FIZICA- inginerie fizica, stiinte ingineresti

Electrochimie- istoric, introducere

Subiecte comentate pentru examen admitere Master SURSE REGENERABILE si ALTERNATIVE de ENERGIE (SERA)

Electricitate:

1. Legea lui Ohm
2. Teoremele lui Kirchhoff
3. Transferul maxim de putere.

Mecanica fluidelor

4. Legea lui Pascal
5. Legea lui Arhimede
6. Ecuația de continuitate pentru fluide
7. Ecuația lui Bernoulli
8. Vâscozitatea fluidelor
9. Formula lui Poiseuille

Termodinamică

10. Principiul 0, Căldura, temperatura
11. Principiul I. Energia internă
12. Principiul al II-lea al termodinamicii pentru procese cvasistatice- reversibile
13. Potențialul chimic
14. Ecuația lui Nernst
15. Echilibre şi tranziții de fază

Electrochimie

16. Ioni, electroliți şi cuantificarea sarcinii electrice.
17. Tranziția de la conductivitate electrică la conductivitate ionică într-o celulă electrochimică
18. Celule de electroliză şi celule galvanice
19. Legile lui Faraday.

1 Legea lui Ohm.

Câmpul electric pune în mişcare purtători de sarcină şi, prin urmare, dă naştere unui curent electric. Dacă se întâmplă sau nu acest lucru, depinde de natura fizică a sistemului în care acționează câmpul, adică de mediu.

Una din primele descoperiri în domeniul curenților electrici în substanță este exprimată în legea lui Ohm:

$$I = \frac{U}{R}$$

Curentul I, ce trece printr-un conductor, este proporțional cu U- diferența de potențial de la capetele conductorului. Pentru o porțiune de conductor menținută la aceeaşi temperatură, *rezistența* R - constanta de proporționalitate, nu depinde de valoarea curentului ce trece prin el. Rezistența depinde în mod evident de lungimea şi secțiunea conductorului, fiind proporțională cu lungimea l şi invers proporțională cu aria secțiunii transversale A. Ea depinde şi de materialul din care este confecționat conductorul. Astfel, rezistența este dată prin relația:

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

Factorul ρ se numeşte rezistență specifică (de volum) sau *rezistivitatea substanței*.

De obicei, rezistența se măsoară în ohmi, intensitatea curentului şi diferența de potențial în legea lui Ohm măsurându-se corespunzător, în amperi şi volti. Unitatea de măsură corespunzătoare rezistivității este ohm· m.

Densitate curent, j: reprezinta numarul de electroni (in general purtatori de sarcina) ce trece printr-o suprafata (sectiune) dintr-un conductor in unitate de timp

$$I = \frac{Q(cantitate\ de\ electricitate)}{t} = \frac{N(numar\ de\ electroni) \times sarcina\ electron(e)}{t}$$

$$j = \frac{Q}{At} = \frac{I}{A} = \frac{Ne}{At} = \frac{nAvte}{At} = nve$$

Unde v este viteza cu care trec electronii prin suprafata A

2 Teoremele lui Kirchhoff.

Legile lui Kirhhoff servesc la calcularea rețelelor electrice şi anume, cunoscându-se o parte din mărimile care intervin într-o rețea, ele permit să se determine celelalte mărimi necunoscute. De multe ori, circuitele electrice sunt mai complicate, continând una sau mai multe surse de energie electrică şi mai multe rezistențe, legate în diferite moduri alcătuind rețele electrice.

Mărimile care intervin într-o rețea electrică sunt: forțele elecromotoare, rezistențele diferitelor laturi şi curenții prin aceste laturi. În general, circuitele electrice nu sunt formate dintr-un singur generator şi un singur consumator. Un circuit ramificat este circuitul care conține mai multe generatoare şi consumatoare. Pentru un astfel de cicuit, în mod evident nu se

pot folosi legile lui Ohm.
NOD = Punct al unui circuit în care sunt interconectate cel puțin trei elemente de circuit.
LATURA = Porțiune de circuit:

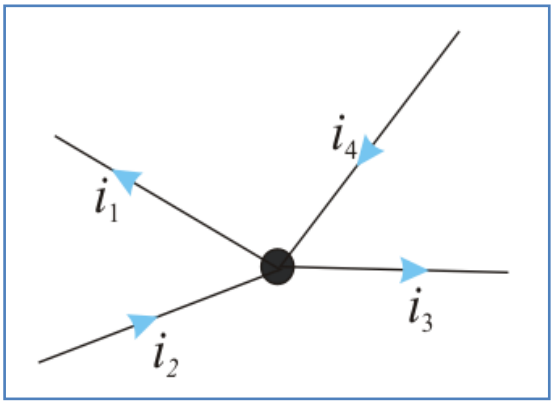
- Cuprinsă între două noduri;
- Care nu cuprinde nici un nod interior;
- Care este parcursă de acelaşi curent.

OCHI = Porțiune de circuit:

- Formată dintr-o succesiune de laturi (cel puțin două) care formează o linie poligonală închisă.
- La parcurgerea căreia se trece prin fiecare nod o singură dată.

O categorie deosebită de ochiuri o reprezintă ochiuri simple (fundamentale) sunt ochiuri care nu au diagonale.

Teorema I a lui Kirchhoff. Considerăm un nod de retea în care se întalnesc cinci laturi. Curenții din fiecare latură transportă, într-un interval de timp oarecare, Δt, sarcinile electrice Q_1, Q_2, Q_3, Q_4.



Deoarece sarcina electrică nu poate fi creată, nu poate să dispară şi nu se poate acumula în nod, rezultă că sarcina totală care iese din nod trebuie să fie egală cu sarcina totală care intră în nod, adică:

$$Q_1 + Q_3 = Q_2 + Q_4$$

Împărțind această relație la Δt, se obține:

$$I_1 + I_3 = I_2 + I_4$$

Evident, acest rezultat se poate generaliza pentru orice nod în care se întâlnesc oricate laturi.

Teorema I a lui Kirchhoff: *Suma intensităților curenților care ies dintr-un nod este egală cu suma intensităților care intră în nodul respectiv*.

Sau

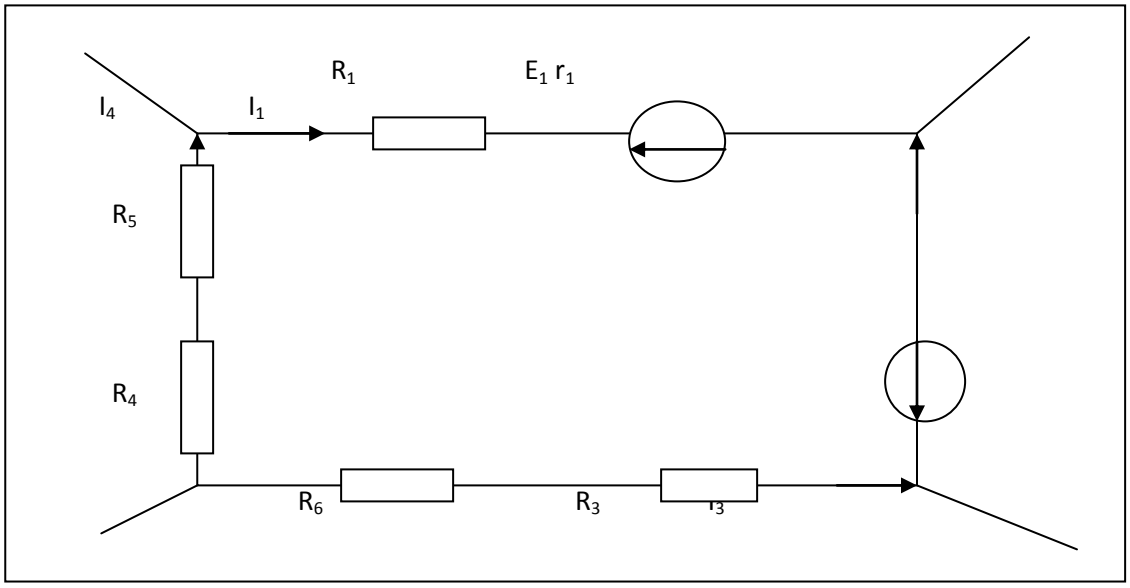
Suma algebrică a intensităților curenților care se întâlnesc într-un nod este nulă.

Teorema a-II-a a lui Kirchhoff. Din legea lui Ohm pentru întregul circuit rezultă:

$$I(R + r) = E$$

Această relație cuprinde în membrul stâng suma tensiunilor pe rezistențele din circuit iar în membrul drept-tensiunea electomotoare din ochi.

Suma algebrică a tensiunilor dintr-un ochi de rețea este egală cu suma algebrică a tensiunilor electromotoare din ochiul respectiv.



$$\sum E = \sum RI$$

$$-E_1 + E_2 = I_1(R_1 + r) - I_2 r_2 - I_3(R_3 + R_6) + I_4(R_4 + R_5)$$

Dacă se cunosc elementele consecutive ale unui circuit (toate caracteristicile generatoarelor şi consumatoarelor), ecuațiile obținute prin aplicarea teoremelor lui Kirchhoff permit aflarea intensitaților tuturor curenților din acel circuit.

Etapele care trebuie parcurse pentru analiza acestui sistem fizic sunt:

1. Se identifică nodurile circuitului .
2. Se identifică laturile circuitului.Se notează curenții şi se aleg sensuri pentru aceştia.
3. Se aplică teorema I a lui Kirchhoff pentru *n-1* noduri.
4. Se aleg cele *f* ochiuri pentru care se aplică teorema a II a lui Kirchhoff. Este recomandat ca acestea să fie tocmai ochiurile simple (fundamentale). Se aleg sensuri de referință în cele *f* ochiuri.
5. Se aplică teorema a II a lui Kirchhoff în cele *f* ochiuri alese.
6. Cu cele *n-1* ecuații obținute se formează un sistem de ecuații obținut este egal cu numărul laturilor, deci egal cu numărul necunoscutelor (intensitățile curenților).

3 Transferul maxim de putere.

Se urmăreşte obținerea unei relații de legatură între puterea maximă debitată de sursă în circuitul exterior de o sursă de curent continuu în funcție de rezistența utilizată atunci când valoarea tensiunii electromotoare şi a rezistenței interne a sursei rămân constante. Conform legii lui Ohm pentru întreg circuitul electric simplu avem:

$$I = \frac{E}{R + r}$$

unde I este intensitatea curentului electric prin circuitul electric simplu, R rezistența rezistorului, r rezistența internă a sursei, E tensiunea electromotoare a sursei.

Tensiunea la bornele rezistorului va fi:

$$U = RI$$

Puterea debitată în circuitul exterior:

$$P = UI = \frac{E^2 R}{(R+r)^2}$$

Maximul puterii debitate în exterior de către o sursă de curent continuu cu valorile E, r fixate se obține pentru:

$$\left.\frac{dP}{dr}\right|_{R=R_{max}} = 0$$

$$\frac{E^2}{(R_{max}+r)^2} - \frac{2E^2 R_{max}}{(R_{max}+r)^3} = 0$$

$$\frac{E^2}{(R_{max}+r)^2}\left[1 - \frac{2R_{max}}{(R_{max}+r)}\right] = 0$$

$$R_{max} = r$$

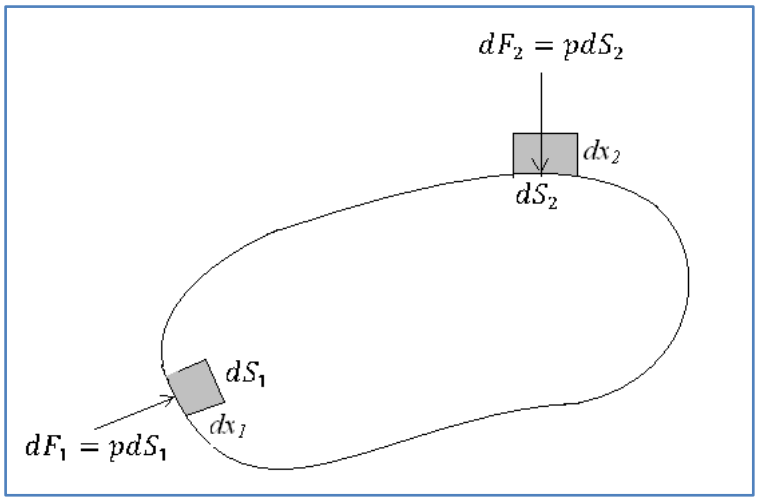
Maximul puterii debitate în exterior de către o sursă de curent continuu cu valorile E, r fixate este:

$$P_{max} = \frac{E^2}{4r}$$

Aceasta valoare se obtine pentru $R_{max} = r$.

4 Legea lui Pascal.

Presiunea exercitată din exterior la suprafața unui lichid incompresibil se transmite cu aceeaşi intensitate în toate direcțiile în lichid.



Legea poate fi dedusă şi teoretic ținând cont de conservarea energiei: lucrul mecanic efectuat de forța dF_1 pe distanța dx_1 trebuie să fie egal cu lucrul mecanic al forței dF_2 pe distanța dx_2 : $dF_1 dx_1 = dF_2 dx_2$, dar din condiția de compresibilitate : $dS_1 dx_1 = dS_2 dx_2$ de unde împărțind membru la membru, rezultă :

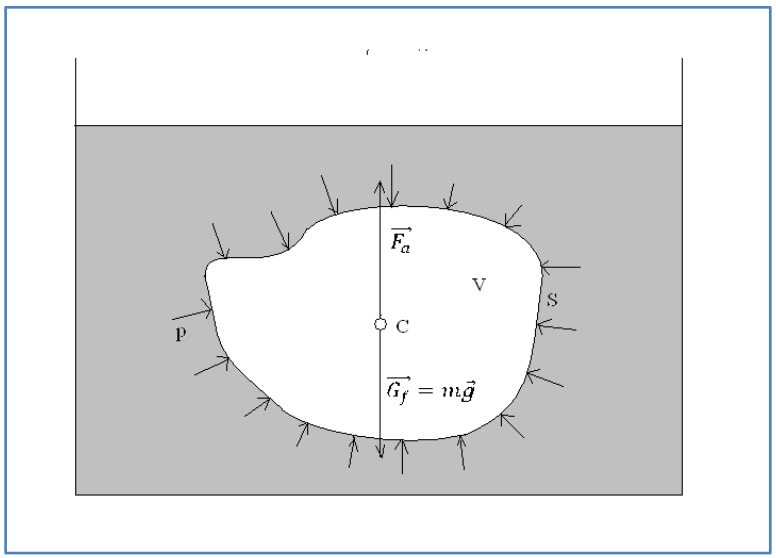
$$\frac{dF_1}{dS_1} = \frac{dF_2}{dS_2} = p$$

Cu ajutorul legii lui Pascal se explică funcționarea preselor hidraulice.

5 Legea lui Arhimede.

Un corp cufundat într-un fluid este împins de jos în sus cu o forță egală cu greutatea volumului de fluid dezlocuit de corp.

Pentru demonstrație putem folosi următorul rationament simplu, ingenios şi elegant. Să delimităm în interiorul fluidului un volum oarecare de fluid. Putem presupune de exemplu, că l-am delimitat printr-o peliculă infinit de subțire, imponderabilă, perfect flexibilă şi inextensibilă, ceea ce nu modifică cu nimic echilibrul volumului de fluid astfel delimitat, sau putem presupune că acest volum de fluid s-a „solidificat". Asupra acestui volum acționează forța de greutate $\overrightarrow{G_f} = m\vec{g}$, precum şi forțele de presiune exercitate de restul fluidului, perpendicular pe suprafața ce delimitează volumul V. Deoarece acest volum de fluid este în echilibru, rezultanta tuturor forțelor de presiune exercitate normal pe suprafața sa de restul fluidului trebuie să fie egală în modul şi de sens opus cu greutatea $\overrightarrow{F_a}$ a fluidului delimitat, cu punctul de aplicație în centrul de greutate al volumului de fluid considerat. Înlocuind acum acest volum de fluid cu volumul identic al unui corp oarecare, rezultanta forțelor de presiune exercitate de fluid pe suprafața corpului nu se schimbă cu nimic, adică rămâne ca înainte, egală în modul şi de sens opus cu greutatea volumului de fluid dezlocuit de corp, având punctul de aplicație în centrul de greutate al volumului de fluid dezlocuit (centrul de presiune).



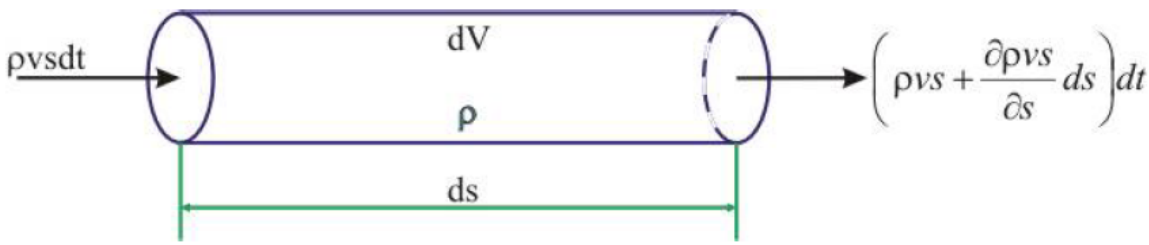
Greutatea aparentă a unui corp cufundat într-un fluid va fi (ρ_f – densitatea fluidului, ρ_s – densitatea solidului) :

$$G_a = mg - \rho_f V g = mg(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s})$$

Dacă $\rho_f < \rho_s$, corpul se scufundă, dacă $\rho_f > \rho_s$, corpul se ridică la suprafață (pluteşte).

6 Ecuația de continuitate pentru fluide

Ecuația de continuitate reprezintă principiul conservării cantității de fluid aflată în curgere. Prin cantitate se poate înțelege volum, masă, greutate. Ecuația de continuitate se obține făcând un bilanț al maselor. Diferența dintre masa de fluid intrată şi cea ieşită dintr-un volum de fluid este egală cu variația de masă din interior datorată variației de densitate în timp.



Diferența dintre masa intrată şi cea ieşită este:

$$\rho VSdt - \left(\rho VS + \frac{\partial \rho VS}{\partial s} ds\right) dt = -\frac{\partial \rho VS}{\partial s} dsdt$$

Masa inițială şi cea finală din tubul respectiv sunt:

$$\left.\begin{aligned} m_i &= (\rho S ds) \\ m_f &= \left(\rho S + \frac{\partial \rho S}{\partial t} dt\right) ds \end{aligned}\right\} \Rightarrow m = \left(\frac{\partial \rho S}{\partial t} dt\right) ds$$

Din bilantul maselor rezulta

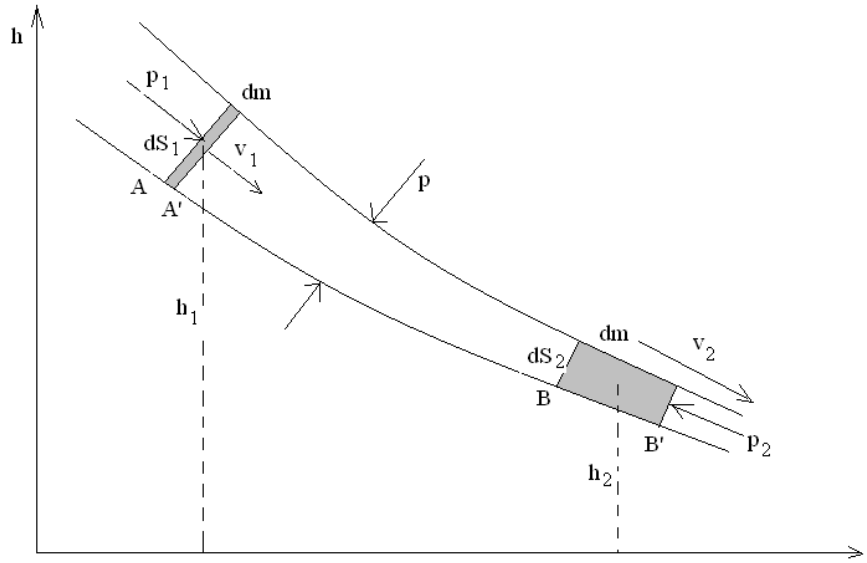
$$\frac{\partial \rho S}{\partial t} dsdt = -\frac{\partial \rho VS}{\partial s} dsdt \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho S}{\partial t} + \frac{\partial \rho VS}{\partial s} = 0$$

Sau fluxul de substanta:

$$Q_m = \rho_1 V_1 S_1 = \rho_2 V_2 S_2 = ct$$

7 Ecuația lui Bernoulli.

Să considerăm fluidul ideal şi un tub de curent infinit de subțire, delimitat la capete de două secțiuni dS_1, dS_2 şi să aplicam cantități de fluid astfel delimitate teorema variatiei enegiei mecanice. În timpul dt sistemul se deplasează de-a lungul tubului din poziția AB în poziția $A'B'$. Totul se petrece ca şi cum din portiunea AA' ar disparea masa $dm = \rho dS_1 v_1 dt = \rho dV$ cu energia cinetică $dm * v_1^2/2$ cu energia potențială $dm * gh_1$, iar în porțiunea BB' ar aparea o masă egală (datorită incompresibilității fluidului ideal) $dm = \rho dS_2 v_2 dt = \rho dV$ cu energia cinetică $dm * v_2^2/2$ şi cu energia potentială $dm * gh_2$.



Variatia energiei mecanice (cinetice şi potențiale) a sistemului este deci

$$dE = \frac{1}{2} dm(v^2 - v_1^2) + dmg(h_2 - h_1)$$

şi trebuie să fie egală cu lucrul mecanic al forțelor de presiune exercitate asupra sistemului considerat :

$$dW = F_1 ds_1 - F_2 ds_2 = p_1 dS_1 v_1 dt - p_2 dS_2 v_2 dt = p_1 dV - p_2 dV, dV = dm/\rho;$$

sau $\quad p + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho gh = const.$

Aceasta este ecuația lui Daniel Bernoulli (1700-1782). Constanta diferă în general de la o linie de curent la alta (este aceeaşi la curgerea fără vârtejuri).

Presiunea p este presiunea statică; $p_d = \frac{1}{2}\rho v^2$ se numeşte presiune dinamică, ea se datorează energiei cinetice a fluidului, fiind egală cu energia cinetică a unității de volum, iar

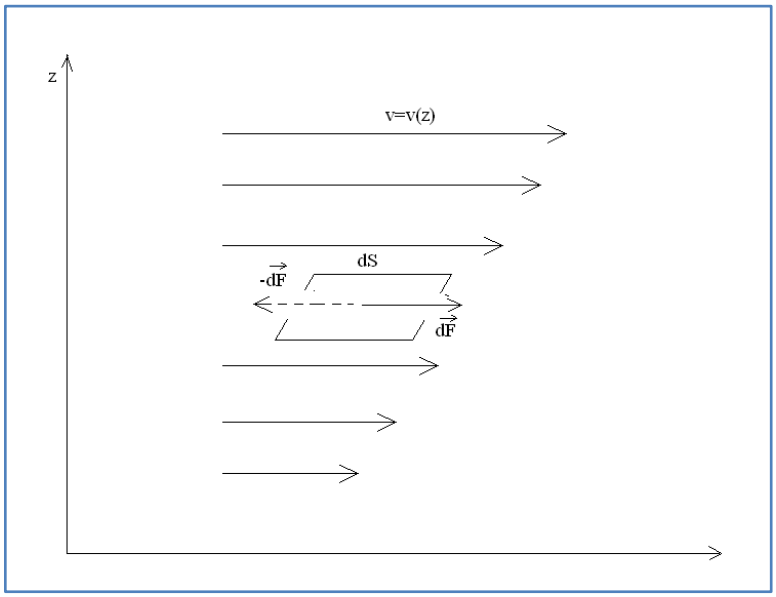
$\rho\, gh$ este presiunea de „poziție” (sau „potențială”) datorită energiei potențiale, fiind egală cu energia potențială a unității de volum.

8 Vâscozitatea fluidelor.

La viteze nu prea mari curgerea fluidelor este laminară (în straturi parelele), adică liniile de curent sunt bine determinate şi nu se intersectează nicăieri între ele, fiecare particulă de fluid rămâne mereu în interiorul unui acelaşi tub de curent. La viteze mari mişcarea devine turbulentă, neregulată, porțiunile de fluid se amestecă şi se formează vârtejuri (există şi curgerea fluidului ideal cu vârtejuri).

a) Dacă straturile de fluid alunecă unele față de altele, între ele apar forțe de frecare internă sau de vâscozitate. Stratul cu viteză mai mică va frâna stratul cu viteză mai mare cu care este în contact, şi invers, stratul cu viteză mai mare va accelera stratul cu viteză mai mică peste care el alunecă.

Apariția acestor forțe, situate în planele de lunecare, se explică prin variația de impuls a straturilor datorită trecerii moleculelor dintr-un strat în altul. Vom presupune că direcția de curgere a fluidului este aceeaşi peste tot şi că viteza de curgere variază ca modul numai în direcție perpendiculară (transversală) pe direcția de curgere.



Experienta arata ca forța de frecare internă care apare în planul de lunecare pe unitatea de suprafață este proportională cu gradientul vitezei (legea lui Newton):

$$\tau = \frac{dF}{dS} = \eta\frac{dv}{dz},\ dF = \eta\frac{dv}{dz}dS$$

unde η este coeficientul de vâscozitate (dinamică), dependent de natura fluidului (şi de temperatură).

b) Dimensiunea coeficientului de vâscozitate este

$$[\eta] = \frac{L^{-1}MT^{-2}}{LT^{-1}L^{-1}} = L^{-1}MT^{-1} = \frac{kg}{m*s} = N*s/m^2 \text{ în SI.}$$

Unitatea CGS este *poise* P (după numele lui Poiseuille):

$$1P = 1\frac{g}{cm * s} = 0{,}1\frac{kg}{m * s}$$

deci unitatea SI este egală cu decapoise (daP).

La lichide η este de ordinul a 10^{-3} daP, iar la gaze η este cu două ordine mai mic: η~10^{-5} daP.

Vâscozitatea η împărțită prin densitatea ρ a fluidului se numeşte vâscozitatea cinematică:

$$v = \frac{\eta}{\rho}, [v] = \frac{L^{-1}MT^{-1}}{ML^{-3}} = L^2T^{-1} = m^2/s$$

Unitatea CGS este stokes (St):

$$1St = 1\frac{cm^2}{s} = 10^{-4}\ m^2/s$$

La lichide v~10^{-6} m^2/s, la gaze v~10^{-5} m^2/s (mai mare decât la lichide).

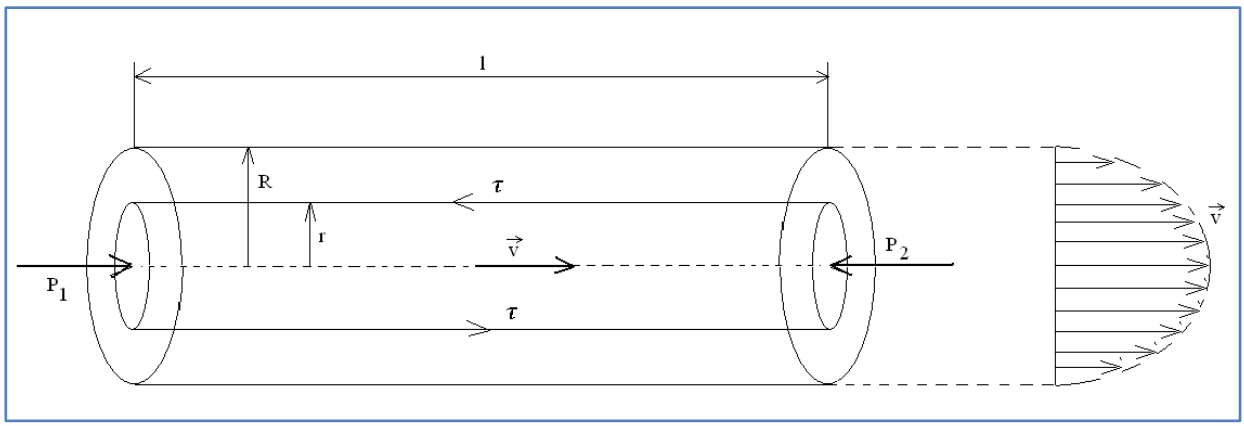
Vâscozitatea η la lichide scade sensibil cu creşterea temperaturii, în timp ce la gaze creşte cu $\sqrt{T}$.

c) Existența frecării interne (a vâscozității) se arată experimental uşor suspendând printr-un fir un disc sau un cilindru sub care se roteşte un alt disc sau cilindru. Stratul de fluid imediat adiacent corpului rotit adera de acesta si este antrenat de el. Celalalte straturi sunt antrenate cu viteze din ce în ce mai mici până la ultimul strat alipit celuilalt disc sau cilindru asupra căruia se va exercita astfel o forță de frecare care îl va roti.

9 Formula lui Poiseuille.

Să studiem curgerea laminară staționară a unui fluid vâscos printr-un tub. Curgerea laminară are loc la viteze nu prea mari sau la diametre nu prea mari.

Să delimităm un tub de curent de rază *r*. Asupra fluidului din acest tub acționează forțele de presiune de la extremități cu rezultanta : $p_1\pi r^2 - p_2\pi r^2$ şi forță de frecare internă pe suprafața laterală, exercitată de restul fluidului, datorită vâscozității : $\tau 2\pi rl$.



Curgerea fiind staționară (cu viteză constantă), forțele îşi fac echilibru:

$$(p_1 - p_2)\pi r^2 = 2\pi r l \tau$$

sau ținând seama de: $(p_1 - p_2)r = -2l\eta\frac{dv}{dr}$, unde semnul minus se datorează semnului negativ al gradientului vitezei: $\frac{dv}{dr} < 0$; viteza pe axa tubului este maximă şi scade spre pereții tubului, fiind nulă la perete, în stratul adiacent.

Prin integrare obținem: $dv = -\frac{p_1-p_2}{2l\eta}rdr$, $v = -\frac{p_1-p_2}{4l\eta}r^2 + C$, unde constanta de integrare C se determină din condiția ca la perete, pentru $r = R$ viteză este nulă:

$$v(r) = \frac{p_1 - p_2}{4l\eta}(R^2 - r^2) = v_m\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$$

$$v_m = \frac{p_1 - p_2}{4l\eta}R^2, \qquad \frac{v}{v_m} = 1 - (\frac{r}{R})^2$$

Distribuția vitezelor este deci parabolică. Să calculăm debitul volumic:

$$Q_v = \int vdS = \int_0^R v2\pi r\, dr = \frac{2\pi(p_1 - p_2)}{4l\eta}\int_0^R (R^2 - r^2)rdr$$

$$Q_v = \frac{\pi(p_1 - p_2)}{8l\eta}R^4 = S\langle v\rangle$$

unde $\langle v\rangle = \frac{p_1-p_2}{8l\eta}R^2$. Aceasta este formula lui Poiseuille (1841).

Debitul este proporțional cu căderea de presiune pe unitatea de lungime a tubului şi cu puterea a 4-a a razei tubului. Această formulă poate fi folosită pentru determinarea vâscozității fluidelor (de exemplu, în vâscozimetrul lui Ostwald).

Legea lui Poiseulle explică unele aspecte ale fiziologiei circulației sanguine. În adevar, rețeaua capilară a omului însumează 10^5 km! După nevoile organismului debitul sangelui este

reglat uşor prin contracția sau dilatarea vaselor sanguine (~R^4 !) (sângele necesar este luat din „depoul de sange”, în primul rând din splină şi ficat).

10 Principiul 0, temperatura, căldură.

Datele experimentale dovedesc o proprietate fundamentală a echilibrului termic, *proprietatea de tranzitivitate*, care se postulează: dacă două sisteme A şi B sunt în echilibru termic, fiecare pe rând cu un sistem C, rezultă că sistemele A şi B sunt în echilibru termic. Aceasta afirmație este cunoscută şi sub denumirea de *principiul zero al termodinamicii*.

Temperatura, reprezintă parametrul intensiv, a cărui distribuție neuniformă de valori este cauza schimbului de energie internă, între sisteme în contact termic, iar distribuția uniformă de valori realizează echilibrul termic şi arată că schimbul de energie internă încetează. Energia schimbată de sisteme în interacție termică se numeşte căldură şi reprezintă măsura interacției termice. Pentru exprimarea căldurii, considerăm că învelisul adiabatic al sistemului A+B, este rigid (L=0) şi în acest caz relația care defineşte energia internă devine:

$$U_{fA} - U_{iA} = -\left(U_{fb} - U_{iB}\right) \; sau \; \Delta U_A = -\Delta U_B$$

Descreşterea energie interne a sistemului B, care se găseşte în contact termic cu sistemul A, se numeşte căldură primită de sistemul A:

$$Q_A = -\Delta U_B$$

Analog, se defineşte căldura cedată de sistemul B:

$$Q_B = -\Delta U_A$$

Pentru sistemul total, relația exprimată ca suma algebrică a căldurilor schimbate, se scrie:

$$Q_A + Q_B = 0\,,$$

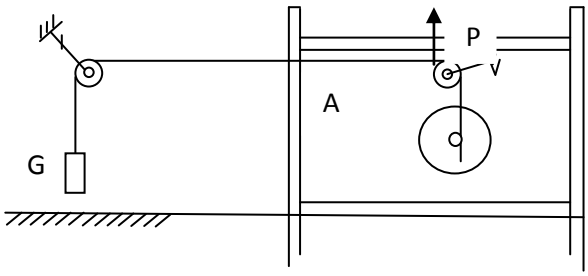
reprezentând *ecuația calorică* a sistemului A+B, care se poate generaliza:

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i = 0$$

şi se interpretează ca lege a conservării căldurii, în condiții precizate.

11 Principiul I. Energia internă.

În figura 1 se prezintă un dispozitiv experimental care permite trecerea sistemului A, care are înveliş adiabatic, din starea initială *i* în starea finală *f*, în trei moduri distincte: în urma deplasării pistonului P, datorită căderii greutății G, sau prin acțiunea succesivă a celor două cauze.



Măsurătorile experimentale, asupra lucrului mecanic efectuat de oricare sistem izolat adiabatic, arată că acesta nu depinde de natura procesului, ci numai de stările inițială şi finală ale sistemului. Cu alte cuvinte, există o funcție U, care depinde numai de starea sistemului, astfel încât lucrul mecanic, într-o transformare adiabatică de la starea *i* la starea *f*, se exprimă:

$$U_f - U_i = -L$$

Funcția U se numeşte ***energie internă***, iar relația de mai sus prin care se defineşte, reprezintă *formularea de bază a principiului întâi al termodinamicii*. Valorile energiei interne, în stările *i* şi *f*, se notează cu U_i, respectiv U_f.

Energia stării se determină prin lucrul mecanic schimbat, care poate fi măsurat experimental, iar unitatea de măsură pentru energie, este aceeaşi ca şi pentru lucrul mecanic: $\mathbf{[U]_{SI} = J}$.

12 Principiul al II-lea al termodinamicii pentru procese cvasistatice-reversibile.

Principiul al doilea al termodinamicii precizează condițiile în care are loc transformarea energiei termice în energie mecanică. El are un caracter calitativ, arată sensul în care se produc spontan transformările, fără să se refere la cantitățile de energie schimbate. El este o particularizare a principiului general al schimburilor de energie, conform căruia transformările spontane de energie se realizează de la potențialul mai înalt spre potențialul mai scăzut.

Dacă principiul întâi al termodinamicii a fost un precursor al legii conservării energiei în domeniu proceselor termice, cel de al doilea principiu al termodinamicii a fost formulat ca o lege specifică proceselor termice. Cel de-al doilea principiu al termodinamicii reprezintă o generalizare a rezultatelor experimentale legate de funcționarea maşinilor termice.

Principiul întâi al termodinamicii pune în evidență echivalența cantitativă dintre căldură şi lucru mecanic, însă el nu face nicio referire la direcția de desfăşurare a proceselor termodinamice.

Se spune că un proces de trecere dintr-o stare inițială 1 într-o stare finală 2 este reversibil, dacă este posibilă revenirea în starea inițială 1 astfel încât la această stare a sistemului considerat şi starea sistemelor înconjurătoare să fie identică cu starea lor inițială. Dacă la revenirea sistemului considerat în starea inițială 1, starea sistemelor înconjurătoare diferă de starea lor inițială, atunci procesul este ireversibil.

Descoperirea principiului al doilea al termodinamicii a fost legată de îmbunătățirea maşinilor termice.

Ciclul Carnot a fost propus de inginerul francez Sadi Carnot în scopul îmbunătățirii randamentului motoarelor termice. Este un ciclu teoretic, alcătuit din două transformări adiabatice şi doua transformări izoterme. Motorul imaginat de Carnot folosea drept agent termic gaz perfect ce suferea transformări cvasistatice.

$$Q_{cedat} = Q_{primit}$$

Studiul ciclului Carnot permite, printre altele, definirea temperaturii termodinamice absolute. Dacă parcurgerea ciclului este reversibilă, din expresia randamentului ciclului Carnot reiese ca raportul Q_{cedat}/ Q_{primit} rămâne constant şi independent de natura substanţei de lucru, dacă maşina lucrează între aceleaşi temperaturi T şi T_0.

Formularea lui Carnot. Studiind randamentul maşinilor termice ce funcţionează după un ciclu format din două izoterme şi două adiabate, Sadi Carnot a formulat următoarele teoreme:

- Teorema I. Randamentul unei maşini termice reversibile depinde numai de temperatura sursei calde şi a sursei reci şi nu depinde de natura substanţei de lucru.
- Teorema II. Randamentul unei maşini termice ireversibile este întotdeauna mai mic decât randamentul unei maşini termice care funcţionează reversibil între aceleaşi limite de temperatură.

Daca ambele maşini, atât cea reversibilă cât şi cea ireversibilă primesc de la sursa caldă aceeaşi cantitate de caldura Q şi cedează sursei reci cantitatea de căldură Q_0, respectiv Q_0', rezultă că randamentul maşinii reversibile va fi:

$$\eta = \frac{Q - |Q_0|}{Q} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

iar al maşinii ireversibile este:

$$\eta' = \frac{Q - |Q_0'|}{Q} < \frac{Q - |Q_0|}{Q}$$

Cele două teoreme ale lui Carnot pot fi scrise sub forma

$$\frac{Q - |Q_0'|}{Q} \leq \frac{T - T_0}{T}$$

Semnul egal se referă la ciclul reversibil iar semnul < la cel ireversibil.

În timpul efectuării unui ciclu monotermic, un sistem poate să primească doar energie mecanică şi poate ceda doar energie termică, lucrul mecanic efectuat fiind zero dacă şi numai dacă ciclul este reversibil.

13 Potenţialul chimic.

În cazul sistemelor închise, parametrul ν, numărul de kilomoli, joacă un rol minor, deoarece valoarea sa se menţinea constantă în timpul proceselor. În cazul sistemelor deschise, trebuie însă specificată dependenţa funcţiilor de stare şi de parametrul ν. Astfel, energia unui sistem cu un singur component se scrie $U(S, \{a_i\}, \nu)$, ($\{a_i\}$- coordonate generalizate), iar diferenţiala sa devine

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\{a_i\},\nu} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{\{a_i\},S,\nu} da_i + \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{\{a_i\},S} d\nu$$

Primul termen este căldura elementară TdS, suma de termeni este lucru mecanic, iar ultimul termen, care nu apare în cazul sistemelor închise exprimă *interacțiunea datorată schimbului de substanță*. Mărimea

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{\{a_i\},S}$$

se numeşte *potențial chimic* (pe kilomol) şi joacă rolul unei forțe generalizate. Ecuația fundamentală a termodinamicii se extinde astfel:

$$dU = TdS + \Sigma A_i da_i + \mu d\nu$$

14 Ecuația lui Nernst.

În electrochimie, ecuația Nernst este o ecuație ce poate fi folosită (împreună cu alte informații) pentru a determina potențialul de reducere la echilibru în semicelula electrochimică. Poate fi folosit de asemenea pentru determinarea tensiunii totale (forța electromotoare) a unei celule electrochimice.

Ecuațiile corespunzatoare celor două situații (echivalente), pentru semicelula şi celula electrochimică, sunt următoarele:

$E_{red} = E^0_{red} - \frac{RT}{zF} ln \frac{a_{red}}{a_{Ox}}$ potențialul de reducere al semicelulei electrochimice

$E_{cel} = E^0_{cel} - \frac{RT}{zF} lnQ$ potențialul total al celulei

Unde

- E_{red} este potențialul de reducere al semicelulei electrochimice
- E^0_{red} este potențialul standard de reducere pentru o semicelulă electrochimică
- E_{cel} este potențialul ceulei (forța electromotoare)
- E^0_{cel} este potențialul standard al celulei
- R este constanta universală a gazelor: $R = 8.314\,472(15)\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$
- T este temperatura absolută
- a este activitatea electrochimică a speciilor active: $a_x = \gamma_x c_x$, unde γ_x este coeficientul de activitate corespunzător speciei *x*. (de regulă coeficienții de activitate tind spre 1 la concentrații scăzute, iar activitățiile considerate în ecuația Nernst sunt de multe ori înlocuite cu concentrațiile speciilor)
- F este constanta lui Faraday, număr de coulomb per mol de electroni:$F = 9.648\,533\,99(24) \times 10^4 \mathrm{C\,mol^{-1}}$.
- *z* este numărul de electroni transferați în timpul reacției.
- *Q* este coeficientul de reacție.

La temperatura camerei (25 °C), *RT/F* poate fi considerat constant şi înlocuit cu 25.693 mV pentru celule.

Ecuația Nernst este deseori exprimată în logaritm în baza 10, astfel ecuația pentru o celulă la 25 °C devine:

$$E = E^0 - \frac{0.05916V}{z} log_{10} \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$

Ecuația Nernst este folosită pentru determinarea potențialului electric al membranei celulei functie de tipul de ion. Se poate calcula potentialul unui ion de sarcina *z* printr-o membrana, folosind concentratia ionilor atat in interiorul cat si in exteriorul celulei:

$$E = \frac{RT}{zF} ln \frac{[ion\ in\ exteriorul\ celulei]}{[ion\ in\ interiorul\ celulei]}$$

Cand membrana este in echilibru termodinamic (i.e. fara flus net de ioni), potentialul membranei trebuie sa fie egal cu potentialul Nernst.

Pentru a determina dependența eficienței unei celulei de combustie de temperatura şi de presiunea gazelor la electrozi, se utiliza ecuația lui Nernst cu ajutorul căreia este caracterizată termodinamică celulei. Pentru a minimiza efectele dinamice, se consideră doar tensiunea statică, Er, dată de ecuația Nernst:

$$E_r = E_r^0(T^0, p^0) - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{A_{H_2O}}{A_{H_2} \cdot \sqrt{A_{o_2}}} \right)$$

unde $E_r^0(T^0, p^0) = 1.229V$ este tensiunea statică în condiții standard (1013mbar, 298 K), R este constanta universală a gazelor, T temperatura absoluta, F constanta Faraday, iar z este numărul de electroni implicați în reacție. Se poate observa că argumentul logaritmului se referă la toate substanțele implicate (reactanți şi produşi de reacție) şi cum reacția are loc în mediu gazos, termenii din ecuație sunt chiar presiunile parțiale exprimate în bar (A este activitatea diferitelor specii; este o măsură a concentrației relative în condiții normale, iar pentru gaze devine presiune parțială relativă la 1 atm, pentru substanțele dizolvate este relativă la soluție de 1 molar în solvent. Activitatea apei este 1, deoarece este solvent).

Relația între tensiune şi temperatura se obține considerând energia liberă şi presupunând ca variația entalpiei nu depinde de temperatură:

$$E_r = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF}$$

$$\Delta E_r = \left.\frac{dE_0}{dT}\right|_P \Delta T$$

$$\Delta E_r = \left.\frac{dE}{dT}\right|_P (T - 25^0 C) = \frac{\Delta S}{nF}(T - 25^0 C)$$

Datorită faptului că variația entropiei este negativă, tensiunea în circuitul deschis scade o dată cu creşterea temperaturii; celula de combustie, teoretic, este mai eficientă la temperaturi scazute. Cu toate acestea, la temperaturi mai mari, fenomene ca transportul de masă şi conducția ionică au loc cu o viteză crescută, compensând astfel scăderea tensiunii în circuit. Teoretic puterea generată de o celulă de combustie este dată de produsul dintre potențialul reversibil şi numărul de electroni generați pe secundă (i.e. curentul). Pentru a se obține putere mai mare se conectează în serie mai multe celule de combustie [2].

În tabelul de mai jos sunt listate reacțiile care au loc în celulele de combustie pentru diverse tipuri de combustibili precum şi ecuațiile lui Nernst corespunzătoare.

Cell Reactions	Nernst Equation
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right] + \left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left[P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_{2(c)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)}$	$E = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}\left(P_{CO_2}\right)_{(a)}}\right] + \left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left[P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\left(P_{CO_2}\right)_{(c)}\right]$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left[\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right] + \left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left[P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^0 + \left(\frac{RT}{8F}\right)\ln\left[\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2O}^2 P_{CO_2}}\right] + \left(\frac{RT}{8F}\right)\ln\left[P_{O_2}^2\right]$

(a)- anod
(b)- catod
E- potențial de echilibru
F- constanta Faraday
P- presiunea gazului
R- constanta universală a gazelor
T- temperatura absolută

15 Echilibre şi tranziții de fază.

Prin *fază* se înțelege o porțiune omogenă a sistemului, delimitată de restul sistemului prin suprafețe de separație, pe care diverse mărimi de material, cum ar fi densitatea, indicele de refracție, etc., suferă discontinuități. Operațional vorbind, o fază este o porțiune dintr-un sistem, care se poate separa de restul sistemului prin mijloace mecanice. Un sistem, care este format dintr-o singură fază, este un sistem monofazic; dacă este format din două sau mai multe faze, sistemul se numește bifazic, respectiv multifazic. Prin *component* se întelege fiecare compus chimic care intră în alcătuirea sistemului. Drept exemplu de sistem monofazic se poate dă un gaz pur omogen, un lichid pur omogen sau un solid pur omogen, cât şi un amestec de gaze sau o soluție omogenă. Exemple de sisteme bifazice pot fi sistemul de apă- vapori de apă, o sare solidă în contact cu o soluție saturată a acesteia, două lichide nemiscibile, suspensii coloidale lichide în alte lichide (emulsii) sau în gaze (ceață) etc. Conceptul de fază nu se identifică, aşadar, cu cel de stare de agregare, ci are un conținut cu mult mai larg.

O notiune inportantă în studiul sistemelor cu mai multe faze, este acela de *echilibru de faze* sub acest nume prescurtat se înțelege o anumită relație între stările fazelor sistemului. Fie (I) şi (II) două faze, în contact, ale unui sistem monocomponenet şi fie $\Sigma^I(T^I, p^I, \mu^I)$, respectiv $\Sigma^{II}(T^{II}, p^{II}, \mu^{II})$ cele două stări, presupuse de echilibru, ale celor două faze. Vom spune că cele

două faze se găsesc în *relație de echilibru termodinamic* sau, pe scurt, că există echilibru între faze, dacă între stările Σ^I şi Σ^{II} există următoarele relații:

i. Stările Σ^I si Σ^{II} se găsesc în relație de *echilibru termic*, deci au aceeaşi temperatură:

$$T^I = T^{II}$$

Dacă aceasta condiție nu este îndeplinită, echilibrul nu are loc, în sistem apare un flux termic.

ii. Cele două stări se găsesc în relație de *echilibru mecanic*, ceea ce impune egalitatea presiunii în ambele faze:

$$p^I = p^{II}$$

Dacă nu este îndeplinită aceasta condiție, între faze apare un flux de substantă prin diverse procese cum ar fi evaporare, condensare, etc.

iii. Pentru ca starea sistemului format din cele două faze să fie o stare de echilibru, entropia acestuia trebuie să fie maximă. Să presupunem sistemul reunit închis. În acest caz, schimbul de substanță nu poate avea loc decât între fazele (I) şi (II) şi deci

$$v^I + v^{II} = const \rightarrow dv^I = -dv^{II}$$

Entropia fiind o funcție aditivă, condiția maximului este:

$$\frac{\partial S}{\partial v^I} = \frac{\partial S^I}{\partial v^I} + \frac{\partial S^{II}}{\partial v^I} = \frac{\partial S^I}{\partial v^I} + \frac{\partial S^{II}}{\partial v^{II}}\frac{\partial v^{II}}{\partial v^I} = 0$$

Însă conform relație de mai sus, $dv^{II}/dv^I = -1$, aşa încât rezultă că:

$$\frac{\partial S^I}{\partial v^I} = \frac{\partial S^{II}}{\partial v^{II}}$$

Ținând cont de faptul că $\partial S/\partial v = -\mu/T$ şi având în vedere că există echilibru termic, rezultă cea de-a treia condiție a echilibrului termodinamic între faze

$$\mu^I = \mu^{II}$$

Echilibrul termodinamic, între cele două faze în contact, implică aşadar egalitatea temperaturii, presiunii şi a potențialului chimic ale celor două faze.

<u>*Tranziții de fază de ordin I.*</u> Prin tranziții de fază de ordin I se înteleg acele procese reversibile care au loc între două faze ale unui component şi se caracterizează prin discontinuitatea volumului masic şi a entropiei masice (adică a volumului, respectiv a entropiei, raportate la masa sistemului). Între tranzițiile de ordin I, menționam în primul rând schimbările de stare de agregare: topirea-solidificarea, vaporizarea-condensarea, sublimarea-desublimarea. Alte exemple sunt tranziția fosfor rosu- fosfor negru şi reciproc, tranziția staniului alb tetragonal- staniu cenusiu cubic şi reciproc etc.

Călduri latente de tranziție. Discontinuitatea entropiei în tranzițiile de ordin I implică o căldură, caracteristică tranziției

$$Q_l = T(S_2 - S_1)$$

denumită căldura latentă a tranziției. În acest sens, vorbim de căldura latentă de topire, evaporare etc. Adesea se utilizează căldura latentă, raportată la masa sistemului:

$$q_m = \frac{Q_l}{m} = T\left(\frac{S_2}{m} - \frac{S_1}{m}\right) = T(s_{m2} - s_{m1})$$

unde s_m este *entropie masică*. Mărimea q_m se numeşte *căldură latentă masică a tranziției*.

Tranziții de fază de ordinul al II-lea. Exemple tipice de tranziții de fază de ordinul al II-lea sunt cele care au loc în aşa-numitele puncte Curie la trecerea fierului din stare feromagnetică în cea paramagnetică, la trecerea sării Seignette- în punctul Curie inferior sau superior- din starea feroelectrica în cea paraelectrică, sau tranziția unor metale din starea conductoare în cea supraconductoare etc. În general, aceste tranziții au loc între o stare cu o anumită simetrie-cristalină, a orientării momentelor electrice, respectiv magnetice etc.- într-o stare cu altă simetrie. Caracteristic tranzițiilor de ordinul al II-lea este faptul că energia, volumul şi entropia variază continuu, fără a fi implicată vreo căldură a tranziției. În schimb, capacitățile calorice, coeficientul de dilatare sau cel de compresibilitate suferă o discontinuitate. Într-adevar continuitatea entropiei şi a volumului la tranziția de fază de ordinul al II-lea se scrie:

$$\Delta S = 0, \Delta V = 0$$

Dar, diferențiala entropiei este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

sau ținând seama de ecuațiile lui Maxwell, $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\frac{d}{dT}\Delta S = \frac{1}{T}\Delta\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p - \frac{dp}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Şi, întrucât în conformitate cu prima relație $\Delta S = 0$

$$\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dp}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

Analog, din a doua relație, $\Delta V = 0$, rezultă:

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{dp}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0$$

Ultimele două ecuații se numesc ecuațiile lui Ehrenfest.

16 Ioni, electroliți şi cuantificarea sarcinii electrice.

În cristale solide, cum ar fi NaCl, sarcinile electrice sunt localizate pe nodurile rețelei. Aceste poziții nu sunt ocupate de atomi (neutrii), ci de ioni de Cl^- încărcați negativ şi de ioni de Na^+ cu sarcină pozitivă. Cristalul este menținut prin intermediul forțelor coulombiene dintre speciile încărcate electric cu sarcini opuse. Energia de interacție dintre două particule de sarcină q_1 şi q_2 la distanta r una de alta este dată de relația:

$$U_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r}$$

unde ε_r este permitivitatea relativă a mediului şi ε_0 permitivitatea vidului.

Energia este pozitivă (adică nefavorabilă) atunci când sarcinile q_1 şi q_2 sunt de acelaşi semn şi negativă (implică forță atractivă) dacă cele două sarcini sunt de semne diferite. Forța

corespunzatoare interacției dintre cele două sarcini este o marime vectorială, exercitată pe direcția axei date de poziția celor două sarcini, $\vec{r}$; dacă cele două sarcini sunt de acelaşi semn, forța $\vec{F}$ este repulsivă:

$$\vec{F} = -\frac{\partial U_{12}}{\partial r} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2}\frac{\vec{r}}{r}$$

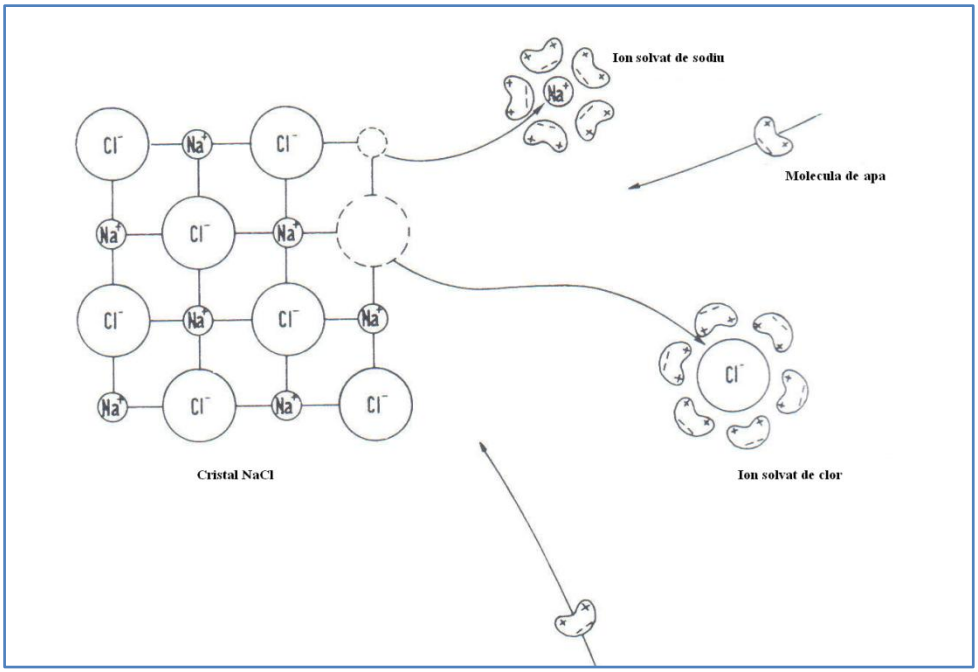
Forțele coulombiene sunt puternice iar ionii se atrag între ei până la intrarea în acțiune a forțelor cu rază mică de acțiune care sunt repulsive, stabilindu-se astfel o distanță interionică de echilibru. Astfel este nevoie de o cantitate mare de energie pentru a putea distruge o rețea ionică, ceea ce se reflectă şi în temperaturile mari de topire a cristalelor ionice. Calculul energiei necesare pentru a rupe un cristal se poate efectua pornind de la expresia analitică a repulsiei ionice. De regulă, aceasta repulsie este de forma $R_{12} = B/r^n$, unde B depinde de extensia relativă a norilor electronici de valență şi de conducție. Energia totală de interacție dintre perechile de ioni poate fi scrisă astfel: $E_{12} = U_{12} + R_{12}$, şi sumând peste toate perechile ionice din cristal se poate determina energia totală a cristalului. În general, este dificil de efectuat acest calcul matematic, din cauza numărului mare de termeni atât negativi cât şi pozitivi care aproape se anulează. Totuşi, rezultatul final pentru o retea cubica de NaCl este

$$E = \frac{MN_A|q|^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

unde N_A este constanta lui Avogadro ($6.203 \times 10^{23} mol^{-1}$), iar M este constanta lui Madelung (care are valoarea 1.7476 pentru structura cristalului de NaCl). De remarcat, constanta ε_r se considera egală cu 1 pentru că ionii într-o rețea sunt formal separați de vid.

Dacă cristalul de NaCl s-ar introduce într-un solvent cum ar fi apa, forțele atractive dintre ioni vor fi reduse pentru ca permitivitatea relativă a apei este $\varepsilon_r = 78.3$ (la 25^0C). Rezultatul este că atracția între ionii de Na^+ şi Cl^- dizolvați în apa este mult mai slabă, suficient încât cristalul de NaCl să se dizolve complet în apă, astfel că ionii se pot mişca liberi. Se spune că sarea s-a disociat în ioni.

De fapt, scăderea energiei atractive în fază apoasă nu ar fi suficientă pentru a dizolva cristalul de NaCl. Decisiv este faptul ca apa are un dipol puternic care se orientează preferențial în jurul fiecărui ion în timpul procesului numit *solvare*, sau în cazul apei, *hidratare*. Fiecare ion pozitiv sau negativ din soluție este înconjurat de molecule de apa şi energia acumulată de ioni în timpul acestui proces de solvare înclină balanța în favoarea dizolvării. Procesul este reprezentat schematic în figura de mai jos.



Compuşii chimici care disociază în ioni în formă solidă, lichidă sau dizolvată sunt numiți electroliți. Electrolitul NaCl este numit electrolit 1-1, pentru că din fiecare unitate de material rezultă doi ioni, fiecare dintre ei de sarcină unitate elementară, $e_0 = 1.602 \times 10^{-19} C$. Prin dizolvarea electroliților multivalenți, se pot obține mai mult de doi ioni, iar aceşti ioni pot avea sarcina multiplu de sarcina elementară, $\pm z e_0$, unde *z* este *numărul de sarcini ale ionului*. De exemplu, prin dizolvarea Na_2SO_4 rezultă doi ioni Na^+ şi un ion SO_4^{2-}.

Pentru fiecare electrolit de formă generală $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$ dizolvat, se formează ionii A^{z+} şi B^{z-}, cu condiția de neutralitate $z_+ \nu_+ = z_- \nu_- = z_\pm \nu_\pm$, unde $z_\pm \nu_\pm$ este numit numărul echivalent al electrolitului. Pentru Na_2SO_4, $z_\pm \nu_\pm = 2$.

17 Tranziția de la conductivitate electrică la conductivitate ionică într-o celulă electrochimică.

Dacă ionii dintr-o soluție electrolită sunt supuşi unui câmp electric, E, atunci se aplică definiția câmpului, $E = F/q$, ca expresie a forței aplicate ionilor care va induce o mişcare în aceeaşi direcție sau în direcție opusă câmpului electric, depinzând de semnul sarcinii ionilor. Aceasta mişcare a ionilor duce la transportul sarcinii şi astfel la curgerea curentului electric prin soluția electrolită.

$$F = z e_0 E$$

Un câmp electric poate fi aplicat direct într-o soluție electrolită prin introducerea a doi conductori electrici (solizi sau lichizi care conțin electroni liberi, precum metale, carbon, semiconductori, etc.) şi aplicând o diferență de potențial *dc*. Aceşti conductori electrici sunt denumiți electrozi.

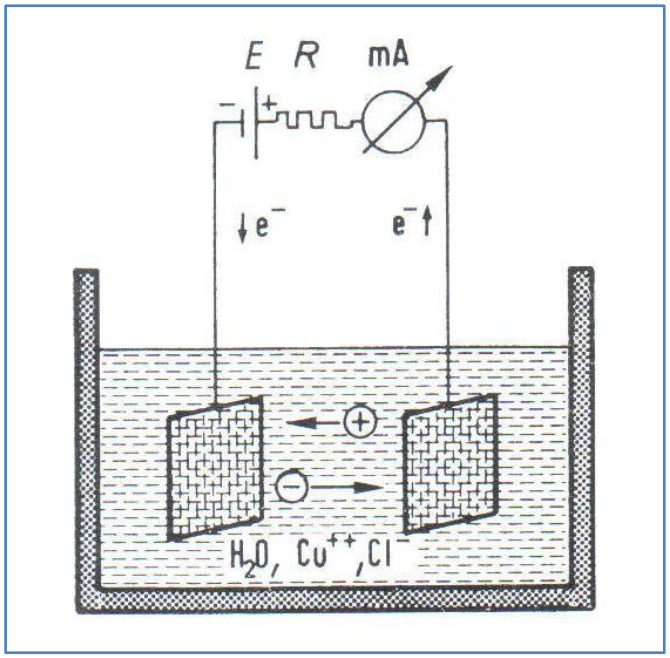
Aranjamentul efectiv al acestor electrozi este prezentat în de mai jos. Circuitul electric între ei este completat de o rezistență, un ampermetru şi de o sursă de tensiune *dc* conectată cu un fir extern de la un electrod la celălalt. Soluția electrolită din figura este formată dintr-un amestec $CuCl_2$ şi apa, care conduce la formarea unui ion Cu^{2+} şi doi ioni Cl^- per moleculă. Electrozii sunt formați dintr-un metal inert, precum platina.

Când curentul trece prin celula, ionii de clor încărcați negativ migrează la electrodul pozitiv, iar ionii încărcați pozitiv migrează la electrodul negativ. La interfața dintre conductorii ionici şi electronici, ionii care ajung la electrod sunt transformați prin captare sau eliberare de electroni. La electrodul negativ, ionii de Cu2+ sunt transformați în metal de cupru:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow CuO$$

şi la electrodul pozitiv, ionii de clor eliberează electroni şi formează clor în stare gazoasă:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$



Poate fi observat că diferența fundamentală între transportul sarcinii prin soluția de electrolit prin migrarea ionilor şi prin conductorii electrici prin migrarea electronilor este că cel de-al doilea lasă conductorul nealterat pe când primul produce schimbări în electrolit. În cazul de sus, modul de curgere al curentului duce la apariția diferențelor de concentrație, cum ionii de Cu^{2+} se mişcă de la dreapta la stânga şi ionii de clor de la stânga la dreapta, duce deasemenea la schimbări în concentrația totală de electrolit deoarece atât cuprul cât şi clorul sunt pierduți din soluție. Reacția totală a celulei obtinuta prin cumularea celor două reacții la electrozi este:

Reactiile la electrozi:

$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu^0$$

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

Reactia totala:

$$Cu^{++} + 2Cl^{-} \rightarrow Cu^{0} + Cl_2$$

În acest moment trebuie să se țină cont că un curent direct constant printr-un conductor ionic este posibil numai dacă reacțiile la electrozi au loc la o interfață între componentele electronice şi ionice ale circuitului. Aceste reacții trebuie să permită schimbul de electroni între cele două faze, în maniera indicată în considerațiile fundamentale date mai sus.

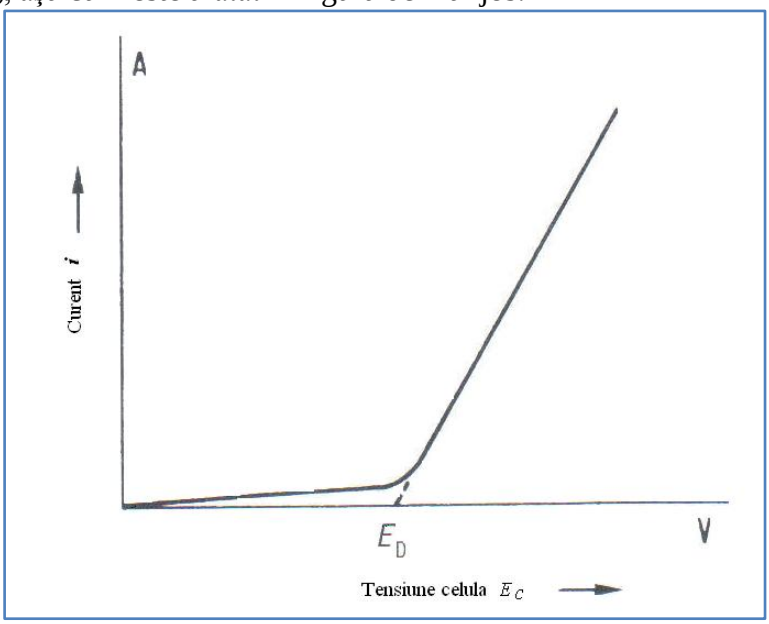
18 Celule de electroliză şi celule galvanice.

Dacă se consideră o soluție de HCl într-o celulă electrochimică, care se disociază în ioni de hidrogen (protoni) hidratați de formulă H_3O^+ şi ioni de clor, Cl^-, un curent *dc* va duce la consumarea ionilor de Cl^- la electrodul pozitiv. La electrodul negativ, ionii H_3O^+ sunt reduşi formând hidrogen. Astfel, trecerea curentului electric este însotită de descompunerea HCl:

$$2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$$
$$2H_3O^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2H_2O$$
$$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$$

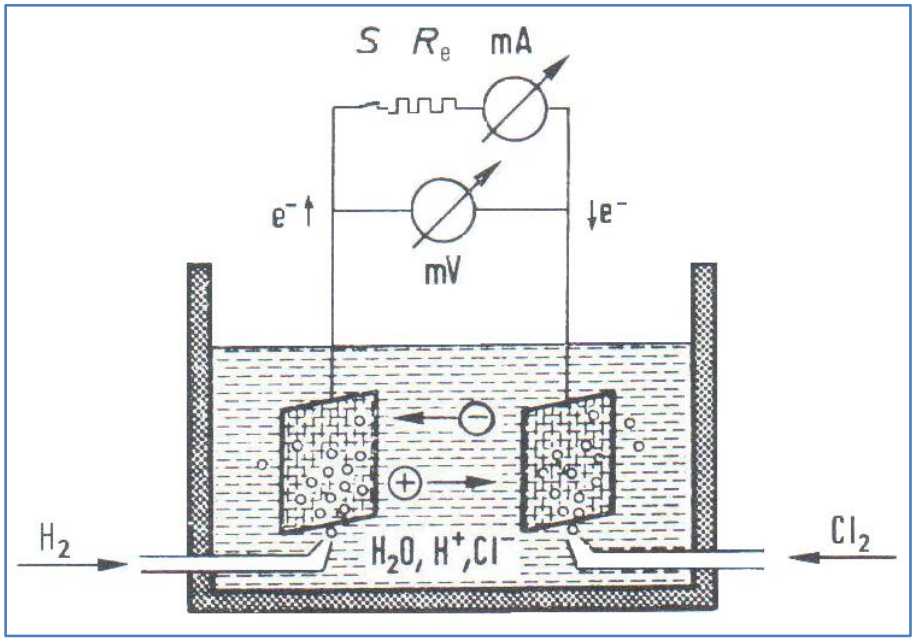
Descompunerea electrochimică a substanței la trecerea curentului electric este numită electroliză şi corespunde transformării energiei electrice în energie chimică.

Pentru o creştere seminficativă acurentului în celula de electroliză, diferența de potențial între electrozi, E, trebuie sa depăşească o anumită valoare, diferența de potențial de descompunere, E_D, aşa cum este arătat în figura de mai jos.



Dacă procesul de electroliză este întrerupt brusc prin îndepartarea sursei de tensiune din circuitul exterior şi reconectarea electrozilor printr-un voltmetru, o tensiune de 1V este observată. Dacă electrozii sunt reconectați printr-un rezistor şi un ampermetru, se poate observa un curent. Acest curent îşi are originea în inversarea reacțiilor la electrozi: hidrogenul este oxidat şi trece în protoni hidratați, electronii eliberați circulă prin circuitul exterior şi reduc clorul în stare gazoasă la ioni de clor. De fapt, în acest caz, curentul ar scădea rapid din cauză că hidrogenul şi clorul sunt compuşi puțin solubili în apă. Dacă concentrațiile acestora ar fi

menținute constante, atunci curentul ar rămâne relativ constant în timp, iar celula ar putea produce în mod continuu energie electrică din energie chimică (vezi figura de mai jos).



Celulele electrochimice în care reacțiile la electrozi au loc spontan, ducând la producerea de curent electric, sunt numite celule galvanice şi sunt capabile să transforme energia chimică în energie electrică. Dacă rezistența externă este foarte mare, astfel că avem un curent mic, diferența de potențial observată, la echilibru, este numită tensiune electromotoare, E_0, legată de energia liberă a reacției totale.

Electrodul la care sarcina negativă intră în soluția electrolit este numit catod. În alte cuvinte, la acest electrod sarcina pozitivă părăseşte soluția. Reacții tipice de catod sunt:

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$$

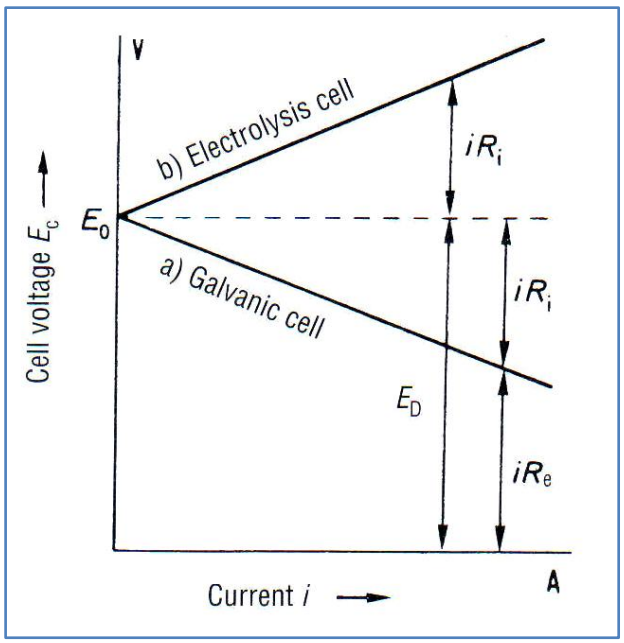
În aceste cazuri se spune ca reactantul Cl_2 sau Cu^{2+} este redus. În mod asemănător, la celalalt electrod, numit anod, sarcina negativă părăseşte soluția electrolit sau sarcina pozitivă intră în solutie. Reacții tipice de anod sunt:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$2H_2O + H_2 \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$$

În acest caz, reactantul este oxidat.

În electroliză, ionii încărcați cu sarcină pozitivă migrează la catod şi sunt numiți din acest motiv cationi, în timp ce ionii negativi sunt numiți anioni.

Într-o celula galvanică, dacă se monitorizează simultan curentul şi diferența de potențial, se observă o creştere a curentului şi o scădere a diferenței de potențial dintre electrozi, aşa cum se arată în figura de mai jos.



De fapt, căderea de tensiune este împărțită între rezistența internă (R_i) şi cea externă (R_e) astfel:

$$E_0 = iR_i + iR_e$$

$$E = E_0 - iR_i$$

Puterea la ieşire, P, a celulei este produsul dintre potențial şi curent:

$$P = iE = i(E_0 - iR_i)$$

Puterea este maximă pentru $i = E_0/2R_i$ şi $E = E_0/2$.

19 Legile lui Faraday.

Dacă fiecărui ion îi este asociată o sarcină $\pm ze_0$, iar curentul eectronic din circuitul extern are valoarea i_e (care este egal cu fluxul de curent asociat fluxului ionic atât al ionilor pozitivi cât şi al celor negativi, i_I), atunci, la oricare dintre electrozi, masa de material transformată prin transferul total de sarcina intre conductorii ionici si electronici trebuie sa fie proportionala cu aceasta sarcina. Sarcina, Q, este produsul dintre curent si timp, adica $Q = i_e \cdot t$, astfel, masa m de material care reactioneaza este :

$$m = const.Q = const.i_e \cdot t$$

Pentru un ion cu sarcina elementara, e_0, sarcina totala implicate in oxidarea sau reducerea unui mol, Q_M, este egala cu $N_A e_0$, unde N_A este constanta lui Avogadro si pentru conversia unui mol de ion cu valenta z este nevoie de o sarcina $zN_A e_0$. Valoarea produsului $N_A e_0$ este egala cu $96485\ Coulomb.mol^{-1}$ si aceasta cantitate este numita Faraday, fiind notata cu simbolul F. Rezulta ca trecerea unui Coulomb de sarcina va duce al conversia a $M/96485z$ g de substanta, unde M este masa moleculara. De exemplu, argintul poate fi depus la catod dintr-o solutie de $AgNO_3$, trecerea unui Coulomb va induce depunerea a $107.88/96485 = 1.118\ mg$ de argint.

Se deduce ca raportul intre cantitatile de substanta transformate la cei doi electrozi se poate calcula astfel:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{z_1} \cdot \frac{M_2}{z_2}$$

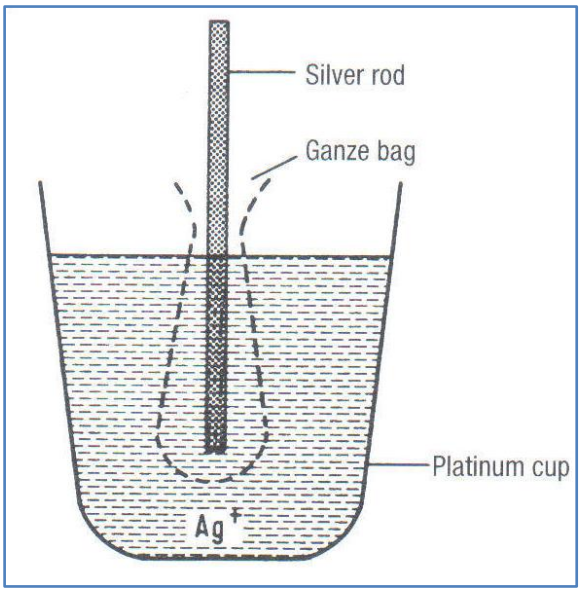
Raportul M/z este numit masa echivalenta sau echivalent gram, iar ecuatia de mai sus arata ca la trecerea unor cantitati egale de sarcina, raportul intre masele de substante obtinute la cei doi electrozi este egal cu raportul maselor molare echivalente.

Cele doua relatii mentionate mai sus, au fost exprimate de Faraday in 1833 si sunt cunoscute ca legile lui Faraday. Faraday a dedus cele doua legi pe baza rezultatelor experimentale obtinute.

Legile cantitative ale lui Faraday pot fi folosite pentru a determina sarcina totala care a strabatut circuitul daca se introduce o celula de electroliza potrivita in circuit si se masoara cantitatea de substanta ce s-a format si depus la unul dintre electrozi. De regula, masuratorile se efectueaza prin determinarea cantitatii de metal depus pe un electrod inert, cum ar fi platina. Cunoscand masa *m* si masa echivalenta a materialului, sarcina totala este data prin relatia:

$$Q = \frac{m}{M/zF}$$

In practica, pentru determinarea sarcinii se foloseste un coulometru cu electrod de argint. Acesta este format dintr-un recipient din platina care contine solutie de $AgNO_3$ de concentratie 30% in care este introdus un electrod de argint, asa cum este aratat in figura de mai jos.



Recipientul este conectat la polul negativ al circuitului iar electrodul din argint la cel pozitiv, astfel ca trecerea sarcinii duce la formarea unui strat de argint pe interiorul recipientului de platina, in timp ce argintul de la electrod se dizolva. Ecuatiile la electrozi sunt:

Recipient platina $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$

Electrod argint $Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^-$

In jurul electrodului din argint este asezat un invelis poros al carui scop principal este aceala de a impiedica eventuale bucati rupte din electrodul de argint sa ajunga pe recipientul din

platina. Astfel, acestea nu afecteaza masa de substanta depusa pe recipient. Prin cantarire recipientului inainte si dupa experiment, sarcina totala se determina astfel:

$$Q(Coulomb) = m(mg)/1.118$$

Un alt tip de coulometru, folosit pentru masurarea unor cantitati mici de sarcina, este coulometru pe combustie gaz. In acest dispozitiv, apa este facuta conductor ionic prin adaugarea Na_2CO_3 si electrolizata intre doi electrozi de platina. Reactiile la electrozi:

Catod	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
Anod	$2OH^- \rightarrow H_2O + {}^1/_2\, O_2 + 2e^-$
Reactia totala	$H_2O \rightarrow {}^1/_2\, O_2 + H_2$

Amestecul de O_2 si H_2 este numit gaz de combustie si este determinat volumetric. Este evident ca un curent ce trece in timpul experimentului nu este nevoie sa fie constant in timp, deoarece cantitatea de substanta depusa la electrod depinde de integrala curentului in timp.