

V. CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ

Cinetica electrochimică se ocupă cu studiul fenomenelor ce au loc atunci când un electrod este traversat de curent electric. Trecerea unui curent electric printr-un electrod are ca efect deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru. Acest fenomen se numește polarizare, iar electrodul traversat de curent se numește electrod polarizat. Diferența dintre potențialul electrodului polarizat și potențialul de echilibru reprezintă suprapotențialul η :

$$\eta = E_{(i)} - E_{(ech)}$$

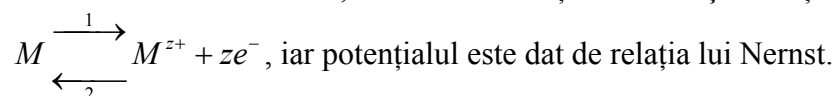
Cauza apariției suprapotențialului se explică prin faptul că una din etapele procesului de electrod este o etapă lentă și pentru ca această etapă, respectiv întregul proces să se desfășoare cu o viteză necesară o energie suplimentară (suprapotențialul).

Tipul de suprapotențial depinde de tipul etapei lente. Există:

- Suprapotențial de transfer de sarcină, atunci când etapa lentă este transferul de sarcină la interfața metal / soluție de electrolit;
- Suprapotențial de transport de masă, apare atunci când etapa lentă este transportul ionilor din masa soluției spre electrod;
- Suprapotențial de cristalizare, atunci când etapa lentă este includerea atomilor de metal într-o rețea cristalină;
- Suprapotențial de reacție, atunci când etapa lentă este o reacție chimică.

V.1. Suprapotențialul de transfer de sarcină

Considerăm un electrod de ordinul I ($M / M^{z+}_{(aq)}$). Dacă electrodul nu este traversat de un curent electric exterior, atunci la interfață se stabilește reacția de echilibru:



Sensul de oxidare ① corespunde cu trecerea unui curent parțial anodic i_a , considerat arbitrar pozitiv, $i_a > 0$.

Sensul de reducere ② corespunde cu trecerea unui curent parțial catodic i_c , considerat arbitrar negativ, $i_c < 0$.

a) La echilibru cei doi curenți parțiali sunt egali între ei și au semne contrare. Această valoare se numește curent de schimb i_0 .

$$(i_a)_{echilibru} = (|i_c|)_{echilibru} = i_0 \text{ (curent de schimb)}$$

Curentul exterior prin interfață este dat de suma curenților parțiali: $i = i_a + i_c$

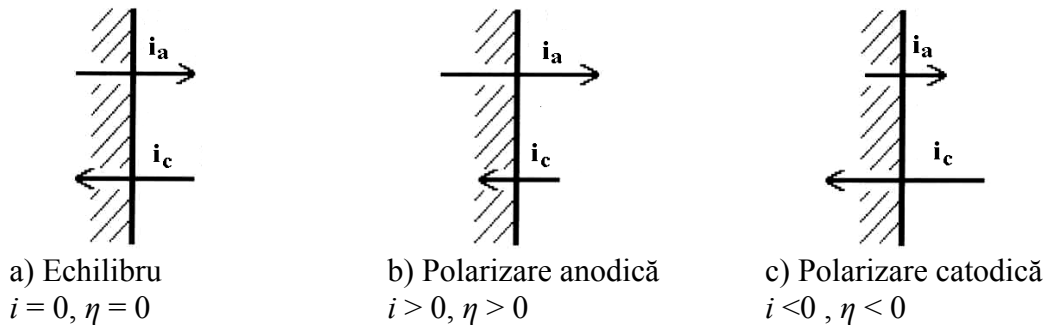
La echilibru curentul exterior este zero, $i = 0$.

b) Dacă se impune ca $i_a > |i_c|$ atunci electrodul va fi polarizat anodic. Curentul exterior va fi pozitiv, $i > 0$.

Potențialul electrodului se va deplasa spre valori pozitive, adică suprapotențialul va fi pozitiv, $\eta > 0$.

c) Dacă se impune ca $|i_c| > i_a$ atunci electrodul va fi polarizat catodic. Curentul exterior va fi negativ, $i < 0$.

Potențialul electrodului se va deplasa spre valori negative, adică suprapotențialul va fi negativ, $\eta < 0$.



Relațiile matematice care exprimă dependența curenților parțiali de suprapotențial sunt:

$$i_a = i_o e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} \text{ și } i_c = -i_o e^{-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}}$$

unde: α și $1 - \alpha$ reprezintă coeficienți de transfer în sens anodic, respectiv catodic.

V.2. Fenomene de polarizare în celule electrochimice

Fenomenele de polarizare se reprezintă grafic cu ajutorul **curbelor de polarizare**, care redau dependența curentului în funcție de potențial sau suprapotențial: $i = f(E)$ sau $i = f(\eta)$.

Se deosebesc două cazuri:

a) Fenomene de polarizare în celule de electroliză

Considerăm o celulă de electroliză formată din doi electrozi de platină introduși în soluție de HCl. Lanțul electrochimic este: (+) Pt / HCl_(aq) / Pt (-).

Reacțiile care au loc la anod și catod la trecerea curentului electric sunt:

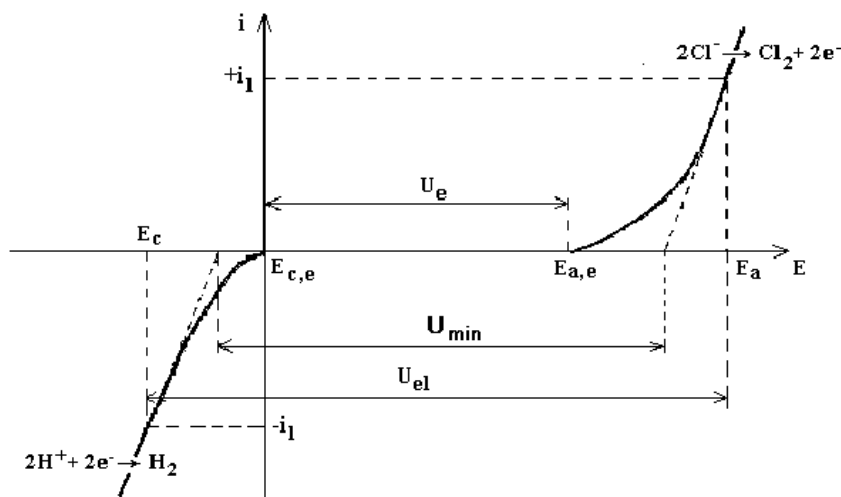
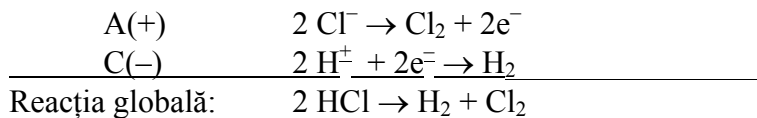


Fig. 1. Curbele de polarizare în celula de electroliză.

Tensiunea cea mai mică pentru care procesul de electrod se desfășoară cu o viteză sesizabilă se numește **tensiune minimă de electroliză**.

Tensiunea minimă de electroliză poate fi determinată în două moduri:

- din diferența punctelor de intersecție ce se obțin prin extrapolarea (prelungirea) curbelor de polarizare;

- pentru procesele ce au loc cu degajarea unui gaz, tensiunea minimă este tensiunea la care se observă apariția primelor bule de gaz.

În timpul electrolizei curentul ce traversează anodul este egal cu curentul ce traversează catodul. Pentru a atinge o anumită valoare a densității de curent i , potențialul anodului trebuie să se deplaseze de la valoarea de echilibru E_{ca} la valoarea E_a . La fel, potențialul catodului trebuie să se deplaseze de la valoarea de echilibru E_{cac} la valoarea E_c .

$$E_a - E_{ca} = \eta_a \quad \text{suprapotențialul anodic, } \eta_a > 0$$

$$E_c - E_{cc} = \eta_c \quad \text{suprapotențialul catodic, } \eta_c < 0$$

Tensiunea dintre electrozi este: $E = E_a - E_c$. Din grafic se observă că:

$$U = U_e + \eta_a + |\eta_c|$$

Concluzie: în cazul celulelor de electroliză, tensiunea necesară pentru producerea electrolizei este întotdeauna mai mare decât tensiunea de echilibru: $U > U_e$.

b Fenomene de polarizare în elemente galvanice

Considerăm elementul Daniell, alcătuit dintr-o bară de cupru introdusă într-o soluție de sulfat de cupru, care se află în contact cu o soluție de sulfat de zinc în care se introduce o bară de zinc.

Lanțul electrochimic este: (+) $\text{CuSO}_4(\text{aq}) // \text{ZnSO}_4(\text{aq}) / \text{Zn}(-)$

La anod are loc procesul de oxidare a zincului, iar la catod are loc depunerea cuprului metalic:

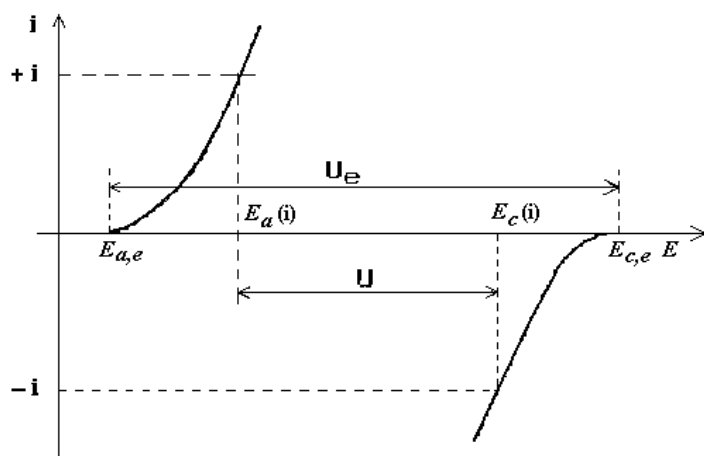
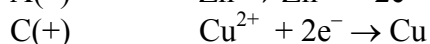
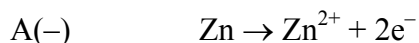


Fig. 2. Curbele de polarizare în elementul galvanic.

Pentru o anumită valoare a densității de curent i , potențialul anodului va ajunge la valoare E_a , iar potențialul catodului va fi E_c . Tensiunea la bornele elementului galvanic în timpul debotării curentului în circuitul exterior va fi diferența dintre potențialul catodului și potențialul anodului: $U = E_c - E_a$. Din grafic se observă că:

$$U = U_e - \eta_a - |\eta_c|$$

Concluzie: în cazul elementelor galvanice, tensiunea în timpul deitării curentului în circuitul exterior este întotdeauna mai mică decât tensiunea de echilibru: $U < U_e$.