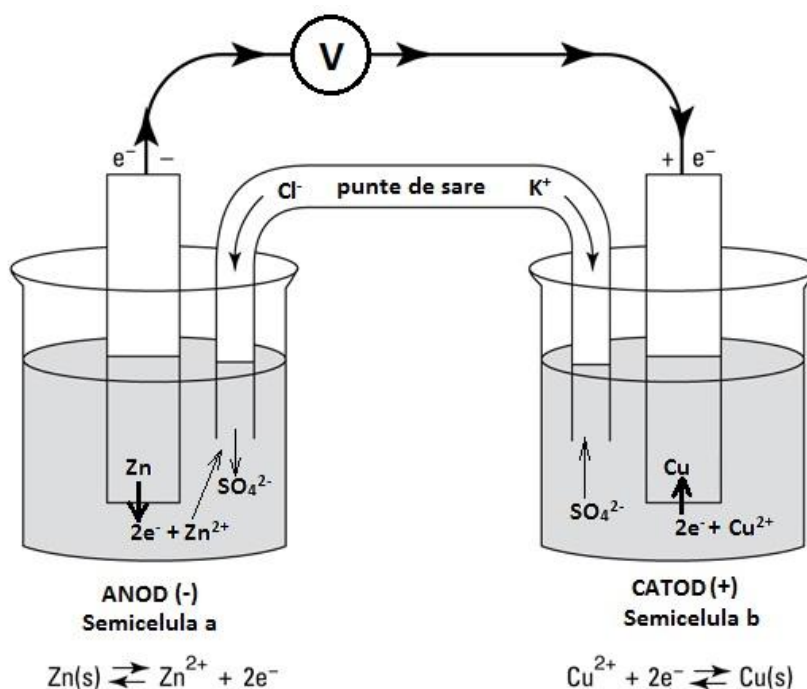


-1 electrod (este un metal – conductor electronic) –placă de cupru-**catodul**;

-imersat într-o soluție de electrolit (conductor ionic) – de  $\text{CuSO}_4$ .

-**conductorul exterior (conductrul electronic)** care conectează cei doi electrozi și asigură deplasarea electronilor. La acesta este montat un voltmetru și un întrerupător.

-**puntea de sare, adică conductorul ionic** (un tub în forma literei "U", umplut cu o suspensie de electrolit,  $\text{KCl}$ , în gelatină sau gel de agar-agar) care asigură trecerea curentului prin difuzia ionilor, nu permite amestecarea soluțiilor și nu este implicată în reacția din celulă.



**Fig. 3** Reprezentarea schematică a Pilei Daniell-Jacobi (adaptat după [www.dummies.com](http://www.dummies.com))

Dacă circuitul exterior este deschis, în pilă nu se produce nicio reacție.

**Dacă circuitul se închide, au loc următoarele fenomene:**

1)-voltmetrul indică apariția curentului electric, deci are loc deplasarea electronilor de la un electrod la altul (de la anod la catod) prin intermediul **conductorului exterior**.

2)-În **semicelula a**:

-**Zn (reducător)** metalic manifestă tendință accentuată de a ceda electroni, deci trece în soluție în formă ionică ( $Zn^{2+}$ ) și electronii rezultați încarcă negativ electrodul (**anodul**);

-Zn trece în soluție sub formă de  $Zn^{2+}$ , deci concentrația  $Zn^{2+}$  în soluție crește și crește și numărul de sarcini pozitive în celula *a*. Deci pentru păstrarea balanței de sarcină au loc următoarele procese, prin intermediul punții de sare:

-migrarea  $Zn^{2+}$  din semicelula *a* în semicelula *b*;

-migrarea  $K^+$  din puntea de sare în semicelula *b*;

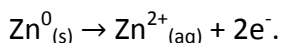
-migrarea ionilor  $SO_4^{2-}$  din semicelula *b* în semicelula *a*;

-migrarea ionilor  $Cl^-$  din puntea de sare în semicelula *a*.

-plăcuța Zn metalic se dizolvă, se consumă;

-electronii rezultați care încarcă negativ plăcuța (electrodul) de Zn migrează prin conductorul exterior la plăcuța (electrodul) de Cu;

-semireacția de la anod este:



### 3)-În semicelula *b*:

-**Cu<sup>2+</sup> (oxidant)** manifestă tendință accentuată de a accepta electroni (accepta electronii de la Zn prin conductorul exterior și se depune pe plăcuța de Cu sub formă metalică (Cu metalic) – **catod**;

-Cu<sup>2+</sup> trece din soluție pe plăcuța de cupru sub formă de Cu metalic, iar concentrația ionilor de Cu<sup>2+</sup> din soluție scade și scade astfel și numărul de sarcini pozitive în semicelula *b*. Deci pentru păstrarea balanței de sarcină au loc următoarele procese, prin intermediul punții de sare:

-migrarea Zn<sup>2+</sup> din semicelula *a* în semicelula *b*;

-migrarea K<sup>+</sup> din puntea de sare în semicelula *b*;

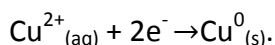
-migrarea ionilor SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> din semicelula *b* în semicelula *a*;

-migrarea ionilor Cl<sup>-</sup> din puntea de sare în semicelula *a*.

-plăcuța Cu metalic crește în volum, prin depunerea Cu metalic;

-electronii cedați de Zn care încarcă negativ plăcuța (electrodul) de Zn migrează prin conductorul exterior la plăcuța (electrodul) de Cu;

-semireacția de la catod este:



**4)-Prin puntea de sare** au loc următoarele procese:

-migrarea  $Zn^{2+}$  din semicelula *a* în semicelula *b*;

-migrarea  $K^+$  din puntea de sare în semicelula *b*;

-migrarea ionilor  $SO_4^{2-}$  din semicelula *b* în semicelula *a*;

-migrarea ionilor  $Cl^-$  din puntea de sare în semicelula *a*.

Pe măsură ce semireacțiile avansează la electrozi, se tinde spre starea de **echilibru**, când **diferența de potențial și intensitatea curentului electric se anulează**.

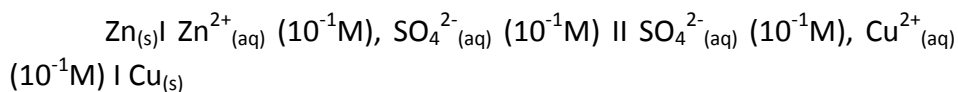
Cu cât **oxidantul** are o tendință mai mare de a **accepta electroni**, sarcina pozitivă a catodului este mai mare. Cu cât **reducătorul** are o tendință mai mare de a **ceda electroni**, sarcina negativă a anodului este mai mare.

**Voltmetrul indică diferența de potențial dintre cei doi electrozi** ( $E_{cel}=E_{catod}-E_{anod}$ ), care este o măsură a reacției redox de a evolua spre starea de echilibru.

Cu cât diferența de potențial este mai mare, cu atât tendința de transfer a electronilor este mai mare.

## Reprezentarea schematică a pilei Daniell-Jacobi

Reprezentarea schematică a pilei Daniell-Jacobi este:



Prin convenție se reprezintă astfel:

-anodul și soluția de electrolit aferentă – în partea stângă;

-catodul și soluția de electrolit aferentă – în partea dreaptă;

-“|” - bara verticală simplă - interfața solid-lichid la nivelul căreia se dezvoltă potențial;

-“||” - bara verticală dublă - interfața lichid-lichid la nivelul căreia se dezvoltă potențial - puntea de sare;

-virgula - separă specii chimice care se găsesc în aceeași fază, între care nu se dezvoltă potențial;

-“(aq)” - solvatarea speciilor chimice;

-“(s)” - specii chimice în stare solidă.

### II.3. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză

**Metodele electrochimice** de analiză pot fi:

-Metode electrochimice **directe** - se bazează pe determinarea directă a concentrației analitului, prin măsurarea semnalului electric (de exemplu, potențimetria directă care măsoară potențialul, sau amperometria directă care măsoară intensitatea curentului electric) și apoi corelarea directă a concentrației cu mărimea semnalului electric măsurat;

-Metode electrochimice **indirecte** – sunt reprezentate de titrări. Pe parcursul titrarilor se monitorizează variația semnalului analitic măsurat în funcție de volumul de soluție standard adăugată în fiecare etapă la soluția probei. Volumul de echivalență se determină retroactiv și cu ajutorul valorii sale se calculează concentrația analitului din probă.

Clasificarea **tehnicilor electroanalitice**:

-Tehnici electroanalitice electroodice;

-Tehnici electroanalitice ionice.

**1.Tehnicile electroanalitice electroodice** sunt tehnici în care se măsoară o proprietate legată de procesele de la electrod. Acestea pot fi statice sau dinamice.

Tehnicile electroanalitice statice sunt nefaradeice, adică funcționează la curent nul și în celulă nu are loc electroliza. Un exemplu de tehnică electroanalitică statică este potențimetria la curent nul.

Tehnicile electroanalitice dinamice sunt faradeice, adică funcționează în prezența curentului electric și în celulă are loc electroliza. Exemple de tehnici electroanalitice dinamice sunt: polarografia, amperometria și coulometria.

**2.Tehnicile electroanalitice ionice** sunt nefaradeice și sunt reprezentate de conductometrie.

#### **II.4.Avantajele și dezavantajele metodelor electrometrice de analiză**

**Avantajele** metodelor electrometrice de analiză:

-se pot utiliza pe un domeniu extins de concentrații, de 4-5 ordine de mărime;

-unele metode au sensibilitate mare, putându-se determina concentrații de ordinul  $10^{-8}$  M;

-se pot utiliza pentru determinări *in vivo*;

-dispozitivele utilizate pentru măsurare (electrozii) sunt relativ simple;

**Dezavantajele** metodelor electrometrice de analiză:

-sunt metode distructive;

-necesită întotdeauna doi electrozi, trebuind să se țină seama de procesele care au loc la ambii electrozi;