

IV. TERMODINAMICĂ ELECTROCHIMICĂ

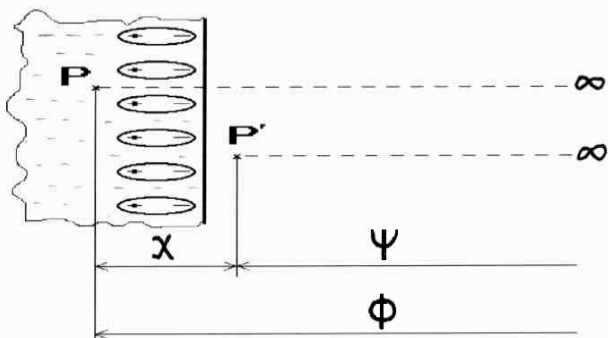
Între două faze A și B aflate în contact apare o zonă în care distribuția particulelor e diferită cea din interiorul fazelor. Dacă fazele A și B aflate în contact conțin particule încărcate electric, se poate produce un transfer de sarcini între cele două faze. Fazele se vor încărca cu sarcini electrice egale și de semne contrare, ansamblul rămânând însă neutru din punct de vedere electric.

Și la introducerea unui metal într-o soluție de electrolit apare o încărcare reciprocă a celor două faze, motiv pentru care zona de separare dintre un metal și o soluție de electrolit a fost denumită **dublu strat electrochimic**. Într-o soluție de electrolit la interfață apare o separare de sarcini datorită orientării moleculelor dipol ale apei. Și la interfața fazei metalice apare o separare de sarcini, deoarece electronii în mișcarea lor depășesc planul delimitat de centrele nucleelor pozitive. Între cele două faze apare astfel o **diferență de potențial**.

Prin definiție, potențialul electric într-un punct al unui sistem material reprezintă lucrul mecanic efectuat la transportul sarcinii unitare pozitive din acel punct la infinit. Potențialul e definit în mod corect în următoarele condiții:

- sarcina unitară pozitivă (sarcina de probă) să poată fi considerată mult mai mică decât celelalte sarcini prezente în sistem, astfel încât să nu deranjeze distribuția acestora;
- sarcina de probă să nu interacționeze chimic cu particulele sistemului.

Pentru un ansamblu metal – soluție de electrolit (M/S) se definesc trei tipuri de potențial:



Potențialul intern, extern și de suprafață pentru o interfață M/S.

1. Potențialul intern sau GALVANI (ϕ) reprezintă potențialul într-un punct P situat în interiorul fazei și reprezintă lucrul efectuat la transportul sarcinii de probă din punctul P la infinit. Această mărime nu poate fi calculată și nici determinată experimental.

2. Potențialul extern sau VOLTA (ψ) reprezintă lucrul efectuat la transportul sarcinii de probă dintr-un punct P' situat foarte aproape de suprafața fazei la infinit. Poate fi calculat sau determinat experimental.

3. Potențialul de suprafață (χ) reprezintă diferența dintre potențialul GALVANI și potențialul VOLTA. Nu se poate calcula și nici determina experimental.

Pentru o interfață metal – soluție de electrolit (M/S) care reprezintă un electrod, potențialele GALVANI ale celor două faze aflate în contact sunt:

$$\phi_M = \psi_M + \chi_M$$

$$\phi_S = \psi_S + \chi_S$$

Potențialul absolut de electrod, notat cu ($\Delta\phi$) reprezintă diferența dintre potențialul GALVANI al metalului și potențialul GALVANI al soluției:

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_S = \psi_M + \chi_M - \psi_S - \chi_S = \Delta\psi + \Delta\chi$$

Fiind o diferență de potențiale GALVANI, potențialul absolut de electrod $\Delta\phi$ nu poate fi calculat și nici determinat experimental. Poate fi însă determinat în mod relativ față de un alt electrod, numit electrod de referință, cu care prin asociere formează o celulă electrochimică. Forța electromotoare (FEM) a acestei celule electrochimice reprezintă **potențialul relativ de electrod**, notat cu **E**. Se mai numește **potențial de electrod**.

Ca electrod de referință față de care se raportează potențialele tuturor electrozilor a fost ales **electrodul standard de hidrogen (ESH)**. Prin convenție se consideră că potențialul absolut al acestui electrod este zero. $\Delta\phi_{ESH} = 0 \text{ V}$.

IV.1. Clasificarea electrozilor

Electrodul reprezintă ansamblul format dintre un conductor de ordinul I și un conductor de ordinul II, adică un metal în contact cu o soluție de electrolit.

În funcție de natura fazelor aflate în contact, electrozii se clasifică în:

- electrozi de ordinul I;
- electrozi de ordinul II;
- electrozi de ordinul III;
- electrozi de amalgam;
- electrozi de gaz;
- electrozi redox.

a) **Electrozii de ordinul I** = sunt alcătuiți dintr-un metal M introdus într-o soluție ce conține ioni M^{z+} . Echilibrul de stabilește între M și M^{z+} .

Exemplu: o bară de cupru introdusă într-o soluție de sulfat de cupru CuSO_4 ; o sîrmă de argint introdusă într-o soluție de azotat de argint AgNO_3 .

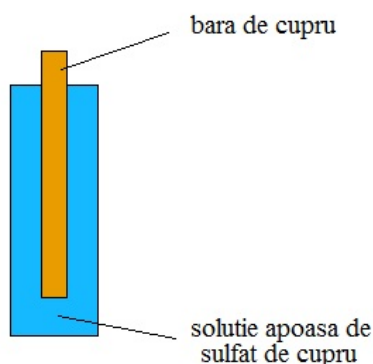


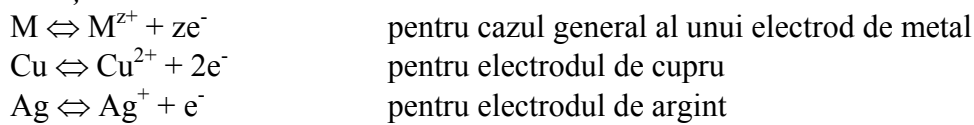
Fig. 1. Electrod de cupru.

Electrodul se reprezintă prin *lanțul electrochimic*, care redă toate fazele aflate în contact.

$M / M^{z+}_{(aq)}$ pentru cazul general al unui electrod de metal
 $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ pentru electrodul de cupru
 $\text{Ag} / \text{Ag}^{+}_{(aq)}$ pentru electrodul de argint

Echilibrul care se stabilește la interfață este un echilibru dinamic, adică numărul atomilor de metal care trec în soluție este egal cu numărul ionilor de metal în sens invers.

Reacția de echilibru



Expresia potențialului relativ de electrod este dată de *relația lui Nernst*:

$$E_e = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{M^{z+}}$$

unde: E = potențialul relativ de electrod, V

E° = potențialul normal sau standard (dacă $t = 25^{\circ}\text{C}$)

R = constanta generală a gazelor; $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

T = temperatura termodinamică, K

z = numărul de electroni implicați în reacția de electrod

F = numărul lui Faraday, $F = 96500 \text{ C/mol}$

a = activitatea ionului metalic în soluție; $a = f \times c$ (f = factorul de activitate; c = concentrația molară, care poate fi aproximată cu concentrația molară pentru soluții diluate).

b) Electrozii de ordinul II = sunt alcătuiți dintr-un metal M care prin intermediul unei sări greu solubile MA_n este în echilibru cu anionul sării greu solubile (A^{z-}) din soluția de electrolit.

Exemplu: electrodul de argint-clorură de argint

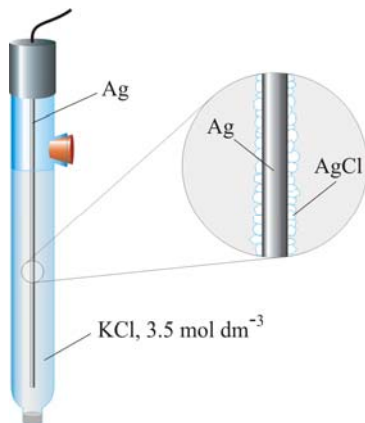


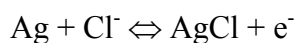
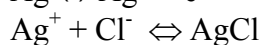
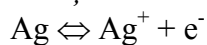
Fig. 2. Electrodul de argint-clorură de argint

Lanțul electrochimic:

$M / MA_{n(s)}, A^{z-}_{(aq)}$ pentru cazul general al unui electrod de ordinul II

$Ag / AgCl_{(s)}, Cl^{-}_{(aq)}$ pentru electrodul de argint-clorură de argint

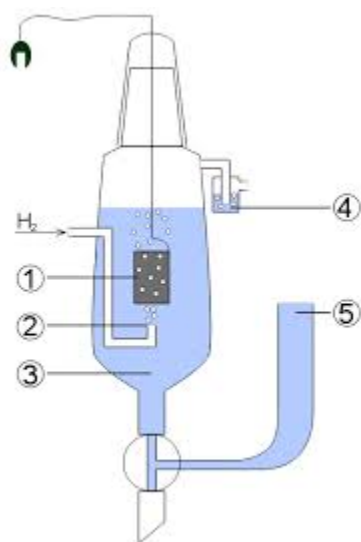
Reacția de echilibru: poate fi scrisă ca suma a două echilibre



Relația lui Nernst:
$$E_e = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

c) Electrozii de gaz = sunt alcătuiți dintr-un metal inert (Au, Pt) introdus într-o soluție de electrolit prin care se barbotează un gaz, soluția conținând ionii gazului respectiv.

Exemplu: electrodul de hidrogen, care este format dintr-o plăcuță de Pt introdusă într-o soluție ce conține ioni H^+ și în care se barbotează hidrogen gazos.



- 1 – plăcuță de platină
- 2 – barbotare de hidrogen
- 3 – soluție de acid, cu $a_{\text{H}^+} = 1$

Fig. 3. Electrodul de hidrogen.

Lanțul electrochimic: $\text{Pt}(\text{H}_2) / \text{H}_2(\text{g}), \text{H}^+(\text{aq})$

Reacția de echilibru: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

Relația lui Nernst:
$$E_e = E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

a_{H^+} = activitatea protonului în soluție

p_{H_2} = presiunea parțială a hidrogenului gazos

d) Electrozi de oxido-reducere = sunt alcătuiți dintr-un metal inert (Au, Pt) introdus într-o soluție ce conține două substanțe capabile să treacă una în cealaltă prin transfer de electroni. Transferul de electroni se realizează prin intermediul metalului.

Exemplu: o plăcuță de platină introdusă într-o soluție ce conține ioni Fe^{2+} și Fe^{3+}

Lanțul electrochimic: $\text{Pt} / \text{Ox}, \text{Red}(\text{aq})$ sau $\text{Pt} / \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

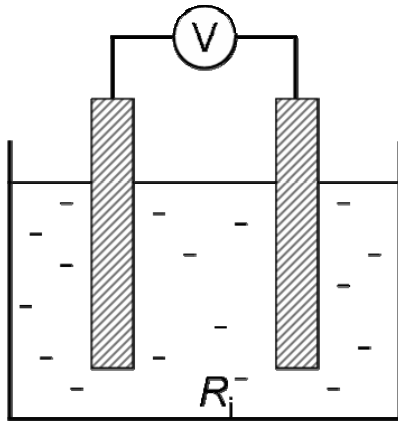
Reacția de echilibru: $m \text{Red} \rightleftharpoons n \text{Ox} + z\text{e}^-$ sau $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

Relația lui Nernst:
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}^n}{a_{\text{Red}}^m}$$
 sau
$$E_e = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{1 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

IV.2. Determinarea experimentală a potențialului de electrod

Potențialul de electrod poate fi determinat numai în mod relativ față de un alt electrod numit electrod de referință. Prin legarea celor doi electrozi se obține o celulă electrochimică. Forța electromotoare (FEM) a acestei celule electrochimice este potențialul relativ de electrod.

Pentru măsurarea forței electromotoare (FEM) nu pot fi utilizate voltmetrele obișnuite (magneto-electrice) deoarece acestea, având o rezistență internă mică (de ordinul $10^4 \Omega/V$), permit trecerea unor curenți de până la $10^{-4}A$, suficient de mari pentru a putea deplasa forța electromotoare de la valoarea de echilibru.



$$U_V = I \cdot R_V$$

$$I = \frac{U}{R_V + R_i}$$

$$U_V = U \frac{R_V}{R_V + R_i}$$

R_i = rezistența internă a celulei electrochimice

Se observă că tensiunea citită la voltmetru (U_V) se apropie de valoarea reală U cu condiția ca $R_V \gg R_i$. Această condiție e îndeplinită de milivoltmetrele electronice cu impedanță de intrare mare ($10^{10} - 10^{12} \Omega/V$). În acest caz, curentul ce trece în timpul măsurării forței electromotoare este prea mic pentru a putea modifica valoarea tensiunii de echilibru.

IV.3. Electrozi de referință

a) Electrodul standard de hidrogen (ESH) = este format dintr-o plăcuță de Pt introdusă într-o soluție de H_2SO_4 în care activitatea protonului este 1 ($a_{H^+} = 1$) iar pe plăcuța se barbotează hidrogen gazos pur la presiunea de 1 atmosferă ($p_{H_2} = 1$).

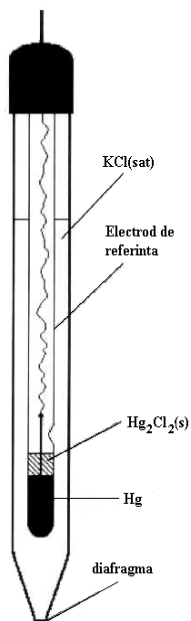
Lanțul electrochimic: $Pt(H_2) / H_2 (1 \text{ atm}), H^+ (a_{H^+} = 1)$

Reacția de echilibru: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

Acest electrod se utilizează foarte rar în practică datorită dificultăților practice de realizare: puritate înaltă a soluției acide și a hidrogenului utilizat.

În locul acestuia se preferă utilizarea altor electrozi de referință, cum sunt electrodul de calomel și electrodul de argint-clorură de argint.

b) Electrodul de calomel = este un electrod de ordinul II



Lanțul electrochimic: Hg / Hg₂Cl₂ (s), KCl_(aq)

Reacția de echilibru: 2 Hg + 2 Cl⁻ ⇌ Hg₂Cl₂ + 2e⁻

Relația lui Nernst: $E_e = E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$

Concentrația soluției de KCl poate fi 0,1 M; 1 M dar de obicei se folosește soluție saturată. Dacă soluția de KCl e saturată, electrodul se numește electrod saturat de calomel (ESC) și are potențialul egal cu 0,243 V.

c) Electrodul de argint-clorură de argint = este un electrod de ordinul II

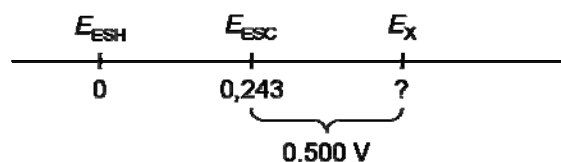
Lanțul electrochimic: Ag / AgCl_(s), Cl⁻_(aq)

Reacția de echilibru: Ag + Cl⁻ ⇌ AgCl + e⁻

Relația lui Nernst: $E_e = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$

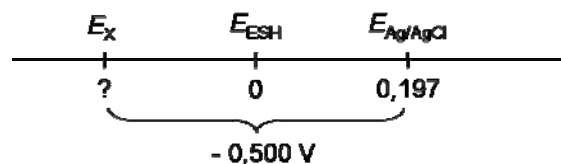
Dacă se folosește o soluție KCl saturată, atunci potențialul electrodului are valoarea 0,197 V.

Valoarea potențialului de electrod măsurată față de un electrod de referință se poate transforma în valoare exprimată față de ESH astfel: la valoarea determinată experimental față de electrodul de referință se adaugă potențialul electrodului de referință.



$$E_X = 0,500 \text{ V / ESC}$$

$$E_X = 0,500 + 0,243 = 0,743 \text{ V}$$



$$E_X = -0,500 \text{ V / Ag/AgCl}$$

$$E_X = -0,500 + 0,197 = -0,303 \text{ V}$$