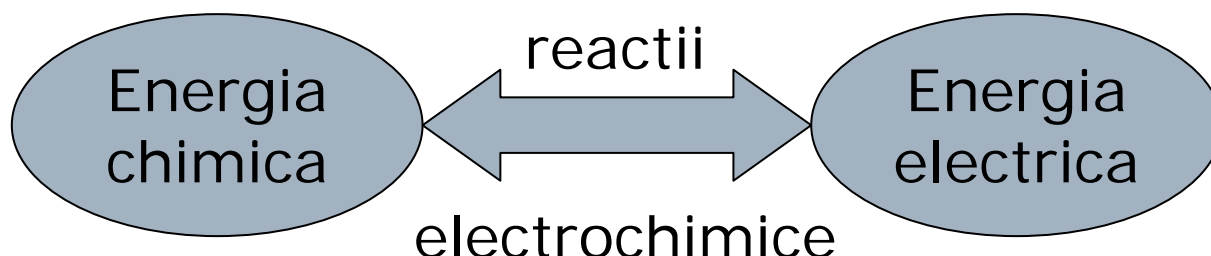


ELECTROCHIMIE

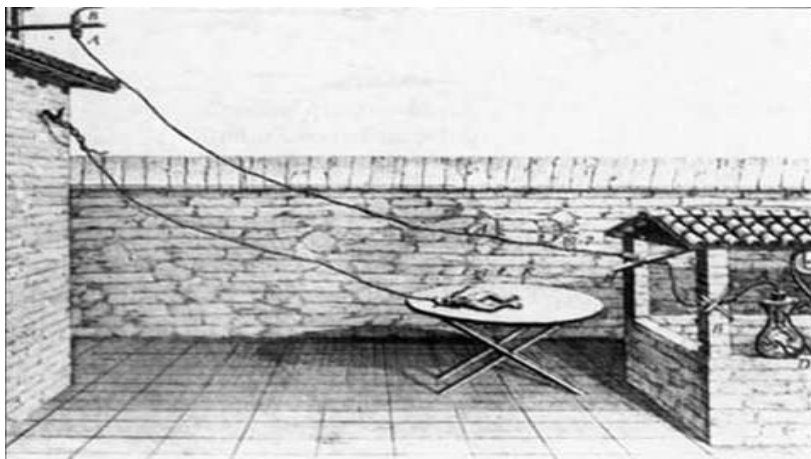
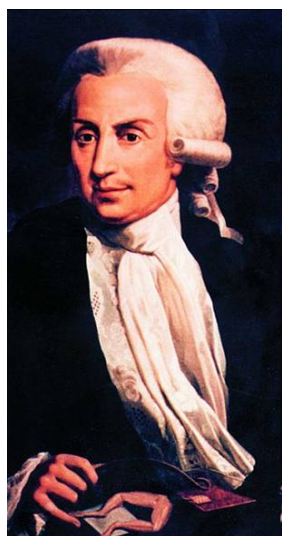
INTRODUCERE

Electrochimia este o știință interdisciplinară, aflată la intersecția dintre chimie și fizică, ce studiază transformările reciproce între energia chimică și energia electrică.



Începuturile electrochimiei datează din secolul al XVIII-lea, iar prima experiență de natură electrochimică a fost efectuată de GALVANI.

În anul 1800, profesorul ALESSANDRO VOLTA a realizat prima sursă chimică de tensiune electrică, cunoscută sub numele de pila VOLTA. Pila VOLTA a fost utilizată de FARADAY în experiențele sale care au dus la formularea legilor electrolizei. FARADAY a introdus noțiunile de anod, catod, electrod, electrolit.



LUIGI GALVANI, profesor de medicina la catedra de anatomie a universitatii din Bologna, Italia este considerat a fi primul care a observat o legatura directa intre reactii chimice si electricitate. In timp ce studia efectele descarcarilor electrice atmosferice, a fixat cirlige de alama intre maduva spinarii unei broaste disecate si un grilaj de fier. Spre uimirea lui, muschii picioarelor au inceput sa se contracte spasmodic, chiar si in absenta fulgerelor. Desi la inceput a interpretat gresit rezultatele, descoperirea lui a dus la formularea conceptului referitor la producerea de curent electric atunci cind doua metale se afla in contact intr-un mediu umed.



ALESSANDRO VOLTA, in timp ce isi prezenta inventia, pila Volta, imparatului francez Napoleon Bonaparte. Alessandro Volta a dedus din experimentul lui Galvani ca se poate produce electricitate cu ajutorul metalelor aflate intr-un mediu umed. Invenstia lui este un dispozitiv format dintr-o succesiune de discuri de cupru si discuri de zinc intre care se afla discuri de hirtie imbibata in solutie salina. La extremitatile dispozitivului erau fixate fire metalice intre care se producea un curent electric continuu de joasa intensitate.



Pila Volta, expusa la Musee des Artes et Metiers, Paris.



MICHAEL FARADAY, fizician si chimist englez. Utilizind dispozitivul inventat de Alessandro Volta, a fost cel care a enuntat legea electrolizei, lege ce sta la baza electrochimiei. El a aratat ca exista o dependenta directa intre cantitatea de electricitate ce trece prin solutie si cantitatea de produsi ce rezulta in urma electrolizei. Ca recunoastere a cercetarilor sale in domeniul electrochimiei, numărul care exprimă cantitatea de electricitate necesară depunerii prin electroliză a unui atom-gram dintr-un element este denumit "constanta lui Faraday".

Bazele termodinamicii electrochimice au fost puse de către NERNST la sfârșitul secolului al XIX-lea. Studiul cineticii fenomenelor electrochimice a fost inițiat la începutul secolului al XX-lea de către TAFEL, BUTLER și VOLMER.

Dezvoltarea unor noi domenii ale electrochimiei a dus la reformularea definiției, conform căreia **obiectul electrochimiei îl reprezintă studiul fenomenelor și transformărilor ce au loc la interfața ce separă două medii, atunci când aceasta este traversată de sarcini electrice.**

I. CONDUCTORI ELECTRICI

Deplasarea ordonată a sarcinilor electrice printr-un mediu reprezintă curentul electric.

Intensitatea curentului reprezintă cantitatea de electricitate ce traversează o secțiune a conductorului în unitatea de timp și este dată de relația:

$$I = \frac{Q}{t}$$

Unde: Q = cantitatea de electricitate, C (COULOMB)
 t - timpul, s
 I = intensitatea curentului, A (AMPER)

Proprietatea unui mediu de a se opune trecerii curentului electric poartă denumirea de **rezistența electrică** și este dată de relația:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

R = rezistența electrică, Ω (ohm)
 ρ = rezistența specifică (rezistivitate), $\Omega \text{ m}$
 l = lungimea conductorului, m
 S = secțiunea conductorului, m^2 .

Inversa rezistenței se numește **conductanță**. Se notează cu $1/R$. Unitatea de măsură în SI este Ω^{-1} sau S (siemens).

Inversa rezistenței specifice se numește **conductanța specifică (conductivitate)** notată cu κ .

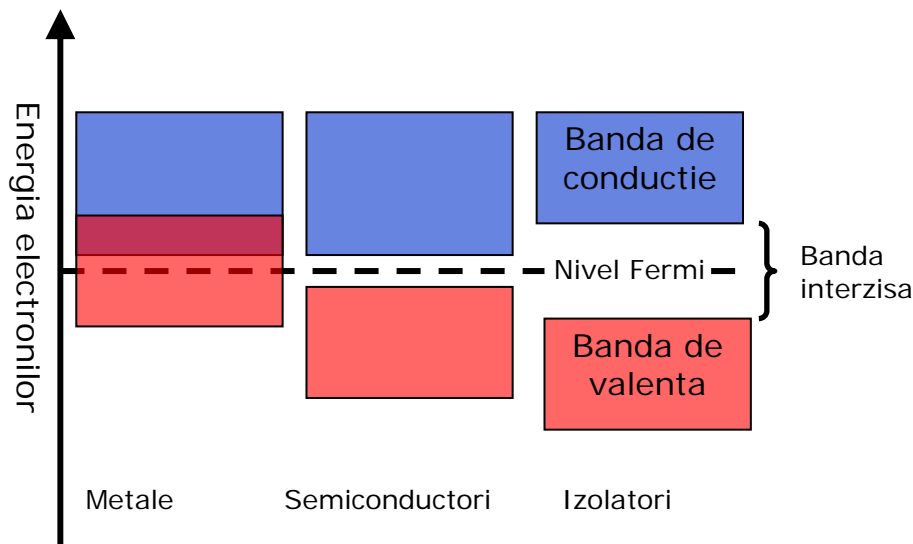
$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

Unitatea de măsură este: $[\kappa]_{\text{SI}} = \Omega^{-1} \text{m}^{-1} = \text{S m}^{-1}$

Definiție: Conductanța specifică reprezintă conductanța unui conductor cu lungimea de 1 m și secțiunea de 1 m^2 .

După ușurința cu care permit trecerea curentului electric, substanțele se clasifică în două categorii: **conductori și neconductori**. Trecerea de la o categorie la alta se face treptat, majoritatea substanțelor fiind cuprinse între Ag (cel mai bun conductor electric) și parafină (neconductoare).

S-a constatat că există o legătură între proprietatea de conductor electric și tipul de legătură chimică dintre particulele substanței.



Legătura ionică: se formează prin atracția electrostatică dintre particule încărcate cu sarcini electrice de semne contrare (ioni). Fiind de natură electrostatică, legătura ionică nu este o legătură rigidă. Ionii uniți prin această legătură formează rețele cristaline, în care pot ocupa anumite poziții în jurul cărora pot efectua doar mișcări de oscilație. Substanțele ionice în stare solidă sunt neconductoare. Prin dizolvare sau prin topire, legătura ionică se rupe, iar substanțele ionice devin conductoare.

Legătura covalentă: se formează prin punerea în comun de electroni între atomi electronegativi și electropozitivi. Substanțele covalente sunt formate din molecule neutre și sunt neconductoare în orice stare de agregare.

Legătura metalică: metalele sunt foarte buni conductori atât în stare solidă cât și în stare lichidă.

După natura purtătorilor de sarcini electrice, conductorii electrici se clasifică în două categorii:

- **Conductori de ordinul I** (electronici): pentru care purtătorii de sarcini electrice sunt electronii. Exemple: metale, aliaje, grafit;
- **Conductori de ordinul II** (ionici): pentru care purtătorii de sarcini electrice sunt ionii. Exemple: soluții apoase de electroliți.

I.1. Conductori ionici

Compușii ionici în stare solidă nu conduc curentul electric, întrucât în cristalele ionice dimensiunile golurilor rețelei sunt mai mici decât dimensiunile ionilor, fiind limitată deplasarea acestora sub influența unui câmp electric exterior.

Slăbirea sau ruperea legăturilor ionice duce la mărirea mobilității ionilor și prin urmare la îmbunătățirea proprietăților de conductor electric ale substanțelor ionice. Aceasta se poate realiza în două moduri: aducerea combinației ionice în stare topită sau dizolvarea combinațiilor ionice într-un solvent adecvat.

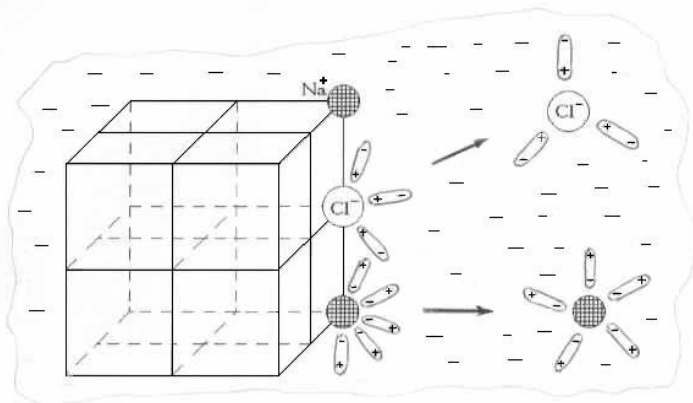
Proprietățile de conductor electric ale soluțiilor de electroliți au fost explicate de **teoria disociației electrolitice** a lui Arrhenius. Aceasta are la bază două postulate:

- a)** - unele substanțe, denumite electroliți, la simpla introducere într-un solvent (Arrhenius s-a referit la apă), disociază în particule încărcate cu sarcini electrice de semne contrare (ioni),
b) - disocierea electroliților în ioni nu este totală; fracțiunea de molecule de electrolit disociate din numărul total de molecule dizolvate în solvent reprezintă **gradul de disociere α** .

Teoria disociației electrolitice a lui Arrhenius explică proprietățile de conductor electric ale soluțiilor de electroliți prin formarea ionilor în soluție, care sunt purtători de sarcini electrice. Nu explică însă de unde provine energia necesară ruperii legăturilor ionice sau covalente pentru formarea ionilor liberi în soluțiile de electroliți.

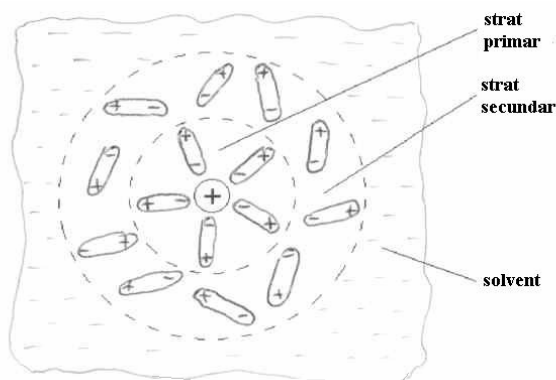
Experimental s-a constatat că dizolvarea în apă a electroliților este însoțită de un slab efect termic, cu mult mai mic decât energia legăturilor ionice sau covalente. De aici s-a tras concluzia că disociația electrolitică este rezultatul interacțiunilor de natură electrostatică dintre ioni și moleculele dipol ale solventului.

La dizolvarea în apă, de exemplu, a unui cristal de clorură de sodiu, au loc următoarele procese: moleculele de apă se orientează cu polul pozitiv spre ionii Cl^- și cu polul negativ spre ionii Na^+ . În momentul în care interacțiunile dintre dipolii solventului și ionul respectiv devin mai puternice decât legătura ionică, ionul este extras din rețeaua cristalină și introdus în masa soluției sub formă de **ion solvatat (hidratat)** în cazul în care solventul este apa).



Dizolvarea cristalului de NaCl.

Numărul de molecule de solvent orientate în jurul ionului central reprezintă **numărul de solvatare (hidratare)**. Moleculele de solvent strâns legate de ionul central împreună cu care se deplasează în soluție, alcătuiesc **stratul primar de solvatare**, numărul lor reprezentând **numărul de solvatare primar**



Ion solvatat (hidratat).

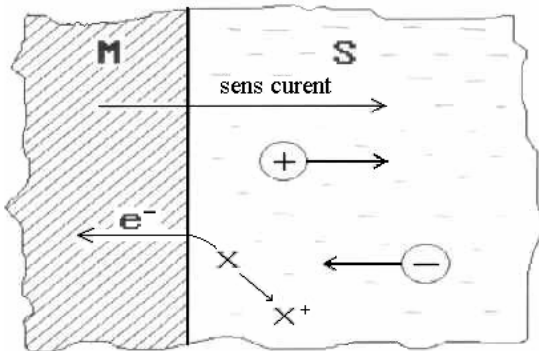
I. 2. Clasificarea electroliților

Electroliții sunt substanțe care în stare topită sau prin dizolvare în soluție conduc curentul electric. În funcție de gradul de disociere, electroliții se clasifică în:

- electroliți tari, pentru care gradul de disociere α este apropiat de 1 ($\alpha \approx 1$). Exemple: sărurile, acizii tari (HCl, H₂SO₄, HNO₃) și bazele tari (NaOH, KOH)
- electroliți slabi, pentru care gradul de disociere α este mult mai mic decât 1 ($\alpha \ll 1$). Exemple: acizi slabi (acizi organici: CH₃COOH – acid acetic, HCN, H₃BO₃) și bazele slabe (NH₃)

II. CURENTUL ELECTRIC PRIN INTERFETE

II.1. ELECTRODUL reprezintă interfața (zona de contact) dintre un conductor de ordinul I și un conductor de ordinul II.



Reprezentarea unui electrod pe care are loc un proces de oxidare.

Considerăm o interfață metal-soluție de electrolit M/S, traversată de un curent al cărui sens convențional este de la metal la soluția de electrolit. Corespunzător acestui sens al curentului, în metal electronii se vor deplasa de la interfață spre interiorul metalului. Prin soluția de electrolit curentul electric va fi transportat de cationi, care se vor deplasa de la interfață spre interiorul soluției și de anioni, care se vor deplasa în sens invers. Pentru a asigura continuitatea trecerii curentului electric prin interfața M/S, este necesar ca ionii care ajung la interfață să cedeze electroni metalului oxidându-se.

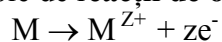
Electrodul pe care are loc un proces de oxidare se numește ANOD.

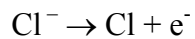
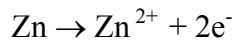
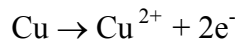
La fel, trecerea prin interfața M/S a unui curent cu sensul de la soluție la metal este însoțită de un proces de **reducere** (acceptare de electroni).

Electrodul pe care are loc un proces de reducere se numește CATOD.

Procesele care au loc la electrozi se numesc **reacții de electrod**. Acestea pot fi reacții de **oxidare** sau de **reducere**.

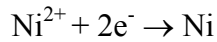
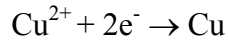
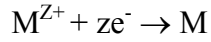
Exemple de **reacții de oxidare** (cedare de electroni):



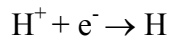


Exemple de **reacții de reducere** (acceptare de electroni):

- reducerea ionilor de metal:



- reducerea ionilor de hidrogen:



Reacțiile electrochimice de transfer de electroni, care au loc la interfața M/S, poartă numele de **reacții primare de electrod**, iar compuşii rezultați - **produși primari ai reacțiilor de electrod**. De cele mai multe ori produșii primari suferă în continuare transformări chimice, fie la electrozi, fie în soluția de electrolit, numite **reacții secundare**, în urma cărora rezultă **produși secundari** ai reacțiilor de electrod.

Exemple de reacții secundare:

- includerea atomilor de metal într-o rețea cristalină,

- dimerizarea atomilor de gaz, de exemplu formarea hidrogenului gazos: $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$