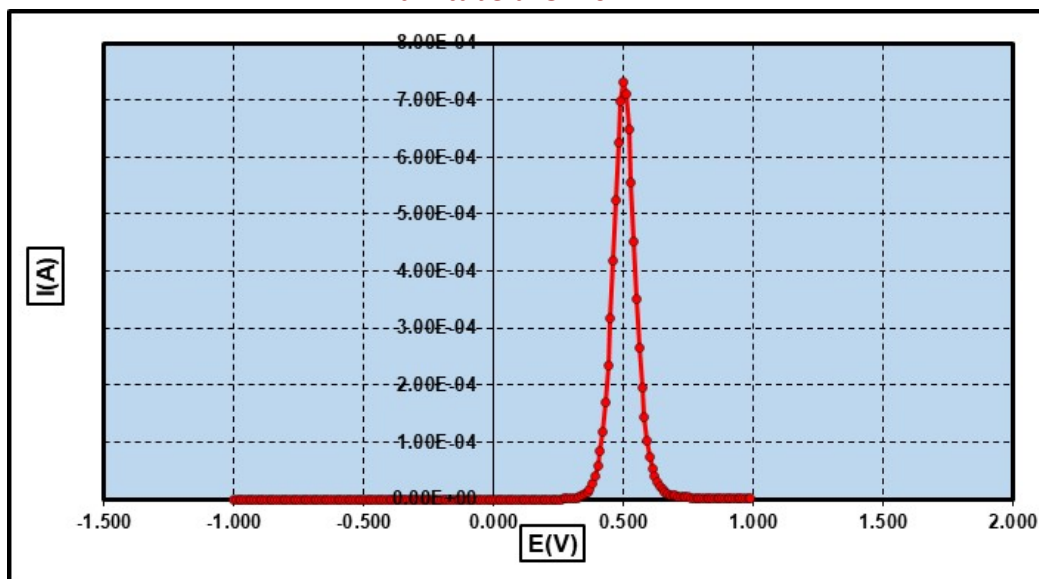


Figura nr. 8.1.6.1.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.6.1.1.



Rezultatele obținute în cazul modelării SWV sunt prezentate în fișierul excel "8.1.6.1. rezultate SWV". Au fost analizate două dependențe:

i) Influența variației concentrației speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care concentrația analitului a fost modificată pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>, se înregistrează o creștere a înălțimii voltamogramelor (figura 8.1.6.1.3.). Valorile maxime ale curenților variază liniar cu concentrația analitului (figura 8.1.6.1.4.).

Figura nr. 8.1.6.1.3. Voltamogramele corespunzătoare modificării concentrației analitului pe domeniul 1.0 – 7.0 mol/m<sup>3</sup>

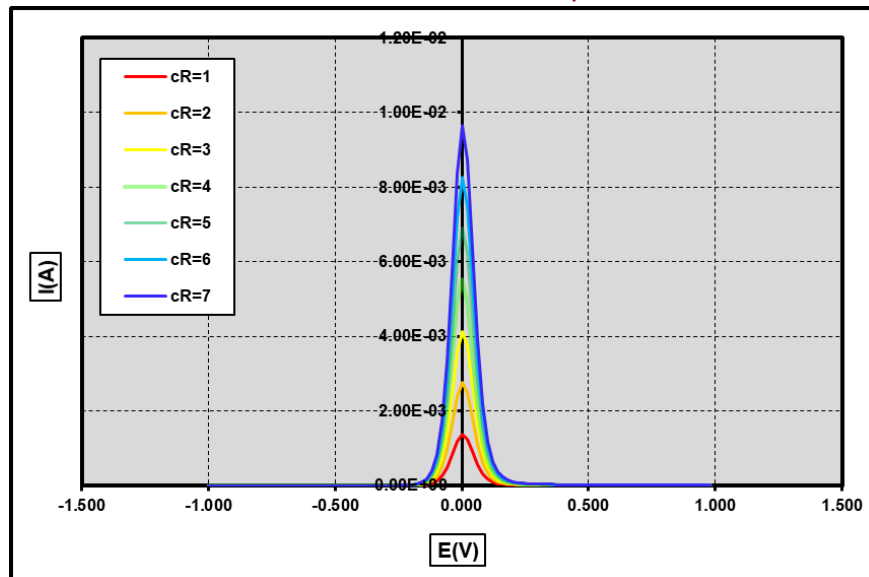
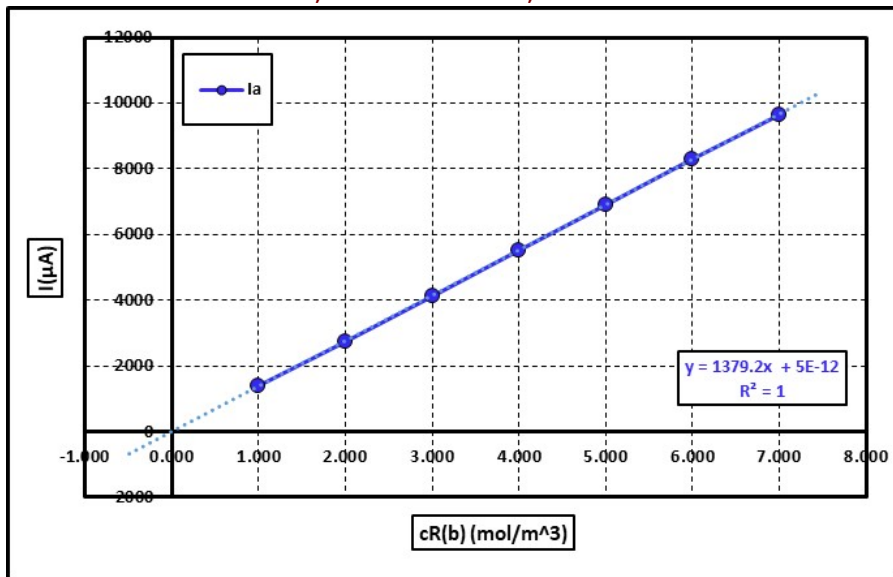


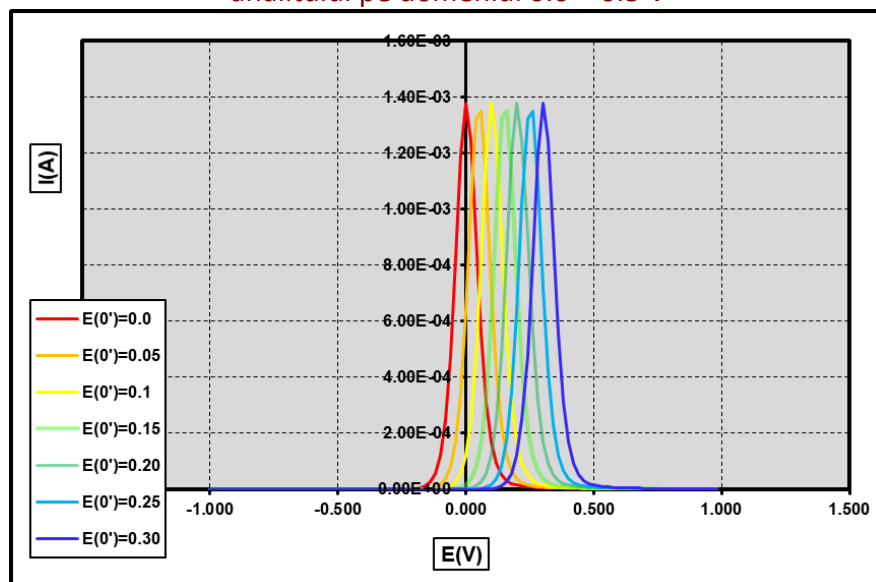
Figura nr. 8.1.6.1.4. Variația curenților anodici maximi în funcție de concentrația analitului



ii) Influența variației potențialului de reducere a speciei electroactive asupra formei voltamogramei.

În cazul în care potențialul de reducere al analitului a fost modificat pe domeniul 0.0 – 0.3 V, se înregistrează o deplasare în dreapta a voltamogramelor (figura 8.1.6.1.5.). Valorile maxime ale curenților nu se modifică în condiția în care concentrația analitului a fost menținută constantă.

Figura nr. 8.1.6.1.5. Voltamogramele corespunzătoare modificării potențialului de descărcare a analitului pe domeniul 0.0 – 0.3 V



### 8.1.6.2. Modelarea matematică a SWV cu trei analiți

Posibilitățile de modelare ale SWV permit analiza cazului în care în electrolit sunt prezente două sau mai multe specii electrochimic active între care nu există conexiuni. În acest caz, se va realiza modelarea individuală iar curentul global va reprezenta suma curenților individuali. În toate cazurile se va considera același semnal de perturbare a potențialului electrodului de lucru.

În acest caz, modelarea matematică a voltametriei cu undă pătrată SWV, în cazul sistemelor reversibile (SR) a fost realizată în fișierul “8.1.6.2. modelare SWV (3 specii)”. În worksheet-ul “0 modelare SWV amestec” se realizează introducerea parametrilor de modelare în zona (R5:U16), care sunt prezentați în tabelul 8.1.6.2.1. Aceștia sunt marcați pe fond negru. Forma semnalului de răspuns este dependentă de valorile introduse în model. Se prezintă forma semnalului de tensiune aplicat electrodului de lucru (figura 8.1.6.2.1.), formele voltamogramelor individuale (figurile 8.1.6.2.2. – 8.1.6.2.4.) și forma voltamogramei globale a amestecului celor trei electroanaliți (figura 8.1.6.2.5.).

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

Tabelul nr. 8.1.6.2.1. Setarea parametrilor în SWV(SR) pentru cele trei sisteme electrochimice

1. Variabile de modelare:			[6] SWV	specia 1	specia 2	specia 3
1	polaritatea	±1	-1			
2	reactia electrochimica		Red - n·e(-) → Ox			
3	E(0)=E(linia de baza)	V	-1.000			
4	t(start)>0.000s	s	0.000			
5	t(stop)	s	1.999	ok		
6	Δt(puls)>0.001s	s	0.005			
7	ΔU(puls)	V	0.010			
8	temperatura	gC	25.00			
9	E(0')	V		-0.200	0.200	0.600
10	n			1	1	1
11	cR(b)	mol/m <sup>3</sup>		0.3	0.9	0.6
12	D reactant	m <sup>2</sup> /s		1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09
13	D produs	m <sup>2</sup> /s		1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09

Figura nr. 8.1.6.2.1. Variația tensiunii aplicate electrodului de lucru în funcție de timp

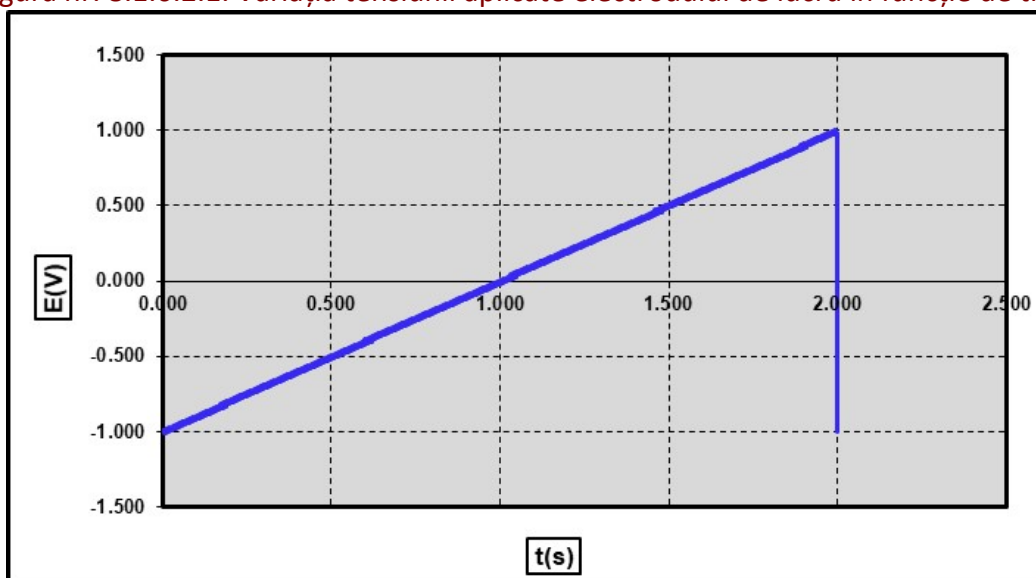


Figura nr. 8.1.6.2.2. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.6.2.1. (specia 1)

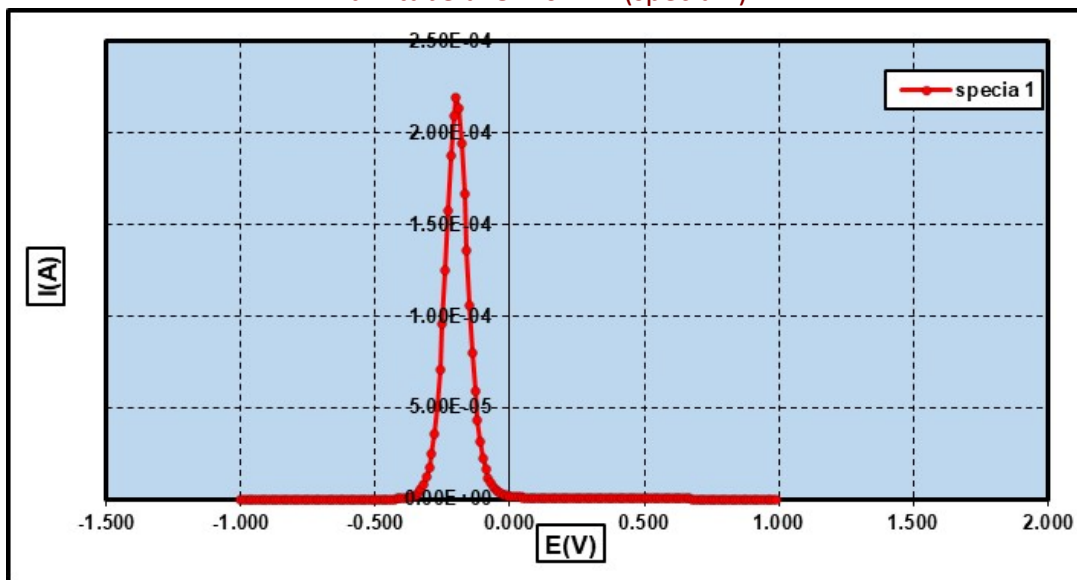


Figura nr. 8.1.6.2.3. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.6.2.1. (specia 2)

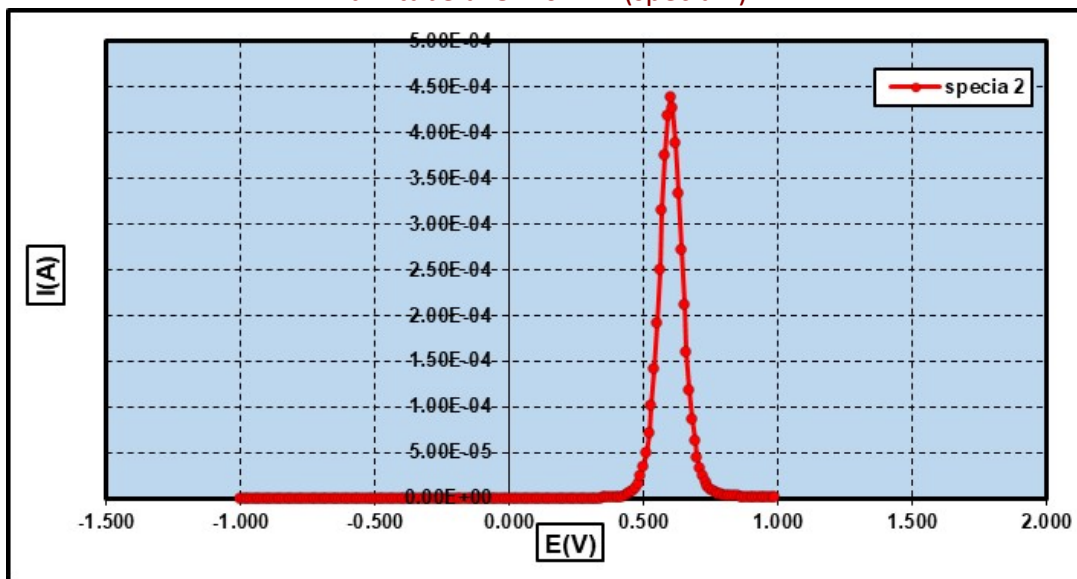




Figura nr. 8.1.6.2.4. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.6.2.1. (specia 3)

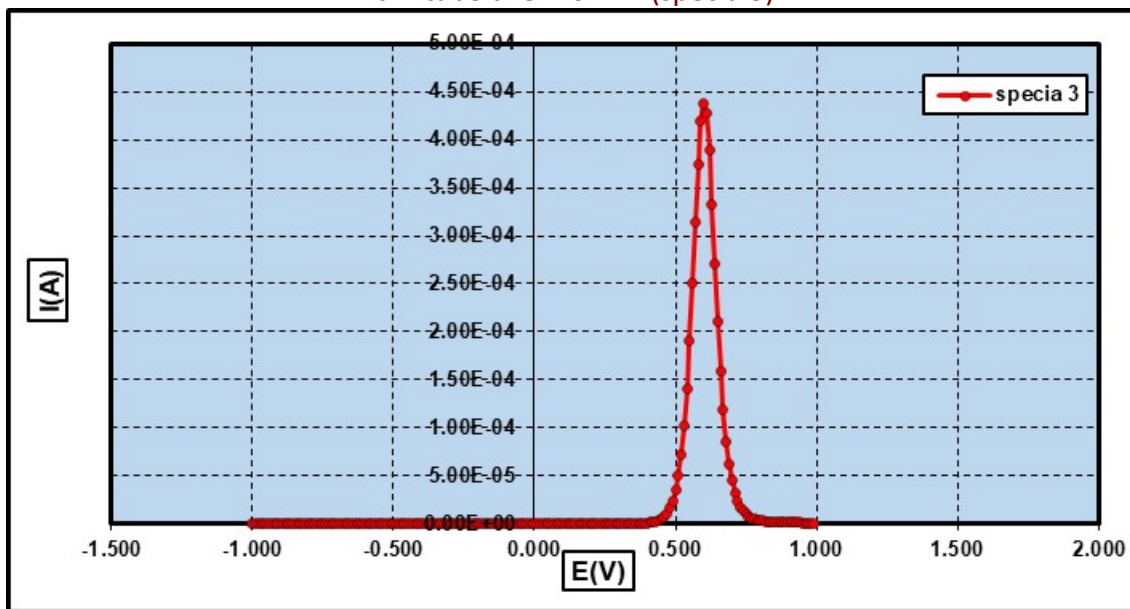
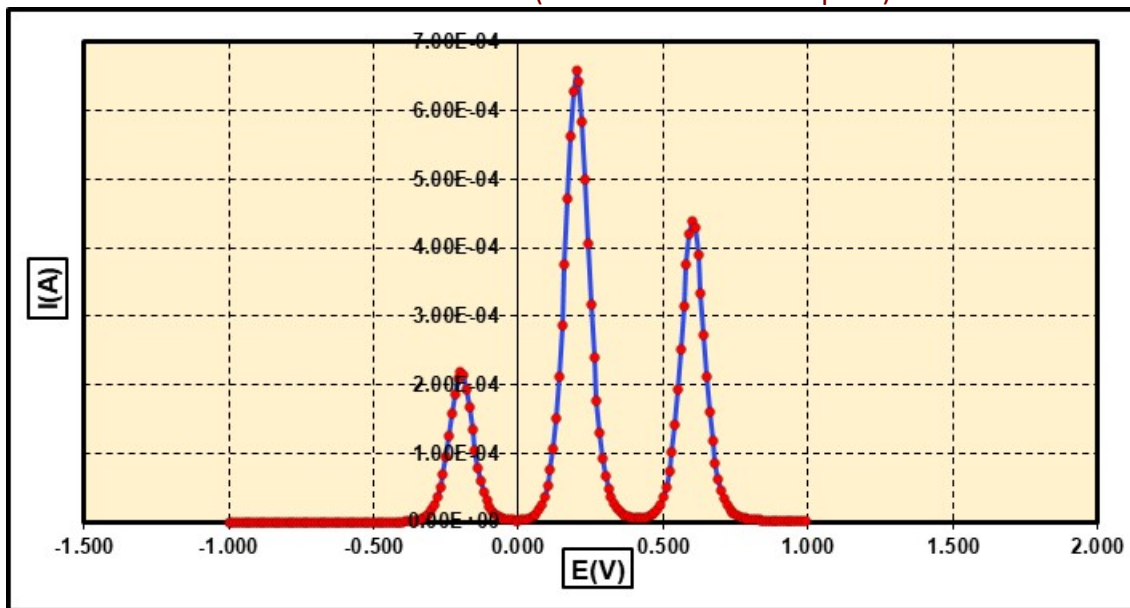


Figura nr. 8.1.6.2.5. Voltamograma corespunzătoare variabilelor de modelare din tabelul 8.1.6.2.1. (amestecul celor trei specii)



## 8.2. Electrocul picurător de mercur. Polarografia

Polarografia este numele general dat metodelor voltametrice în care electrocul de lucru este electrocul picurător de mercur (DME). În acest caz, Voltamogramele se denumesc polarograme. Pentru prima dată, utilizarea DME a fost aplicată în 1922 de Jaroslav Heyrovsky, pentru care în 1959 a primit premiul Nobel în chimie ([www10](#), [www11](#)).

Introducerea DME (cu toate că are dezavantajul toxicității, care poate fi eliminată prin manipularea corespunzătoare) a generat unele avantaje majore pentru care este net superior celorlalți electrozi utilizați în cadrul metodelor voltametrice de analiză:

- i) supratensiunea foarte ridicată a mercurului la descărcarea hidrogenului
- ii) reînnoirea permanentă a suprafeței electrocului de lucru care generează o reproductibilitate foarte ridicată a semnalului de răspuns (deviații standard relative sub 1%)
- iii) posibilitatea de reglare a vitezei de picurare a mercurului prin capilarul electrocului

Datorită faptului că mercurul se poate oxida cu ușurința apare limitarea lui în a fi utilizat în procese anodice.

Intensitatea curentului electric la limita de difuzie la interfața de separare este dată de relația lui Dionyz Ilkovic:

$$I = k \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

unde:

I = intensitatea curentului electric (A)

k = o constantă a cărei valoare depinde de anumiți parametri (unitățile de măsură ale parametrilor implicați, constanta lui Faraday, densitatea mercurului, numărul  $\pi$ )

n = numărul de electroni implicați în reacția electrochimică

D = coeficientul de difuzie a speciei electroactive ( $m^2/s$ )

m = viteza de curgere a mercurului prin capilarul electrocului (Kg mercur/s)

t = durata de viață a picăturii de mercur (s) (timpul în care picătura de mercur se afla în stare polarizată, în contact electric)

C = concentrația electroanalitului în soluția de electrolit ( $mol/m^3$ )

În figura următoare se prezintă schematic modul de construcție al electrocului picurător de mercur (DME). Acesta este alcătuit dintr-un tub capilar din sticlă ( $d=0.05$  mm) conectat prin intermediul unui tub din plastic la un rezervor de mercur. Conexiunea electrică se realizează prin intermediul unui fir conductor de electricitate din cupru. Nu se utilizează un fir din aur deoarece mercurul formează amalgam cu acesta. Această proprietate a mercurului de a dizolva aurul stă la baza metodei de obținere a aurului din concentrate ridicate prin amalgamare. Materialul solid cu un conținut ridicat de aur este supus amestecării cu mercur (în mediu acvatic pentru evitarea evaporării vaporilor toxici de mercur) și are loc astfel dizolvarea metalului prețios. După etapa de dizolvare are

loc separarea amalgamului. Acesta este supus ulterior distilării și recuperării mercurului, obținându-se astfel cantitatea de aur prezentă inițial în concentrat (care rămâne în retortă). Metoda de amalgamare este deosebit de periculoasă și poluantă, necesitând condiții deosebite pentru realizare. Datorită faptului că în mercurul utilizat în cadrul metodei polarografice de analiză se acumulează în timp diferite metale, este necesar o purificare periodică a acestuia (care se poate realiza rapid prin contactarea acestuia cu o soluție diluată de acid azotic).

Timpul de viață al picăturii reprezintă timpul dintre momentul desprinderii de pe capilar a picăturii anterioare și timpul la care se realizează desprinderea următoarei picături de mercur. Reprezintă timpul în care o picătura de mercur este în contact electric.

Timpul de viață al picăturii și aria suprafeței acesteia se corelează cu viteza de curgere a mercurului prin capilar, acestea depinzând de următorii parametri:

- tensiunea superficială a mercurului pe sticlă (unghiul de contact)
- diametrul capilarului de sticlă
- diferența de nivel între suprafața mercurului din rezervor și nivelul inferior al electrozudului (care va regla viteza de picurare)

O importanță deosebită trebuie acordată electrolitului utilizat. În marea majoritate a cazurilor adăugarea probei în electrolit se realizează înaintea efectuării analizei. Rolul electrolitului este acela de a asigura conductivitatea electrică a fazei lichide, de a menține constanți anumiți parametri pe parcursul analizei (care în cazul în care ar suferi modificări ar cauza modificarea formei polarogramei) și de a elimina interferențele care pot avea loc. Tipul electrolitului suport este ales în funcție de analitul urmărit a fi determinat. Pentru același analit, utilizarea electrolitilor suport diferiți afectează major forma polarogramei obținute (în condițiile în care setările semnalului de tensiune de excitare a DME se mențin constante). În unele cazuri, anumiți electroliti suport inactivează anumite specii electrochimice, favorizând specia de interes.

Ca electroliti suport se utilizează o serie de soluții de acizi și baze minerale, soluții tampon (pe bază de citrat, tartrat, acetat, fosfat și borat) sau solvenți non-apoși (ca alcoolii, acetonitril care conțin săruri dizolvate pentru asigurarea conductivității electrice). Determinările calitative se realizează în baza potențialului de semiundă, potențiale dependente atât de analitul urmărit cât și de natura electrolitului suport. Limitele de detecție în cazul metodelor polarografice de analiză pot ajunge până la 0.01 ppm ([www12](#)).

Măsurarea curenților care trec prin DME se poate realiza în mai multe variante. În cazul în care se realizează o măsurare continuă, valorile de curenți vor fi afectate de modificările dimensiunilor picăturilor de mercur. Din acest motiv polarografele vor înregistra fluctuații asemănătoare dinților de pieptene care vor necesita în unele cazuri utilizarea unor procedee de nivelare (smoothare). Dacă măsurarea curenților se va realiza la finalul timpului de viață al picăturii (înainte de realizarea desprinderii de la suprafața capilarului) fluctuațiile de curent vor fi eliminate iar polarogramei va avea alura literei S (fără denivelări).

Figura nr. 8.2.1. Reprezentarea schematică a electrodului picurător de mercur (DME)

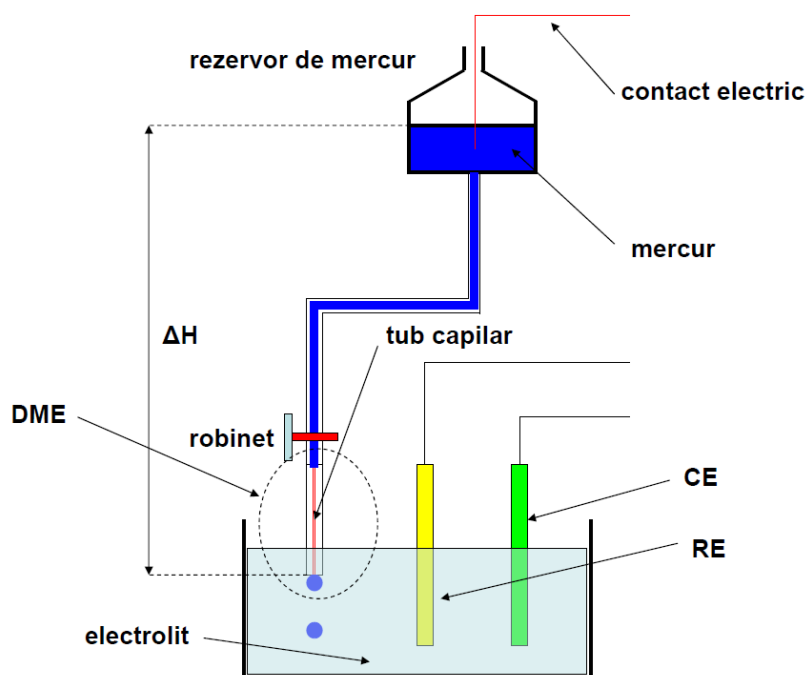
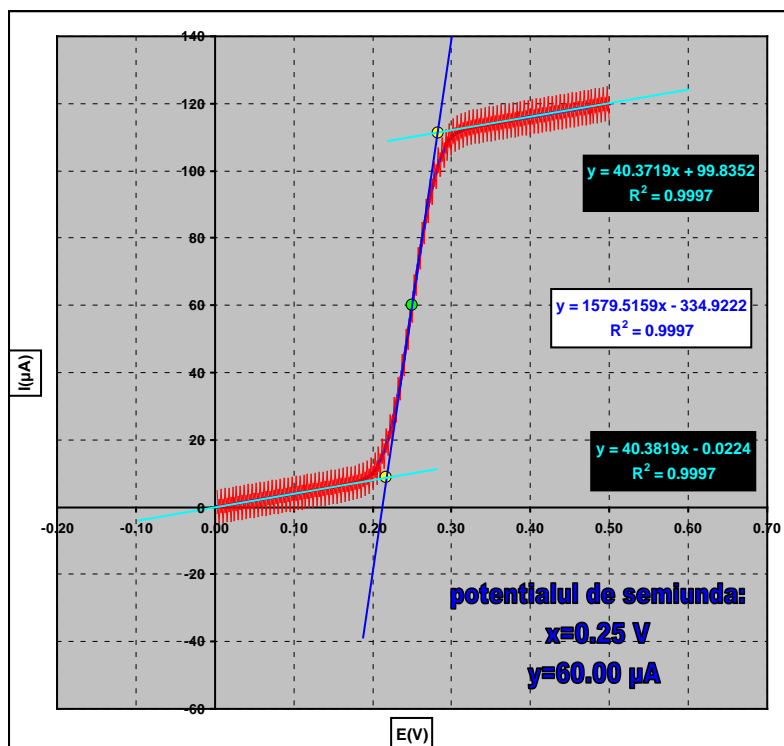


Figura nr. 8.2.2. Forma polarogramei: fluctuațiile datorate variației suprafeței picăturilor de mercur.  
 Determinarea potențialului de semiundă pentru analiza calitativă.  
 Concentrația electroanalitului este proporțională cu înălțimea polarogramei.



### 8.3. Voltametria cu preconcentrare (voltametria cu stripare anodică sau catodică)

Cea mai sensibilă metodă de voltametrie este voltametria cu preconcentrare (stripping voltammetry), aceasta are o limită de detecție de aproximativ  $10^{-10}$  mol/L. Metoda constă în principal în succesiunea a două etape ([www11](#)):

i) **etapa de concentrare**: constă în aplicarea unei tensiuni la care electroanalitului este absorbit pe suprafața electrodului de lucru. Spre exemplu în cazul determinării plumbului, ionii de  $Pb^{2+}$  vor fi reduși și vor fi înglobați pe suprafața WE într-un anumit interval de timp.

ii) **etapa de stripare**: în această etapă potențialul WE este scanat spre valori pozitive ceea ce va face ca plumbul depus în etapa anterioară să fie oxidat și eliberat în electrolit. Forma voltamogramei va depinde de forma undei de baleiaj a potențialului în conformitate cu metodele voltametrice de analiză prezentate anterior. Toate aceste metode pot fi aplicate utilizând electrodul de mercur ([Samuel](#)).

Cele mai ridicate performanțe se realizează în sistemele care prevăd agitarea electrolitului în etapa de preconcentrare când transferul prin convecție ajută la mărirea fluxului analitului spre suprafața. Se poate considera o etapă intermediară de echilibrare a electrodului de lucru care are rolul de stabilizare a stratului dublu electric și a stratului de difuzie din apropierea suprafeței electrodului de lucru. După un timp de 1-15 minute a etapei de preconcentrare, în etapa de echilibrare se realizează liniștirea electrolitului astfel încât în etapa de stripare transferul de masă să se realizeze doar prin difuzie și nu prin convecție ([Gulaboski și Pereira, 2008](#)).

În cazul exemplului considerat al determinării plumbului, metoda de analiză se numește voltametria de stripare anodică (anodic stripping voltammetry ASV). Pot fi considerate și alte denumiri ca: voltametria cu redizolvare anodică sau voltametria cu preconcentrare catodică. ASV este cea mai sensibilă metodă electrochimică de analiză datorită etapei de depunere inițială care are rolul de a aduce la suprafața electrodului de lucru cantități ridicate ale analitului. Din acest motiv în etapa ulterioară semnalul obținut va avea o amplitudine mult mai mare comparativ cu semnalele corespunzătoare în aceleași condiții de lucru în cazul celorlalte metode voltametrice de analiză.

Voltametria cu preconcentrare poate fi realizată în două variante:

#### i) voltametria cu stripare anodică (ASV) (cu preconcentrare catodică)

Datorită faptului că mercurul formează amalgame cu un număr foarte ridicat de metale, utilizarea electrodului de mercur în voltametria cu stripare anodică prezintă o gamă foarte largă de aplicații. În etapa inițială se realizează concentrarea analitului iar în etapa a doua (în care se aplică o polarizare inversă) semnalul obținut este dependent de unda de tensiune aplicată. Prin metoda ASV-DPV sau ASV-SWV se pot determina simultan mai mulți cationi metalici din aceeași probă (cu condiția să existe diferențe de minim 200 mV între valorile potențialelor standard de reducere ale acestora).

#### ii) voltametria cu stripare catodică (CSV) (cu preconcentrare anodică)

Cu toate că la prezentarea electrodului picurător de mercur am precizat faptul că acesta este limitat în cadrul proceselor anodice (din cauza oxidării și formării ionilor de mercur care astfel trec în soluția de electrolit), acest fenomen este exploatat în voltametria de stripare catodică. În acest caz în prima

etapă are loc concentrarea analitului tocmai în baza oxidării mercurului și eliberarea ionilor de mercur în apropierea electrodului. Metoda se poate utiliza pentru toți compușii care formează cu ionii de mercur combinații cu o solubilitate moderată la suprafața electrodului unde sunt emiși ionii de mercur. Metoda se aplică pentru determinarea multor anioni anorganici, dar și unor compuși organici activi din punct de vedere biologic (aminoacizi, proteine, acizi nucleici) care conțin grupări care pot reacționa cu ionii de mercur. Voltametria cu stripare catodică are avantajul posibilității de determinare a unor compuși care în mod normal nu sunt electrochimic activi pe domeniul de potențial corespunzător.

#### 8.4. Metode coulometrice de analiza

Coulometria este o metodă electrochimică de analiză care are la bază determinarea cantitativă a concentrației unei specii electroactive prin convertirea acestuia în altă stare de oxidare. Determinarea cantității de electricitate (de sarcină electrică care se măsoară în coulombi) se poate realiza prin integrarea profilului de variație în timp a intensității curentului electric. În baza acestei cantități de sarcină electrică, conform relației lui Faraday se poate determina numărul de moli de analit prezent în volumul cunoscut al electrolitului și implicit concentrația acestuia.

$$i = \frac{dq}{dt}$$

$$q = \int_0^t i \cdot dt$$

$$m = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{A \cdot q}{n \cdot F} = \frac{A}{n \cdot F} \cdot \int_0^t i \cdot dt$$

Coulometria necesită un randament de curent de 100%, adică intensitatea curentului electric să producă doar procesul electrochimic în care este antrenat analitul urmărit.

**Metoda coulometrică de analiză** poate fi realizată în două moduri:

i) în condiția menținerii constante a potențialului aplicat (în **regim potențiostatic**)

Menținerea constantă a valorii potențialului aplicat electrodului de lucru, permite reducerea sau oxidarea analitului fără o antrenare a altor specii electroactive în reacții paralele. În timp valoarea curentului va scădea ca urmare a scăderii concentrației analitului din electrolit. Cantitatea de electricitate este măsurată și este corelată cu masa de analit din electrolit.

ii) în condiția menținerii constante a curentului aplicat (în **regim amperostatic**)

În varianta în care coulometria este condusă în condiția de menținere constantă a intensității curentului electric (amperostatic), ca urmare a scăderii concentrației analitului din electrolit în timp,

se va înregistra o creștere a rezistenței electrice și implicit și creșterea potențialului electric. Se va realiza ajustarea permanentă a potențialului la o valoare la care să fie posibilă reacția electrochimică (și pentru a se menține constantă densitatea de curent aplicată electrodului de lucru). Se vor asigura condiții de agitare permanentă a electrolitului. Valoarea minimă a potențialului trebuie corelată cu valoarea potențialului de echilibru și cu supratensiunea electrodului pentru a evita descărcarea altor specii prezente în soluția de electrolit.

### 8.5. Analiza electrogravimetrică

Analiza electrogravimetrică este o metodă coulometrică de analiză care poate fi realizată în regim potențiostatic sau amperostatic. Pentru a se asigura randamentul de curent de 100% trebuie avute în vedere, în principal două considerente:

i) compoziția electrolitului de baza, regimul hidrodinamic și temperatura

ii) materialul și forma constructivă a electrodului de lucru (în analiza electrogravimetrică a cuprului se utilizează catodi sub formă de plasă confecționați din sârma de platină (Pietrzyk și Frank, 1989))

Metoda are la bază cântărirea masei de analit depus pe suprafața electrodului de lucru pe parcursul unui proces de electroliză. Electrodele de lucru se va cântări înainte și după finalizarea procesului de electroliză. Diferența de masă va reprezenta masa de analit depusă și va respecta legea lui Faraday. Procesul de electroliză se va realiza până la completă eliminare a analitului din electrolit (Vătcă, 2002).

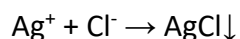
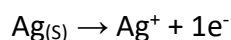
Se utilizează sisteme cu doi sau cu trei electrozi și electroliza poate fi condusă în ambele variante (regim potențiostatic sau regim amperostatic). Introducerea celui de-al treilea electrod (de referință) este necesar pentru controlul potențialului electrodului de lucru. Curentul se va măsura între electrodul de lucru și contraelectrod.

### 8.6. Titrări coulometrice (amperostatice și potențostatice)

Titrările coulometrice pot fi realizate în regim amperostatic sau potențiostatic.

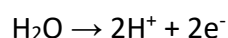
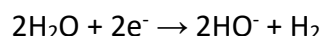
#### Titrări amperostatice

Determinarea ionilor de clor din soluții apoase se poate realiza în condițiile agitării electrolitului, cu utilizarea unui anod din argint de sacrificiu (un fir de argint). Din circuitul extern de comandă, se setează un anumit curent electric care se menține la o valoare constantă. Reacțiile care vor avea loc vor fi de dizolvare a argintului și de precipitare a clorurii de argint:



În acest caz precipitarea ionilor de argint în prezența ionilor de clor este reacția chimică de bază. Extracția ionilor de argint din anod este dată de valoarea intensității impuse a curentului electric. După atingerea punctului de echivalență, pentru menținerea aceleiași intensități a curentului anodic, valoarea tensiunii va crește foarte mult ca urmare a creșterii rezistenței electrice a electrolitului. În această titrare, rolul soluției cu care se titrează proba este sistemul amperometric. Se poate afirma că în cazul titrărilor amperostatice rolul soluțiilor cu care se face titrarea clasică este luat de către electroni.

Sisteme amperostatice care implică utilizarea electrozilor insolubili din platină pot fi utilizați în diferite tipuri de titrări (acido-bazice, complexonometrice, redox). În cazul titrărilor acido-bazice, rolul soluțiilor de titrare este luat de ionii de hidroxil sau de hidrogen, generați în sistemul amperometric:



#### Titrări potențiostatice:

În cazul titrărilor potențiostatice, valoarea potențialului este aleasă astfel încât să corespundă potențialului de oxido-reducere al analitului fără a se manifesta interferențe ale altor specii active prezente în masa electrolitului. În cazul ionilor metalici (a cationilor) se urmărește minimalizarea procesului de descărcare a ionilor de hidrogen pentru a nu contribui semnificativ la curentul care străbate electrozul de lucru.

Pentru un analit cunoscut (pentru exemplificare se considera ionii de  $\text{Cu}^{2+}$ ), se poate determina potențialul care să asigure reducerea completă în baza relației lui Nerst.

Potențialul de reducere al  $\text{Cu}^{2+}$  la  $\text{Cu}^0$  este de 0.341 V. Potențialul electrozului trebuie menținut sub această valoare (pentru favorizarea reacției de reducere a ionilor de cupru) dar nu trebuie considerate valori foarte mici la care este posibil descărcarea ionilor de hidrogen (0.0 V). În cazul unei concentrații de  $10^{-3}$  mol/L  $\text{Cu}^{2+}$ , valoarea potențialului care să asigure descărcarea ionilor este sub cel calculat în baza relației lui Nernst:

$$\mathcal{E}_{(\pm)} = \mathcal{E}_{(\pm)}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}} = 0.341 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg 10^{-3} = 0.341 - 0.0885 = 0.2525(\text{V})$$

Pentru asigurarea descărcării complete a ionilor de cupru, de  $99.99\% = 10^{-4}$  potențialul electrozului trebuie să fie deplasat spre valori mai negative. Calculul acestui potențial în baza relației lui Nerst este:

$$\mathcal{E}_{(\pm)} = \mathcal{E}_{(\pm)}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}} = 0.341 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg(10^{-3} \cdot 10^{-4}) = 0.341 - 0.2065 = 0.1345(\text{V})$$

În practică potențialul este diferit de valoarea de 0.1345 V datorită suprapotențialului electrozului.



Metodele amperostatice prezintă două avantaje față de metodele potențostatice:

- i) Folosind un curent constant în timp, durata procesului electrochimic este mai redusă (de aproximativ 10 de minute) comparativ cu cazul în care menținerea constantă a potențialului în timp generează o scădere a intensității curentului în timp de tip exponențial și implicit o scădere a vitezei de desfășurare a procesului electrochimic (timpul necesar de 30 – 60 de minute).
- ii) În varianta amperostatică nu mai este necesar integrarea curbei de variație a intensității curentului în funcție de timp pentru determinarea cantității de sarcină electrică utilizată în cadrul procesului electrochimic.

În sistemele potențostatice, variația intensității curentului electric în timp este dată de relația:

$$I = I_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

în care constanta K este direct proporțională cu aria activă a electrodului de lucru (S), valoarea coeficientului de difuzie (D) și viteza de agitare a electrolitului (care influențează grosimea stratului de la interfața  $\delta$ ) și invers proporțională cu volumul de electrolit utilizat (V):

$$K = \frac{k \cdot D \cdot S}{\delta \cdot V}$$

Din aceste motive în cadrul determinărilor coulometrice realizate în regim potențostatic se au în vedere următoarele aspecte:

- i) electrodul de lucru să aibă o suprafață mare
- ii) agitarea intensă a electrolitului
- iii) volumul electrolitului să fie redus
- iv) ca electrod de referință se utilizează electrodul de calomel sau de Ag/AgCl
- v) ca și contraelectrod se utilizează electrodul de Pt. Pentru a preveni interferențele în cadrul determinărilor produșilor de reacție de la suprafața contraelectrodului, acesta va fi separat și legat electric cu electrolitul supus analizei prin intermediul unei punți de sare.

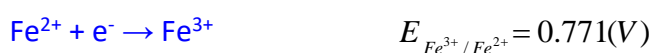
Pentru determinarea punctului de final al măsurătorii coulometrice se poate proceda în felul următor:

i) în cazul coulometriei controlată amperostatic se va determina potențialul electrolitului înainte de adăugarea volumului de probă care conține analitul urmărit. Trebuie avut în vedere un raport de amestecare electrolit suport – probă de analit de minim 100:1.

ii) În cazul coulometriei controlată potențiostatic se va realiza scăderea intensității curentului electric în timp pentru electrolitul suport în care nu a fost realizată adăugarea volumului de probă (determinarea scăderii intensității curentului electric de fond, caracteristic electrolitului suport).

### 8.7. Mediatori electrochimici

Considerăm procesul anodic de oxidare a ionilor bivalenți de fier:



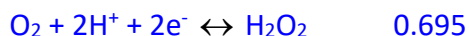
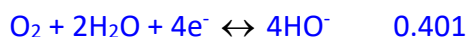
Pentru realizarea determinării coulometrice în regim amperostatic potențialul electrodului de lucru trebuie menținută la o valoare de 0.771V (nu se consideră în cadrul acestei valori suprapotențialul electrodului de lucru, de care trebuie ținut cont în condițiile experimentale). La scăderea concentrației de  $\text{Fe}^{3+}$  din electrolit, valoarea potențialului trebuie modificată spre valori mai pozitive. Cu cât concentrația de  $\text{Fe}^{3+}$  va fi mai mică, cu atât valoarea potențialului va trebui deplasată mai mult. Prin această deplasare a potențialului electric al electrodului de lucru este posibil să se atingă valoarea la care are loc oxidarea moleculelor de apă:

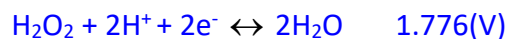


Acest proces va genera consumarea electronilor în reacția secundară de oxidare a apei și va face ca randamentul de curent raportat la ionii bivalenți de fier să scadă sub 100%, ducând la obținerea unor rezultate eronate.

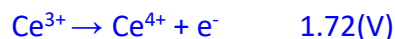
În cadrul acestui exemplu, se poate explica necesitatea eliminării oxigenului dizolvat în compoziția electrolitului (Wang, 2020). O soluție apoasă în contact cu aerul atmosferic va absorbi o cantitate de oxigen (dependentă de temperatură și de compoziția fazei lichide). Oxigenul absorbit poate participa la reacții redox care să interfereze cu reacția redox în care este implicat analitul care urmează a fi dozat, din acest motiv este necesar eliminarea oxigenului absorbit în electrolit prin barbotarea inițială a unui gaz inert ( $\text{N}_2$ ).

Oxigenul dizolvat în electrolit poate cauza următoarele reacții redox:

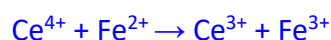




Pentru a menține randamentul de curent (raportat la oxidarea ionilor bivalenți de fier) la 100%, în electrolit se adaugă ioni de  $\text{Ce}^{3+}$  în exces față de ionii de  $\text{Fe}^{2+}$ . În prezența acestora, la modificarea potențialului electrodului de lucru spre valori mai pozitive, va avea loc oxidarea ionilor de ceriu:



Ionii de  $\text{Ce}^{4+}$  formați vor reacționa cu ionii de  $\text{Fe}^{2+}$  pe care îi va oxida conform reacției:



În acest mod, randamentul de curent se menține (indirect) la valoarea de 100%. Speciile electrochimice care acționează similar ionilor de  $\text{Ce}^{3+}$  se numesc **mediatori electrochimici**.

### 8.8. Voltametria hidrodinamica. Electrocul disc rotativ

În condiții de agitare a electrolitului, metoda electrochimică poartă denumirea de **voltametrie hidrodinamică**. În acest caz, procesul de convecție este majoritar, decurge cu o intensitate mult mai ridicată comparativ cu difuzia sau migrația speciilor electroactive. În cazul în care difuzia este majoritară (fără agitare a electrolitului) curentul este dat de viteza de difuzie cu care analitul ajunge la suprafața electrodului, în acest caz există o valoare limită a curentului de difuzie. În cazul în care se realizează agitare intensă a electrolitului, intensitatea curentului electric va depinde de intensitatea de agitare a acestuia. Mișcarea prin migrație (sub influența câmpului electric) a analitului se poate diminua prin utilizarea unui electrolit suport. Curentul limită de difuzie se va atinge la agitare extremă a electrolitului. În cadrul acestei metode se utilizează electrocul disc rotator (RDE) care are și rolul în agitare a electrolitului. Acesta prezintă o suprafață în contact cu soluția de electrolit, care se rotește cu o anumită frecvență (confectionat din platină, aur sau carbon sticlos) (**Rieger**). Contactul cu electrolitul se realizează în partea inferioară a RDE; din cauza rotației se va realiza o mișcare de convecție care va aduce la suprafața electrodului de lucru porțiuni proaspete de electrolit (**Brett și Brett, 1993**).

Limitarea curentului datorită intensității proceselor de difuzie a speciei electroactive este principalul obstacol în cadrul proceselor electrochimice. Există două posibilități de creștere a curentului limită:

- i) prin creșterea concentrației (se are în vedere o etapă inițială de preconcentrare)
- ii) prin scăderea grosimii stratului limită de difuzie. În acest caz creșterea intensității agitării electrolitului generează scăderea grosimii stratului limită. Vâscozitatea și densitatea electrolitului vor influența și ele această grosime a stratului limită. Acesta este cazul RDE.

Dependența dintre grosimea stratului limita de difuzie, vâscozitatea, densitatea și valoarea coeficientului de difuzie a electroanalitului este dată de relația:

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C}{\delta}$$

$$\delta = 1.61 \cdot \frac{D^{1/3} \cdot \nu^{1/6}}{\omega^{1/2}}$$

În cadrul acestei metode, intensitatea curentului limită de difuzie depinde liniar de concentrația electroanalitului și cu rădăcina pătrată a frecvenței de rotație a RDE, conform relației lui [Veniamin Levich](#):

$$I = k \cdot n \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C = B \cdot \sqrt{\omega}$$

unde:

I = intensitatea curentului electric (A)

k = o constantă a cărei valoare depinde de anumiți parametri (unitățile de măsura ale parametrilor implicați, constanta lui Faraday)

n = numărul de electroni implicați în reacția electrochimică

A = suprafața RDE (m<sup>2</sup>)

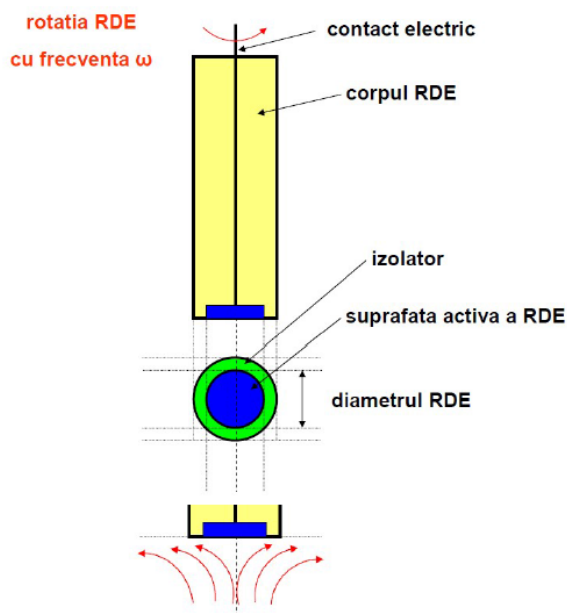
D = coeficientul de difuzie al speciei electroactive (m<sup>2</sup>/s)

ω = frecvența de rotație a discului (rad/s)

ν = vâscozitatea cinematică a electrolitului, care reprezintă raportul dintre vâscozitatea și densitatea electrolitului (m<sup>3</sup>/s)

C = concentrația electroanalitului în soluția de electrolit (mol/m<sup>3</sup>)

Figura nr. 8.8.1. Reprezentarea schematică a electrodului disc rotitor (RDE)



Ecuția **Koutecky – Levich** face legătura între curentul măsurat la o anumită viteză de rotație  $\omega$  ( $i_m$ ), curentul cauzat de transportul de masă ( $i_{MT}$ ) și curentul electric cinetic (dat de ecuația Butler – Volmer) ( $i_K$ ):

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_{MT}} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{B \cdot \sqrt{\omega}}$$

Curentul electric cinetic ( $i_K$ ) se poate determina din ordonata la origine a variației  $\frac{1}{i_m}$  versus  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  (diagrama **Koutecky – Levich**). Acesta reprezintă curentul electric care trece prin electrod în condiția în care viteza de rotație tinde spre infinit. În aceste condiții curentul electric este cauzat doar de transferul sarcinii electrice prin interfața (Butler-Volmer).

### 9. Modelarea metodelor voltametrice de analiză (CV)

#### 9.1. Introducere

Voltametria ciclică reprezintă un instrument de bază în electrochimia analitică. Această metodă de analiză implică utilizarea unui sistem electrochimic cu trei electrozi comandat prin intermediul unui potențiostat.

Trebuie avute în vedere și asigurate anumite condiții:

i) Electrolitul să fie liber de gaze absorbite (în special de oxigen). Eliminarea oxigenului absorbit în electrolit, ca urmare a absorbției din atmosfera cu care este în contact, se realizează prin barbotarea unui gaz inert înainte de efectuarea experimentului. Această condiție este necesară a fi îndeplinită, deoarece prezența oxigenului în electrolit poate conduce la o serie de reacții electrochimice care să interfereze reacțiilor electrochimice urmărite.

2) Electrolitul să fie menținut pe parcursul experimentului la aceeași temperatură. Acest lucru se poate realiza prin termostatare. Modificarea temperaturii (cauzată de modificarea temperaturii mediului ambiant sau a căldurii eliberate ca efect joule) poate modifica vitezele de difuzie a speciilor implicate și pot introduce perturbări ale sistemului electrochimic.

3) Electrolitul să fie menținut în condiții statice. Nu trebuie realizată agitarea lui și se vor evita prezenta vibrațiilor, astfel încât transportul speciilor electroactive să se realizeze pur difuziv.

4) Suprafața electrodului de lucru (WE) trebuie să fie plană iar zona din fața lui să fie liberă (neobstrucționată). În acest fel se vor evita efectele de margine iar difuzia speciilor poate fi considerată plană.

5) În general, în electrolit, în faza inițială este prezentă o singură specie de interes, electrochimic activă. Dacă nu este electrochimic activă se va electroactiva prin intermediul unei reacții chimice omogene anterioară experimentului.

6) Potențialul inițial al electrodului de lucru trebuie ales astfel încât la acest potențial să nu se înregistreze un curent faradaic (la acest potențial să nu aibă loc nici o reacție redox). Acest potențial se va modifica liniar spre potențialul de inversare, după care se va modifica liniar pe drumul invers spre potențialul inițial. Viteza de modificare liniară a potențialului WE trebuie să fie constantă.

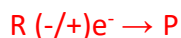
7) potențialul formal al procesului electrochimic studiat trebuie să fie poziționat între cele două valori ale potențialelor (între potențialul de start și potențialul de inversare). Trebuie să fim siguri că procesul electrochimic studiat este încadrat în domeniul de potențial scanat.

8) Cu toate că voltamogramele reprezintă variațiile intensităților de curent în funcție de potențial, atât variațiile potențialelor cât și măsurătorile intensităților de curent se realizează în timp.

9) Curenții nefaradaici cauzăți de modificarea stratului dublu de la interfața electrodului de lucru se consideră neglijabili.

10) Există două posibilități de variație a potențialul în voltametria ciclică în funcție de direcția inițială. De la valoarea de start a potențialului se poate realiza modificarea lui spre valori mai mari sau spre valori mai mici (ceea ce corespunde unei variații de creștere sau de scădere) până la atingerea valorii potențialului de inversare, după care variația se inversează până la revenirea la potențialul de start.

Un proces electrochimic poate fi reprezentat astfel:



R și P reprezintă reactantul și produsul de reacție.

i) **În cazul în care prin voltametria ciclică dorim analiza unui proces de oxidare:** Pornim la o valoare redusă a potențialului inițial (la care să nu se înregistreze un curent faradaic, deci la acest potențial să nu se realizeze nici o reacție electrochimică) și realizăm creșterea potențialului cu o viteză constantă până la atingerea valorii de inversare a potențialului (după care revenim la valoarea inițială prin scăderea potențialului cu aceeași viteză de scanare). În acest caz, se consideră existența în electrolit la momentul inițial doar a stării analitului în forma redusă.



ii) **În cazul în care prin voltametria ciclică dorim analiza unui proces de reducere:** Pornim la o valoare redusă a potențialului inițial (la care să nu se înregistreze un curent faradaic) și realizăm scăderea potențialului până la atingerea valorii de inversare a potențialului (după care revenim la valoarea inițială). În acest caz, se consideră existența în electrolit la momentul inițial doar a stării analitului în forma oxidată.



Din expresia (-/+) (numărător/numitor) **semnul de la numărător se va utiliza în cazul proceselor de oxidare** (cazul corespunde creșterii inițiale a potențialului) iar **semnul de la numitor se va utiliza în cazul proceselor de reducere** (cazul corespunde scăderii inițiale a potențialului). Expresiile (-/+) sau (+/-) vor fi întâlnite în multe relații implicate în modelarea procesului de voltametrie ciclică și nu trebuie făcute confuzii. În cadrul procesului electrochimic analizat (care este ori de oxidare ori de reducere), după ce potențialul atinge valoarea potențialului de inversare și revine la valoarea de pornire nu se va realiza inversarea semnelor.

## 9.2. Parametrii implicați în modelarea voltametriei ciclice

În cadrul modelării CV sunt implicate următoarele tipuri de mărimi:

## i) constante fundamentale:

- constanta universală a gazelor  $R=8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- constanta lui Faraday  $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

## ii) constante caracteristice experimentului:

- temperatura  $T(\text{K})$
- $T(\text{K})=t(^{\circ}\text{C})+273.15$
- suprafața activă a electrodului de lucru  $A$  (WE)

## iii) parametrii voltametrici:

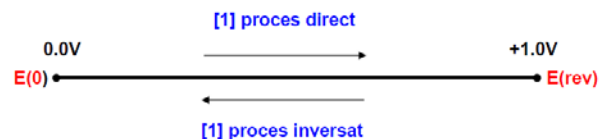
- potențialul de start  $E(0)$
- potențialul de inversare  $E(\text{rev})$
- viteza de scanare a potențialului  $v$
- timpul măsurat  $t$
- potențialul formal al procesului electrochimic studiat  $E^{0*}$

Potențialul la momentul de timp  $t$  se poate calcula cu relația:

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)\text{E}(\text{rev})(+/-)\text{E}(0)]$$

Pentru reacțiile de oxidare ( $R - e^- \rightarrow P$ ) care au loc în prima etapă utilizăm semnele de la numărător (chiar dacă la inversarea variației potențialului va avea loc reacția de reducere):

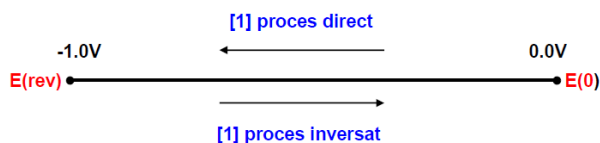
$$E(t) = E(\text{rev}) - \text{Abs}[v \cdot t - E(\text{rev}) + E(0)]$$



Pentru reacțiile de reducere  $R + e^- \rightarrow P$  care au loc în prima etapă utilizăm semnele de la numitor (chiar dacă la inversarea variației potențialului va avea loc reacția de oxidare):

$$E(t) = E(\text{rev}) + \text{Abs}[v \cdot t + E(\text{rev}) - E(0)]$$





iv) parametri de concentrație și cinetici:

- concentrația speciei electrochimice analizate în masa electrolitului  $c^b$

- în cazul unui echilibru chimic omogen de tipul  $S \leftrightarrow R$ :

reacția directă  $S \xrightarrow{\vec{k}} R$  cu constanta de viteză  $\vec{k}$

reacția inversă  $R \xrightarrow{\leftarrow{k}} S$  cu constanta de viteză  $\leftarrow{k}$

Constanta de echilibru este dată de relația  $K = \frac{\vec{k}}{\leftarrow{k}}$

Suma constantelor este  $k = \vec{k} + \leftarrow{k}$

- concentrația reactantului R în masa electrolitului  $c_R^b$

- concentrația totală a speciei în masa electrolitului este dată de suma dintre concentrația speciei S și a speciei R:

$$c^b = c_S^b + c_R^b$$

v) parametri de transport:

- coeficientul de difuzie al speciei i este  $D_i$

Se consideră forma plană a electrodului de lucru. Difuzia speciilor electroactive va decurge perpendicular pe suprafața electrodului. Se consideră faptul că, în electrolit, pe o suprafața plană paralelă cu suprafața electrodului, concentrațiile speciilor electroactive sunt constante.

vi) parametri de modelare:

- intervalul de măsurare a timpului  $\delta$

- durata totală a experimentului este un multiplu par al intervalului de măsurare și este dată de relația:

$$t = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v}$$

- numărul total al punctelor de măsurare este dat de relația:

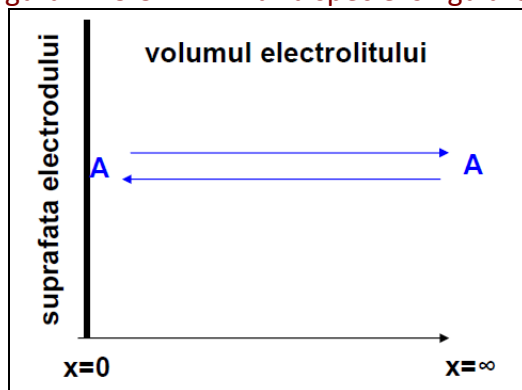
$$N_{\text{max}} = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v \cdot \delta}$$

### 9.3. Modele de difuzie pentru speciile electroactive

#### 9.3.1. Prezența inițială în electrolit a unei singure specii electroactive

Considerăm că inițial, în electrolit, este prezentă o singură specie electroactivă A cu concentrația uniformă  $c_A^b$ . Difuzia acestei specii din electrolit spre suprafața electrodului (sau invers de la suprafața electrodului în electrolit) se va realiza pe o direcție perpendiculară pe suprafața plană a electrodului. Notăm cu x distanța de la molecula speciei A la suprafața electrodului (x=0 reprezintă suprafața electrodului iar  $x=\infty$  reprezintă masa externă a electrolitului).

Figura nr. 9.3.1.1. Difuzia speciei singulare A



Difuzia speciei A este dată de două ecuații:

#### i) legea întâi a lui Fick:

Această lege se aplică în cazul difuziei când există forțe care să mențină constant în timp gradientul de concentrație între un punct situat pe suprafața electrodului și un punct situat în electrolit. Fluxul masic al speciei A este dat de relația:

$$J_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx}$$

unde:

$J_A$  = fluxul speciei A

$D_A$  = coeficientul de difuzie al speciei A

$c_A$  = concentrația speciei A

x = distanța până la suprafața electrodului

## ii) legea a doua a lui Fick:

Legea se aplică în cazul difuziei nestaționare, când nu există forțe care să asigure menținerea constantă în timp a gradientului de concentrație iar fluxurile din electrolit spre electrod sau invers (de la suprafața electrodului în masa externă a electrolitului) sunt variabile în timp:

$$\frac{dc_A(x,t)}{dt} = D_A \cdot \frac{d^2c_A(x,t)}{dx^2}$$

Soluția legii a doua a lui Fick reprezintă o relație care să permită calculul concentrației speciei electroactive A la momentul de timp  $t$  și la distanța  $x$  de suprafața electrodului și care poate fi scrisă în forma:

$$c_A(x,t) = c_A^b + \frac{1}{\sqrt{D_A}} \cdot \int_0^t \frac{J_A(x,\tau)}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{1-\tau}} d\tau = c_A^b + \frac{1}{\sqrt{D_A}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_A(x,t)$$

$$c_A(x,t) = c_A^b + \frac{1}{\sqrt{D_A}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_A(x,t)$$

Această ecuație permite calculul concentrației speciei A la orice moment de timp  $t$  și la orice distanță  $x$  față de suprafața electrodului.

Datorită faptului că reacțiile electrochimice decurg la suprafața electrodului, cazul particular care să permită determinarea concentrației speciei A în funcție de timp, doar la suprafața electrodului ( $x=0$ ) poate fi scrisă în forma:

$$c_A^s(t) = c_A(0,t) = c_A^b + \frac{1}{\sqrt{D_A}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_A^s(t)$$

Relația este valabilă pe ambele direcții de realizare a difuziei (de la electrod în electrolit sau invers) și în condiția în care concentrația speciei A este nulă în electrolit (în acest caz specia A se formează la suprafața electrodului după care va difuza în electrolit). Relația nu este valabilă dacă specia A este antrenată în reacții chimice în electrolit pe parcursul procesului de difuzie. Singura reacție în care este implicată specia A sunt reacțiile de oxido-reducere de la suprafața electrodului, reacții care cauzează gradientul de concentrație și difuzia.

### 9.3.2. Prezența inițială în electrolit a două specii electroactive interconectate

Să considerăm prezența inițială în masa de electrolit a două specii electrochimic active interconectate (oricare dintre aceste două specii pot avea concentrația zero).

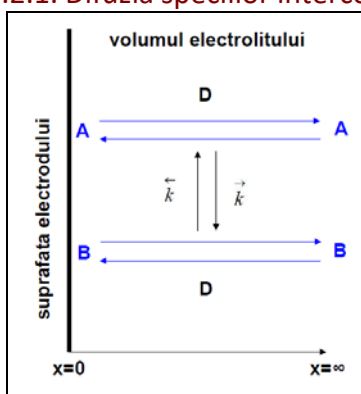
Considerăm reacția de echilibru dintre cele două specii:



reacția directă  $A \xrightarrow{\vec{k}} B$  cu constanta de viteză  $\vec{k}$  și viteza de reacție:  $v_A = -\frac{dc_A}{dt} = \vec{k} \cdot c_A$

reacția inversă  $B \xrightarrow{\overleftarrow{k}} A$  cu constanta de viteză  $\overleftarrow{k}$  și viteza de reacție:  $v_B = -\frac{dc_B}{dt} = \overleftarrow{k} \cdot c_B$

Figura nr. 9.3.2.1. Difuzia speciilor interconectate A și B



Constanta reacției omogene de echilibru este dată de relația  $K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$

În masa externă a electrolitului se stabilește echilibrul dintre cele două reacții. Acestea vor avea viteze egale, în consecință putem considera egalitatea:

$$\vec{k} \cdot c_A^b = \overleftarrow{k} \cdot c_B^b$$

Concentrația totală a speciilor interconectate în masa electrolitului este dată de suma dintre concentrația speciei A și a speciei B:

$$c^b = c_A^b + c_B^b = c_A^b + \frac{\vec{k} \cdot c_A^b}{\overleftarrow{k}} = c_A^b \cdot \left(1 + \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}\right) = (1 + K) \cdot c_A^b$$

Datorită faptului că în acest caz în sistemul omogen pentru fiecare dintre speciile A și B mai există două căi de modificare a concentrațiilor (reacțiile chimice  $v_1$  și  $v_2$ ), acești termeni de variație suplimentară trebuie introduși în formula legii a doua a lui Fick:

$$\frac{dc_A(x,t)}{dt} = D_A \cdot \frac{d^2c_A(x,t)}{dx^2} - \overset{\rightarrow}{k} \cdot c_A(x,t) + \overset{\leftarrow}{k} \cdot c_B(x,t)$$

$$\frac{dc_B(x,t)}{dt} = D_A \cdot \frac{d^2c_B(x,t)}{dx^2} + \overset{\rightarrow}{k} \cdot c_A(x,t) - \overset{\leftarrow}{k} \cdot c_B(x,t)$$

Pentru ambele specii s-a considerat faptul că valorile coeficienților de difuzie sunt egali cu D. Suma concentrațiilor individuale reprezintă concentrația totală:

$$c_{\Sigma}(x,t) = c_A(x,t) + c_B(x,t)$$

Diferența dintre concentrația speciei A și concentrația speciei A dacă s-ar afla în echilibru cu specia B este data de relația:

$$c_{\Delta}(x,t) = c_A(x,t) - c_{Ae}(x,t) = c_A(x,t) - \frac{\overset{\leftarrow}{k}}{\overset{\rightarrow}{k}} \cdot c_B(x,t) = c_A(x,t) - \frac{c_B(x,t)}{K}$$

Ecuatiile Fick corespunzătoare sunt:

$$\boxed{\frac{dc_{\Sigma}(x,t)}{dt} = D_A \cdot \frac{d^2c_{\Sigma}(x,t)}{dx^2}} \quad [1]$$

$$\boxed{\frac{dc_{\Delta}(x,t)}{dt} = D_A \cdot \frac{d^2c_{\Delta}(x,t)}{dx^2} - \left[ \overset{\rightarrow}{k} + \overset{\leftarrow}{k} \right] \cdot c_{\Delta}(x,t) = D_A \cdot \frac{d^2c_{\Delta}(x,t)}{dx^2} - k \cdot c_{\Delta}(x,t)} \quad [2]$$

Soluția particulară a ecuației [1] pentru x=0 (modificările concentrațiilor speciilor la suprafața electrodului) are forma:

$$c_{\Sigma}^s(t) = c^b + \frac{1}{\sqrt{D}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_{\Sigma}^s(x,t)$$

$$c_A^s(t) + c_B^s(t) = c^b + \frac{1}{\sqrt{D}} \cdot \left[ \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_A^s(t) + \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_B^s(t) \right] \quad [3]$$

Soluția particulară a ecuației [2] pentru x=0 și pentru care se consideră că în masa externă a electrolitului echilibrul celor două specii este asigurat  $c_{\Delta}^b = 0$ , se poate scrie în forma:

$$c_{\Delta}^s(t) = c_A^s(t) - \frac{c_B^s(t)}{K} = \frac{\exp\{-k \cdot t\}}{\sqrt{D}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} \cdot \left[ J_A^s(t) \cdot \exp\{k \cdot t\} - \frac{J_B^s(t)}{K} \cdot \exp\{k \cdot t\} \right] \quad [4]$$

Concentrațiile speciilor A și B de la suprafața electrodului se vor obține prin rezolvarea sistemului de ecuații formate de relațiile [3] și [4]. Soluțiile acestui sistem sunt:

$$c_A^s(t) = \frac{c^b}{1+K} + \frac{1}{(1+K) \cdot \sqrt{D}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} [J_A^s(t) + J_B^s(t)] + \frac{\exp\{-k \cdot t\}}{(1+K) \cdot \sqrt{D}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} \{ [K \cdot J_A^s(t) - J_B^s(t)] \cdot \exp\{k \cdot t\} \}$$

$$c_B^s(t) = \frac{K \cdot c^b}{1+K} + \frac{K}{(1+K) \cdot \sqrt{D}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} [J_A^s(t) + J_B^s(t)] - \frac{\exp\{-k \cdot t\}}{(1+K) \cdot \sqrt{D}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} \{ [K \cdot J_A^s(t) - J_B^s(t)] \cdot \exp\{k \cdot t\} \}$$

Dacă una dintre speciile A și B sunt electropasive, fluxul speciei se anulează  $J_i^s(t) = 0$

Dacă ambele specii sunt electroactive, fluxurile lor la suprafața electrodului vor fi proporționale cu densitățile curentului electric.

#### 9.4. Conectarea fluxurilor de masă cu variabilele electrice

Fluxurile de masă ale speciilor electroactive, de la suprafața electrodului de lucru, trebuie corelate cu variabilele electrice ale procesului: potențialul de electrod E și intensitatea curentului faradaic I, care sunt dependente de timp. Modelarea voltamogramelor reprezintă dependențele în timp ale variației E(t) versus I(t).

Corelațiile fluxurilor reactantului R și a produsului de reacție P de la suprafața electrodului cu intensitatea curentului electric sunt date de relațiile:

$$J_R^s(t) = \frac{(-/+ )I(t)}{F \cdot A}$$

$$J_P^s(t) = \frac{(+/- )I(t)}{F \cdot A}$$

Nu trebuie să uităm că semnele de la numărător se utilizează în cazul în care  $\frac{dE}{dt} > 0$  (reacția primară este de oxidare) iar semnele de la numitor se utilizează în cazul în care  $\frac{dE}{dt} < 0$  (reacția primară este de reducere).

Relațiile de mai sus corespund transferului unui singur electron la (sau de la) un singur ion (molecula sau atom) a speciei electroactive. În cazul în care procesul redox este mai complicat se va avea în vedere corectarea celor două relații conform stoechiometriei. În cazul în care în procesul electrochimic sunt implicați mai mulți electroni, numărul acestor electroni este simbolizat prin simbolul n.

Considerăm forma relației Butler-Volmer:

$$i = i_a - i_c = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot e^{\frac{-Ea(a)}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{Red}} - n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot e^{\frac{-Ea(c)}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{Ox}}$$

$$i = i_a - i_c = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot e^{\frac{-[E_a^0 - (1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta]}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{Red}} - n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot e^{\frac{-[E_a^0 + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta]}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{Ox}}$$

$$i = i_a - i_c = n \cdot F \cdot k_a^0 \cdot c_{\text{Red}} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - n \cdot F \cdot k_c^0 \cdot c_{\text{Ox}} \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Considerăm relațiile:

$$k_a^0 = k_c^0 = k^0$$

$$K_0 = k^0 \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}}$$

Relația Butler-Volmer se poate scrie în forma:

$$i = i_a - i_c = n \cdot F \cdot K_0 \cdot c_{\text{Red}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - n \cdot F \cdot K_0 \cdot c_{\text{Ox}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$-i = n \cdot F \cdot K_0 \cdot c_{\text{Ox}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - n \cdot F \cdot K_0 \cdot c_{\text{Red}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$-\frac{I}{n \cdot F \cdot K_0} = c_{\text{Ox}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - c_{\text{Red}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Considerăm relația:

$$\eta = E - E^0$$

Se obține:

$$-\frac{i}{n \cdot F \cdot K_0} = c_{\text{Ox}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E^0)}{R \cdot T}} - c_{\text{Red}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E^0)}{R \cdot T}}$$

Exprimăm densitatea de curent în funcție de intensitatea curentului electric I și aria electrozului de lucru S și se obține relația Butler-Volmer în forma:

$$\boxed{-\frac{I}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot S} = c_{\text{Ox}} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E^0)}{R \cdot T}} - c_{\text{Red}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E^0)}{R \cdot T}}}$$

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

În această relație considerăm notațiile adoptate pentru reactantul A și produsul de reacție B. Considerăm concentrațiile speciilor electroactive de la suprafața electrodului de lucru. În funcție de direcția de variație a potențialului se poate considera relația Butler-Volmer în următoarea formă care face conexiunea între variațiile potențialului și intensității curentului electric în timp:

$$\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot S} = c_A^s(t) \cdot e^{\frac{(+/-)\alpha \cdot n \cdot F \cdot [E(t) - E^0]}{R \cdot T}} - c_B^s(t) \cdot e^{\frac{(-/+) (1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot [E(t) - E^0]}{R \cdot T}}$$

Factorul de simetrie sau coeficientul de transfer  $\alpha$  este caracteristic primei reacții electrochimice care are loc între momentul inițial și momentul la care are loc inversarea variației de potențial.

Considerăm o funcție  $\xi(t)$  care să cuprindă variația în timp a potențialului electrodului de lucru. Aceasta mai include mărimi constante ca: număr de electroni implicați în reacția electrochimică ( $n$ ), potențialul formal al procesului electrochimic ( $E^0$ ), constanta lui Faraday ( $F$ ) și temperatura ( $T$ ).

$$\xi(t) = e^{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot [E(t) - E^0]}{R \cdot T}}$$

În aceasta relație, termenul  $E(t)$  poate fi scris în forma corelată cu viteza de scanare a potențialului și se obține forma:

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)\text{E}(\text{rev})(+/-)\text{E}(0)]$$

$$\xi(t) = \exp\left\{\frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)\text{E}(\text{rev})(+/-)\text{E}(0)] - E^0}\right\}$$

În aceste condiții, relația Butler-Volmer se poate scrie în forma simplificată:

$$\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot S \cdot [\xi(t)]^\alpha} = c_A^s(t) - \frac{c_B^s(t)}{\xi(t)} \quad [1]$$

Relația [1] corespunde cazului general (considerat cvasireversibil). Pentru cazurile particulare, relația prezintă următoarele simplificări:

- pentru cazul ireversibil când produsul de reacție nu participă la formarea curentului:

$$\frac{I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot S} = (+/-)c_A^s(t) \cdot [\xi(t)]^\alpha$$

- pentru cazul reversibil:

$$c_A^s(t) \cdot \xi(t) = c_B^s(t)$$



În cazul în care sistemul electrochimic este reversibil, relația corespunde expresiei potențialului Nernst:

$$E(t) = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_B^s(t)}{c_A^s(t)}$$

### 9.5. Modul de realizare al algoritmului de semiintegrare

Operatorul  $\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}}$  aplicat funcției  $f(t)$  se numește **operatorul de semiintegrare**. Funcția  $f$  poate fi reprezentată de o intensitate (densitate) de curent, un flux de substanța sau o concentrație și este variabilă în timp ( $t$ ).

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} f(t) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \frac{\delta^{1/2}}{\Gamma(1/2)} \cdot \sum_{n=0}^{(t/\delta)-1} \frac{\Gamma(n+1/2)}{\Gamma(n+1)} \cdot f(t-n \cdot \delta) \right\}$$

unde:

$n$  = index de însumare

$\Gamma$  = funcția gamma

Funcția gamma este definită ca:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \cdot e^{-t} dt$$

Dacă  $n$  este un număr întreg pozitiv, atunci funcția gamma are forma:

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

Algoritmul de calcul are la baza o sumă ponderată, conform relației:

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} f(t) = \sqrt{\frac{t}{N}} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} w_n \cdot f\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)$$

unde:

$$N = \frac{t}{\delta}$$

Coeficienții de ponderare  $w$  se calculează în baza relației:

$$w_n = \frac{(2 \cdot n - 1)!!}{(2n)!!}$$

Coeficienții de ponderare  $w$  se pot calcula mai ușor în mod iterativ:

$$w_0 = 1$$

$$w_1 = \frac{1}{2}$$

$$w_2 = \frac{3}{8}$$

$$w_3 = \frac{5}{16}$$

.....

$$w_n = \frac{2 \cdot n - 1}{2 \cdot n} \cdot w_{n-1}$$

Algoritmul de calcul al semiintegralei este dat de relația:

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} f(t) = \sqrt{\delta} \cdot f(t) + \sqrt{\delta} \cdot \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot f\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)$$

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} f(t) = \sqrt{\delta} \cdot \left[ f(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot f\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right]$$

Relația permite calculul semiintegralei funcției  $f(t)$  la un anumit moment de timp  $t = N \cdot \delta$  în baza valorilor ponderate ale funcției la momentele anterioare de timp cuprinse între 0 și  $t$ . **Se include valoarea funcției la momentul de timp  $t$  dar se exclude valoarea funcției la momentul 0 de timp.**

Acest algoritm de calcul prezintă erori mari pentru un număr mic de date dar aceste erori devin neglijabile când numărul datelor crește semnificativ.

În cazul modelării voltametriei ciclice există două tipuri de funcții în care se aplica algoritmul de semiintegrare:

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) = \sqrt{\delta} \cdot \left[ I(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right]$$

$$\exp(-k \cdot t) \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} [I(t) \cdot \exp(k \cdot t)] = \sqrt{\delta} \cdot \exp(-k \cdot t) \cdot \left[ I(t) \cdot \exp(k \cdot t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \cdot \exp(k \cdot t) \right]$$

$$\exp(-k \cdot t) \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} [I(t) \cdot \exp(k \cdot t)] = \sqrt{\delta} \cdot \left[ I(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \cdot \exp\left(-\frac{n}{N} k \cdot t\right) \right]$$

Se evidențiază faptul ca în ambele relații exista doi termeni: un termen care arată contribuția curentului la momentul de timp  $t$  și un alt termen care reprezintă contribuția curenților anterior momentului  $t$  de timp.

Pentru simplificarea relațiilor de modelare a procesului de voltametrie ciclică, considerăm următoarele notații:

$$I(<t) = \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)$$

$$I((<t,k) = \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \cdot \exp\left(-\frac{n}{N} k \cdot t\right)$$

Simbolizarea  $(<t)$  arată contribuția curenților care au curs anterior momentului de timp  $t$  la obținerea semiintegralelor.

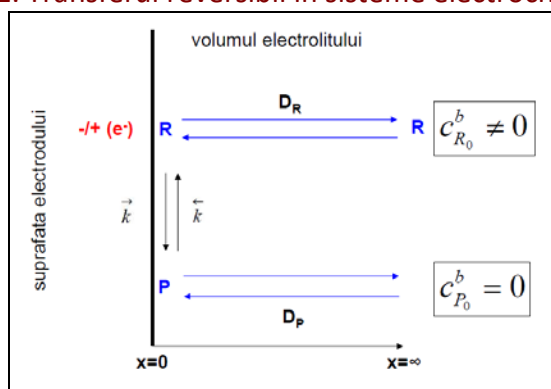
### 9.6. Modelarea numerică a voltametriei ciclice: transferul reversibil al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SR)

În acest caz al modelării voltametriei ciclice, se consideră faptul că inițial în electrolit este prezent doar reactantul R. Acesta va participa la suprafața electrodului de lucru la o reacție redox (care poate fi o reacție de oxidare sau o reacție de reducere) și va forma produsul de reacție P, care ulterior va difuza în masa electrolitului. Transferul de electroni prin interfața electrod-electrolit se considera reversibil, adică atât procesul direct cât și procesul invers decurg cu aceeași ușurință din punctul de vedere al transferului de electroni.

- reacția de oxidare:  $R - e^- \rightarrow P$

- reacția de reducere:  $R + e^- \rightarrow P$

Figura nr. 9.6.1. Transferul reversibil în sisteme electrochimice omogene



Considerăm relațiile care descriu fluxurile de masă:

$$c_R^s(t) = c_R^b + \frac{1}{\sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_R^s(t)$$

$$c_P^s(t) = \frac{1}{\sqrt{D_P}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_P^s(t)$$

Realizăm corelarea dintre fluxurile de masă și densitatea curentului electric:

$$J_R^s(t) = \frac{(-/+ )I(t)}{n \cdot F \cdot A}$$

$$J_P^s(t) = \frac{(+/- )I(t)}{n \cdot F \cdot A}$$

Se obțin relațiile:

$$c_R^s(t) = c_R^b(-/+)\frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)$$

$$c_P^s(t) = (+/-)\frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_P}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)$$

Conectăm concentrațiile celor două specii de la suprafața electrodului conform relației lui Nernst și obținem:

$$c_R^s(t) \cdot \xi(t) = c_P^s(t)$$

$$\left[ c_R^b(-/+) \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) \right] \cdot \xi(t) = (+/-) \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_P}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)$$

După rearanjarea termenilor se obține relația:

$$\left[ 1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} \right] \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) = (+/-) n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}$$

Considerăm algoritmul de calcul al semiintegralei:

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) = \sqrt{\delta} \cdot \left[ I(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right]$$

Relația care permite calculul prin iterație a intensității curentului electric este:

$$I(t) = \frac{(+/-) n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)$$

unde:

$$\xi(t) = \exp \left\{ \frac{(+/-) n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)]E(\text{rev})(+/-)E(0)] - E^0 \right\}$$

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)]E(\text{rev})(+/-)E(0)$$

Implementarea algoritmului de calcul iterativ:

a) Se stabilesc valorile de start, valoarea de inversare a potențialului electric și viteza de scanare a potențialului:

$$\begin{aligned} E(0) &= -0.3V \\ E(\text{rev}) &= +0.3V \\ v &= 1V/s \end{aligned}$$

Timpul corespunzător scanării directe a potențialului de la -0.3V la +0.3V și a scanării inverse de la +0.3V la -0.3V se calculează cu relația:

$$t = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v} = \frac{2 \cdot \text{Abs}[(0.3) - (-0.3)]}{1} = \frac{2 \cdot 0.6}{1} = 1.20s$$

b) Se stabilește pasul de variație a timpului și se calculează rezoluția modelării:

$$\delta = 0.0012s$$

Se calculează rezoluția modelării (numărul de puncte de măsurare a potențialului și a intensității curentului electric):

$$N_{\max} = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v \cdot \delta} = \frac{2 \cdot \text{Abs}[(-0.3) - (+0.3)]}{1 \cdot 0.0012} = \frac{2 \cdot 0.6}{0.0012} = 1000 \text{ puncte}$$

- Dacă vom considera un pas de variație a timpului de 0.00012 s numărul punctelor necesare construcției voltamogramei este 10000 (foarte ridicat).

- Dacă vom considera un pas de variație a timpului de 0.12 s numărul punctelor necesare construcției voltamogramei este 10 puncte (foarte scăzut), generând erori mari de aproximare iterativa ducând la denaturarea formei voltamogramei.

Pentru a elimina aceste inconveniente se propune impunerea rezoluției maxime a modelului  $N(\max)=2000$  și calcularea incrementului minim de timp, corespunzător vitezei de scanare a potențialului impusă:

$$\delta = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v \cdot N_{\max}} = \frac{2 \cdot \text{Abs}[(-0.3) - (+0.3)]}{1 \cdot 2000} = \frac{2 \cdot 0.6}{2000} = 0.0006s = 0.6ms$$

Pentru modelare se poate considera un increment de timp mai mare de 0.6 ms cu observația că durata totală a experimentului trebuie să fie un multiplu par al acestui increment. În cazul în care se alege o valoare mai mare a incrementului de timp decât valoarea minima a acestuia, rezoluția modelului se va diminua.

c) Calculul iterativ al intensității curentului electric:

Relația care stă la baza modelării voltamogramelor este:

$$I(t) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(t)}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)$$

unde:

$$\xi(t) = \exp\left\{\frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)]E(\text{rev})(+/-)E(0)] - E^0\right\}$$

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)]E(\text{rev})(+/-)E(0)$$

- la momentul inițial  $t=0$  s la valoarea de start a potențialului  $E(0)$  valoarea curentului care trece prin electrodul de lucru este nul. Aceasta este o condiție de alegere a valorii potențialului de start.

- în primul pas consideram  $N=1$ . Termenul sumă din dreapta relației de modelare se anulează:

$$\sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) = \sum_{n=1}^0 w_n \cdot I\left(\frac{1-1}{1} \cdot t\right) = \sum_{n=1}^0 w_n \cdot I\left(\frac{0}{1} \cdot t\right) = \sum_{n=1}^0 w_n \cdot I(0 \cdot t) = \sum_{n=1}^0 w_n \cdot I(0) = \sum_{n=1}^0 w_n \cdot 0 = 0$$

Calculăm curentul care trece prin electrodul de lucru la modificarea timpului cu  $\delta(s)$ :

$$I(\delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(\delta)}}$$

- în pasul al doilea considerăm  $N=2$ . Calculăm curentul care trece prin electrodul de lucru la modificarea timpului cu  $2 \cdot \delta(V)$ :

$$I(2 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \sum_{n=1}^1 w_n \cdot I\left(\frac{2-n}{2} \cdot t\right)$$

$$I(2 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{2-1}{2} \cdot t\right) \right\} = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{1}{2} \cdot t\right) \right\}$$

$$I(2 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \delta\right) \right\} = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I(\delta) \right\}$$

$I(2 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \left\{ \frac{1}{2} \cdot I(\delta) \right\}$
--



- în pasul al treilea considerăm  $N=3$ . Calculăm curentul care trece prin electrodul de lucru la modificarea timpului cu  $3 \cdot \delta(V)$ :

$$I(3 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(3 \cdot \delta)}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(3 \cdot \delta)}} - \sum_{n=1}^2 w_n \cdot I\left(\frac{3-n}{3} \cdot t\right)$$

$$I(3 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(3 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{3-1}{3} \cdot t\right) + w_2 \cdot I\left(\frac{3-2}{3} \cdot t\right) \right\} = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(3 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{2}{3} \cdot t\right) + w_2 \cdot I\left(\frac{1}{3} \cdot t\right) \right\}$$

$$I(3 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(3 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{2}{3} \cdot 3 \cdot \delta\right) + w_2 \cdot I\left(\frac{1}{3} \cdot 3 \cdot \delta\right) \right\} = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(3 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I(2 \cdot \delta) + w_2 \cdot I(\delta) \right\}$$

$$I(3 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(2 \cdot \delta)}} - \left\{ \frac{1}{2} \cdot I(2 \cdot \delta) + \frac{3}{8} \cdot I(\delta) \right\}$$

- în pasul al patrulea considerăm  $N=4$ . Calculăm curentul care trece prin electrodul de lucru la modificarea timpului cu  $4 \cdot \delta(V)$ :

$$I(4 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(4 \cdot \delta)}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(4 \cdot \delta)}} - \sum_{n=1}^3 w_n \cdot I\left(\frac{4-n}{4} \cdot t\right)$$

$$I(4 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(4 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{4-1}{4} \cdot t\right) + w_2 \cdot I\left(\frac{4-2}{4} \cdot t\right) + w_3 \cdot I\left(\frac{4-3}{4} \cdot t\right) \right\}$$

$$I(4 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(4 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{3}{4} \cdot t\right) + w_2 \cdot I\left(\frac{2}{4} \cdot t\right) + w_3 \cdot I\left(\frac{1}{4} \cdot t\right) \right\}$$

$$I(4 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(4 \cdot \delta)}} - \left\{ w_1 \cdot I\left(\frac{3}{4} \cdot 4 \cdot \delta\right) + w_2 \cdot I\left(\frac{2}{4} \cdot 4 \cdot \delta\right) + w_3 \cdot I\left(\frac{1}{4} \cdot 4 \cdot \delta\right) \right\}$$

$$I(4 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(4 \cdot \delta)}} - \{w_1 \cdot I(3 \cdot \delta) + w_2 \cdot I(2 \cdot \delta) + w_3 \cdot I(1 \cdot \delta)\}$$

$$I(4 \cdot \delta) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(4 \cdot \delta)}} - \left\{ \frac{1}{2} \cdot I(3 \cdot \delta) + \frac{3}{8} I(2 \cdot \delta) + \frac{5}{16} \cdot I(1 \cdot \delta) \right\}$$

Procesul va decurge iterativ în mod similar până la ultimul pas în care se va calcula curentul electric corespunzător momentului final de timp:

$$t_F = \frac{2 \cdot Abs[E(rev) - E(0)]}{v}$$

**Observație:**

La atingerea valorii potențialului de inversare nu se aplică nici o modificare a formulelor de calcul. Transiția între cele două variații directă și inversă a fost aplicată în cadrul relației:

$$\xi(t) = \exp \left\{ \frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(rev)(-/+ )Abs[v \cdot t(-/+ )E(rev)(+/-)E(0)] - E^0] \right\}$$

**d) Reprezentarea voltamogramei:** Se va reprezenta diagrama de variație a intensității curentului electric în funcție de valorile corespunzătoare ale potențialului aplicat electrozudului de lucru.

### 9.7. Modelarea numerică a voltametriei ciclice: transferul cvasireversibil al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SC)

În acest caz al modelării voltametriei ciclice, se consideră faptul că inițial în electrolit este prezent doar reactantul R. Acesta va participa la suprafața electrodului de lucru la o reacție redox (care poate fi o reacție de oxidare sau o reacție de reducere) și va forma produsul de reacție P, care ulterior va difuza în masa electrolitului. Transferul de electroni prin interfața electrod-electrolit se considera cvasireversibil, adică între procesul direct și procesul invers va exista o diferență între ușurința cu care se realizează transferul electronilor prin interfața. Aceasta diferență este asimilată factorului de simetrie (sau coeficientului de transfer)  $\alpha$ .

- reacția de oxidare:  $R - e^- \rightarrow P$

- reacția de reducere:  $R + e^- \rightarrow P$

Considerăm relațiile care descriu fluxurile de masă:

$$c_R^s(t) = c_R^b + \frac{1}{\sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_R^s(t)$$

$$c_P^s(t) = \frac{1}{\sqrt{D_P}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_P^s(t)$$

Realizăm corelarea dintre fluxurile de masă și densitatea curentului electric:

$$J_R^s(t) = \frac{(-/+ )I(t)}{n \cdot F \cdot A}$$

$$J_P^s(t) = \frac{(+/- )I(t)}{n \cdot F \cdot A}$$

Se obțin relațiile:

$$c_R^s(t) = c_R^b (-/+ ) \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)$$

$$c_P^s(t) = (+/- ) \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_P}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)$$

Conectăm concentrațiile celor două specii de la suprafața electrodului conform cazului general al relației Butler-Volmer:

$$\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A \cdot [\xi(t)]^\alpha} = c_R^s(t) - \frac{c_P^s(t)}{\xi(t)}$$

Se obține:

$$\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A \cdot [\xi(t)]^\alpha} = c_R^b(-/+)-\frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) - \frac{(+/-)-\frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_P}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)}{\xi(t)}$$

După rearanjarea termenilor se obține relația:

$$\frac{I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A \cdot [\xi(t)]^\alpha} = (+/-)c_R^b - \left[ \frac{1}{\sqrt{D_R}} + \frac{1}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} \right] \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} \frac{I(t)}{n \cdot F \cdot A}$$

Introducem relația de calcul a semiintegralei:

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) = \sqrt{\delta} \cdot \left[ I(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right]$$

Obținem relația:

$$\frac{I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A \cdot [\xi(t)]^\alpha} = (+/-)c_R^b - \left[ \frac{1}{\sqrt{D_R}} + \frac{1}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} \right] \cdot \left\{ \sqrt{\delta} \cdot \left[ I(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right] \right\}$$

După rearanjarea termenilor se obține relația care permite calculul prin iterație a intensității curentului electric:

$$I(t) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R} - \left[ 1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} \right] \cdot \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} + \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta} \cdot K_0 \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$$

unde:

$$\xi(t) = \exp \left\{ \frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \left[ E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)]E(\text{rev})(+/-)E(0) \right] - E^0 \right\}$$

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)]E(\text{rev})(+/-)E(0)$$

$K_0$  reprezintă constanta formală a reacției de transfer de electroni:

$$k_a^0 = k_c^0 = k^0$$

$$K_0 = k^0 \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}}$$

**Implementarea algoritmului de calcul iterativ:**

a) Se stabilesc valorile de start, valoarea de inversare a potențialului electric și viteza de scanare a potențialului:

$$E(0) \quad \text{V}$$

$$E(\text{rev}) \quad \text{V}$$

$$v \quad \text{V/s}$$

Se calculează timpul corespunzător scanării (directe și inverse) cu relația:

$$t = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v}$$

Se stabilește pasul de variație a timpului  $\delta(s)$  și se calculează rezoluția modelării (numărul de puncte de măsurare a potențialului și a intensității curentului electric) cu relația:

$$N_{\text{max}} = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v \cdot \delta}$$

b) Calculul iterativ al intensității curentului electric:

Relația care stă la baza modelării voltamogramelor este:

$$I(t) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}} \left[ 1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} \right] \cdot \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} + \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta} \cdot K_0 \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$$

unde:

$$\xi(t) = \exp\left\{ \frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)\text{E}(\text{rev})(+/-)\text{E}(0)] - E^0] \right\}$$

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+)\text{E}(\text{rev})(+/-)\text{E}(0)]$$

$$K_0 = k^0 \cdot e^{\frac{-E_a^0}{RT}}$$

- la momentul inițial  $t=0$  s la valoarea de start a potențialului  $E(0)$  valoarea curentului care trece prin electrodul de lucru este nul. Aceasta este o condiție de alegere a valorii potențialului de start.

- în primul pas considerăm  $N=1$ . Termenul sumă din dreapta al numărătorului din relația de modelare se anulează. Calculăm curentul care trece prin electrodul de lucru la modificarea timpului cu  $\delta(s)$ :

$$I(\delta) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_p}} + \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta} \cdot K_0 \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$$

Calculul iterativ al curenților și tensiunilor în pași de  $\delta(s)$  se calculează similar modului prezentat în capitolul anterior 9.6.

c) **Reprezentarea voltamogramei:** Se va reprezenta diagrama de variație a intensității curentului electric în funcție de valorile corespunzătoare ale potențialului aplicat electrodului de lucru.

### 9.8. Modelarea numerică a voltametriei ciclice: transferul ireversibil al electronilor în sisteme electrochimice omogene (SI)

Inițial în electrolit este prezent doar reactantul R. Acesta va participa la suprafața electrodului de lucru la o reacție redox (care poate fi o reacție de oxidare sau o reacție de reducere) și va forma produsul de reacție P, care ulterior va difuza în masa electrolitului. Transferul de electroni prin interfața electrod-electrolit se considera ireversibil, adică se va realiza procesul direct iar procesul invers va fi blocat și nu va avea loc. La suprafața electrodului se va realiza un singur proces electrochimic:

- reacția de oxidare:  $R - e^- \rightarrow P$

sau

- reacția de reducere:  $R + e^- \rightarrow P$

Fluxul de masă al produsului de reacție nu va participa la formarea curentului electric. Considerăm relația care descrie fluxul de masă al reactantului spre suprafața electrodului și realizăm corelarea cu densitatea curentului electric:

$$c_R^s(t) = c_R^b + \frac{1}{\sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} J_R^s(t)$$

$$J_R^s(t) = \frac{(-/+ )I(t)}{n \cdot F \cdot A}$$

Se obține relația:

$$c_R^s(t) = c_R^b(-/+ ) \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)$$

Considerăm relația **Butler-Volmer** pentru procesele ireversibile:

$$\boxed{\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A \cdot [\xi(t)]^\alpha} = c_R^s(t)}$$

Se obține relația:

$$\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A \cdot [\xi(t)]^\alpha} = c_R^b(-/+ ) \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_R}} \cdot \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t)$$



Introducem relația de calcul a semiintegralei:

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) = \sqrt{\delta} \cdot \left[ I(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right]$$

Se obține relația:

$$\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A \cdot [\xi(t)]^\alpha} = c_R^b (-/+ ) \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_R}} \cdot \left[ \sqrt{\delta} \cdot \left[ I(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right] \right]$$

După rearanjarea termenilor se obține relația care permite calculul prin iterație a intensității curentului electric:

$$I(t) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{K_0 \cdot \sqrt{\delta} \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$$

unde:

$$\xi(t) = \exp\left\{ \frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(\text{rev})(-/+ ) \text{Abs}[v \cdot t(-/+ )E(\text{rev})(+/-)E(0)] - E^0] \right\}$$

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+ ) \text{Abs}[v \cdot t(-/+ )E(\text{rev})(+/-)E(0)]$$

$K_0$  reprezintă constanta formală a reacției de transfer de electroni:

$$k_a^0 = k_c^0 = k^0$$

$$K_0 = k^0 \cdot e^{\frac{-E_a^0}{R \cdot T}}$$

**Implementarea algoritmului de calcul iterativ:**

a) Se stabilesc valorile de start, valoarea de inversare a potențialului electric și viteza de scanare a potențialului:

$$\begin{array}{ll} E(0) & \text{V} \\ E(\text{rev}) & \text{V} \\ v & \text{V/s} \end{array}$$

Se calculează timpul corespunzător scanării (directe și inverse) cu relația:

$$t = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v}$$

Se stabilește pasul de variație a timpului  $\delta(s)$  și se calculează rezoluția modelării (numărul de puncte de măsurare a potențialului și a intensității curentului electric) cu relația:

$$N_{\max} = \frac{2 \cdot \text{Abs}[E(\text{rev}) - E(0)]}{v \cdot \delta}$$

b) Calculul iterativ al intensității curentului electric:

Relația care stă la baza modelării voltamogramelor este:

$$I(t) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{K_0 \cdot \sqrt{\delta} \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$$

unde:

$$\xi(t) = \exp\left\{\frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+ )E(\text{rev})(+/-)E(0)] - E^0]\right\}$$

$$E(t) = E(\text{rev})(-/+)\text{Abs}[v \cdot t(-/+ )E(\text{rev})(+/-)E(0)]$$

$$K_0 = k^0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

- la momentul inițial  $t=0$  s la valoarea de start a potențialului  $E(0)$  valoarea curentului care trece prin electrodul de lucru este nul. Aceasta este o condiție de alegere a valorii potențialului de start.

- în primul pas considerăm  $N=1$ . Termenul sumă din dreapta al numărătorului din relația de modelare se anulează. Calculăm curentul care trece prin electrodul de lucru la modificarea timpului cu  $\delta(s)$ :

$$I(t) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}}}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{K_0 \cdot \sqrt{\delta} \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$$

Calculul iterativ al curenților și tensiunilor în pași de  $\delta(s)$  se calculează similar modului prezentat în capitolul 9.6.

c) **Reprezentarea voltamogramei:** Se va reprezenta diagrama de variație a intensității curentului electric în funcție de valorile corespunzătoare ale potențialului aplicat electrodului de lucru.

### 9.9. Analiza comparativă a variantelor de modelare

În tabelul 9.9.1. se prezintă relațiile utilizate pentru modelarea voltametriei ciclice pentru sistemele cvasireversibile (cazul general) și pentru cazurile particulare ale sistemelor reversibile și ireversibile.

Se observă faptul că modelele de calcul ale intensității curentului electric corespunzătoare sistemelor reversibile și ireversibile sunt cazuri particulare ale cazului general cvasireversibil.

Forma generală de calcul a intensității curentului electric poate fi scrisă în forma:

$$I(t) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}} \left[ 1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} \right] \cdot \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} + \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta} \cdot K_0 \cdot [\xi(t)]^\alpha}} = \frac{M - [1+a] \cdot N}{1+a+b}$$

unde:

$$M = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}}$$

$$a = \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}}$$

$$N = \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)$$

$$b = \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta} \cdot K_0 \cdot [\xi(t)]^\alpha}$$

Tabelul nr. 9.9.1. Relațiile utilizate în modelarea voltametriei ciclice

Relații preliminare	Relații preliminare	Relații preliminare
$t = \frac{2 \cdot Abs[E(rev) - E(0)]}{v}$ $N = \frac{t}{\delta}$ $w_2 = \frac{3}{8}$	$N_{max} = \frac{2 \cdot Abs[E(rev) - E(0)]}{v \cdot \delta}$ $w_0 = 1$ $w_3 = \frac{5}{16}$	$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} f(t) = \sqrt{\delta} \cdot \left[ f(t) + \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot f\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right) \right]$ $w_1 = \frac{1}{2}$ $w_n = \frac{2 \cdot n - 1}{2 \cdot n} \cdot w_{n-1}$
$E(t) = E(rev)(-/+ ) Abs[v \cdot t(-/+ ) E(rev)(+/-) E(0)]$ $\xi(t) = e^{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot [E(t) - E^0]}{R \cdot T}}$ $\xi(t) = \exp\left\{ \frac{(+/-)n \cdot F}{R \cdot T} \cdot [E(rev)(-/+ ) Abs[v \cdot t(-/+ ) E(rev)(+/-) E(0)] - E^0] \right\}$		
Ecuția Butler-Volmer		Calculul iterativ al curenților
<p>Cazul general: procese quasireversibile</p>	$\frac{(+/-)I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot S \cdot [\xi(t)]^\alpha} = c_R^s(t) - \frac{c_P^s(t)}{\xi(t)}$	$I(t) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}} - \left[ 1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} \right] \cdot \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t) \cdot \sqrt{D_P}} + \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta} \cdot K_0 \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$
<p>Cazul particular: procese reversibile</p>	$c_R^s(t) \cdot \xi(t) = c_P^s(t)$	$I(t) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{\xi(t)}}$
<p>Cazul particular: procese ireversibile</p>	$\frac{I(t)}{n \cdot F \cdot K_0 \cdot A} = (+/-)c_R^s(t) \cdot [\xi(t)]^\alpha$	$I(t) = \frac{\frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R}}{\sqrt{\delta}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{K_0 \cdot \sqrt{\delta} \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$

În cazul în care valoarea constantei  $K_0$  tinde spre valori foarte mari termenul  $b$  tinde spre valoarea zero iar relația se reduce la relația de calcul a curenților pentru cazul sistemelor reversibile:

$$I(t) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\delta}} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{\frac{D_R}{D_P}}}{\xi(t)}}$$

În cazul sistemelor ireversibile se poate considera faptul că pentru produsul de reacție P, valoarea coeficientului de difuzie tinde spre infinit (spre valori foarte mari). În aceste condiții, termenul  $a$  tinde spre zero, iar relația de calcul a curenților se reduce la relația corespunzătoare cazului sistemelor ireversibile:

$$I(t) = \frac{(+/-)n \cdot F \cdot A \cdot c_R^b \cdot \sqrt{D_R} - \sum_{n=1}^{N-1} w_n \cdot I\left(\frac{N-n}{N} \cdot t\right)}{1 + \frac{\sqrt{D_R}}{K_0 \cdot \sqrt{\delta} \cdot [\xi(t)]^\alpha}}$$

Algoritmul de modelare poate sta la baza modelării matematice a tuturor metodelor voltametrice de analiză. Acesta a fost prezentat pentru voltametria ciclică, dar se poate particulariza cu ușurința și pentru celelalte metode voltametrice în care singura diferență este forma undei perturbatoare  $E=E(t)$ , adică forma de variație a potențialului electric aplicat electrozudului de lucru (WE). Raționamentul de calcul a intensității curentului electric rămâne același. În funcție de semnalul de tensiune aplicat electrozudului de lucru, caracteristic metodei voltametrice de analiza, se va obține forma corespunzătoare a voltamogramei.

Modelarea poate fi extinsă și în alte procese electrochimice: o succesiune de două sau mai multe reacții electrochimice omogene, cuplarea a două sau mai multe reacții omogene în care sunt implicate transferuri de electroni. În toate aceste cazuri, pentru fiecare proces electrochimic poate fi considerat unul dintre variantele de transfer de electroni: sistemul cvasireversibil (SC), sistemul reversibil (SR) sau sistemul ireversibil (SI). Modelările metodelor voltametrice de analiză au avut la bază documentația lui [Oldham și Myland, 2011](#).

## 10. Bibliografie

**Arigo Rosa** – The characterization of electrochemical surface, (2014), Lecture Series, Heterogeneous Catalysis.

**Bazant Martin Z.** – Theory of Electrochemical Kinetics based on nonequilibrium thermodynamics, Departament of Chemical Engineering and Mathematics, Cambridge, Massachusetts 02139, USA .

**Bednar Victoria si Bednar Horst** – Chimie fizică generală, Partea a III-a: Electrochimie, (1978), Editura Didactică și Pedagogică, București.

**Bettowska-Lehman Ewa**, PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTION OF ELECTROLYTES, Electrochemistry for materials science, SUMMARY OF PART IIB, Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Sciences.

**Brett Christopher, Brett Ana Maria Oliviera** – Electrochemistry. Principles, Methods and Applications, (1993), Oxford University Press Inc., New York.

**Calușaru A.** – Depunerea electrolitică a pulberilor metalice, (1976), Editura Științifică și Enciclopedică, București

**Dubouis Nicolas, Grimaud Alexis** – The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors, (2019), Chemical Science, The Royal Society of Chemistry, 10 (40), 9165-9181.

**Elgrishi Noemie, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, Jillian L. Dempsey** – A practical beginner's quide to cyclic voltammety, Journal of chemical education, pubs.acs.org/jchemeduc.

**Filipescu L.** – Tehnologia produselor sodice și clorosodice, (1986), Editura Tehnică, București.

**Firoiu Constantin** – Tehnologia produselor electrochimice, (1983), Editura Didactică și Pedagogică, București.

**Gulaboski Rubin, Pereira Carlos** – Electroanalytical techniques and instrumentation in food analysis, (2008), Otles/Handbook of Food Analysis Instruments 45660\_C017.

**Hideaki Kita** – Periodic variation of exchange current density of hydrogen electrode reaction with atomic number, (1965), J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 13, 2, 151-168.

**Ion Ana, Banică F. G.** – Electrochemical Methods in Electroanalytical Chemistry, (2002), Ars Docendi, Bucharest.

**Baron-Jaimez J., M R Joya and J Barba-Ortega** – Anodic stripping voltammety - ASV for determination of heavy metals, (2013), Journal of Physics: Conference Series, 466, 012023.

## ELECTROCHIMIE ȘI METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

**Mihaly Cozmuța** Anca, Mihaly Cozmuța Leonard și Varga Camelia (\*) – Metode neconvenționale de recuperare a metalelor din soluții apoase, I Recuperarea electrochimică a cuprului din ape uzate folosind electrozi în pat fluidizat, (2006), Editura Risoprint, Cluj Napoca.

**Mihaly Cozmuța** Leonard, Mihaly Cozmuța Anca și Varga Camelia (\*\*) – Metode neconvenționale de recuperare a metalelor din solutii apoase, II Recuperarea unor metale utile în epurarea apelor reziduale din industria minieră, (2006), Editura Risoprint, Cluj Napoca.

**Nenitescu** C.D. – Chimie generală, (1979), Editura Didactică și Pedagogică, București.

**Ngamchuea** Kamonwad, Eloul Shaltiel, Tschulik Kristina, Compton Richard G. – Planar diffusion to macro disc electrodes – what electrode size is required for the Cottrell and Randes-Sevcik equations to apply quantitatively, (2014), J. Solid State Electrochem, 18, 3251-3257.

**Niac** G. și Schonberger E. – Chimie fizică, (1970), Editura Tehnică, București

**Oldham** B. și Myland C., – Modelling cyclic voltammetry without digital simulation, Electrochimica Acta, 56 (28), (2011), (10612-10625).

**Oniciu** Liviu – Chimie fizică. Electrochimie, (1974), Editura Didactică și Pedagogică, București.

**Oniciu** Liviu – Chimie fizică. Electrochimie, Ediția a II-a, (1977), Editura Didactică și Pedagogică, București.

**Oniciu** L. și Grunwald E. – Galvanotehnică, (1980), Editura Științifică și Enciclopedică, București.

**Oniciu** Liviu și Mureșan Liana – Electrochimie aplicată, (1998), Presa Universitară Clujeana, Cluj Napoca.

**Pietrzyk** Donald și Frank Clyde W. – Chimie analitică, (1989), Editura Tehnică, București.

**POSDRU/21/1.5/G/36154**, Raport științific 1. Adaptarea infrastructurii de cercetare de ultimă generație pentru activități suport. Elaborarea testarea și verificarea protocoalelor de practică experimentală pentru echipamente de investigare prin metode electrochimice.

**Ptotsenko** V. S., Danilov F. I. – Activation energy of electrochemical reaction measured at a constant value of electrode potential, (2011), Journal of Electroanalytical Chemistry, 651, 105-110.

**Rieger** Philip – Electrochemistry, (1994), Chapman & Hall, New York.

**Samuel** P. Kounaves – Voltammetric Techniques, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Tufts University, Department of Chemistry.

**Seracu** Dan I. – Îndreptar de chimie analitică, (1989), Editura Tehnică, București.

**Tang** Daoping, Lu Juntao, Zhuang Lin, Liu Peifang – Calculations of the exchange current density for hydrogen electrode reactions: A short review and a new equation, (2010), Journal of Electroanalytical Chemistry, 644, 144-149.

**Vâtcă** Gheorghe – Lucrări practice de analiza instrumentală, (2002), Editura Risoprint, Cluj Napoca.

**Vytras** Karel, Kalcher Kurt – Sensing in Electroanalysis, (2005), University of Pardubice.

**Wang** Joseph – Analytical Electrochemistry, (2020), Second Edition, Wiley-VCH, 0-471-22823-0.

**www1:** Electrochimie

<https://online.fliphtml5.com/czmtu/gkcb/#p=1>.

**www2:** Termodinamică electrochimică

[https://chim.upt.ro/\\_old/comunicate-cadre/17432Chimie\\_IE\\_Curs\\_7.pdf](https://chim.upt.ro/_old/comunicate-cadre/17432Chimie_IE_Curs_7.pdf).

**www3:** CINETICĂ chimică

[https://chim.upt.ro/\\_old/comunicate-cadre/21472Chimie\\_IE\\_Curs\\_8.pdf](https://chim.upt.ro/_old/comunicate-cadre/21472Chimie_IE_Curs_8.pdf).

**www4:** Electrochemistry

<http://chen.chemistry.ucsc.edu/teaching/chem269.htm>.

**www5:** Reaction Kinetics

[https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/100188/10-626-spring-2011/contents/lecture-notes/MIT10\\_626S11\\_lec13.pdf](https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/100188/10-626-spring-2011/contents/lecture-notes/MIT10_626S11_lec13.pdf).

**www6:** Metode electrochimice de analiză

[https://www.hamangiu.ro/upload/cuprins\\_extras/analiza-instrumentala-si-metode-de-separare-a-speciilor-chimice-aplicate-in-domeniul-farmaceutic-piperea-sianu-extras.pdf](https://www.hamangiu.ro/upload/cuprins_extras/analiza-instrumentala-si-metode-de-separare-a-speciilor-chimice-aplicate-in-domeniul-farmaceutic-piperea-sianu-extras.pdf).

**www7:** Electro-analytical Techniques

[https://www.academia.edu/9959762/Electroanalytical\\_techniques\\_I](https://www.academia.edu/9959762/Electroanalytical_techniques_I).

**www8:** Voltammetry

<http://file4.foodmate.net/lesson/99/12.pdf>.

**www9:** CYCLIC Voltammetry

<https://vdocuments.mx/cyclic-voltammetry-read-more-chapter-9-sfuca-aroudgartutorialslecture27-31pdf.html?page=1>.

**www10:** Basics of voltammetry and polarography

[https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download\\_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application\\_note\\_p-2.pdf?revision=e9b0bffd-d76a-4a69-8f2d-3ab72657944c](https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application_note_p-2.pdf?revision=e9b0bffd-d76a-4a69-8f2d-3ab72657944c).

**www11:** CF Electrochimie



<https://dokumen.tips/documents/cf-electrochimie-deliuro-c-cf-electrochimie-7-valentei-lui-n-toate.html?page=1>.

**www12:** Naresh Kuchana – ANALYSIS OF LEAD IN SEAWATER BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY(

[https://www.academia.edu/11845053/ANALYSIS\\_OF\\_LEAD\\_IN\\_SEAWATER\\_BY\\_DIFFERENTIAL\\_PULSE\\_POLAROGRAPHYE21](https://www.academia.edu/11845053/ANALYSIS_OF_LEAD_IN_SEAWATER_BY_DIFFERENTIAL_PULSE_POLAROGRAPHYE21).

**www13:** POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY :BASIC PRINCIPLES  
APPLICATIONS

<https://studylib.net/doc/18850384/polarography-and-voltammetry---basic-principles>.