

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ

Ing. Foraiacu Maria

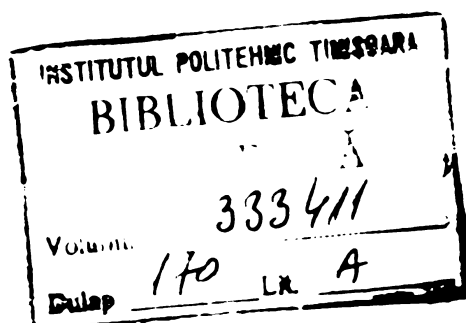
STUDIUL CINETIC AL UNOR REACȚII DE
OXIDO - REDUCERE

teză pentru obținerea titlului de doctor inginer

CONDUCTOR ȘTIINȚIFIC

Prof. dr. Gheorghe Facsko

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"
TIMIȘOARA



C U P R I N S U L

	pag.
A. STADIUL ACTUAL AL LITERATURII PRIVIND STUDIUL REACTIILOR REDOX.	1
I. Introducere	1
II. METODE PRIVIND STUDIUL REACTIILOR REDOX	3
1. METODE DE STUDIU PRIN DETERMINARI IN CURENT CONTINUU	4
a) Metode de stare staționară privind analiza curbelor densitate de curent - potențial (curbe de polarizare $i - \varepsilon$, respectiv $\log i - \varepsilon$ sau $\log i - \eta$)	4
b) Metode de tranzient	12
b.1) Metode galvanostatice	14
b.1.1) Metoda impulsului (saltului) de curent sau cronopotențiometrie	14
b.1.2) Metoda dublului impuls (salt) de curent	15
b.1.3) Metoda impulsului (saltului) de sarcină	16
b.2) Metode potențiostatice	17
b.2.1) Metoda impulsului (saltului) de potențial sau cronoamperometrie	17
b.2.2) Metoda impulsului (saltului) de tensiune	19
b.2.3) Metoda integrală a impulsului (saltului) de potențial	19
b.2.4) Metoda dublului impuls (salt) de potențial	20
b.2.5) Metode care implică variația rapidă a pulsului de potențial	20
2. METODE IN CURENT ALTERNATIV	24

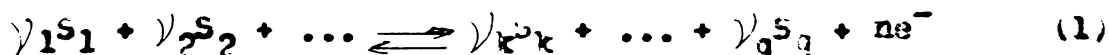
	pag.
B. CONTRIBUȚII ORIGINALS. STUDIUL UNOR SISTEME REDOX UTILIZIND TEHNICA VIBRĂRII ELECTRODULUI	29
1. A P A R A T U R A	32
I. CALCULUL PARAMETRILOR CINETICI UTILIZIND TEHNICA VIBRĂRII ELECTRODULUI	36
1. Studiul cinetic al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} și Ce^{4+}/Ce^{3+}	36
a) Studiul sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+}	36
b) Studiul sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+}	41
2. Studiul cinetic al sistemului Pb^{2+}/Tl^{+}	44
II. INFLUENȚA VIBRĂRII ELECTRODULUI ASUPRA CURENTULUI LIMITA ȘI ASUPRA MANIAMENTELOR DE CURENT	53
1. Oxidarea electrolitică a ferocianurilor	57
2. Oxidarea electrolitică a sulfatului de ceriu (III) și reducerea electrolitică a sulfatului de ceriu (IV)	62
3. Oxidarea electrolitică a sulfatului de talu (I)	71
4. Oxidarea electrolitică a sulfatului de crom (III), la acid cronic	74
5. Oxidarea electrolitică a manganatului de potasiu la permanganat de potasiu	85
III. INFLUENȚA AMPLITUDINII ȘI FRECVENȚEI VIBRĂRII ASUPRA VALORII CURENTULUI LIMITA. CONSIDERAȚII PRIVIND TRANSPORTUL DE MASĂ LA ELECTRODUL VIBRAT	93
1. Condiții de lucru	93
2. Date experimentale privind influența parame- trilor de vibrație asupra curentului limită	94
3. Dependențele curent limită - parametrii de vibrație și discutarea lor	96
4. Câteva considerații de detaliu privind efectul variației amplitudinii și respectiv frecvenței	102
5. Considerații privind mecanismul transportului de masă	109
C. CONCLUZII	120
BIBLIOGRAFIE	125

A. STADIUL ACTUAL AL LITERATURII PRIVIND
STUDIUL REACȚIILOR REDOX

I. Introducere

O reacție de electrod în forma cea mai generală:

/1/, /2/



este formată dintr-o reacție de transfer de sarcină:

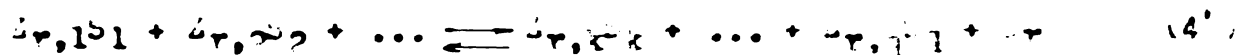
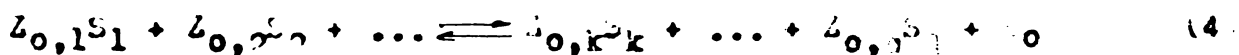


în care speciile oxidate S_o , respectiv cele reduse S_r , pot fi componentele unei reacții chimice lente de forma:



care se desfășoară înainte sau după reacția de transfer de sarcină. (În reacția (3) specia S_o poate fi S_o sau S_r).

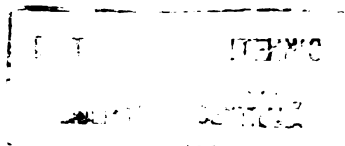
Reacția de transfer de sarcină poate fi precedată sau urmată de echilibre omogene de forma:



În vederea stabilirii mecanismelor de reacție, cinetica electrochimică trebuie să rezolve două probleme esențiale:

- să stabilească natura și succesiunea de desfășurare a reacțiilor parțiale cuprinse în reacția globală de electrod.
- să determine viteza reacțiilor de electrod, viteză proporțională cu densitatea de curent.

Este necesar în acest sens să se determine dependența densității de curent de potențialul electrodului, de concentrațiile C_j ale speciilor S_j participante în procesul electrochimic și de temperatură.



În studiul acestor dependențe, de mare importanță este determinarea următorilor: densitate de curent de schimb i_0 , coeficientul de transfer α , ordinea de reacție electrochimică $\beta_0, \beta_1, \beta_r, \beta$ etc.

Stabilirea mecanismelor de reacție implică cercetări privind natura supratensiunii η , care pentru procesele redox poate fi suma componentelor corespunzătoare transferului de sarcină η_t , transportului (transferului) de masă η_{tr} și uneori de reacție η_r , adică:

$$\eta = \eta_t + \eta_{tr} + \eta_r \quad (5)$$

cel mai frecvent fiind cazul când intervin două componente adică:

$$\eta = \eta_t + \eta_{tr} \quad (6)$$

Relațiile (5) și (6) arată că procesul de electrod poate prezenta un mare grad de complexitate.

În studiul reacțiilor redox, de obicei determinările sînt astfel conduse, încît în anumite doze de lucru să se permită obținerea componentelor pure ale supratensiunii, pentru care există relații matematice simple.

Considerațiile ce se vor face în continuare se referă la sisteme redox simple, pentru care procesul global de electrod se poate exprima sub forma relației (2), adică ca un proces care decurge fără reacții chimice sau echilibre ce preced sau succed reacției de transfer.

Studiul reacțiilor redox și implicit elaborarea unor metode tot mai complexe și mai precise pentru analiza cinetică a proceselor de electrod, a constituit și constituie subiectul a numeroase lucrări din literatura de specialitate [1 - 86]. Acest interes este justificat și de importanța actuală și de perspectivă a extinderii folosirii proceselor de oxidoreducere în scop aplicativ.

A. II. METODE PRIVIND STUDIUL REACȚIILOR REDOX

O primă clasificare a metodelor pentru studiul reacțiilor redox se poate face în:

1. Metode de studiu prin determinări în curent continuu.
 2. Metode de studiu prin determinări în curent alternativ.
- La rândul lor metodele cu determinări în curent continuu

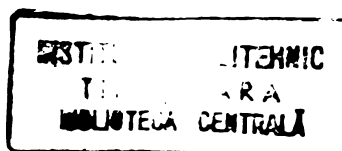
se pot clasifica în două mari grupe:

- a) metode de stare staționară, privind analiza curbelor densitate de curent - potențial (curbe de polarizare,, obținute în condiții galvanostatice sau potențiostatice /1 - 21/ și

- b) metode de tranzient /33 - 62/

Metodele în curent alternativ se bazează pe faptul că electrodul poate fi echivalat printr-un circuit de rezistențe și capacități și că prin alegerea potrivită a condițiilor de lucru se poate separa componenta corespunzătoare transferului de sarcină din impedanța faradică. Acest lucru se poate realiza pe diverse căi /22 - 32/.

O metodă de studiu în curent alternativ frecvent utilizată este cea cunoscută sub denumirea de "metoda rectificării faradice" /1/, /63 - 71/.



1. METODE DE STUDIU PENTRU DETERMINARI IN
CURENT CONTINUU

a) Metode de stare staționară privind analiza
curbelor densitate de curent - potențial
(curbe de polarizare $i - \varepsilon$, respectiv
 $\log i - \varepsilon$ sau $\log i - \eta$).

La reacțiile care decurg conform ecuației (2) viteza procesului de transfer de sarcină exprimată ca densitate de curent este dată de relația:

$$i = i_+ + i_- = nF(k_+C_T - k_-C_O) = nF \left\{ k_+C_T \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \varepsilon\right) - k_-C_O \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \varepsilon\right] \right\} \quad (7)$$

unde i_+ și i_- sînt densitățile curenților parțiali, anodic respectiv catodic, ε - potențialul electrodului față de electrodul normal de hidrogen, α - coeficientul de transfer de sarcină, C_O , C_T - concentrațiile speciilor reactante, k_+ și k_- - constantele de viteză independente de potențialul electrodului, iar celelalte mărimi au semnificațiile cunoscute. Se consideră prezența unui exces de electrolit de fond.

La echilibru, deci în absența unui curent exterior, cei doi curenți parțiali vor fi egali și de semn contrar și egali cu valoarea curentului de schimb i_0 .

$$i_0 = i_+ = |i_-| = nFk_+C_T \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \varepsilon_{ech}\right) = nFk_-C_O \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \varepsilon_{ech}\right] \quad (8)$$

unde ε_{ech} este potențialul de echilibru al electrodului.

Combinând relația (7) și (8) se obține pentru densitatea de curent expresia:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right] \right\} \quad (9)$$

unde $\eta = \varepsilon - \varepsilon_{ech}$ este valoarea supratensiunii.

La valori mici ale supratensiunii de transfer de sarcină și amuze la $|\eta| \ll RT/nF$, dezvoltarea în serie a exponențialelor din ecuația (9) și păstrarea primilor termeni conduce la expresia:

$$\eta = \frac{4i}{i_0} \cdot \frac{RT}{nF} \quad (10)$$

Reprezentînd grafic supratensiunea η în funcție de densitatea de curent (i) se obține o dreaptă a cărei pantă permite calculul densității de curent de schimb i_0 , nu fusă și a coeficientului de transfer α .

La supratensiuni pozitive mari (procese anodice), termenul al doilea al ecuației (9) poate fi neglijat și se obține:

$$i = i_+ = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (11)$$

de unde prin liniarizare rezultă:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (12)$$

adică binecunoscuta ecuație a lui Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (13)$$

La supratensiuni negative mari (procese catodice, se neglijează primul termen din ecuația (9), și rezultă:

$$i = |i| = i_0 \left\{ \exp \left[- \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (14)$$

de unde :

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i| \quad (15)$$

adică ecuația lui Tafel pentru procese catodice:

$$\eta = a' - b' \log |i| \quad (16)$$

Din panta "dreptelor Tafel" (ecuațiile (13) și (16), se obține valoarea lui $b = 2,303 RT/\alpha nF$, respectiv $b' = 2,303 RT/(1-\alpha)nF$, care permit calculul lui αn , respectiv $(1-\alpha)n$.

La extrapolarea dreptei pentru $\eta = 0$, se obține logaritmul curentului de schimb i_0 .

Dacă în relația (8) se introduce valoarea potențialului de echilibru:

$$\varepsilon_{ech} = \varepsilon^0 + \frac{nF}{RT} \ln \frac{C_0}{C_r} \quad (17)$$

și dacă toate constantele sînt cuprinse în constanta generală k , rezultă:

$$i_0 = nFkC_r^{(1-\alpha)}, \quad C_0^\alpha = i_0^0 C_r^{(1-\alpha)}, \quad C_0^\alpha \quad (18)$$

k fiind constanta de viteză standard, iar i_0^0 curentul de schimb standard, nrîni independente de concentrație.

Pe baza relației (18) se poate calcula fie k fie i_0^0 .

Din dependența de concentrație a curentului de schimb, rezultă α și respectiv $(1-\alpha)$.

Cele de mai sus sînt valabile cu condiția ca procesul de electrod să fie controlat exclusiv de transferul de sarcină. În realitate, peste controlul transferului de sarcină se suprapune într-o măsură mai mare sau mai mică difuziunea lentă a ionilor spre și de la electrod. În acest caz, relația (7) trebuie scrisă sub forma:

$$i = nF \left[k_+ C_r^{\#} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - k_- C_o^{\#} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) nF}{RT} E\right] \right] \quad (19)$$

$C_r^{\#}$ și $C_o^{\#}$ fiind concentrațiile speciilor reactante în imediata vecinătate a electrodului, modificate în urma trecerii curentului.

La echilibru, rămîne valabilă relația (8), concentrațiile de la suprafața electrodului fiind egale cu cele din volumul soluției.

Înînd seama de relațiile (8) și (9), se obține pentru densitatea de curent expresia:

$$i = i_0 \left[\frac{C_r^{\#}}{C_r} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - \frac{C_o^{\#}}{C_o} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) nF}{RT} E\right] \right] \quad (20)$$

În prezența unui electrolit de fond în mare exces se poate scrie:

$$i = \frac{nFD_1}{\delta_1} (C_1 - C_1^{\#}) \quad (21)$$

și

$$i_d = \frac{nFD_1}{\delta_1} c_1 \quad (22)$$

unde D_1 este coeficientul de difuziune a speciei care reacționează la electrod, δ_1 - grosimea stratului de difuziune, iar c_1 și c_1^{∞} - concentrațiile speciei care reacționează, în volumul soluției și respectiv la suprafața electrodului.

Prin combinarea relațiilor (21) și (22) rezultă:

$$\frac{i}{i_d} = \frac{c_1 - c_1^{\infty}}{c_1} = 1 - \frac{c_1^{\infty}}{c_1} \quad (23)$$

de unde

$$\frac{c_1^{\infty}}{c_1} = 1 - \frac{i}{i_d} \quad (24)$$

Înlocuind valorile lui c_1^{∞}/c_1 din relația (24) în relația (19) se obține expresia corespunzătoare densității de curent, în cazul unui control combinat, transfer de sarcină - transfer de masă:

$$i = i_0 \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{d,c}} \right) \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (25)$$

unde $i_{d,a}$ și $i_{d,c}$ sînt curenții de difuziune anodic și respectiv catodic.

Relația (25) nu mai este identică cu relația (9) și prin liniarizare nu se mai obțin dreptele Tafel. De aceea în cazul suprapunerii unui control al difuziunii, metoda de determinare a curentului de schimb i_0 și al coeficientului de transfer α prezentată mai sus nu mai poate fi aplicată.

Se vede însă că în cazul unor curenți de difuziune mari, relația (25) se apropie și practic coincide cu relația (9).

Valoarea densității de curent de difuziune crește conform relației (22) cu creșterea concentrației substanței care reacționează C_1 , cu creșterea coeficientului de difuziune D_1 și cu scăderea grosimii stratului de difuziune δ_1 .

Coeficientul de difuziune poate fi mărit prin încălzirea soluției, iar grosimea stratului de difuziune se poate micșora prin agitarea soluției.

Condiții adecvate privitor la determinările în curent continuu, le oferă utilizarea electrozodului rotator disc /3/ și așa cum se va arăta în partea doua a lucrării, vibrarea electrozodului.

Electrodul rotator disc, prezintă avantajul că are stabilită o teorie precisă a difuziei convective. În acord cu Levich /4/ stratul de difuziune are aceeași grosime de-a lungul întregii arii a discului.

Levich și Koutecky /5/ au propus aplicarea metodei discului rotator la studiul problemelor de cinetică de electrod, arătând că între grosimea stratului de difuziune - δ și viteza unghiulară a discului - ω există o relație de forma:

$$\delta = A / \sqrt{\omega} \quad (26)$$

unde $A = a D^{1/3} \nu^{1/6}$; $a = 1,85 [0,8934 + 0,316(D/\nu^{0,30})]$; ν este viscozitatea cinematică a electrolitului; D - coeficientul de difuziune al speciei reactante.

Combinarea expresiilor (21), (22) și (26) conduce la relația:

$$1/i = \frac{1}{nF(k_+C_0 - k_-C_T)} + \frac{1}{nF(k_+C_0 - k_-C_T)} \cdot \left(\frac{k_+A_0}{D_0} + \frac{k_-A_T}{D_T} \right) \cdot 1/\sqrt{\omega} \quad (27)$$

care exprimă dependența liniară a densității de curent de radicalul vitezei de rotație a electrodului și permite evaluarea datelor cinetice (densitate de curent de schimb i_0 și coeficient de transfer α), după cum urmează: se reprezintă grafic $1/i$ în funcție de $1/\sqrt{\omega}$ pentru o valoare constantă a supratensiunii (de exemplu η_1 , respectiv η_2 , fig.1). Din panta și ordonata la origine ($\omega = \infty$), a dreptelor se obțin două ecuații pentru k_+ și k_- , ținând seama de relația (27)

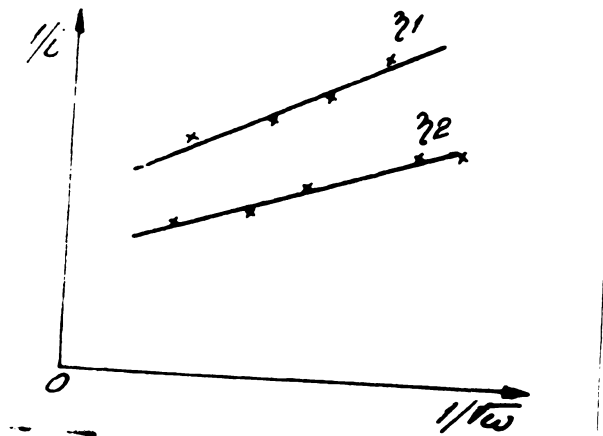


Fig.1.

Pornind de la cele două constante de viteză, la o supra-tensiune dată a electrodului se poate calcula curentul de schimb i_0 și coeficientul de transfer α , în concordanță cu ecuațiile:

$$nFk_+ = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right), \quad (28)$$

$$nFk_- = i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right)$$

care prin logaritmare conduc la o dependență liniară a logaritmi-
lor mărimilor k_+ și k_- de supratensiunea η :

$$\ln k_+ = \ln \frac{i_0}{nF} + \frac{\alpha nF}{RT} \eta \quad (29)$$

$$\ln k_- = \ln \frac{i_0}{nF} - \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta$$

Reprezentarea grafică a ecuațiilor (29) permite evaluarea densității de curent de schimb i_0 din ordonata la origine și a coeficientului de transfer α , și $(1-\alpha)$ din panta dreptelor.

Aplicarea relațiilor (28) și (29) corespunde la considera-
rea eliminării supratensiunii de transport de masă, respectiv a
controlului procesului de o supratensiune de transfer de sarcină
pură.

Determinările cu această tehnică corespund situației la
care relația (25) practic coincide cu relația (9), adică pentru
acel domeniu în care folosirea electrodului rotator disc a dus
practic la eliminarea supratensiunii de transfer (transport) de
masă.

Metoda electrodului rotator disc este o metodă la care de-
terminările se fac în condiții de stare staționară (în regim gal-
vanostatic sau potențiostatic). Ea a fost și este folosită cu
succes în diferite variante, la studiul cinetic al reacțiilor
redox [6 - 21] pînă la valori ale densităților de curent de
schimb de 10 A.l/mol.cm^2 ($k \approx 0,1 \text{ cm/sec}$), ca limită superioară.

Pentru condiții de stare staționară, curbele densitate de curent - potențial se pot înregistra continuu în regim potențio-dinamic și respectiv amperodinamic.

b) Metode de tranzient.

Măsurătorile densitate de curent - potențial pentru procesele în stare staționară, oferă deseori doar informații cu caracter general și doar în anumite condiții limită permit determinarea parametrilor cinetici.

Metodele de tranzient în regim galvanostatic sau potențiostatic, sînt metode moderne utilizate în studiul experimental al reacțiilor de electrod și în particular în studiul reacțiilor redox [1], [2], [33], [34].

În general ele permit determinări de constante de viteză și pentru procese rapide.

Metodele de tranzient se bazează pe analiza "răspunsului" sistemului - electrod la acțiunea unor factori perturbatori exteriori, cunoscuți, impuși sistemului. Factorul (mărimea, impulsul) sistemului spre a-i determina evoluția sa ulterioară se poate numi "stimul" sau "mărime pilot". "Răspunsul" sistemului la acțiunea "mărimii pilot", prin modificarea unui parametru care-l caracterizează se poate numi "mărime sondă".

În principiu la utilizarea unei metode de tranzient, înaintea momentului $t = 0$, sistemul se află într-o stare de echilibru căreia îi corespunde valoarea S_1 a mărimii sondă. La momentul $t = 0$ sistemului i se impune un impuls, adică "mărimea pilot" variază prin "salt" de la valoarea F_1 la F_2 . Impulsul (saltul) declanșează evoluția sistemului către noua stare de echilibru corespunzătoare lui F_2 , la care "mărimea sondă" va avea valoarea S_2 . Timpul scurs pînă la momentul $t = t_{tr}$, la care între valorile S_{tr} și S_2 a mărimii sondă diferența este mai mică decît eroarea experimentală de măsură se numește timp de tranziție (t_{tr}). Datele privind cinetica procesului de electrod se pot deduce din modul în care variază "mărimea sondă" în timpul de tranziție.

În metodele de tranzient se pot utiliza ca "mărimi pilot": potențialul electrodului urmărit (potențialul sau, ca variantă, tensiunea de celulă), densitatea de sarcină pe electrodul urmărit, curentul ce trece prin celulă; "mărimile sondă", adică răspunsurile electrodului pot fi: potențialul electrodului urmărit, curentul și respectiv cantitatea de electricitate ce trece prin celulă până la un moment t .

Deoarece relațiile de calcul apar ca ecuații diferențiale neliniare, rezolvarea matematică în cazul general nu este posibilă și diversele metode corespund unor limitări experimentale impuse. Condiția cea mai frecventă este ca variația potențialului electrodului urmărit ("mărimile pilot" sau "mărimile sondă"), să fie mai mică decât $2 - 5$ mV, adică $\Delta \varphi \ll RT/nF$.

Metodele de tranzient au evoluat, atât din punct de vedere al perfecționării tehnicii experimentale cât și din punct de vedere al complexității relațiilor matematice, în scopul extinderii domeniului de aplicabilitate și a preciziei.

Deoarece din punct de vedere experimental un factor limitativ pentru posibilitățile de urmărire a "mărimii sondă" la timpuri foarte scurți după $t = 0$, este timpul mare necesar pentru încărcarea dublului strat electrochimic la potențialul noii stări de echilibru, au apărut dificultăți la cercetarea unor reacții de electrod mai rapide. Principial scurtarea acestui timp de încărcare ar permite urmărirea unor reacții oricât de rapide. În acest scop s-au elaborat metodele de "dublu impuls" (dublu salt).

În principiu metodele de dublu impuls se bazează pe faptul că "mărimile pilot", capătă pentru un timp foarte scurt o valoare P_1 mare, (primul impuls) când principalul răspuns al sistemului este încărcarea dublului strat electrochimic. În continuare urmează un al doilea salt a "mărimii pilot" la valoarea P_2 , (al doilea impuls, unde $|P_2| < |P_1|$ și la P_2 se urmărește variația în timp a "mărimii sondă").

Metodele de tranzient, în multiplele variante, se grupează în: metode galvanostatice și metode potențiostatice (implicit și metode potențiodinamice, cum sînt cele care implică variația rapidă a pulsului de potențial).

În cele ce urmează se vor prezenta succint ca și paragrafe separat câteva din aceste metode cu menționarea, acolo unde e cazul, a limitelor superioare măsurabile a constantei de viteză.

b.1) metode galvanostatice.

În metoda galvanostatică de bază, electrodului de lucru i se aplică un impuls de curent ($i = \text{constant}$, "mărimea pilot") și se măsoară variația în timp a potențialului /supratensiunii (răspunsul interfeței - "mărimea sondă").

b.1.1) Metoda impulsului (saltului) de curent sau cronopotențiometrie.

Sistemul este scos din starea de echilibru aplicând brusc electrodului de lucru un curent constant de o anumită valoare (i), adică un salt de la 0 la i și se urmărește modificarea potențialului (E) în timp.

Parametrii cinetici ai reacției de electrod sunt deduși din variația în timp a potențialului electrodului de lucru.

Variația mărimilor i și E este redată în figura 2.

Urmărind modificarea potențialului în timp, se observă că supratensiunea începe să crească de la valoarea inițială, $\eta = 0$

($E = E_{\text{eq}}$) și se apropie asimptotic de valoarea corespunzătoare densității de curent i .

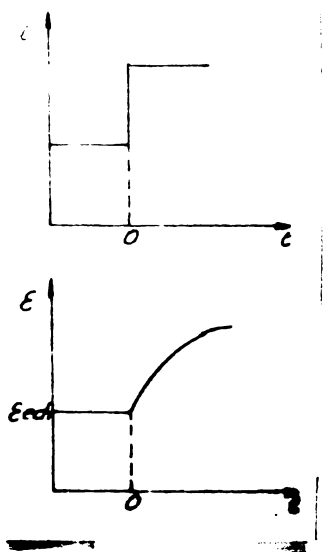


fig.2.

Saltul de curent este astfel ales încât valoarea supratensiunii să fie de maximum 2 - 5 mV.

Variantele acestei metode /1/, /2/, /33/, /34/ constau în urmărirea dependenței liniare $\eta = f(\sqrt{t})$ și respectiv $\eta = f(1/\sqrt{t})$. Din panta dreptelor se poate calcula mărimea i_0 dacă pe o altă cale s-au determinat capacitatea dublului strat electrochimic C_D și coeficienții de difuziune ai speciilor reactante D_O și D_P /34/, /35/.

Această metodă permite determinarea constantelor de viteză pentru sisteme cu $k \leq 1$ cm/sec.

b.1.2. Metoda dublului impuls (salt) de curent.

În metoda dublului salt de curent sau a dublului impuls galvanostatic elaborată de Gerischer și Krause /39/, sistemul este scos din starea de echilibru prin aplicarea a două impulsuri consecutive de curent având valori diferite (fig.3).

Așa cum s-a arătat când se-a referit la principiul metodelor de dublu impuls, primul impuls, de valoare mare și foarte scurt (I), are rolul de a încărca dublul strat, în timp ce al doilea, lung și de valoare mai mică (II), este cel ce provoacă reacția electrochimică.

Parametrii cinetici ai reacției de electrod se deduc din dependența supratensiune - timp. Practic este necesară stabilirea raportului optim al celor două impulsuri I și II. Se alege o valoare pentru impulsul II astfel

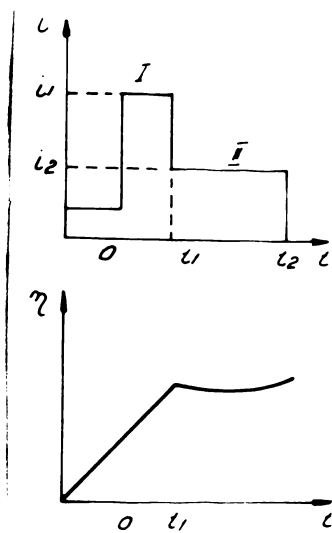
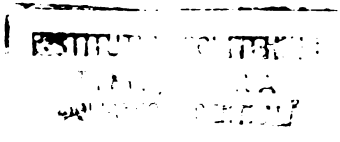


Fig.3.



ca supratensiunea să nu depășească $\eta - 5$ mV și se variază amplitudinea impulsului I urmărindu-se pe ecranul osciloscopului curbele rezultate $\eta - t$.

b.1.3, metoda impulsului (saltului)
de sarcină.

În acest caz "mărimea pilot" este densitatea de sarcină a electrodului de lucru iar "mărimea sondă" (răspunsul) este potențialul electrodului /33/, /34/.

Sistemul este scos din starea de echilibru prin schimbarea bruscă a densității de sarcină a electrodului de lucru, circuitul electric rămânând deschis. Ca urmare, se schimbă brusc și potențialul de la valoarea de echilibru \mathcal{E}_{ech} la valoarea \mathcal{E} , (fig.4) apoi datorită reacției de electrod potențialul revine la valoarea inițială.

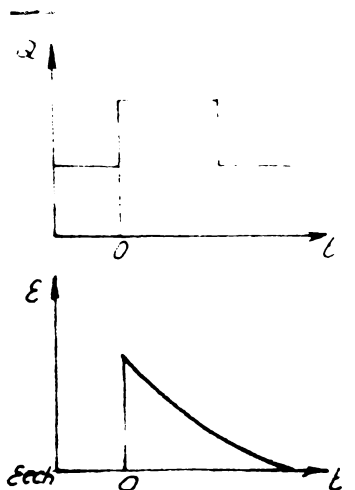


Fig.4.

Saltul densității de curent de sarcină impus sistemului pentru scoaterea din echilibru se realizează pe seama rerepartiției cantității de electricitate a unui condensator prealabil încărcat. Această repartiriție, la momentul $t = 0$ are loc prin bascularea unui relee și punerea în paralel a condensatorului "de încărcare" cu condensatorul (componentă a interfeței, - interfeței electrodului. Capacitatea totală se descarcă pe rezistența de reacție, (componentă a interfeței, ceea ce corespunde la revenirea potențialului electrodului de la valoarea \mathcal{E} ($\mathcal{E} = \mathcal{E}_{ech} + \eta$ t=0)

la valoarea E_{ech} .

Pentru o variație maximă a potențialului electrodului de lucru care să nu depășească 3 - 5 mV sînt stabilite relații exponențiale care leagă suprațensiunea η de $\eta_{t=0}$, i_0 și capacitatea dublului strat electrochimic.

Reprezentînd grafic ecuațiile liniarizate $\ln \eta - t$, și cunoscînd mărimea capacității dublului strat, se poate calcula densitatea de curent de schimb i_0 .

În cadrul metodelor galvanostatice se mai pot aminti: metoda galvanostatică ciclică /3/ care permite evaluarea mărimilor i_0 , α și k ($k \leq 0,5$ cm/sec) și alte variante ale cronopotentiometriei /33/, /44/.

b.2) Metode potențiostatice.

b.2.1) Metoda impulsului (saltului) de potențial sau cronoamperometrie.

În cazul metodei cronoamperometrice "mărimea pilot" este impulsul de potențial iar "mărimea sondă" densitatea de curent. Sistemul este scos din starea de echilibru printr-un salt de potențial al electrodului de lucru de la valoarea de echilibru E_{ech} la valoarea E /1/, /34/.

Parametrii cinetici ai reacției de electrod se calculează pe baza variației în timp a răspunsului interfeței, mărimea i . (fig.5)

Dependența i în funcție de la $t = 0$ se exprimă prin relația /45/:

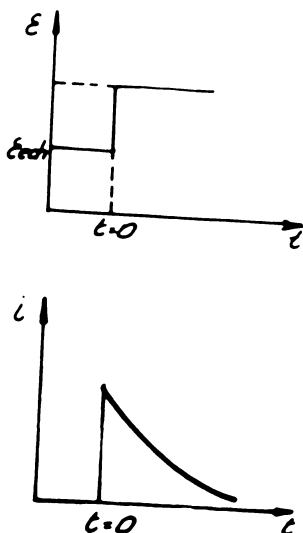
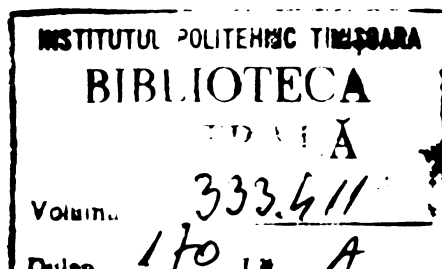


Fig.5.



$$i_{t=0} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{R T} \eta\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \eta\right] \right\} \quad (30)$$

și corespunde unui transfer de sarcină pur.

La timpi mici după impunerea saltului de potențial, densitatea de curent prezintă o dependență liniară de \sqrt{t} . Reprezentând grafic i funcție de \sqrt{t} se obține o dreaptă a cărei ordonată la origine este $i_{t=0}$ (fig.6).

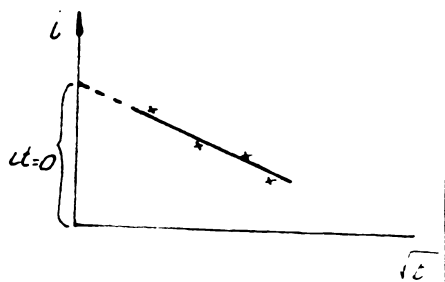


Fig.6.

Metoda saltului de potențial cu variantele ei privind interpretarea dependenței $i - \sqrt{t}$, permite studiul reacțiilor de electrod cu constante de viteză până la $k \leq 1$ cm/sec /46 - 51/.

Timpul de realizare a saltului de potențial trebuie să fie cât mai mic iar valcarea potențialului după salt să nu depindă de densitatea curentului care trece prin sistem.

b.2.2. Metoda impulsului (saltului) de tensiune.

Această metodă este o variație a metodei menționate anterior, cu posibilități mai limitate.

În principiu, sistemul este scos din starea de echilibru printr-un salt de tensiune aplicat celulei de electroliză /34/ însoțit de o variație relativ lentă a potențialului de lucru. Răspunsul interfeței, "mărimea sondă" este variația densității de curent (fig.7).

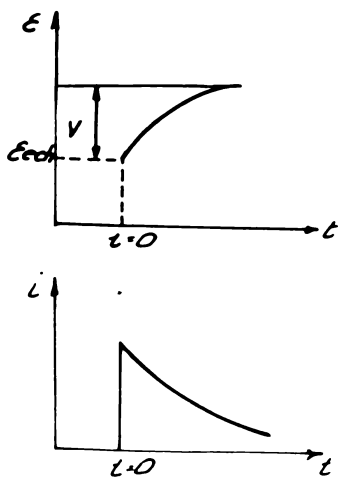


Fig.7.

Pentru valori ale saltului de tensiune mai mici de 2 - 5 mV și la timpi nu prea îndepărtați de $t = 0$, dependența $i - \sqrt{t}$ este liniară permițând calculul parametrilor cinetici. Cu această metodă pot fi studiate reacții de

electrod cu constante de viteză $k \leq 0,05$ cm/sec.

b.2.3. metoda integrală a impulsului (saltului) de potențial.

Sistemul se află inițial într-o stare staționară, electrodul de lucru găsindu-se la un potențial $E > E_{ech}$ ($E < E_{ech}$), prin sistem nu trece curent deoarece în soluție există numai oxidant (reducător). La momentul $t = 0$, potențialul electrodului de lucru variază printr-un salt de la E_{ech} la valoarea $E < E_{ech}$ ($E > E_{ech}$), iar prin sistem începe să treacă curent datorită reacției de electrod.

Parametrii cinetici se calculează din variația cu timpul a cantității de electricitate care trece prin sistem /34/.

**b.2.4) Metoda dublului impuls (salt)
de potențial, /52 - 54/**

Electrodului de lucru aflat la potențialul de echilibru, i se aplică succesiv două impulsuri de potențial; primul scurt și de valoare mare, iar al doilea lung și de valoare mică cu rolul de a provoca reacția electrochimică.

Răspunsul interfeței, este o variație a densității de curent ("mărimea sondă").

Parametrii cinetici ai reacției de electrod se calculează din dependența curent - timp. Modul de lucru este identic cu cel corespunzător saltului simplu de potențial. Datorită preimpulsului, timpul minim în care se poate valorifica dependența densitate de curent - timp este considerabil redus și ca urmare cresc atât precizia în determinarea grafică a lui i_0 cât și posibilitățile metodei. Utilizarea metodei se poate face până la constante de viteză mari de $k \leq 10$ cm/sec.

**b.2.5) Metode care implică variația
rapidă a pulsului de potențial.**

Metodele din această categorie /44/ implică urmărirea dependenței $i - E$, la o variație rapidă a pulsului de potențial. "Mărimea pilot" este potențialul, iar "mărimea sondă" este densitatea de curent.

Pe electrozi staționari se aplică metoda cu variația liniară a potențialului ("voltametrie cu variația liniară a potențialului"/55 - 56/).

Principiul metodei se ilustrează în figurile 8a și 8b.

Prin modificarea liniară a potențialului E (fig.8a,, conform relației:

$$E = E_1 \pm v t \quad (31)$$

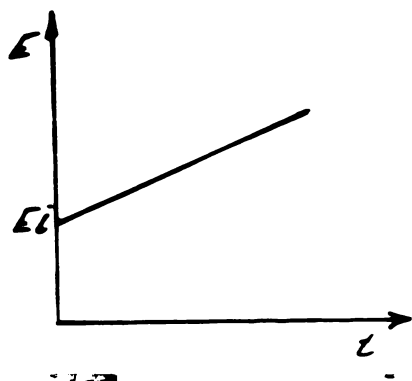


Fig. 8a.

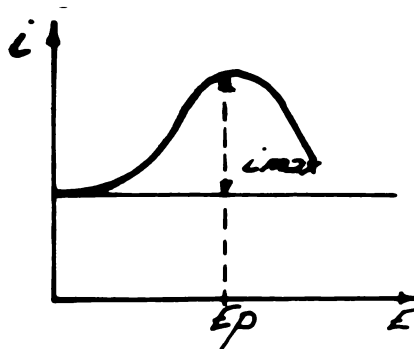


Fig. 8b.

forza curbei curent - potențial, înregistrate va avea aspectul celei din figura 8b. (În relația 31, E_1 reprezintă potențialul inițial, v - viteza balcării de potențial în volți/sec, iar t - intervalul timpului corespunzător de electroлизă.

Diferența între potențialul de pic E_p și scăpărie $E_p/2$ în funcție de viteza balcării de potențial permite calcularea coeficientului de transfer α /55/.

Tratarea completă a voltametriei cu variația liniară a potențialului s-a făcut de Nicholson și Uhart /56/ care au stabilit relații ce permit calculul constantei de viteză. Metoda este însă sever limitată de influența capacității dublului strat.

Fără de metoda variației liniare, metoda cunoscută sub denumirea de "voltametrie ciclică" furnizează informații mai multe, cu restricții experimentale mai puține, asupra naturii proceselor de electrod.

Voltametrie ciclică, utilizează pulsuri triunghiulare (triunghi isoscel) de potențial, curentul catodic și anodic fiind înregistrat în timpul unei serii complete de aplicare a pulsului de potențial /44/.

Metoda utilizează relații pentru condiții de difuziune liniară cu toate că după o serie de pulsuri apare o modificare de concentrație la suprafața electrodului, influențând și procesul de transfer de sarcină. De aceea majoritatea datelor se

discuția pentru primul ciclu.

În figura 9 se indică natura electrodului și a vitezei baleiajului de potențial asupra formei voltamogramelor în cazul sistemului Fe(III)/Fe(II).

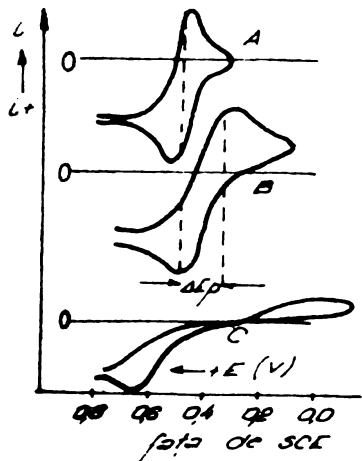


Fig. 9.

Polarograma ciclică măsurată a vitezei de transfer de sarcină.

A - 10^{-3} M Fe(III) în 1 M HCl, pastă de carbon cu 5% CaCl₂, viteză pulsului 2V/min.

B - 10^{-3} M Fe(III) în 1 M H₂SO₄, fir de Pt, viteză pulsului 1V/min.

C - 10^{-3} M Fe(III) în 1 M H₂SO₄, pastă de carbon cu 5% CaCl₂, viteză pulsului 1V/min.

W. Nicholson /58/, a folosit separarea potențialelor de pic pentru determinarea constantei de viteză. Mărind viteza baleiajului de potențial, se poate ajunge la o valoare pentru care cinetica transferului de sarcină este competitivă cu această viteză. În aceste cazuri, este posibilă studierea procesului și corelarea potențialelor de pic, constanta de viteză și viteza baleiajului de potențial.

Calculul constantei de viteză se poate face pe baza relației:

$$\psi = \gamma^\alpha \frac{k}{\sqrt{1/2 D_0 (nF/RT, 1/2 v l^2)}} \quad (32)$$

unde ψ , rezultă din rezolvarea unei ecuații integrale adimensionale în funcție de condițiile de lucru și depinde de diferența potențialelor de pic ΔE_p ; $\gamma = D_0/D_T$; α = coeficientul

de transfer, iar ceilalți termeni au semnificațiile cunoscute.

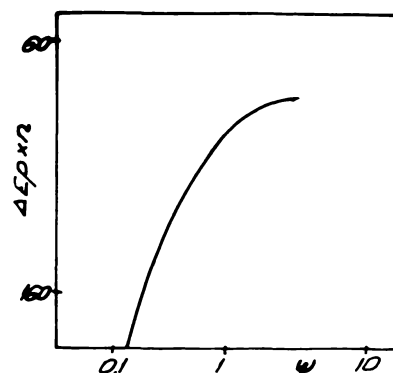
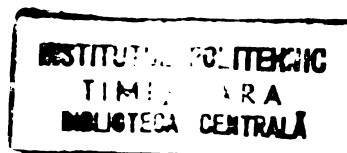


Fig.10.

Practic, evaluarea constantei de viteză k se face utilizând tabele întocmite indicând dependența mărimii ψ de ΔE_p , sau curbele (fig.10) care indică aceeași dependență și exprimă relația cantitativă între potențialul de pic, viteza baleiajului de potențial și viteza transferului de electroni.

Pentru o anumită viteză a baleiajului de potențial, constanta de viteză k se poate calcula pe baza relației (32), după ce în prealabil se determină mărimea ψ din graficul figurii 10 pentru o anumită valoare ΔE_p determinată experimental, prin trasarea voltanogramelor.

Valori ale lui $k \approx 10^{-3}$ cm/sec comune în studiile utilizând electrod solid, se pot evalua la viteze de baleiaj de cîțiva volți/min. fără probleme serioase ale căderilor de tensiune în soluția de electrolit, ceea ce prezintă avantaje deosebite la studiul proceselor mai rapide /59 - 62/.



2. METODELE ÎN CURENT ALTERNATIV.

Separarea tipurilor de supratensiune care apar în procesele redox în vederea obținerii componentei corespunzătoare transferului de sarcină, se poate realiza pe baza dependenței impedanței de polarizare de frecvența curentului alternativ /1/.

Unui curent alternativ: $i = I \sin \omega t$ de frecvență ω și amplitudine I îi corespunde o supratensiune exprimată prin relația:

$$\eta = \zeta_p I \sin(\omega t - \theta) \quad (33)$$

în care $\zeta_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i=0}$ reprezintă impedanța de polarizare măsurată la amplitudine mică a supratensiunii, (de câțiva mV) deci în domeniul de liniaritate a dependenței densitate de curent - potențial, iar θ este unghiul de fază.

În cazul particular al proceselor controlate de transferul de sarcină și transferul de masă, componenta ohmică ζ_p și capacitivă $1/\omega C_p$ a impedanței de polarizare se exprimă prin relațiile: /1/, /22/

$$R_p = R_d + R_t = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \sum \frac{D_j^{1/2}}{C_j \sqrt{D_j}} \quad (34)$$

$$\frac{1}{\omega C_p} = \frac{1}{\omega C_d} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \cdot \sum \frac{D_j^{1/2}}{C_j \sqrt{D_j}} \quad (35)$$

în care indicii "t" respectiv "d" se referă la transferul de sarcină, respectiv transportul (transferul) de masă.

Curentul faradic i reprezintă partea din curentul total i^* corespunzătoare conversiei electrochimice.

Prin faptul că dublul strat electrochimic se manifestă ca un condensator de capacitate C_D a cărui încărcare și descărcare este afectată de un curent i_C , electrodul se comportă ca și cum ar fi forțat dintr-o rezistență de transfer R_t și impedanță de transfer de masă Z_d , prin care trece curentul i ce dezvoltă suprațensiunea η . Electrodul poate fi substituit printr-un circuit de rezistențe ohmice și capacități, reprezentat prin diagrama circuitului echivalent /1/ din figura 11, în care $R_f = R_t + R_d$ și Z_f reprezintă rezistența faradică și respectiv impedanța faradică, mărimi introduse de Grahame /23/.

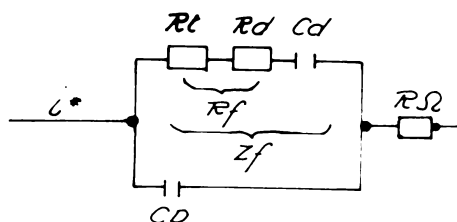


Fig.11.

Din figura 11 se observă că după separarea matematică a rezistenței ohmice a electrolitului R_{Ω} și a capacității dublului strat C_D , rezultă impedanța faradică Z_f .

Calculul curentului de schimb, respectiv a constantei de viteză, se face pe baza ecuațiilor (34) și (35) ținând seama că $R_f = R_t + R_d$ și $1/\omega C_f = 1/\omega C_p$. Astfel, la frecvențe mari ($\omega \rightarrow \infty$), componenta suprațensiunii corespunzătoare transportului de masă se anulează și componenta ohmică a impedanței faradice corespunde componentei ohmice a impedanței de transfer de sarcină. (În aceste condiții componenta capacitivă $1/\omega C_p$ se anulează).

Reprezentând grafic η_f în funcție de $1/\sqrt{\omega}$ (ecuația 34), se obține o dreaptă (fig.12) a cărei ordonată la origine: $\eta_f/\Delta F i_0$ permite calculul densității de curent de schimb i_0 , deci implicit a constantei de viteză.

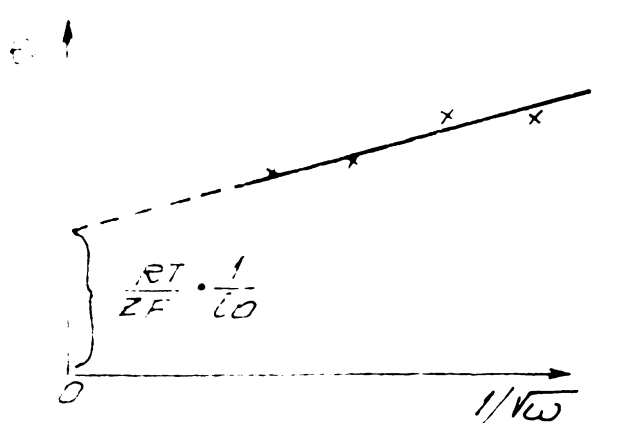


Fig.12.

Informații asupra parametrilor cinetici se mai pot obține utilizând metoda "osciloscopică" /24/, care se bazează pe următorul principiu: Prin celula de electroliză, este trecut un curent în formă de undă patrată sau sinusoidală, /25/, /26/ de amplitudine constantă. Se înregistrează tensiunea la momentul t_0 corespunzător fiecărei semiperioade, când supratensiunea de transport de masă este neglijabilă (t_0 corespunde la $0,594 \bar{t}$ pentru undă patrată și respectiv $0,625 \bar{t}$ pentru undă sinusoidală; \bar{t} fiind o perioadă completă). Căderea de tensiune datorată rezistenței ohmice este eliminată prin metoda compensării în punte, iar influența capacității dublului strat se poate neglija lucrând la frecvențe joase /27/, /28/.

Metodele în curent alternativ în diferite variante /29 - 32/ permit calculul constantelor de viteză de pînă la $k = 1$ cm/sec.

O altă metodă importantă, cu determinări în curent alternativ pentru studiul proceselor redox este "metoda rectificării faradice" /1/, /63 - 72/.

În metodele uzuale pentru studiul diferitelor tipuri de rezistențe și impedanțe de polarizare, densitatea de curent s-a presupus o funcție liniară de supratensiune, considerație care este valabilă doar la supratensiuni mici ($\eta \ll R_i/nF$).

Doss și Agarwal /1/ au descris o metodă de studiu a proceselor de electrod, în care pentru măsurarea parametrilor cinetici se folosește neliniaritatea curbelor curent - potențial și în special asimetria lor în dozele curenților catodic și anodic. Datorită asimetriei dependenței curent - potențial, aplicând densitatea de curent $i = I \sin \omega t$ se provoacă o deplasare a valorii medii a potențialului în timp de la valoarea de echilibru cu o cantitate $\Delta \bar{\eta}_\infty$. Efectul a fost denumit rectificare faradică. Comparativ cu metodele de impedanță de curent alternativ obișnuite sau cu metodele galvanostatice și potențostatice, metoda se poate utiliza pentru studiul proceselor de electrod foarte rapide de până la $k \leq 100$ cm/sec.

Pentru procesele controlate de transportul de masă și transferul de sarcină, mărimea $\Delta \bar{\eta}_\infty$ se exprimă prin relația /1/:

$$\frac{\Delta \bar{\eta}_\infty}{V} = \frac{nFV^2}{4I} \left[\frac{1-2\alpha}{4} + \frac{i_0}{2} \left(\frac{1}{2nF C_T + L_T} - \frac{1-\alpha}{C_O + D_O} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \right] \quad (36)$$

unde V reprezintă amplitudinea oscilației potențialului.

Grupind convenabil termenii, ecuația (36) devine:

$$\frac{\Delta \bar{\eta}_\infty}{V^2} = A + B \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (36')$$

și reprezentând grafic $\Delta \bar{\eta}_\infty/V^2$ în funcție de $1/\sqrt{\omega}$ se obține o dreaptă a cărei pantă (B) și ordonată la origine (A) permit calculul parametrilor α și i_0 .

Valoarea $\Delta \bar{\eta}_\infty$ nu se atinge instantaneu datorită influenței capacității dublului strat. Pentru evaluarea ei Delahay și colaboratorii /1/ au stabilit relația:

$$\frac{\Delta \bar{\eta}_\infty}{V^2} = 1 - \frac{RT}{n^2 F^2} C_D \left(\frac{1}{C_O + D_O} + \frac{1}{C_T + L_T} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \quad (37)$$

Reprezentarea grafică a mărimii $\Delta\eta(t)$, în funcție de $1/\sqrt{t}$ și extrapolarea la $1/\sqrt{t} = 0$, ($t = \infty$) permite obținerea valorii $\Delta\eta_{\infty}$.

Pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor rapide, e necesară utilizarea frecvențelor de ≈ 10 MHz/sec, care cauzează efecte Joule serioase. Din acest motiv, cît și pentru anularea termenului capacitiv C_D a impedanței de polarizare, se utilizează scheme care permit o conectare scrută a circuitului, creșterea mărimii $\Delta\eta(t)$ observîndu-se la osciloscop.

Întrucît în această teză am urmărit sisteme redox, pentru studiul cineticii reacțiilor de electrod controlate de transferul de sarcină și transportul (transferul) de masă ne-am propus să folosim tehnica vibrării electrodului care prezintă analogie cu tehnica electrodului rotator disc în privința posibilităților de liniarizare a dependenței $\log i - \eta$.

Studiile efectuate pe diverși electrozi redox, în condiții de vibrație prezentate în cele ce urmează, se referă la domenii de potențial care preced domeniul curentului limită (cînd s-au determinat parametrii cinetici), la domeniul de potențial al curentului limită (cu analiza mecanismului de transport de masă) și respectiv la înereg domeniul de potențial (cu stabilirea randamentelor de curent și îmbunătățirea acestora prin vibrarea electrodului).

Pentru comparație, acolo unde e cazul, se prezintă și date obținute pe electrozi staționari.

**B. CONTRIBUȚII ORIGINALE. STUDIUL UNOR SISTEME
REDOX UTILIZÂND TEHNICA VIBRĂRII ELECTRODULUI**

Procesele redox studiate, sînt controlate de difuziunea lentă a speciilor reactante spre și de la suprafața electrodului, deci supratensiunea de transfer de masă constituie o piedică esențială în calea intensificării acestora.

Viteza procesului de electrod este condiționată astfel de creșterea valorii curentului limită, deci implicit de micșorarea stratului de difuziune.

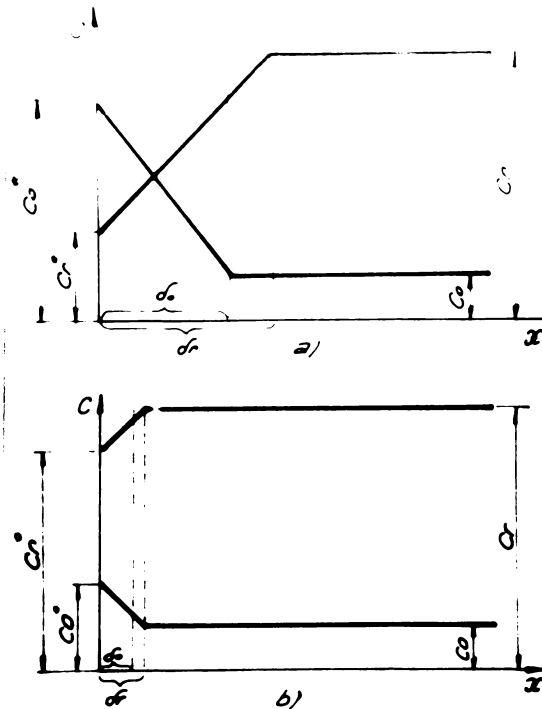


Fig. 1.

Redarea schematică a variației concentrației ionilor în funcție de distanța de la suprafața electrodului. C_0^M și C_R^M - concentrația speciei oxidate, respectiv reduse din imediata vecinătate a electrodului; C_0 și C_R - concentrațiile din volumul soluției; δ_0 și δ_R - grosimea celor două straturi de difuziune (a - grosime mare a stratului de difuziune; b - grosime mică a stratului de difuziune).

In figura 1 este redată schematic variația concentrației speciei oxidate C_0^{M} și a celei reduse C_r^{M} în funcție de distanța x de la suprafața electrodului, pentru un proces de oxidare.

Figura la redă schematic situația în care grosimea stratului de difuziune este mare (soluție neagitată), iar figura 1b cazul în care grosimea stratului de difuziune este mică (soluție puternic agitată)

Gradiențele de concentrație în cele două situații sînt identice, deci reprezintă cazuri în care intensitatea curentului de electroliză este aceeași.

În stare staționară, viteza de difuziune a ionilor speciei reduse spre anod, trebuie să fie egală cu viteza de difuziune spre interiorul soluției a ionilor speciei oxidate, formați în reacția de electrod și egale la rîndul lor cu viteza de oxidare electrochimică:

$$i = - \frac{nFD_0}{\delta_0} (C_0 - C_0^{\text{M}}) = \frac{nFD_r}{\delta_r} (C_r - C_r^{\text{M}}) \quad (1)$$

Tinînd seama de expresia potențialului de electrod la trecerea curentului:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^{\text{M}}}{C_r^{\text{M}}} \quad (2)$$

și de cea corespunzătoare potențialului de echilibru:

$$\varepsilon_{\text{ech}} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_r} \quad (3)$$

rezultă relația care exprimă suprațensiunea de transfer de masă:

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_{\text{ech}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^{\text{M}} C_r}{C_r^{\text{M}} C_0} \quad (4)$$

Pe baza relației (1) se pot exprima concentrațiile celor două specii din imediata vecinătate a suprafeței electrodului:

$$C_0^{\text{M}} = \frac{\frac{nFD_0}{\delta_0} C_0 + i}{\frac{nFD_0}{\delta_0}} \quad (5)$$

$$C_r^* = \frac{\frac{nFD_r}{\delta_r} C_r - i}{\frac{nFD_r}{\delta_r}} \quad (6)$$

care înlocuite în relația (4) conduc la următoarea expresie pentru supratensiunea de transfer de masă:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{D_r}{\delta_r} C_r \left(\frac{nFD_r}{\delta_r} C_r + 1 \right)}{\frac{D_o}{\delta_o} C_o \left(\frac{nFD_r}{\delta_r} C_r - 1 \right)} \quad (7)$$

După cum se poate vedea din relația (7), valoarea supratensiunii de transfer de masă crește cu creșterea densității de curent i . Creșterea care la început este neglijabilă, devine teoretic infinit de mare când i devine egal cu:

$$i_{d,a} = \frac{nFD_r}{\delta_r} C_r \quad (8)$$

unde $i_{d,a}$ este valoarea densității de curent limită anodice.

La deplasarea sensibilă a potențialului spre valori pozitive (în cazul proceselor anodice), pe suprafața anodului devine posibilă desfășurarea și a unui alt proces și anume descărcarea oxigenului:



Relația (7) ne arată că pentru o densitate de curent dată, paralel cu creșterea mărimii $nFD_r C_r / \delta_r$ scade valoarea supratensiunii de transfer de masă, deci posibilitatea descărcării oxigenului ceea ce are ca urmare intensificarea procesului de oxidare urmărit.

Electrodul vibrat, oferă condiții deosebit de avantajoase pentru desfășurarea proceselor electrochimice controlate de transferul de masă, prin faptul că asigură o creștere substanțială a transportului speciilor ionice în imediata vecinătate a suprafeței electrodului, tradusă prin creșteri apreciabile ale curenților limită, deci posibilitatea conducerii proceselor la densități de curent mult mai mari.

S.D.Harris și A.J.Lindsey /89/ descriu pentru prima dată utilizarea microelectrodului vibrat în polarografie. Si au vibrat microelectrodul de platină cu o frecvență de 100 Hz iar amplitudinea acestuia era mult mai mare decât dimensiunea liniară, obținând polarograme reproductibile.

Aceiași autori utilizează electrodul vibrat de platină în titrări amperometrice /90/,/91/.

În 1954 Gh. Paesko /92/ introduce pentru prima dată vibrația electrodului în electrogravimetrie. Lucrările care au urmat, elaborate de colectivul său, au permis extinderea tehnicii vibrației în electrogravimetrie și electroлиза internă. /93-99/

Possibilitatea intensificării proceselor electrochimice industriale a fost tratată în lucrarea care se referă la rafinarea electrolitică a cuprului. /99/,/100/

În lucrările publicate de Gh.Paesko și colaboratori s-a utilizat de obicei frecvența de 50 Hz fiind recomandabilă din cauza ușurinței de realizare a unui vibrator electromagnetic folosind curentul alternativ de la rețea.

1. A P A R A T U R A

Partea principală a instalațiilor de electroлиза a fost dispozitivul de vibrație, /101/ fixat pe un stativ universal (fig.2). Pe același stativ era fixat un platan pe care s-a așezat paharul cu soluția care urma să fie supusă electrolizei și electrozii.

Dispozitivul de vibrație electromagnetic, construit în atelierul mecanic al facultății de Inginerie Chimică Timișoara, se compune dintr-un magnet permanent (10) - tip difuzor, pe miezul căruia (18), se găsește bobina mobilă înfășurată pe o carcasă (21), din pertinax. Bobina este ghidată cu ajutorul a

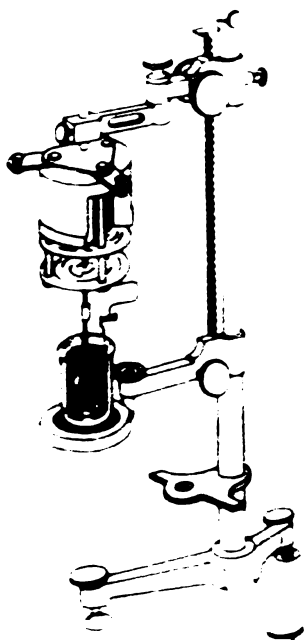


Fig.2.

două membrane elastice (spidere) (12), confecționate din textolit și avînd forma și dimensiunile arătate în figura 3. Membranele elastice și magnetul sînt solidarizate prin trei tije suport (22) dispuse simetric. Intreg dispozitivul este susținut de brațul suport (19), inelul de consolidare (16) și țeava (17). Bobina mobilă este confecționată dintr-o carcasă de pertinax (21) pe care sînt înfășurate 45 spire din sîrmă de 0,3 mm diametru, izolată cu email. Ea este închisă la partea inferioară printr-un disc de pertinax prevăzut cu mai multe găuri pentru a reduce la minimum rezistența aerului. Discul din pertinax este legat solidar, cu ajutorul unor piulițe, de tija filetată (5).

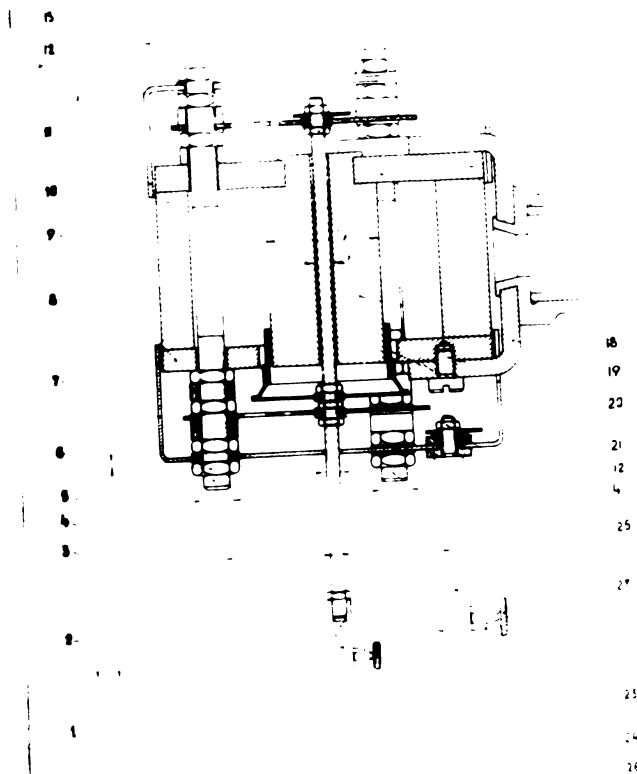


Fig. 3.

La extremitatea inferioară a acestuia se găsește port - electrodul (2) în care se fixează electrodul (26). Tija filetată (5) este fixată solidar și cu plăcile elastice (12) care îi asigură direcția de deplasare precum și forța elastică de readucere. Pe capacul inferior (7) se mai găsește fixat port - electrodul (24), izolat de primul cu ajutorul garniturilor de ebonită (25). El servește la fixarea celui de al doilea electrod (26).

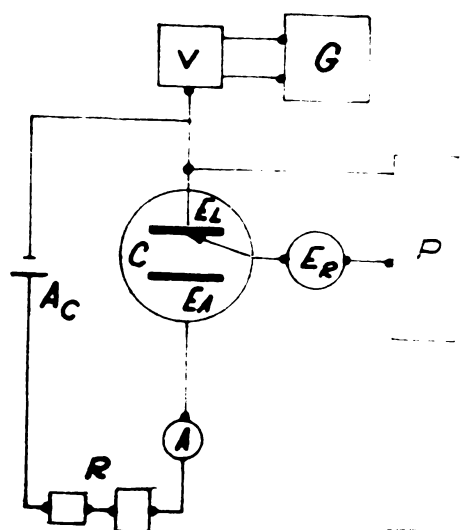
Vibratorul este legat la generatorul de frecvență joasă tip ORION prin intermediul a două sîrme care pătrund în interiorul dispozitivului prin țeava (17).

Generatorul de frecvență a permis fixarea frecvenței la valoarea dorită (între 30-60 Hz), iar amplitudinea vibrației s-a determinat prin intermediul unei fante orizontale legată solidar cu tija electrodului. Prin iluminarea ei din spate, cu un bec avînd o focalizare puternică și cu ajutorul unui microscop cu scară micrometrică așezat în fața acestei fante s-a putut măsura cu mare precizie deschiderea ei: $\pm 0,001$ cm. Astfel, s-a determinat că o diviziune a scării micrometrice corespunde la 0,0325 mm.

Dacă Δx_0 reprezintă lățimea fantei staționare (exprimată în mm) iar $x_2 - x_1$ elongația maximă a fantei luminoase citită pe scara micrometrică a microscopului, dublul amplitudinii s-a obținut după relația simplă:

$$2a = [(x_2 - x_1) - \Delta x_0] 0,0325 \text{ mm}$$

Schema electrică utilizată a fost cea clasică și este redată în figura 4.



- Fig. 4.

- C - celulă de electroliză; G - generator de frecvență; V - vibrator electromagnetic;
- Ac - baterie de acumulatori; P - potențiomtru;
- EL - electrod de lucru; EA - electrod auxiliar;
- ER - electrod de referință; A - miliampermetru;
- R - rezistențe reglabile.

Sistemul de electroliză era alimentat de o baterie de 6-8 acumulatori de 2 V. Menținerea tensiunii constante la bornele celei de electroliză s-a realizat prin intermediul a două rezistențe reglabile de $3000\ \Omega$, respectiv $42\ \Omega$.

Celula de electroliză, era formată dintr-un pahar de 400 ml despărțit în două compartimente printr-un cilindru de sticlă având partea inferioară din placă poroasă. Electrocul de lucru, fixat de capul vibratorului era din placă sau sirmă, fixat solidar de tubul Iuggin legat de electrocul de referință. Diferența de potențial dintre electrocul de lucru și cel de referință s-a determinat cu ajutorul unui potențiomătru electronic (PH - Electrometer - ORION tip 2512). Celula de electroliză mai conținea electrocul auxiliar (E_A) având suprafața mult mai mare față de cel de lucru.

Temperatura a fost menținută constantă prin termostatare.

Forma electrozilor de lucru este indicată în figura 5 și este de două tipuri: tipul (a) - placă și tipul (b) - sirmă de platină îndoit în unghi drept. Diametrul sirmei de platină (tipul b) avea 0,4 mm iar lungimea părții orizontale a electrocului era de 5 mm. Porțiunile verticale ale sirmei, la ambele tipuri erau izolate cu teflon.

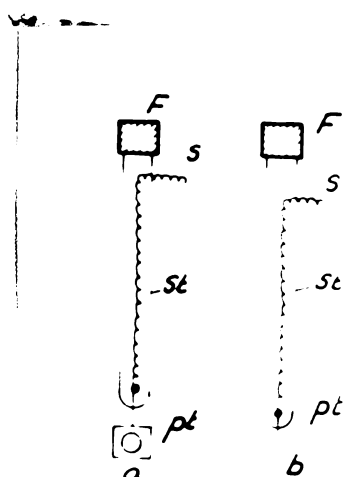


Fig. 5.

St - tub de sticlă;

Pt - placă respectiv sirmă de platină;

F - filet din alamă lipit de tubul de sticlă;

S - sirmă de cupru.

Electrosii auxiliari erau de tip placă, iar electrozii de referință: electrocul saturat de calomel, respectiv Hg/Hg_2Cl_2 , K_2SO_4 sat.

I. CALCULUL PARAMETRILOR CINETICI UTILIZIND

TEHNICA VIBRĂRII ELECTRODULUI.

1. Studiul cinetic al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} și Ce^{4+}/Ce^{3+}

Cele două sisteme redox, prezintă reacții globale de electrod exprimate prin ecuația: /102-104/



fără reacții chimice care să precedă sau să urmeze reacția de transfer de sarcină și care să influențeze cinetica lor.

Procesele fiind controlate de transferul de masă și transferul de sarcină, viteza reacției exprimată ca densitate de curent este dată de relația:

$$i = i_0 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{d,c}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right) \right) \quad (2)$$

După cum s-a arătat în partea introductivă, în acest caz reprezentarea grafică $-\log i$ nu mai prezintă porțiuni liniare și metoda clasică de determinare a coeficientului de transfer și al curentului de schimb, nu mai poate fi aplicată.

Dacă printr-o agitare puternică, în special prin vibrație, valoarea curentului limită este mult mărită, termenii i/i_d devin neglijabili și relația (2) devine:

$$i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \quad (3)$$

Prin urmare, prin vibrarea electrodului, domeniul de existență a supratensiunii de transfer de sarcină pure se mărește mult și devine posibil calculul parametrilor cinetici și a unor reacții mai rapide.

a. Studiul sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} , /105/

Influența vibrării electrodului asupra valorii curentului limită, s-a urmărit prin trasarea curbelor de polarizare atât pentru procesul de oxidare cât și pentru cel de reducere al sis-

temului $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$, cu reacția globală de electrod:



Concentrațiile celor două specii ionice (Fe^{3+} și Fe^{2+}) au fost egale și cuprinse între $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ și 10^{-1}M , electrolitul de fond fiind acidul sulfuric de concentrație unu molară.

Celula de electroliză și instalația electrică este identică cu cea descrisă în capitolul B.1 (fig.4), tipul electrodului de lucru fiind cel din figura 5a, cu suprafața de $0,5 \text{ cm}^2$. Electro-
dul de referință era: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ sat. Electro-
dul de lucru era staționar sau vibrat cu o frecvență de 50 Hz și 2 mm amplitu-
dine cu ajutorul vibratorului electromagnetic.

Temperatura de lucru a fost menținută constantă la $25^\circ \text{C} \pm 0,5$ prin termostatare.

Fig.1.

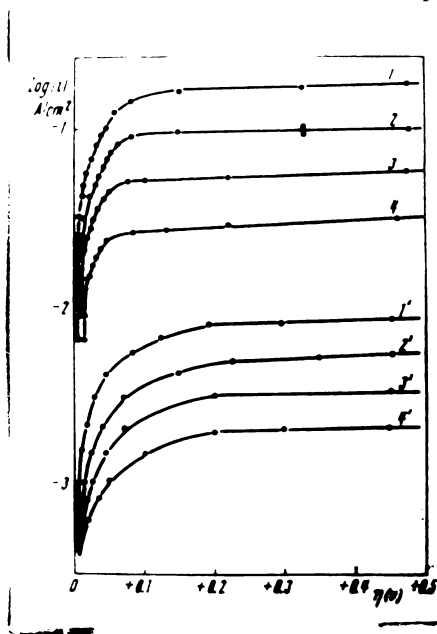
Reprezentarea grafică a lo-
garitmului densității de cu-
rent anodice în funcție de su-
pratensiune pentru sistemul
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ în $1 \text{M H}_2\text{SO}_4$ pe elec-
trod vibrat, respectiv stațio-
nar.

1,1' - $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 /$
 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M FeSO}_4$.

2,2' - $7,5 \cdot 10^{-2} \text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 /$
 $7,5 \cdot 10^{-2} \text{M FeSO}_4$.

3,3' - $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 /$
 $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M FeSO}_4$.

4,4' - $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 /$
 $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M FeSO}_4$.



În figurile 1 și 3 sînt reprezentate grafic curbele logarit-
mului densității de curent în funcție de supratensiune pentru pro-
cesul de oxidare, respectiv reducere, obținute pe electrodul vibrat
(curbele 1, 2, 3 și 4) respectiv staționar (curbele 1', 2', 3' și
4').

În figurile 2 și 4 sînt reprezentate grafic porțiunile lini-
are ale curbelor $\log i / i_0$ în funcție de η pentru electrodul vibrat,
corespunzătoare ecuațiilor:

$$\log i_+ = \log i_0 + \frac{\alpha F}{2,303RT} \eta \quad (4)$$

pentru procesul de oxidare și:

$$\log/i_-/ = \log i_0 - \frac{(1-\alpha)F}{2,303RT} \eta \quad (5)$$

pentru cel corespunzător reducerii.

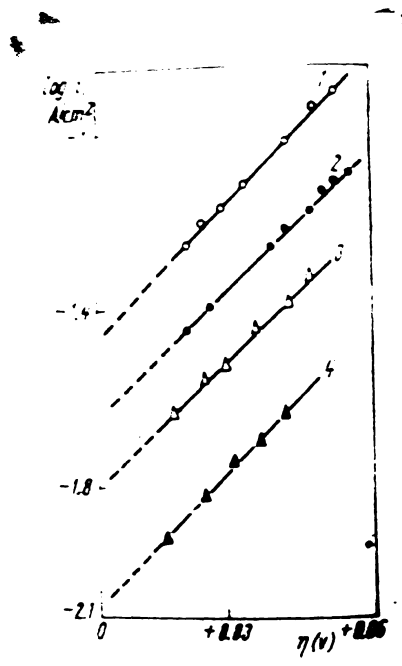


Fig. 2.

Reprezentarea grafică a porțiunii liniare a logaritmului densității de curent anodice în funcție de supra-tensiune pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} în 1M H_2SO_4 pe electrod vibrat.

- 1 - $1,0 \cdot 10^{-1}M Fe_2(SO_4)_3 / 1,0 \cdot 10^{-1}M FeSO_4$.
- 2 - $7,5 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 7,5 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$.
- 3 - $5,0 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 5,0 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$.
- 4 - $2,5 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 2,5 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$.

Fig. 2a.

Reprezentarea grafică a logaritmului densității de curent anodice în funcție de supra-tensiune, pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} în 1M H_2SO_4 pe electrod staționar.

- 1 - $1,0 \cdot 10^{-1}M Fe_2(SO_4)_3 / 1,0 \cdot 10^{-1}M FeSO_4$.
- 2 - $7,5 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 7,5 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$.
- 3 - $5,0 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 5,0 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$.
- 4 - $2,5 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 2,5 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$.

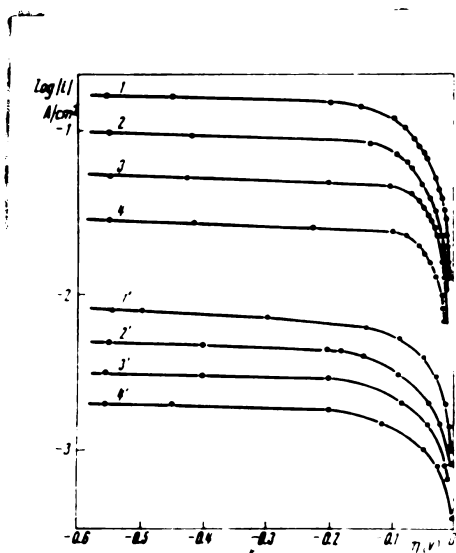


Fig. 3.

Reprezentarea grafică a logaritmului densității de curent catodice în funcție de supratensiune pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} în 1M H_2SO_4 pe electrod vibrat, respectiv staționar.

1,1' - $1,0 \cdot 10^{-1} M Fe_2(SO_4)_3 / 1,0 \cdot 10^{-1} M FeSO_4$.

2,2' - $7,5 \cdot 10^{-2} M Fe_2(SO_4)_3 / 7,5 \cdot 10^{-2} M FeSO_4$.

3,3' - $5,0 \cdot 10^{-2} M Fe_2(SO_4)_3 / 5,0 \cdot 10^{-2} M FeSO_4$.

4,4' - $2,5 \cdot 10^{-2} M Fe_2(SO_4)_3 / 2,5 \cdot 10^{-2} M FeSO_4$.

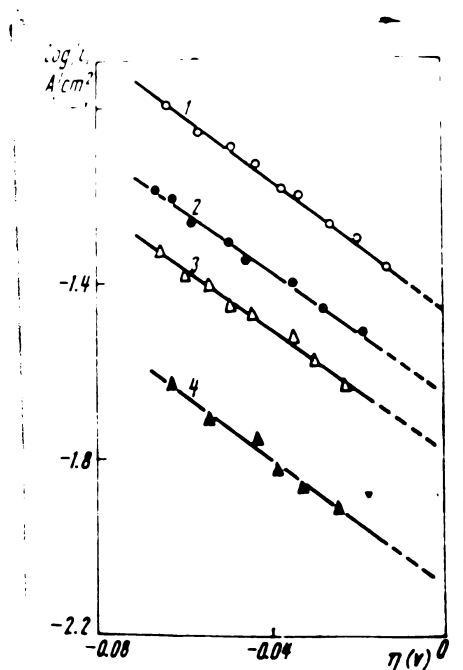


Fig. 4.

Reprezentarea grafică a porțiunii liniare a logaritmului densității de curent catodice în funcție de supratensiune, pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} în 1M H_2SO_4 pe electrod vibrat.

1 - $1,0 \cdot 10^{-1} M Fe_2(SO_4)_3 / 1,0 \cdot 10^{-1} M FeSO_4$.

2 - $7,5 \cdot 10^{-2} M Fe_2(SO_4)_3 / 7,5 \cdot 10^{-2} M FeSO_4$.

3 - $5,0 \cdot 10^{-2} M Fe_2(SO_4)_3 / 5,0 \cdot 10^{-2} M FeSO_4$.

4 - $2,5 \cdot 10^{-2} M Fe_2(SO_4)_3 / 2,5 \cdot 10^{-2} M FeSO_4$.

Din valorile ordonatelor la origine $\log i_0$ și din panta dreptelor $\alpha F/2,303RT$ respectiv $-(1-\alpha)F/2,303RT$ s-au calculat mărimile i_0 , α și $(1-\alpha)$.

În figura 2a se redau comparativ pentru electrodul staționar aceleași dependențe $\log i = f(\eta)$ ca și în cazul electrodului vibrat.

După cum se poate observa, influența favorabilă a vibrației electrodului asupra desfășurării procesului considerat, permite o trasare corectă a dreptelor $\log i = f(\eta)$ și o extrapolare corectă a acestora la $\eta = 0$ în vederea calculării densității de curent de schimb și a coeficientului de transfer. Aceeași trasare și extrapolare nu se poate realiza în cazul electrodului staționar, căci așa cum se poate observa din figura 2a, în intervalul de supratensiune considerat (aceleși interval pentru electrodul vibrat și staționar) dependențele $\log i = f(\eta)$ nu sînt liniare.

Calculul densității de curent de schimb independente de concentrație - i_0^0 și a constantei de viteză k s-a făcut utilizînd ecuația: /2/

$$i_0 = nFkC_T (1-\alpha) C_0^\alpha = \quad (6)$$

$$= i_0^0 C_T (1-\alpha) C_0^\alpha$$

Pentru $C_T = C_0 = C$, relația (6) devine:

$$i_0^0 = \frac{i_0}{C} \quad (7)$$

sau

$$k = \frac{i_0^0}{C} 1000 \quad (8)$$

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelele 1 și 2.

T a b e l a 1.

Datele experimentale și calculul valorilor i_0 , i_0^0 , k și α pentru procesul $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ în mediu de H_2SO_4 1M.

Nr	Concen- trația	$\log i_0$	i_0 A/cm ²	i_0^0 A.l/ mol.cm ²	i_0^0 mediu	k cm/sec	$\alpha F / 2,3RT$	α mediu
1	$1,0 \cdot 10^{-1} M$	-1,470	0,0338	0,338			10,00	
2	$7,5 \cdot 10^{-2} M$	-1,055	0,02213	0,295	0,320	$3,32 \cdot 10^{-3}$	9,38	
3	$5,0 \cdot 10^{-2} M$	-1,81	0,0155	0,314			9,55	0,58
4	$2,5 \cdot 10^{-2} M$	-2,08	0,0831	0,332			10,77	

T a b e l a 2.

Datele experimentale și calculul valorilor i_0 , i_0^0 , k și $(1-\alpha)$ pentru procesul $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, în mediu de H_2SO_4 1M.

Nr	Concentrația	$\log i_0$	i_0 A/cm ²	i_0^0 A.l/cm ² mol.cm ²	i_0^0 mediu	k cm/sec	$(1-\alpha)F/2,3RT$	$1-\alpha$ mediu
1	$1,0 \cdot 10^{-1}M$	-1,470	0,0338	0,338			7,50	
2	$7,5 \cdot 10^{-2}M$	-1,650	0,0224	0,300	0,326	$3,37 \cdot 10^{-3}$	6,83	0,42
3	$5,0 \cdot 10^{-2}M$	-1,780	0,0166	0,332			7,16	
4	$2,5 \cdot 10^{-2}M$	-2,080	0,0831	0,332			6,83	

b, Studiul sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+} /105/

S-a urmărit influența vibrării electrodului asupra valorii curentului limită numai pentru procesul catodic.



deoarece în procesul anodic, chiar la valori mici ale supratensiunii, se suprapune descărcarea oxigenului.

Concentrațiile celor două specii (Ce^{4+} și Ce^{3+}), au fost egale și cuprinse între $7,30 \cdot 10^{-3}M$ și $3,32 \cdot 10^{-2}M$ electrolitul de fond fiind acidul sulfuric de concentrație unu molară.

Celula de electroliză, electrodul de referință și condițiile de lucru au fost aceleași cu cele descrise la paragraful a).

În figura 5 sînt redată curbele logaritmului densității de curent în funcție de supratensiune pentru procesul de reducere, atât pe electrod vibrat (curbele 1, 2, 3, 4 și 5) cît și pe electrod staționar (curbele 1', 2', 3', 4' și 5').

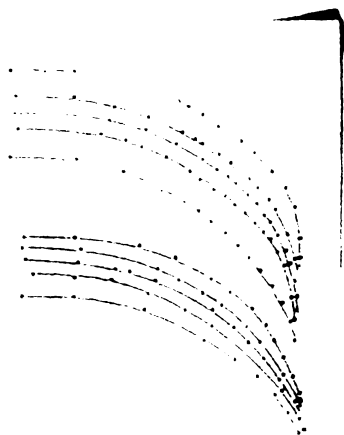
Ca și în cazul sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} , se observă o creștere însemnată a valorilor curenților limită prin vibrarea electrodului și anume de 10 - 13 ori.

În figura 6 se reprezintă grafic porțiunile liniare ale dependenței logaritmului densității de curent de supratensiune, obținute prin vibrarea electrodului.

Calcululele s-au efectuat în aceeași manieră ca și la paragraful a), utilizînd ecuațiile: (3), (4), (5), (6), (7) și (8) pentru determinarea mărimilor i_0 , i_0^0 , $1-\alpha$ și k .

Fig. 5.

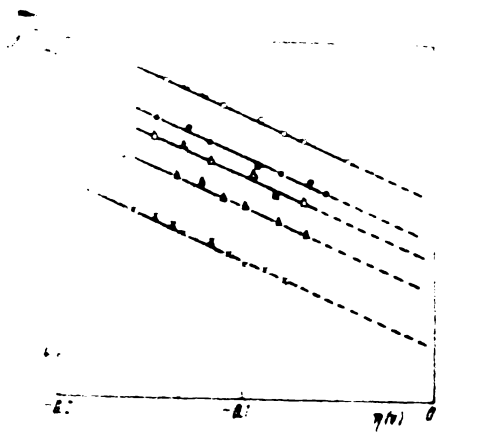
Reprezentarea grafică a logaritmului densității de curent catodice în funcție de supratensiune pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} în 1M H_2SO_4 , pe electrod vibrat, respectiv staționar.



- 1,1' - $3,32 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $3,32 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 2,2' - $2,10 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $2,10 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 3,3' - $1,70 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $1,70 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 4,4' - $1,28 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $1,28 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 5,5' - $0,73 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $0,73 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$

Fig. 6.

Reprezentarea grafică a porțiunii liniare a logaritmului densității de curent catodice în funcție de supratensiune pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} în 1M H_2SO_4 pe electrod vibrat.



- 1 - $3,32 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $3,32 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 2 - $2,10 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $2,10 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 3 - $1,70 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $1,70 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 4 - $1,28 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $1,28 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$
- 5 - $0,73 \cdot 10^{-2} M Ce(SO_4)_2 /$
 $0,73 \cdot 10^{-2} M Ce_2(SO_4)_3.$

În tabela 3 sînt prezentate rezultatele obținute, iar în tabela 4 sînt redată comparativ rezultatele obținute de noi față de celelalte din literatura de specialitate, obținute prin alte metode.

T a b e l a 3.

Datele experimentale și calculul valorilor i_0 , i_0^0 , k și $(1-\alpha)$ pentru procesul $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ în mediu de H_2SO_4 1M.

Nr.	Concen- trația	$\log i_0$	$i_0 \cdot 10^4$ A/cm ²	$i_0^0 \cdot 10^2$ A.l/ mol.cm ²	i_0^0 mediu	$k \cdot 10^4$ cm/sec	$(1-\alpha)/F/$ 2,3RT	$1-\alpha$ mediu
1	$3,32 \cdot 10^{-2} M$	-3,12	6,53	1,97			4,300	
2	$2,10 \cdot 10^{-2} M$	-3,35	4,47	2,13	0,020	2,07	4,250	0,25
3	$1,70 \cdot 10^{-2} M$	-3,45	3,55	2,09			4,171	
4	$1,28 \cdot 10^{-2} M$	-3,62	2,41	1,90			4,171	
5	$0,73 \cdot 10^{-2} M$	-3,90	1,26	1,72			4,250	

T a b e l a 4.

Valorile parametrilor cinetici pentru sistemele Fe^{3+}/Fe^{2+} și Ce^{4+}/Ce^{3+} după diverși autori.

Sistemul	Electro- litul de fond.	Tehnica utilizată	Ref.	k anodic	k catodic	α ano- dic.	$1-\alpha$ cato- dic.
0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Fe(III)/ Fe(II)	H_2SO_4 1M	Curbe curent po- tențial cu elec- trod rotator.	6		$3,1 \cdot 10^{-3}$		0,42
	H_2SO_4 1M	Curent alterna- tiv	106	$5,1 \cdot 10^{-3}$		0,61	
	H_2SO_4 1M	Metoda galvano- statică cu e- lectrod rota- tor.	107	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$		
	H_2SO_4 1M	Electrod rota- tor disc.	104	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,53	0,43
	H_2SO_4 1M	Electrod vibrat	105	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,58	0,42

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Co(IV)/ Co(III)	H ₂ SO ₄ 1M	Curbe curent- potențial pe electrod ro- tator $i_0 = f(\alpha)$	7		α $1,9 \cdot 10^{-4}$		0,25
	H ₂ SO ₄ 1M	Curbe curent- potențial pe electrod ro- tator. $i_0 = f(C)$	7		α $5,2 \cdot 10^{-4}$		0,25
	H ₂ SO ₄ 1M	Electrod vibrat.	105		$2,1 \cdot 10^{-4}$		0,25

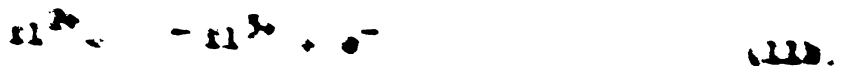
Calculat din i_0

2. Studiu cinetic al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} /108/

Sistemul redox studiat, prezintă reacția globală de electrod



Am trei reacții cinetice care să precedă sau să urmeze reacția de transfer de sarcină și care să influențeze cinetica ei și se exprimă prin ecuațiile:



sau în formă generală:



Fiind vorba de două reacții de transfer succesive, viteza procesului de transfer de sarcină exprimată ca densitatea de curent,

in prezența unui exces de electrolit de fond, sînt date de ecuațiile:

$$\frac{1}{2} i = k_r^+ C_r \exp \left(\frac{\alpha_r F}{RT} \varepsilon \right) - k_r^- C_m \exp \left[- \frac{(1-\alpha_r) F}{RT} \varepsilon \right] \quad (13a)$$

$$\frac{1}{2} i = k_o^+ C_m \exp \left(\frac{\alpha_o F}{RT} \varepsilon \right) - k_o^- C_o \exp \left[- \frac{(1-\alpha_o) F}{RT} \varepsilon \right] \quad (13b)$$

in care k_r și k_o sînt constantele de viteză independente de potențialul electrodului, C_r , C_o , C_m - concentrațiile speciilor S_r , S_o și S_m , iar celelalte mărimi au semnificațiile obișnuite.

La echilibru, deci in absența unui curent exterior, in locul mărimilor $1/2 i$ in ecuațiile (13a) și (13b) vor apare cei doi curenți de schimb $i_{o,o}$ pentru procesul catodic și respectiv $i_{o,r}$ pentru cel anodic exprimați prin ecuațiile:

$$\begin{aligned} i_{o,r} &= k_r^+ C_r \exp \left(\frac{\alpha_r F}{RT} \varepsilon_{ech} \right) = \\ &= k_r^- C_m^{\bar{}} \exp \left[- \frac{(1-\alpha_r) F}{RT} \varepsilon_{ech} \right] \end{aligned} \quad (14a)$$

$$\begin{aligned} i_{o,o} &= k_o^- C_o \exp \left[- \frac{(1-\alpha_o) F}{RT} \varepsilon_{ech} \right] = \\ &= k_o^+ C_m^{\bar{}} \exp \left(\frac{\alpha_o F}{RT} \varepsilon_{ech} \right) \end{aligned} \quad (14b)$$

unde $C_m^{\bar{}}$ este concentrația de echilibru a speciei S_m .

Combinînd ecuațiile (13a), (13b), (14a), (14b) și ținînd seama că $C_m = C_m^{\bar{}}$ rezultă:

$$i = 2 i_{o,r} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_r F}{RT} \eta \right) - \exp \left[- \frac{(1-\alpha_r) F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (15a)$$

$$i = 2 i_{o,o} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_o F}{RT} \eta \right) - \exp \left[- \frac{(1-\alpha_o) F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (15b)$$

Deoarece in procesul de electrod studiat, peste controlul transferului de sarcină se suprapune controlul transferului de masă, dependența densitate de curent - supratensiune este de forma:

$$i = 2i_{0,r} \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_{d,r}} \exp \frac{\alpha_r F}{RT} \eta \right) - \left(1 - \frac{i}{i_{d,m}} \exp \left[- \frac{(1-\alpha_r)F}{RT} \eta \right] \right) \right\} \quad (16a)$$

$$i = 2i_{0,0} \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_{d,m}} \exp \frac{\alpha_0 F}{RT} \eta \right) - \left(1 - \frac{i}{i_{d,0}} \exp \left[- \frac{(1-\alpha_0)F}{RT} \eta \right] \right) \right\} \quad (16b)$$

unde $i_{d,r}$, $i_{d,0}$ și $i_{d,m}$ reprezintă densitățile de curent limită corespunzătoare speciilor S_r , S_0 și S_m .

Prin vibrarea electrodului, mărimile $i_{d,r}$, $i_{d,0}$ și $i_{d,m}$ cresc considerabil, iar relațiile (16a) și (16b) se apropie și practic coincid cu relațiile (15a) și (15b).

La supratensiuni anodice mari: $|\eta| \gg RT/F$ termenul al doilea al ecuației (15a) poate fi neglijat și rezultă:

$$i = 2 i_{0,r} \exp \left(\frac{\alpha_r F}{RT} \eta \right) \quad (17a)$$

care prin logaritmare conduce la:

$$\log i = \log 2i_{0,r} + \frac{\alpha_r F}{2,303 RT} \eta \quad (18a)$$

adică la o dependență liniară a logaritmului densității de curent de supratensiune.

Analog, la supratensiuni catodice mari, se poate neglija primul termen al ecuației (15b) și rezultă expresia:

$$i = -2 i_{0,0} \exp \left(- \frac{(1-\alpha_0) F}{RT} \eta \right) \quad (17b)$$

a cărei logaritmare conduce la ecuația dreptei:

$$\log i = - \log 2i_{0,0} - \frac{(1-\alpha_0) F}{RT} \eta \quad (18b)$$

Reprezentarea grafică a ecuațiilor (18a) și (18b) permite calculul densităților de curent de schimb $i_{0,r}$ respectiv $i_{0,0}$ din valorile ordonatelor la origine iar din panta dreptelor cei doi coeficienți de transfer α_r și $1-\alpha_0$.

Influența vibrării electrodului asupra valorii curentului limită s-a urmărit prin trasarea curbelor de polarizare atât pentru procesul anodic cât și pentru cel catodic al sistemului: $H_2(SO_4)/H_2SO_4$.

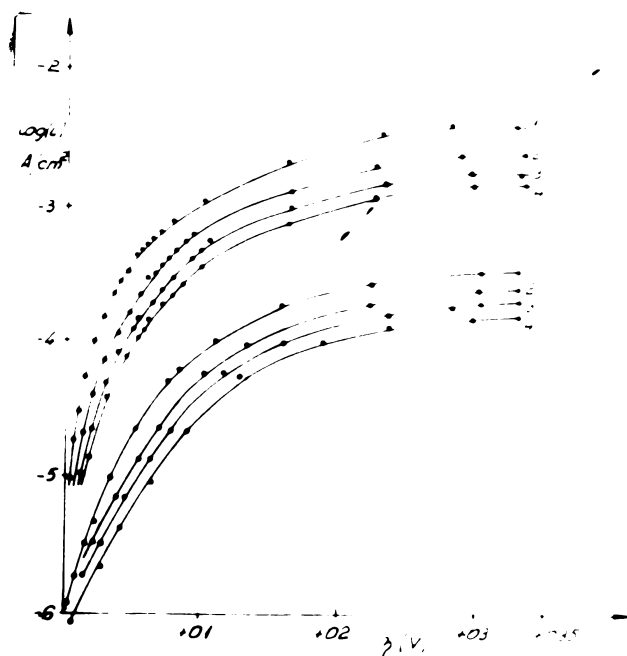


Fig. 7.

Representarea grafică a logaritmului densității de curent anodic în funcție de supratensiune pentru sistemul: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ în $15\text{M H}_2\text{SO}_4$ pe electrod vibrat, respectiv staționar.

- 1,1' - $2,0 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_2 / 2,0 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3$
- 2,2' - $1,2 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_2 / 1,2 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3$
- 3,3' - $0,9 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_2 / 0,9 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3$
- 4,4' - $0,7 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_2 / 0,7 \cdot 10^{-2}\text{M Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3$

Concentrațiile celor două specii reactante au fost egale și curpinse între $0,7 \cdot 10^{-2}\text{M}$ și $2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$, electrolitul de fond fiind acidul sulfuric de concentrație mare și anume cincisprezece normală pentru a se elimina complet influența potențialului electrocinetic. (5)

Sulfatul talic necesar preparării soluțiilor, s-a obținut după metoda G. Grube și A. Hermann /109/, prin oxidarea soluțiilor de sulfat talos în acid sulfuric unu molar cu apă de brom, precipitarea cu amoniac a oxidului talic și dizolvarea acestuia în acid sulfuric cincisprezece normal.

Dozarea amestecului de sulfat talos și talic obținut prin metoda menționată s-a realizat prin metode volumetrice clasice /109/ și anume: dozarea sulfatului talos prin acidularea soluției

cu acid clorhidric concentrat și titrare cu bromat de potasiu în prezență de metil orange, iar dozarea sulfatului talic prin tratarea soluției cu iodură de potasiu și titrarea iodului eliberat cu tiosulfat de sodiu.

În vederea obținerii concentrațiilor amintite, sulfatul talic necesar a fost adăugat prin dizolvarea directă a acestuia în soluția amestecului.

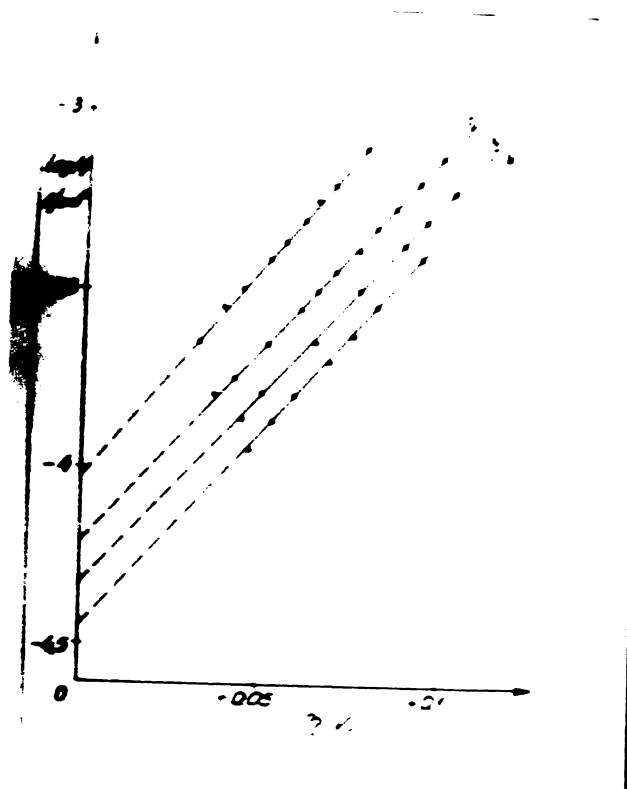


Fig. 8.

Reprezentarea grafică a porțiunii liniare a logaritmului densității de curent anodice în funcție de suprațensiune pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} în $15N H_2SO_4$ pe electrod vibrat.

- 1 - $2,0 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 2,0 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$
- 2 - $1,2 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 1,2 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$
- 3 - $0,9 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 0,9 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$
- 4 - $0,7 \cdot 10^{-2}M Fe_2(SO_4)_3 / 0,7 \cdot 10^{-2}M FeSO_4$

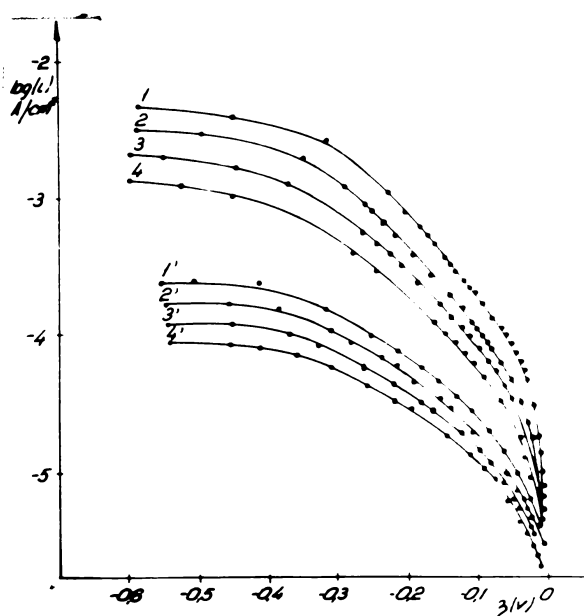


Fig. 9.

Reprezentarea grafică a logaritmului densității de curent catodice ca funcție de supratensiune pentru sistemul Ti^{3+}/Ti^{2+} în 15N H_2SO_4 pe electrod vibrat, respectiv staționar.

1,1' - $2,0 \cdot 10^{-2} M Ti_2(SO_4)_3 / 2,0 \cdot 10^{-2} M Ti_2SO_4$;

2,2' - $1,2 \cdot 10^{-2} M Ti_2(SO_4)_3 / 1,2 \cdot 10^{-2} M Ti_2SO_4$;

3,3' - $0,9 \cdot 10^{-2} M Ti_2(SO_4)_3 / 0,9 \cdot 10^{-2} M Ti_2SO_4$;

4,4' - $0,7 \cdot 10^{-2} M Ti_2(SO_4)_3 / 0,7 \cdot 10^{-2} M Ti_2SO_4$.

Celula de electroliză era identică cu cea descrisă la capitolul B.1, electrodul de lucru era de tipul (a) din figura 5, avînd suprafața de $0,5 \text{ cm}^2$. Electrocul de referință a fost: Hg/Hg_2SO_4 , K_2SO_4 sat. iar temperatura de lucru a fost menținută la $25^\circ C \pm 0,5$ prin termostatare.

În figurile 7 și 9 se reprezintă grafic logaritmul densității de curent în funcție de supratensiune pe electrod vibrat (curbele 1, 2, 3 și 4) și respectiv staționar (curbele 1', 2', 3' și 4').

Din analiza datelor experimentale, rezultă o creștere remarcabilă a densităților de curent limită (de 10 - 13 ori, prin vibrarea electrodului deci o extindere a domeniului de existență a supratensiunii de transfer de sarcină pure.

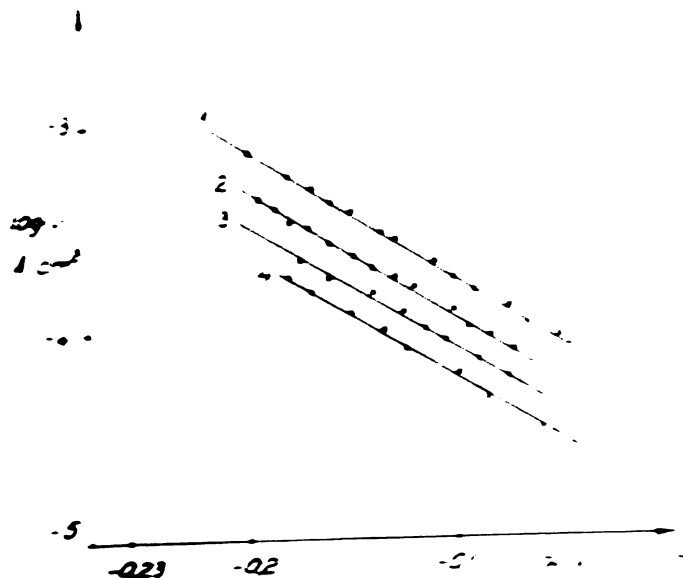


Fig. 10.

Reprezentarea grafică a porțiunii liniare a logaritmului densității de curent catodice în funcție de suprațensiune pentru sistemul: Zn^{2+}/Zn^0 în 15% H_2SO_4 pe electrod vibrat.

- 1 - $2,0 \cdot 10^{-2} M Zn_2(SO_4)_3 / 2,0 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$;
- 2 - $1,2 \cdot 10^{-2} M Zn_2(SO_4)_3 / 1,2 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$;
- 3 - $0,9 \cdot 10^{-2} M Zn_2(SO_4)_3 / 0,9 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$;
- 4 - $0,7 \cdot 10^{-2} M Zn_2(SO_4)_3 / 0,7 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$.

În figurile 8 și 10 sunt redată porțiunile liniare ale dependențelor $\log i$ în funcție de η pentru electrozoul vibrat corespunzătoare ecuațiilor (18a) și (18b).

Din valorile ordonatelor la origine: $\log Zi_{0,r}$, respectiv $-\log Zi_{0,0}$ și din panta dreptelor: $-F/2,303RT$ și respectiv $-(1-\alpha_0)F/2,303RT$ s-au calculat mărimile $i_{0,r}$, $i_{0,0}$, α_r și $(1-\alpha_0)$.

Calculul densităților de curent de schimb standard (independente de concentrație), s-a făcut pe baza relațiilor:

$$i_{0,r}^0 = \frac{i_{0,r}}{C} \quad \text{și} \quad i_{0,0}^0 = \frac{i_{0,0}}{C} \quad (19)$$

ținând seama că: $C_r = C_0 = C$.

Rezultatele experimentale sunt redată în tabelale 5 și 6.

T a b e l a 5.

Datele experimentale și calculul valorilor $i_{0,r}$, $i_{0,r}^{\circ}$, α_r la 25 °C pentru procesul: $Tl^{3+} \rightarrow Tl^{+} + 2e^{-}$ în mediu 15N H_2SO_4 .

Nr.	Concen- trația	$\log i_{0,r}$	$i_{0,r} \cdot 10^5$ A/cm ²	$i_{0,r}^{\circ} \cdot 10^3$ A.l/mol.cm ²	$i_{0,r}^{\circ} \cdot 10^3$ mediu	α_r	α_r mediu
1	$2,0 \cdot 10^{-2} M$	-4,03	9,33	2,33		0,697	
2	$1,2 \cdot 10^{-2} M$	-4,22	5,90	2,49		0,649	
3	$0,9 \cdot 10^{-2} M$	-4,32	4,50	2,51	2,45	0,649	0,660
4	$0,7 \cdot 10^{-2} M$	-4,45	3,50	2,50		0,669	

T a b e l a 6.

Datele experimentale și calculul valorilor $i_{0,o}$, $i_{0,o}^{\circ}$ și $(1-\alpha_o)$ la 25°C pentru procesul: $Tl^{3+} + 2e^{-} \rightarrow Tl^{+}$ în mediu de 15N H_2SO_4 .

Nr.	Concen- trația	$\log i_{0,o}$	$i_{0,o} \cdot 10^5$ A/cm ²	$i_{0,o}^{\circ} \cdot 10^3$ A.l/mol.cm ²	$i_{0,o}^{\circ} \cdot 10^3$ mediu	$1-\alpha_o$	$1-\alpha_o$ mediu
1	$2,0 \cdot 10^{-2} M$	-4,36	4,37	1,09		0,361	
2	$1,2 \cdot 10^{-2} M$	-4,53	2,95	1,25		0,358	
3	$0,9 \cdot 10^{-2} M$	-4,67	2,14	1,18	1,15	0,354	0,356
4	$0,7 \cdot 10^{-2} M$	-4,83	1,51	1,08		0,358	

Rezultatele experimentale sînt în foarte bună concordanță cu indicațiile din literatură atît în ceea ce privește valorile densităților de curent de schimb cit și a coeficienților de transfer.

În tabela 7 sînt redată comparativ rezultatele obținute de noi față de cele găsite de Vetter și Thiemke. /10/

Discutarea rezultatelor.

Din datele prezentate privitor la cele trei sisteme studiate, se poate constata că tehnica vibrării electrodului extinde mult domeniul de existență a supratensiunii de transfer de sarcină pure (deci o lărgire considerabilă a domeniului liniar din dependența

$\log i = f(\eta)$). Acest lucru permite un calcul corect atât al densităților de curent de schimb cât și al coeficienților de transfer utilizând o aparatură destul de simplă.

Inercarea de a extinde metoda în forma prezentată la sisteme având valori ale constantelor de viteză și mai mari, cum ar fi sistemul $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ nu a dat rezultatele dorite.

T a b e l a 7.

Valorile parametrilor cinetici pentru sistemul Tl^{3+}/Tl^+ comparativ cu datele lui Vetter și Thiemke.

Electrolitul de fond	Technica utilizată	$i_{0,r}^0 \cdot 10^3$	$i_{0,0}^0 \cdot 10^3$	d_r	$1-d_0$
15N H ₂ SO ₄	Curbe curent - potențial pe electrod rotator	2,50	1,10	0,670	0,360
15N H ₂ SO ₄	Curbe curent - potențial pe electrod vibrat.	2,45	1,15	0,664	0,356

II. INFLUENȚA VIBRĂRII ELECTRODULUI ASUPRA CURENTULUI LIMITĂ ȘI ASUPRA RĂNDAMENTELOR DE CURENT

Supratensiunea de transfer de masă constituie o piedică însemnată în procesele de obținere pe cale electrochimică a unor substanțe anorganice.

Orice factor care va duce la scăderea supratensiunii de transfer de masă, va acționa ca un factor favorabil la conducerea procesului urmărit.

Vibrarea electrodului pe care decurge procesul, producând o diminuare deosebită a acestei supratensiuni, se înscrie între metodele deosebit de eficiente în intensificarea proceselor. /110/, /111/.

Pentru a ilustra această influență favorabilă a vibrației electrodului asupra desfășurării proceselor electrochimice vom lua în considerare procesele de oxidare (aceeași discuție se poate face și privitor la procesele de reducere).

Astfel, din situarea domeniului de potențial în care decurge un proces de oxidare putem distinge două situații:

a) Situația în care procesul de oxidare decurge în domeniul potențialelor mai puțin pozitive decât potențialul de descărcare al oxigenului din electrolitul respectiv. Descărcarea oxigenului pe măsura deplasării potențialului spre valori mai pozitive, va începe la un potențial situat în domeniul curentului limită al procesului urmărit. Acest lucru este redat în figura 1, prin situarea reciprocă a curbelor de polarizare (1), pentru procesul urmărit și (2) pentru descărcarea oxigenului. Până la potențialul E_{O_2} are loc doar procesul urmărit, iar de la acest potențial el decurge concomitent cu descărcarea oxigenului.

b) Situația în care potențialul de echilibru pentru procesul urmărit (E_{O_x}) se află la valori mai pozitive decât potențialul de echilibru al oxigenului (E_{O_2}). În acest caz, la impunerea curentului și polarizarea anodică a electrodului, de la început procesul urmărit decurge concomitent cu degajarea oxigenului. Această asociere a proceselor este redată prin curbele de polarizare din figura 2 (curba (1) corespunde procesului urmărit pe anod staționar și (2) pentru descărcarea oxigenului).

După cum se vede, descărcarea oxigenului începe la depășirea spre valori mai pozitive a potențialului ε_{O_2} și precede procesul urmărit. La atingerea potențialului ε_{Ox} procesul urmărit decurge concomitent.

Prin analiza dispunerii curbelor de polarizare în cele două situații, se poate exprima influența vibrării anodului atât asupra curbelor de polarizare cât și asupra randamentelor de curent pentru procesul urmărit, considerând că acest proces este controlat cu precădere de supratensiunea de transfer de masă.

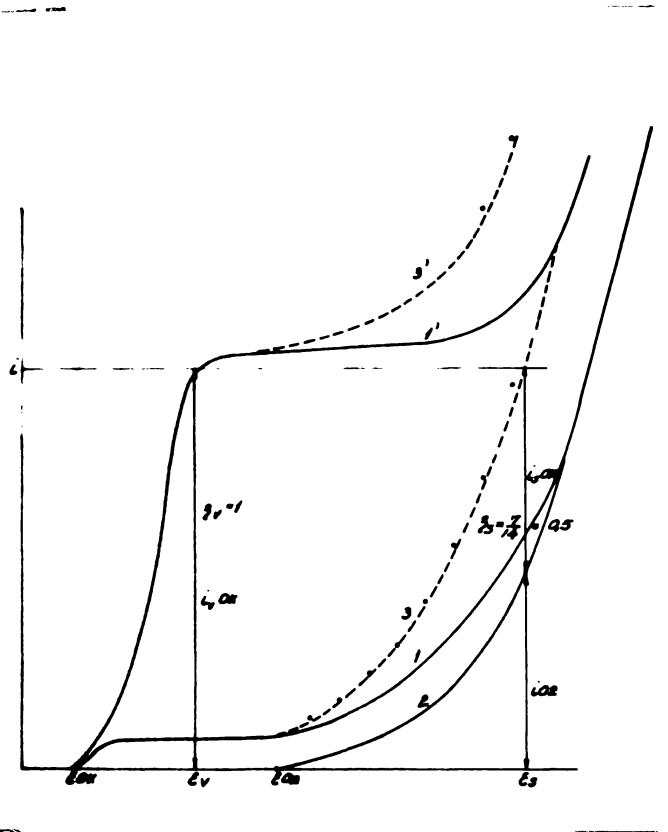


Fig. 1.

1 - Curba de polarizare a procesului urmărit pe electrod staționar; 2 - curba de descărcare a oxigenului; 3 - curba de polarizare globală pe electrod staționar; 1' - curba de polarizare a procesului urmărit de electrod vibrat; 3' - curba de polarizare globală pe electrod vibrat; ε_{Ox} - potențialul de echilibru al procesului urmărit; ε_{O_2} - potențialul de echilibru al oxigenului.

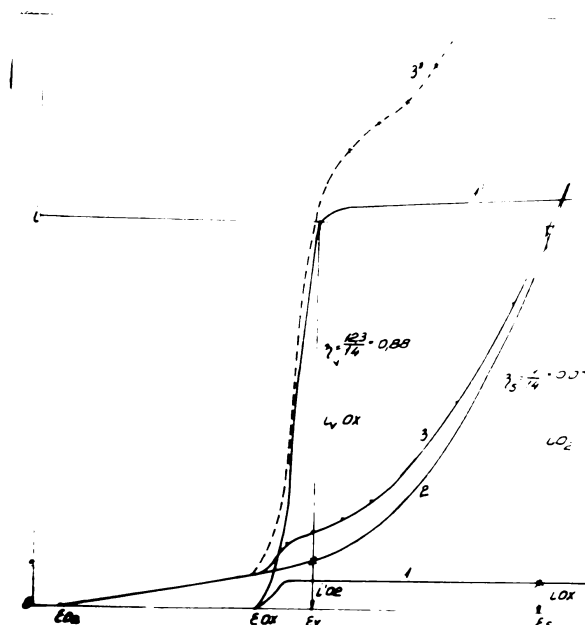


Fig. 2.

1 - Curba de polarizare a procesului urmărit pe electrod staționar; 2 - curba de descărcare a oxigenului; 3 - curba de polarizare globală pe electrod staționar; 1' - curba de polarizare a procesului urmărit pe electrod vibrat; 3' - curba de polarizare globală pe electrod vibrat;
 E_{Ox} - potențialul de echilibru al procesului urmărit; E_{O_2} - potențialul de echilibru al oxigenului.

În figura 2 prin (3) s-a notat curba de polarizare globală care se obține pe anod staționar, iar prin (3') cea care se obține pe anod vibrat. Ca și pentru anod staționar (curba (3)) curba (3') pentru anod vibrat rezultă din însumarea curenților corespunzător vitezelor proceselor de oxidare urmărit și de descărcare a oxigenului, însumare care în figura 1 are loc doar la atingerea potențialului E_{Ox} . La potențiale ce preced aceste valori, au loc numai procesul urmărit pentru primul caz și respectiv numai descărcarea oxigenului pentru cel de al doilea caz.

În aceleași figuri s-au considerat curbele de polarizare pentru descărcarea oxigenului neafectate de vibrație. În schimb în

acel domeniu în care decurge asocierea proceselor, se redau curbele globale de polarizare puternic afectate de vibrație (curbele (3) trec în (3')).

O asemenea creștere a curenților globali, deosebit de evidentă în domeniul curențului limită al procesului urmărit, apare ca rezultat al modificării curbelor de polarizare corespunzătoare procesului urmărit, ca urmare a creșterii apreciabile a curențului limită (scăderea supratensiunii de transfer de masă).

Astfel, în figurile 1 și 2 curbele (1) trec în curbele (1') corespunzătoare unui curent mult mai mare.

Din urmărirea dispunerii curbelor de polarizare redată în figurile prezentate, se pot discuta și randamentele de curent ale procesului urmărit pentru anod staționar respectiv vibrat.

Pentru exemplificare, ne vom referi la un curent i corespunzător celor două potențiale E_v (pentru electrodul vibrat) și E_s (pentru electrodul staționar).

Randamentul de curent exprimat prin relația:

$$\eta = \frac{i_{Ox}}{i} = \frac{i_{Ox}}{i_{Ox} + i_{O_2}} \quad (1)$$

va avea valori diferite în cele două situații (vibrat respectiv staționar).

În cazul prezentat în figura 1, pentru anodul staționar, randamentul de curent se calculează conform relației:

$$\eta_s = \frac{i_{s,Ox}}{i} = \frac{i_{s,Ox}}{i_{s,Ox} + i_{O_2}} \quad (2)$$

și va avea valori inferioare lui 1 deoarece $i_{s,Ox} < i$.

La vibrarea anodului, la același curent i (potențial E_v) ca urmare a scăderii supratensiunii de transfer de masă a procesului urmărit, viteza acestuia crește însemnat devenind:

$i_{v,Ox} = i$, deci randamentul de curent se va exprima prin relația:

$$\eta_v = \frac{i_{v,Ox}}{i} = \frac{i_{v,Ox}}{i_{v,Ox}} \quad (3)$$

(după cum se poate observa $\eta_v = 1$).

În cazul prezentat în figura 2, randamentul de curent corespunzător electrodului staționar pentru un curent i (potențial E_s) se va exprima prin relația (2) și deoarece $i_{s,Ox} \ll i$

randamentele vor fi mult inferioare lui 1.

La vibrarea anodului, procesul global decurge cu viteză mult mai mare datorită scăderii supratensiunii de transfer de masă ($i_{v,Ox} \gg i_{s,Ox}$) și în consecință randamentul procesului urmărit devine:

$$\eta_v = \frac{i_{v,Ox}}{i} = \frac{i_{v,Ox}}{i_{v,Ox} + i_{O_2}} \quad (4)$$

avînd valorile mult mai mari decît cel corespunzător electrodului staționar.

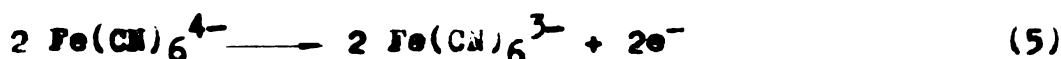
Din cele prezentate s-a pus în evidență depolarizarea proceselor ca urmare a vibrării anodului, exprimată prin creșterea vitezelor procesului urmărit, independent de domeniul de potențial în care acesta decurge și prin creșterea randamentelor de curent în acele domenii de potențial unde procesul urmărit decurge concomitent cu descărcarea oxigenului.

Deoarece vibrarea anodului duce la scăderi însemnate ale supratensiunii de transfer de masă și la creșterea însemnată a curentului limită și respectiv a randamentului de curent, ea se impune ca o tehnică extrem de indicată pentru intensificarea proceselor industriale.

1. Oxidarea electrolitică a ferocianurilor, /112/

Procesul de oxidare electrolitică a ferocianurii de potasiu implică următoarele reacții de electrod:

La anod are loc oxidarea ferocianurii la fericianură conform schemei:



cu un potențial standard $\varepsilon^0 = 0,466 \text{ V}$, iar la catod are loc descărcarea hidrogenului, cu alcalinizarea concomitentă a soluției:



Reducerea catodică a fericianurii formate poate fi împiedicată separînd cele două compartimente (anodic și catodic, printr-o diafragmă).

În marea lor majoritate autorii /3/, /11/, /113-115/ arată că procesul de oxidare a ferocianurii este controlat de difuziunea

lentă a ionilor de ferocianură respectiv fericianură spre și de la suprafața electrodului, deci de suprațensiunea de transfer de masă.

1) Ridicarea temperaturii și mărirea concentrației sînt factori care acționează favorabil asupra procesului de oxidare, însă așa cum s-a arătat vibrarea anodului care produce o agitare puternică a soluției, va influența în măsura cea mai însemnată asupra creșterii randamentelor de curent.

2) În primele serii de determinări, s-a urmărit influența vibrației anodului asupra valorii curentului limită, la oxidarea ferocianurii de potasiu pe anodi de platină și nichel.

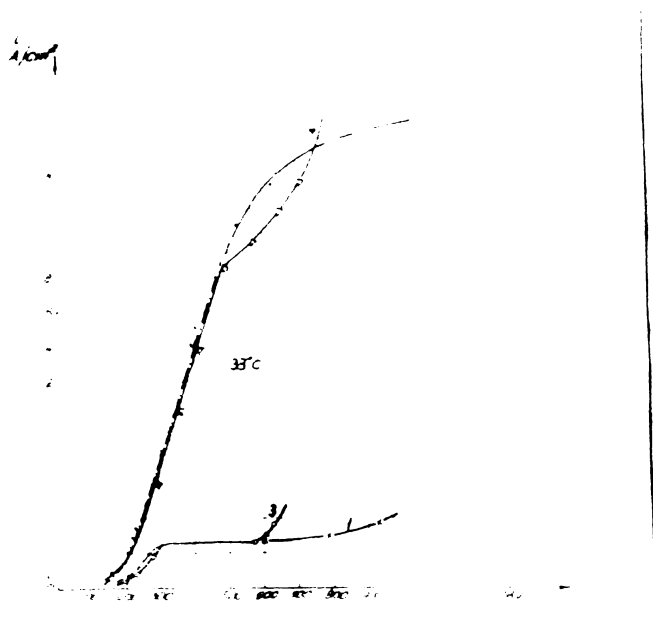


Fig. 3.

Curbele de polarizare obținute într-o soluție de 200 g/l $K_4Fe(CN)_6$ în 0,1M KOH la 35°C.

- 1 - anod de platină staționar; 2 - anod de platină vibrat; 3 - anod de nichel staționar;
- 4 - anod de nichel vibrat.

Pentru aceasta s-au trasat curbele de polarizare pentru soluții cu un conținut de 20, 50, 100 și 200 g/l $K_4Fe(CN)_6$ în 0,1M KOH la diferite temperaturi.

Instalația de electroliză era identică cu cea descrisă în figura 4 din capitolul B.1. Catodul era din platină avînd o suprafață de 3 cm², iar anodul din platină sau nichel cu o suprafață de 1 cm². Catodul era staționar, iar anodul era staționar sau vibrat cu 50 Hz și 2 mm amplitudine cu ajutorul vibratorului electromagnetic. /101/

Electrodul de referință era cel saturat de calomel.

În figura 3 sînt redată curbele de polarizare obținute pentru soluția cu un conținut de 200 g/l $K_4Fe(CN)_6$ în 0,1M KOH la 33° C. Curba (1), a fost obținută cu anod de platină staționar, curba (2) cu același electrod însă vibrat cu 50 Hz și 2 mm amplitudine, curba (3) - anod de nichel staționar iar curba (4), cu anodul de nichel vibrat.

În figura 4 sînt redată dependențele curent limită - concentrație la diferite temperaturi pentru anodul de platină staționar (dreptele S) respectiv vibrat (dreptele V), iar în figura 5 sînt reprezentate aceleași dependențe pentru electrodul de nichel.

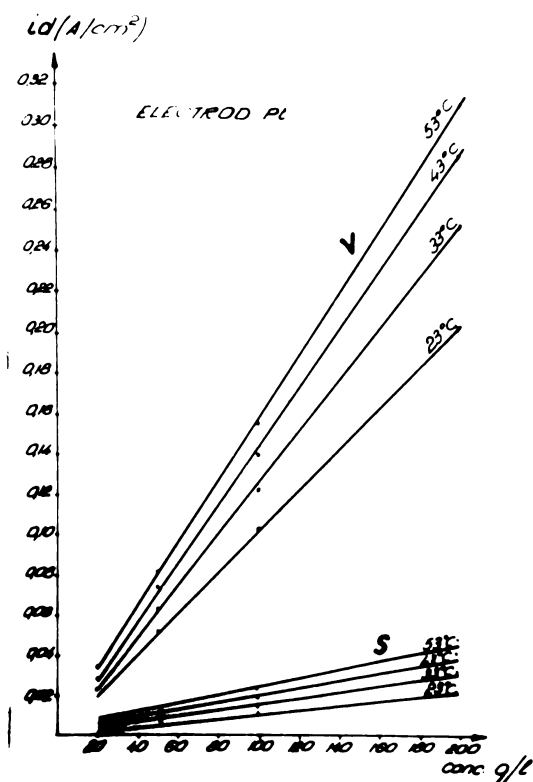


Fig. 4.

Dependența curentului limită de concentrația ionilor de $Fe(CN)_6^{4-}$, la diferite temperaturi.

S - anod de platină staționar;
V - anod de platină vibrat.

Din aspectul figurilor 4 și 5 se observă că în domeniul studiat, dependența curent limită - concentrație la diferite temperaturi este liniară, panta dreptelor fiind sensibil mărită prin vibrarea anodului.

În a doua serie de determinări s-a urmărit influența vibrației anodului asupra randamentului de oxidare, la densități de curent cuprinse între 0,01 A/cm² și 0,26 A/cm², la patru temperaturi: 23°, 33°, 43° și 53° C.

Soluțiile supuse electrolizei între un catod de platină și un anod de nichel au avut un conținut de 200 g/l $K_4Fe(CN)_6$ în 0,1M KOH.

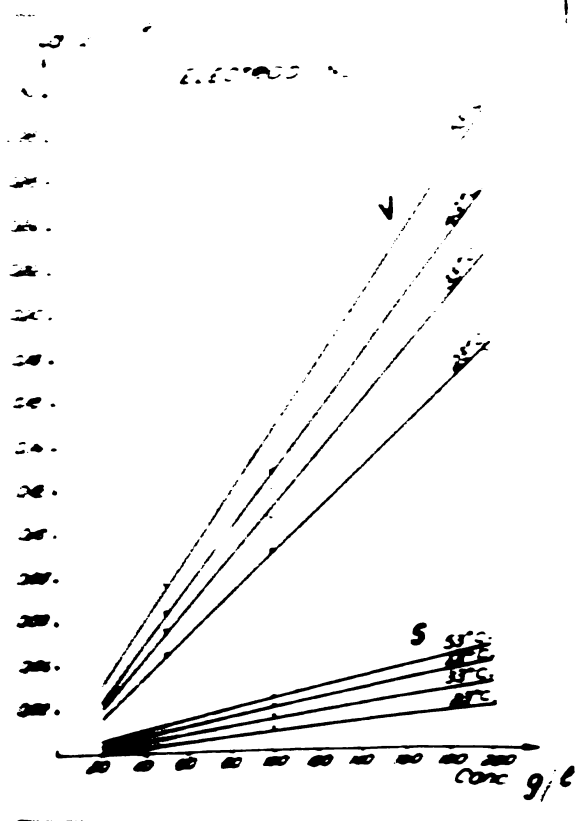


Fig. 5.

Dependența curentului limită de concentrația ionilor $Fe(CN)_6^{4-}$, la diferite temperaturi.

S - anod de nichel staționar;
V - anod de nichel vibrat.

Cele două compartimente (anodic și catodic), au fost separate printr-un cilindru de porțelan poros, iar temperatura a fost menținută constantă prin termostatare.

Dezarea ferocianurii formate, s-a făcut prin titrare cu tiosulfat de sodiu după o prealabilă acidulare a soluției cu HCl 4N și adăugare de iodură de potasiu în prezență de sulfat de zinc. /110/

În vederea obținerii unor valori comparabile, prin celula de electroliză s-a trecut cantitatea de electricitate necesară oxidării a 75 din ferocianura prezentă în soluție.

Pentru ca durata oxidării la densitățile de curent foarte diferite cu care s-au lucrat să fie convenabilă, s-au ales volume de soluții și suprafețe de electrozi potrivite. Astfel, s-a lucrat cu 50 sau 25 ml soluție și anodi având suprafețe de 1,2 și 4 cm².

În figura 6, se vedau comparativ randamentele de curent în funcție de densitatea de curent la temperaturile de 25°, 35°, 45° și 55°C, pe anodul staționar (curbele S), respectiv pe anodul vibrat (curbele V).

Din aspectul acestor dependențe se poate vedea că scăderea randamentelor de curent lentă la început, la o anumită valoare a

densității de curent scade brusc. Această scădere apare la densități de curent de aproximativ 20 ori mai mari pe electrodul vibrat față de cel staționar.

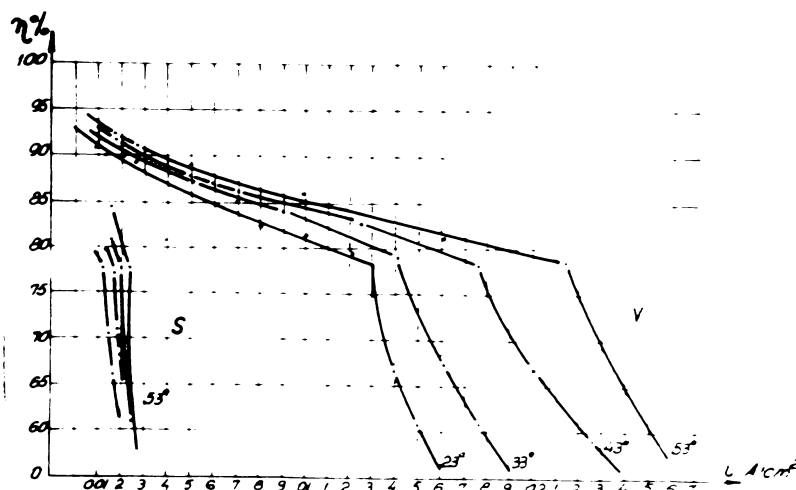


Fig. 6.

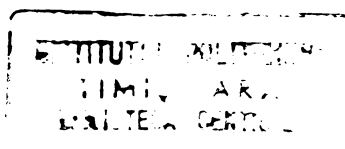
Randamentele de curent în funcție de densitatea de curent într-o soluție de 200 g/l $K_4Fe(CN)_6$ în 0,1 N KOH pe un anod de nichel.

Curbele S - anod de nichel staționar;

Curbele V - anod de nichel vibrat.

Rezultatele noastre experimentale indică creșteri sensibile ale curenților limită la vibrarea electrodului (aproximativ 10 ori, față de cei obținuți pe electrodul staționar).

Vibrarea anodului influențează favorabil valorile randamentelor de curent în acord cu relația 2). Acest lucru era de



asteptat dacă se ține seama de faptul că vibrarea electrodului asigură o creștere substanțială a transportului speciilor ionice în imediata vecinătate a suprafeței electrodului și deci o scădere a supratensiunii de transport de masă.

2. Oxidarea electrochimică a sulfatului de ceriu (III), și reducerea electrochimică a sulfatului de ceriu (IV).

Datele prezentate în literatură /7/, /102/, /117/ indică o puternică influență a supratensiunii de transfer de masă asupra desfășurării reacțiilor de electrod ale sistemului Ce^{4+} / Ce^{3+} .

Procesele de electrod care au loc la oxidarea electrochimică a sulfatului de ceriu (III) și a reducerii sulfatului de ceriu (IV) în mediu de 1 N H_2SO_4 sînt:

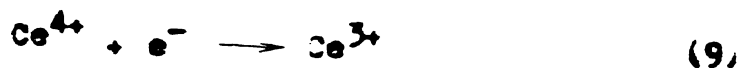
În procesul de oxidare, la anod are loc oxidarea ceriului (III) la ceriu (IV), conform schemei:



cu un potențial standard $E^0 = 1,44$ V iar la catod degajarea hidrogenului.

Datorită potențialului intens pozitiv, la anod are loc descărcarea concomitentă a oxigenului cu formarea unui potențial mixt.

În procesul de reducere, la catod are loc formarea ceriului (III):



iar la anod descărcarea oxigenului.

Pentru a împiedica reducerea ceriului (IV) format la anod, respectiv oxidarea ceriului (III) obținut la catod, spațiul anodic și catodic se separă printr-o diafragmă.

Urmărirea influenței vibrației catodului asupra valorilor curentului limită în procesul de reducere al sulfatului de ceriu (IV) s-a realizat trasind curbele de polarizare ale soluțiilor cu un conținut de 5, 10 și 15 g/l $Ce(SO_4)_2$ în 1M H_2SO_4 , la trei temperaturi și anume: 20°, 35° și 50°C, pe electrod de platină și plumb. /118/.

Celula de electroliză și circuitul de electroliză este cel prezentat în figura 4, capitolul B.1. Anodul era staționar, din platină, avind suprafața de 3 cm² iar catodul, din platină sau plumb avind suprafața de 1 cm². Catodul era staționar sau vibrat cu 50 Hz și 2 mm amplitudine cu ajutorul vibratorului electromagnetic. Electroful de referință era cel de calomel saturat.

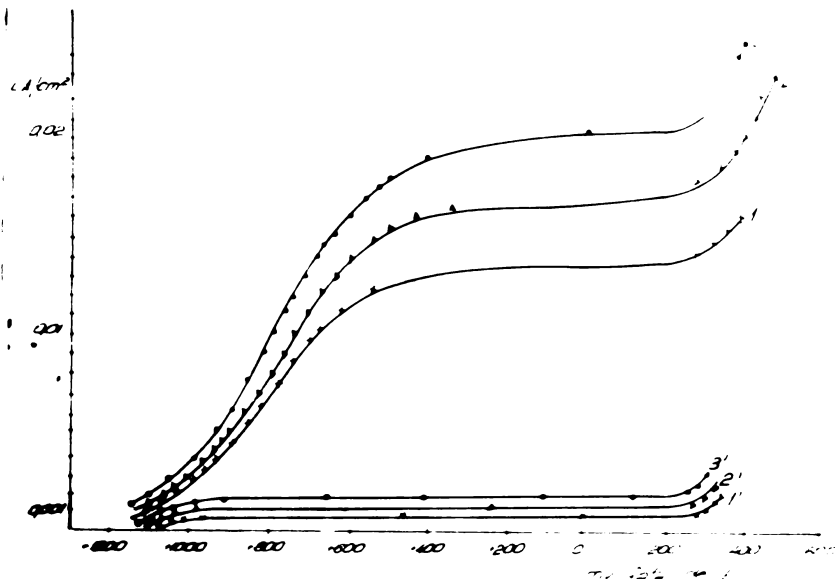


Fig. 7.

Curbele de polarizare obținute într-o soluție de 15 g/l $Ce(SO_4)_2$ în 1M H_2SO_4 .

1,1' - catod de platină vibrat, respectiv staționar la 20°C; 2,2' - catod de platină vibrat respectiv staționar la 35°C; 3,3' - catod de platină vibrat respectiv staționar la 50°C

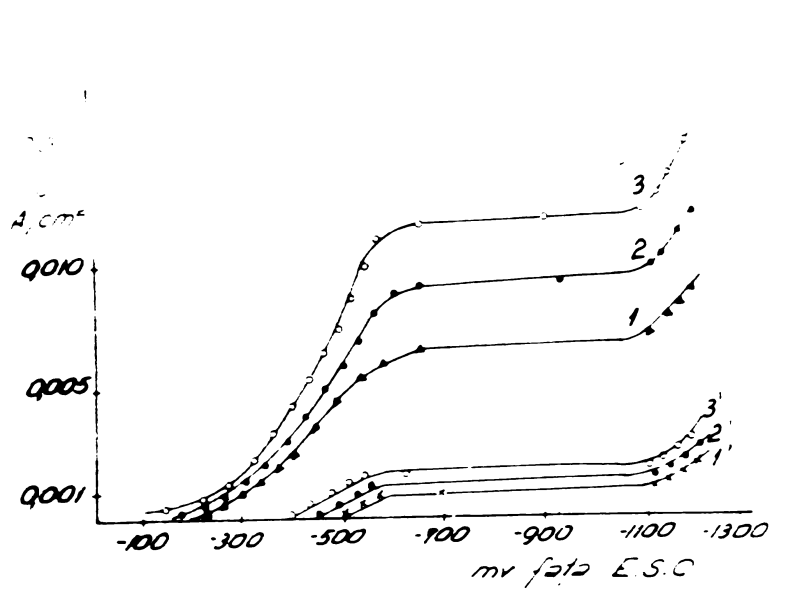


Fig. 8.

Curbele de polarizare obținute într-o soluție de 15 g/l $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ în 1N H_2SO_4 .

1,1' - catod de plumb vibrat respectiv staționar, la 20°C; 2,2' - catod de plumb vibrat respectiv staționar la 35°C; 3,3' - catod de plumb vibrat respectiv staționar, la 50°C.

În figurile 7 și 8 sînt prezentate curbele de polarizare corespunzătoare catodului de platină respectiv plumb staționar și vibrat, pentru soluția de 15 g/l $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ în 1N H_2SO_4 la cele trei temperaturi.

Din aspectul curbelor prezentate în figurile 7 și 8 reiese că valorile curentului limită cresc prin vibrarea electrodului de aproximativ 10 ori pentru catodul de platină și de 6 ori în cazul catodului de plumb. Această creștere este bine ilustrată în figurile 9 și 10, în care sînt reprezentate grafic dependențele de temperatură și concentrație a densităților de curent limită pentru catodul de platină respectiv plumb, staționar (S) și vibrat (V).

După cum se poate observa, densitatea de curent limită crește liniar cu temperatura și concentrația, creștere care este sensibil accentuată prin vibrarea catodului.

În continuare s-a urmărit influența vibrării electrodului asupra randamentelor de oxidare, respectiv reducere la diferite densități de curent.

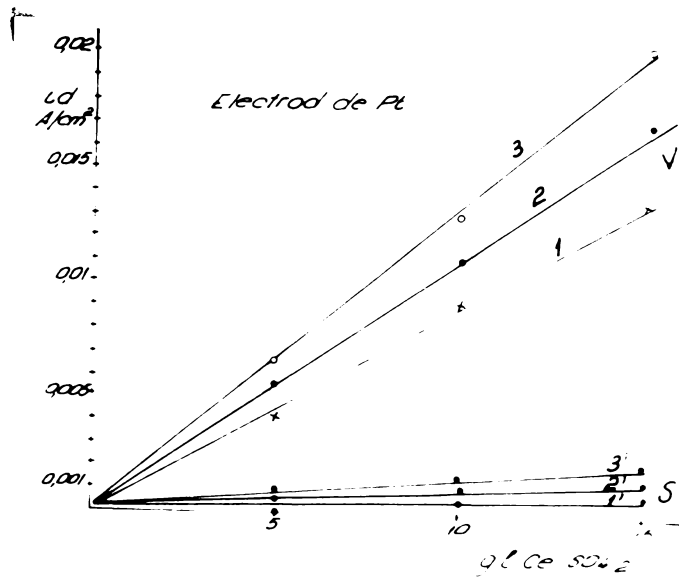


Fig. 9.

Dependența curentului limită de concentrația $Ce(SO_4)_2$ la diferite temperaturi:

S - catod de platină staționar; V - catod de platină vibrat.

1,1' - 20°C; 2,2' - 35°C; 3,3' - 50°C.

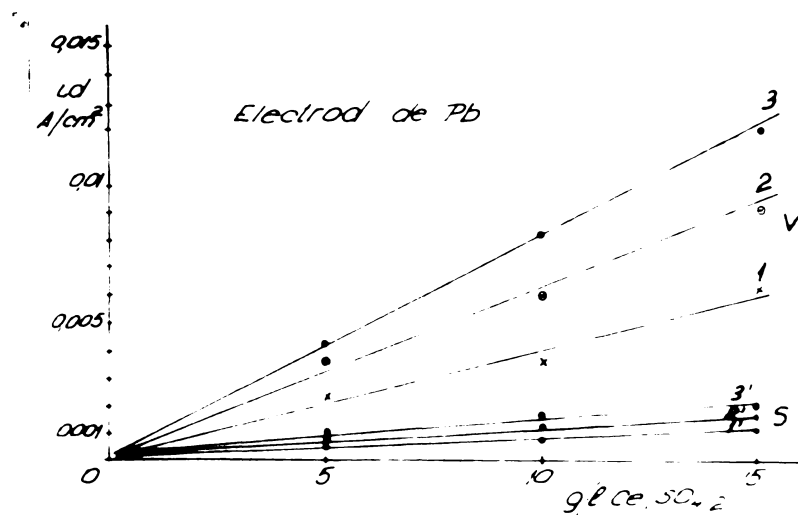


Fig. 10.

Dependența curentului limită de concentrația $Ce(SO_4)_2$ la diferite temperaturi:

S - catod de plumb staționar; V - catod de plumb vibrat.

1,1' - 20°C; 2,2' - 35°C; 3,3' - 50°C.

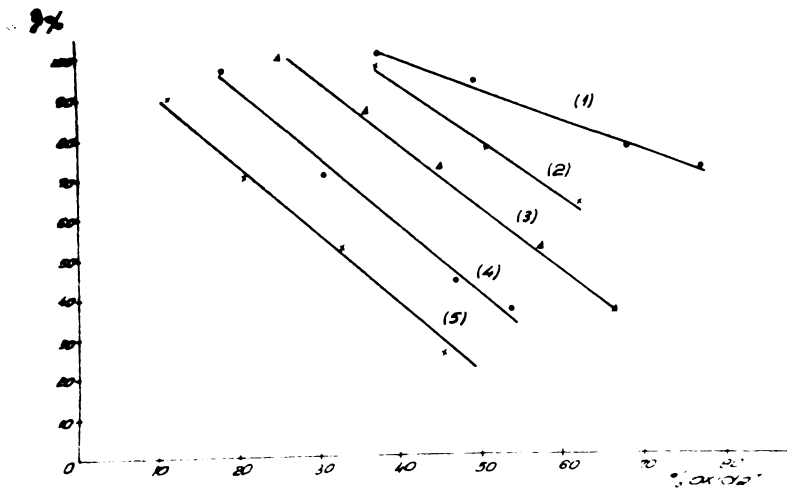


Fig. 11.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de $Ce_2(SO_4)_3$ oxidat la $35^{\circ}C$ pentru soluția de 15 g/l $Ce_2(SO_4)_3$ în $1M H_2SO_4$ pe anod vibrat de plumb.

1 - $0,010 A/cm^2$; 2 - $0,015 A/cm^2$; 3 - $0,020 A/cm^2$;
4 - $0,030 A/cm^2$; 5 - $0,040 A/cm^2$.

La studiul procesului de oxidare, s-au supus electrolizei soluții cu un conținut de 15 g/l $Ce_2(SO_4)_3$ în H_2SO_4 la temperaturile: 20° , 35° și $50^{\circ}C$ între un catod de platină și un anod de plumb. Suprafața anozilor de plumb a fost de $1 cm^2$ și $4,5 cm^2$ în funcție de densitatea de curent utilizată, iar suprafața catodului de platină de $3 cm^2$. Compartimentul catodic a fost separat de cel anodic printr-un cilindru de porțelan poros, iar volumul de soluție utilizat în electroliză a fost de 25 ml respectiv 50 ml.

Cantitatea de ceriu (IV) format prin oxidare a fost determinat prin metoda iodometrică /116/ (oxidarea iodurii de potasiu și titrarea iodului eliberat cu tiosulfat de sodiu).

Cantitatea maximă de electricitate trecută prin celula de electroliză, a fost cea corespunzătoare oxidării a 75% din sulfatul de ceriu (III) existent inițial în soluție.

În tabela 1 se prezintă rezultatele obținute la oxidarea soluțiilor de concentrația amintită pentru temperaturile de 20° și $50^{\circ}C$ și densități de curent cuprinse între $0,010 A/cm^2$ și $0,040 A/cm^2$, iar în figurile 11 și 12, randamentele de curent în funcție de cantitatea de $Ce_2(SO_4)_3$ oxidat pe electrod vibrat respectiv staționar, la temperatura de $35^{\circ}C$ și același interval

pentru densitățile de curent.

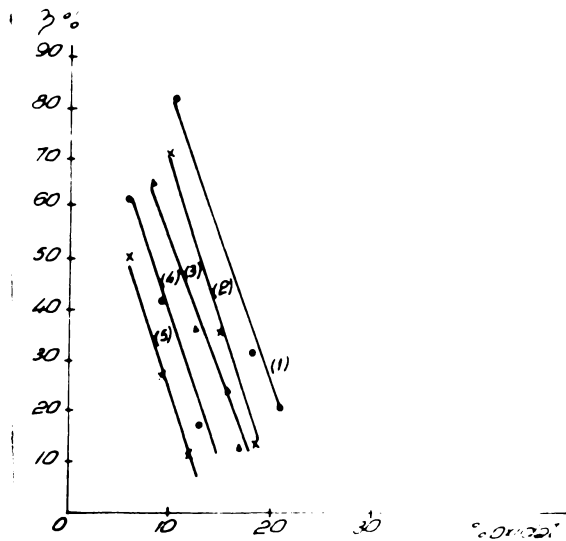


Fig. 12.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de $Ce_2(SO_4)_3$ oxidat la $35^\circ C$ pentru soluția de 15 g/l $Ce_2(SO_4)_3$ în $1N H_2SO_4$ pe anod staționar de plumb.

- 1 - 0,010 A/cm²;
- 2 - 0,015 A/cm²;
- 3 - 0,020 A/cm²;
- 4 - 0,030 A/cm²;
- 5 - 0,040 A/cm².

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele obținute privind influența vibrării electrodului asupra randamentelor de curent în procesul de reducere pentru soluții cu un conținut de 15 g/l $Ce(SO_4)_2$ la 20° și $50^\circ C$, iar în figurile 13 și 14 sînt redată dependențele randament de curent - cantitate de sulfat de ceriu (IV) redus la $35^\circ C$ pe electrod vibrat, respectiv staționar.

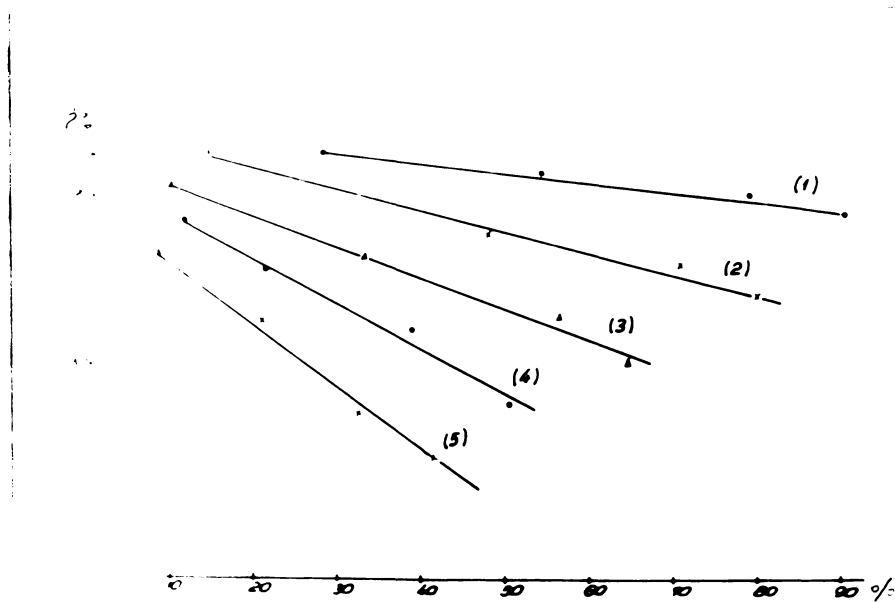


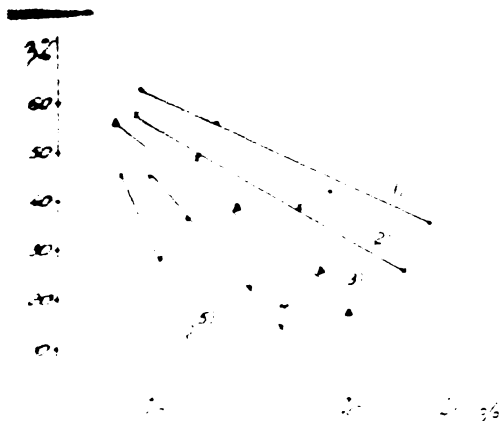
Fig. 13.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de $Ce(SO_4)_2$ redus la $35^\circ C$ pentru soluția de 15 g/l $Ce(SO_4)_2$ în $1N H_2SO_4$ pe catod de plumb vibrat.

- 1 - 0,010 A/cm²; 2 - 0,015 A/cm²; 3 - 0,020 A/cm²;
- 4 - 0,030 A/cm²; 5 - 0,040 A/cm².

Fig. 14.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de $Ce(SO_4)_2$ redus la $35^\circ C$ pentru soluția de 15 g/l $Ce(SO_4)_2$ în 1N H_2SO_4 pe catod de plumb staționar.



- 1 - 0,010 A/cm²;
- 2 - 0,015 A/cm²;
- 3 - 0,020 A/cm²;
- 4 - 0,030 A/cm²;
- 5 - 0,040 A/cm².

Celula de electroliză era aceeași ca și la procesul de oxidare, la fel și suprafețele electrodului de lucru (catod de plumb) și a electrodului auxiliar (anod de platină).

Sulfatul de ceriu (III) format prin reducere, a fost dozat iodometric, /116/ după o prealabilă oxidare la sulfat de ceriu (IV) cu persulfat de amoniu în prezență de azotat de argint.

Rezultatele noastre privind studiul sistemului redox $Ce(SO_4)_2/Ce_2(SO_4)_3$ în 1N H_2SO_4 , arată că vibrarea electrodului are o influență deosebit de favorabilă asupra vitezei procesului de oxidare, respectiv reducere.

Astfel, în procesul reducerii sulfatului de ceriu (IV) pe electrod de platină, vibrarea electrodului duce la creșterea vitezei procesului exprimată prin curenți limită de zece ori mai mari, comparativ cu cei obținuți pe electrod staționar. Se mai constată că în procesul de reducere, intensificarea este mai accentuată pe electrod de platină vibrat, față de cel staționar, comparativ cu cele două situații (vibrat și staționar) pe electrod de plumb. Deoarece însă utilizarea electrodului de plumb are valoare aplicativă, trebuie reținut că și în acest caz vibrarea duce la creșterea vitezei procesului exprimată prin curenți limită de șase ori mai mari față de cei obținuți pe electrodul staționar.

Se constată de asemenea că atât în procesul de oxidare cât și în cel de reducere, vibrarea electrodului mărește considerabil valorile randamentelor de curent, așa cum era de așteptat conform celor ilustrate în figurile 1 și 2 și conform relațiilor (1) res-

pectiv (2). Influența favorabilă a vibrării electrodului se poate observa mai ales la creșterea densității de curent și la creșterea procentului de ceriu (III) oxidat, respectiv sulfat de ceriu (IV) redus.

T a b e l a 1.

Valorile randamentelor de curent în funcție de cantitatea de ceriu (III) oxidat pe un electrod de plumb staționar, respectiv vibrat în procesul de oxidare al soluțiilor de 15 g/l $Ce_2(SO_4)_3$ în 1N H_2SO_4 la diferite temperaturi.

Densitate de curent A/cm ²	Temperatura: 20°C				Temperatura: 50°C			
	Staționar		Vibrat		Staționar		Vibrat	
	% Oxidat	Rand. %	% Oxidat	Rand. %	% Oxidat	Rand. %	% Oxidat	Rand. %
0,010	7,7	55,0	27,9	100	9,8	70,2	28,0	100
	14,2	47,1	41,2	95,1	18,4	61,7	55,9	100
	35,3	30,0	76,6	76,2	31,8	48,0	83,9	100
			86,4	70,0	42,5	38,1	97,8	100
0,015	5,3	50,0	10,8	96,3	15,6	60,0	10,5	100
	12,6	43,2	23,4	84,4	27,7	45,5	26,2	100
	27,8	30,0	35,7	78,3	35,9	35,2	41,7	100
			60,2	66,1			51,7	95,1
0,020	6,0	42,9	10,5	75,1	9,3	66,2	27,7	100
	10,8	34,1	36,1	61,1	25,8	36,9	51,5	80,0
	28,2	24,9	49,6	48,3	32,8	25,3	68,5	65,1
			56,2	47,0			81,6	56,1
0,030	3,9	35,1	6,4	61,1	12,6	60,0	21,0	100
	7,4	32,0	12,2	52,2	22,6	27,3	29,8	84,2
	18,6	22,0	31,8	46,6	25,8	15,0	49,6	62,5
	20,5	18,0	39,3	36,1			61,6	44,4
0,040	4,4	31,2	6,0	43,1	9,0	64,0	13,6	97,3
	12,3	18,2	11,3	38,1	12,5	25,1	34,6	50,1
	13,7	10,0	20,4	32,1	16,6	14,7	44,2	34,3
			29,0	30,0				

T a b e l a 2.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de ceriu (IV) redus pe un electrod de plumb vibrat, respectiv staționar în procesul de reducere al soluțiilor de 15 g/l $Ce(SO_4)_2$ în 1N H_2SO_4 la diferite temperaturi.

Densitate de curent A/cm ²	Temperatura: 20°C				Temperatura: 50°C			
	Staționar		Vibrat		Staționar		Vibrat	
	Oxidat	Rand.	Oxidat	Rand.	Oxidat	Rand.	Oxidat	Rand.
0,010	11,7	87,9	37,8	100	9,1	73,0	13,0	100
	12,5	60,0	54,7	68,1	19,5	41,4	37,0	100
	17,7	20,7	64,0	37,5	23,2	29,3	50,5	100
					27,4	17,0	87,5	100
0,015	10,8	57,4	28,2	100	6,6	70,0	56,4	100
	15,5	25,3	36,5	88,0	11,9	56,2	65,7	100
	17,4	10,0	47,1	58,5	19,1	38,2	91,4	87,3
0,020	7,2	57,2	22,6	90,1	7,5	60,2	37,6	100
	11,3	31,2	37,8	61,0	13,0	43,2	49,3	93,2
	14,9	15,0	47,2	36,6	21,3	22,4	70,5	81,3
			50,5	18,1			92,6	69,3
0,030	5,0	53,5	16,4	87,5	5,3	56,2	17,5	93,3
	11,0	21,2	27,6	59,3	14,1	31,2	33,6	85,3
	14,9	10,3	38,9	30,0	20,4	16,7	61,0	73,0
			43,1	23,1			86,5	60,1
0,040	3,3	53,0	9,8	78,4	5,5	43,7	20,1	80,0
	6,9	29,1	17,4	60,5	9,6	33,2	37,8	70,0
	10,2	13,2	26,7	37,3	14,7	20,0	65,5	50,4
	10,7	9,3	34,2	15,0	17,7	12,0	52,9	60,2

3. Oxidarea electrolitică a sulfatului de taliu (I).

Reacția de electrod care are loc la oxidarea sulfatului de taliu (I) în mediu de acid sulfuric se poate exprima prin ecuația: /16/, /118/



potențialul standard E° fiind egal cu 1,21 V.

Reducerea taliului (III) format, este împiedicată separând spațiul anodic de cel catodic printr-o diafragmă.

În primele serii de determinări, s-a urmărit influența vibrării anodului asupra valorilor curenților limită, trasându-se curbele de polarizare pentru soluțiile cu un conținut de 1,25; 2,5 și 5 g/l Tl_2SO_4 în 4N H_2SO_4 la temperaturile: 25°, 41° și 55°C.

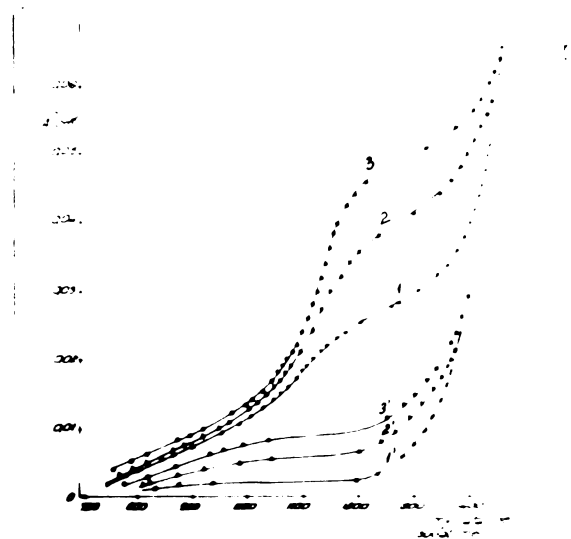


Fig. 15.

Curbele de polarizare obținute într-o soluție ce conținea 2,5 g/l Tl_2SO_4 în 4N H_2SO_4 .

1,1' - anod de platină vibrat, respectiv staționar la 25°C; 2,2' - anod de platină vibrat respectiv staționar la 41°C; 3,3' - anod de platină vibrat, respectiv staționar la 55°C.

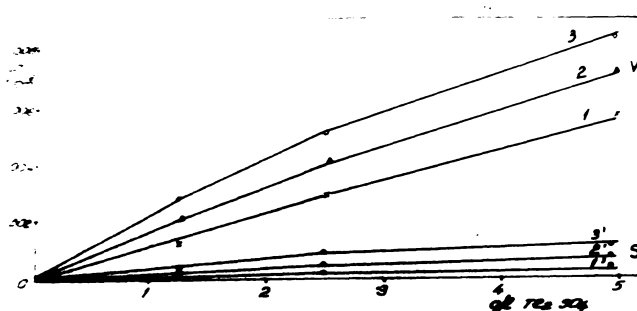


Fig. 16.

Dependența curentului limită de concentrația H_2SO_4 la diferite temperaturi.

S - anod de platină staționar; V - anod de platină vibrat.

1, 1' - $25^\circ C$; 2, 2' - $41^\circ C$; 3, 3' - $55^\circ C$.

Celula de electroliză a fost identică cu cea descrisă în capitolul 8.1, la fel și schema circuitului de electroliză (fig. 4). Electroful de referință a fost cel de sulfat mercuric (Hg/Hg_2SO_4 , K_2SO_4 sat.). Suprafața electrofului de lucru (din platină) a fost de $0,5 \text{ cm}^2$ iar parametrii de vibrație: frecvența, respectiv amplitudinea, au fost de 50 Hz și respectiv 2 mm. Electroful auxiliar a fost din platină și a avut suprafața de 3 cm^2 .

În figura 15 sînt redată curbele de polarizare pentru soluțiile cu un conținut de 2,5 g/l H_2SO_4 în 4N H_2SO_4 pentru electroful vibrat, (curbele 1, 2 și 3, respectiv staționar, (curbele 1', 2' și 3', la cele trei temperaturi.

Afiș din aspectul curbelor prezentate în figura 15, cît și din dependențele de temperatură și concentrație ale curentului limită pentru electroful staționar (S), respectiv vibrat (V), redată în figura 16, reiese influența favorabilă a vibrației anodului asupra procesului de oxidare.

În continuare, s-a urmărit influența vibrației anodului asupra randamentelor de curent.

S-a realizat electroliza soluțiilor cu un conținut de 5 g/l H_2SO_4 în 4N H_2SO_4 între un catod de platină cu suprafața de 3 cm^2

și un anod de platină avînd suprafețele de 0,5 cm² respectiv 3,38 cm², cele două compartimente (anodic și catodic) fiind separate prin diafragma de porțelan poros. Cantitatea maximă de electricitate trecută prin celula de electroliză a fost cea corespunzătoare oxidării a 75% din sulfatul de talii (I) existent în soluție. Temperatura de lucru a fost de 25°C (la temperaturi superioare celei de 25°C începe descompunerea sulfatului de talii (III) format). Densitățile de curent au fost cuprinse între 0,0025 A/cm² și 0,020 A/cm².

Cantitatea de sulfat de talii (III) format, a fost determinat prin titrare cu tiosulfat de sodiu după o prealabilă adăugare de acid clorhidric și iodură de potasiu. /109/

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 3, atît pentru electrodul vibrat cît și staționar.

T a b e l a 3.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de sulfat de talii (I) oxidat pe un electrod de platină staționar, respectiv vibrat în procesul de oxidare al soluțiilor de 5 g/l Tl₂SO₄ în 4N H₂SO₄ la 25°C.

Densitate de curent A/cm ²	S t a ț i o n a r		V i b r a t	
	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.
0,0025	6,4	51,4	12,5	100
	11,4	40,1	23,1	85,0
	17,8	25,5	53,8	58,0
	26,2	13,0	65,7	47,5
0,0050	8,6	34,4	10,9	87,2
	14,4	23,5	20,6	72,2
	17,7	13,2	34,8	57,2
	20,3	10,1	55,0	35,0
0,010	6,6	26,3	9,7	72,0
	11,6	20,2	16,8	58,3
	14,1	10,2	27,3	41,5
	15,7	6,2	38,7	31,0
0,020	5,2	21,1	11,8	47,1
	8,0	11,1	20,0	31,5
	9,3	5,2	26,3	14,7
			28,3	13,2

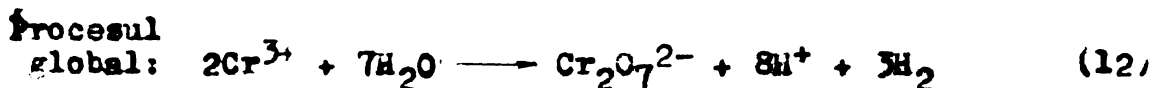
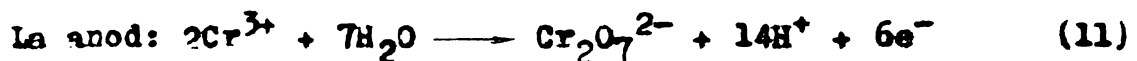
Din datele prezentate în tabela 3 și din aspectul figurilor 15 și 16 se poate constata că vibrarea anodului mărește considerabil viteza procesului de oxidare tradusă prin curenți limită de aproximativ 13 ori mai mari pe electrodul vibrat față de cel staționar.

Valorile randamentelor de curent, așa cum reiese din datele tabelii 3, cresc apreciabil prin vibrarea anodului, creșterea fiind accentuată la creșterea densităților de curent și la un grad mai avansat de oxidare.

4. Oxidarea electrolitică a sulfatului de crom (III) la acid cromic.

Datorită importanței pe care o prezintă compușii cromului (VI), în special în industria chimică de sinteză, oxidarea electrolitică a sulfatului de crom (III) a fost obiectul preocupărilor unor serii de lucrări și patente. /119-121/

Procesele de electrod care au loc la oxidarea sulfatului de crom (III) în mediu de acid sulfuric se pot exprima prin următoarele ecuații:



Pe lângă oxidarea cromului trivalent, la nod are loc și degajarea concomitentă a oxigenului chiar de la valori mici ale densităților de curent, ducând la pierderi însemnate de curent.

Pentru a evita reducerea catodică a acidului cromic format, compartimentul anodic se separă de cel catodic printr-o diafragmă.

Celula de electroliză /122/ era formată dintr-un pahar de 150 ml despărțit în două compartimente printr-un cilindru de porțelan poros. Electroful de lucru (anodul) era din plumb, având suprafața de 0,700; 1,455 și 4,000 cm², în funcție de intensitatea curentului folosită în electroliză. El era staționar sau vibrat cu 50 Hz și 1,5 mm amplitudine cu ajutorul vibratorului electromagnetic. Catodul era din plumb și staționar, având o suprafață de 4,000 cm². Volumul de soluție supusă electrolizei era de 25 ml sau 50 ml, pentru fiecare determinare, dozarea amestecului de crom (III) și crom (VI) făcându-se volumetric: /109/, /123/ cromul (III) a fost oxidat la crom (VI) cu persulfat de amoniu, în prezență de acid

sulfuric concentrat și azotat de argint, cromul (VI) total fiind dozat prin adăugarea unui exces de 0,1N $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, în prezență de acid fosforic retitrarea excesului cu 0,1N KMnO_4 .

Dintr-un alt volum de amestec (identic cu primul), cromul (VI) a fost dozat direct în aceeași manieră. Prin diferență a rezultat cromul (III). Timpul maxim de electroliză s-a considerat cel corespunzător oxidării unei cantități de aproximativ 75% din cantitatea de sulfat de crom (III) supusă electrolizei.

Rezultatele experimentale sînt cuprinse în tabelele: 4, 5, 6, 7, 8 și 9 care conțin randamentele de curent la diferite temperaturi, densități de curent și diferite grade de avansare ale oxidării, pentru soluții, avînd concentrațiile cuprinse între 10 g/l și 40 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ în 1M H_2SO_4 .

T a b e l a 4.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat, pe un electrod de plumb staționar, respectiv vibrat, în procesul de oxidare al soluțiilor de 10 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ în 1M H_2SO_4 .

Densitate de curent A/cm ²	Temperatura: 53°C				Temperatura: 63°C			
	Staționar		Vibrat		Staționar		Vibrat	
	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.
0,025	15,3	79,1	19,1	100	16,6	80,0	19,3	100
	27,5	63,0	29,1	100	25,7	68,8	33,7	100
	45,3	45,3	61,7	63,9	48,4	50,3	63,0	64,3
0,050	12,8	66,0	19,4	100	13,1	67,3	19,3	100
	22,9	52,0	33,9	75,0	33,3	52,7	34,8	72,7
	36,8	36,0	53,2	50,0	38,1	38,3	54,0	50,2
0,092	15,1	45,6	24,4	68,8	16,0	45,1	24,8	70,3
	25,8	30,0	38,6	46,4	26,8	30,3	40,0	45,1
	33,4	21,3	49,3	30,0	35,5	24,5	52,1	32,3
0,240	8,4	24,7	13,7	41,0	8,5	25,1	14,3	42,3
	13,5	15,2	21,6	23,1	12,9	15,3	22,4	23,7
	20,0	6,3	26,8	15,3	15,7	8,2	29,0	19,3
0,463	3,2	10,2	7,8	25,0	3,2	10,2	12,0	26,5
	4,7	5,0	14,2	10,2	5,2	6,3	18,0	12,3
	5,4	2,2	20,3	4,0	6,5	4,2	20,0	7,2

T a b e l a 5.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat pe un electrod de plumb staționar, respectiv vibrat, în procesul de oxidare al soluțiilor de 10 g/l $Cr_2(SO_4)_3$ în 1M H_2SO_4 la 73°C.

Densitate de curent A/cm ²	S t a ț i o n a r		V i b r a t	
	Oxidat	Rand.	Oxidat	Rand.
0,025	15,4	80,0	19,3	100
	28,3	65,6	38,5	100
	46,9	45,0	70,0	70,7
0,050	13,1	68,0	19,3	100
	23,1	52,0	35,5	84,0
	34,7	38,0	56,3	54,0
0,092	16,5	46,3	26,1	74,0
	26,9	30,0	44,4	57,0
	33,0	17,1	57,7	38,5
0,172	9,9	40,0	15,3	62,0
	16,3	26,3	27,3	48,0
	20,0	15,0	39,0	35,0
0,240	6,7	24,7	10,3	50,5
	14,7	18,5	25,0	33,0
	17,3	8,8	32,7	20,3
0,463	4,6	14,8	10,0	32,1
	6,9	7,4	16,9	22,2
	9,2	4,9	20,8	12,3

T a b e l a 6.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat pe un electrod de plumb staționar, respectiv vibrat, în procesul de oxidare al soluțiilor de 20 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ în 1M H_2SO_4 .

Densitate de curent A/cm ²	Temperatura: 53°C				Temperatura: 63°C			
	Staționar		Vibrat		Staționar		Vibrat	
	% Oxidat	Rand. %	% Oxidat	Rand. %	% Oxidat	Rand. %	% Oxidat	Rand. %
0,050	8,3	74,5	10,7	100	8,0	74,1	10,8	100
	14,2	57,1	21,5	100	14,7	62,6	21,6	100
	22,2	37,3	36,8	78,2	22,9	48,4	37,5	74,3
	30,0	18,0	52,0	35,3	35,0	28,1	57,9	47,3
0,073	8,5	52,5	15,2	96,0	9,4	59,3	15,5	98,5
	14,3	38,2	26,8	74,3	16,8	47,1	28,4	78,3
	21,1	21,5	39,6	40,4	26,2	29,7	44,3	50,3
0,092	7,6	38,3	16,0	81,1	9,2	46,3	17,3	87,5
	13,3	29,3	27,0	55,3	16,5	37,1	29,8	63,3
	17,3	20,0	34,3	36,8	21,4	25,1	38,8	45,4
	19,5	11,1	39,4	26,1	24,9	17,5	45,8	35,6
0,172	4,0	29,8	10,3	76,3	5,4	40,3	10,5	76,6
	7,1	23,2	17,8	56,4	9,8	32,5	18,7	61,3
	11,3	15,4	23,1	39,2	15,5	21,4	29,4	40,0
	14,0	10,1	32,3	23,5	18,2	14,6	37,4	28,3
0,240	4,1	22,0	11,2	59,3	5,3	28,3	11,2	59,3
	7,6	18,3	18,0	35,2	9,2	20,3	20,0	46,2
	9,9	12,0	22,5	25,4	12,0	14,8	29,9	26,4
	10,8	2,8	27,3	12,5	15,8	10,3	35,1	14,0
0,463	3,2	18,5	7,6	43,5	3,9	22,5	8,1	46,3
	5,3	12,1	12,5	28,2	6,5	14,6	15,4	34,7
	6,7	8,0	19,9	11,3	11,2	6,1	24,6	15,3

T a b e l a 7.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat pe un electrod de plumb staționar, respectiv vibrat în procesul de oxidare al soluțiilor de 20 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ în 1M H_2SO_4 la 73°C.

Densitate de curent A/cm ²	S t a ț i o n a r		V i b r a t	
	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.
0,050	7,8	72,5	16,7	100
	14,8	65,3	21,6	100
	25,6	50,1	39,2	86,0
	37,3	27,3	65,5	58,9
0,073	9,5	60,1	17,0	100
	17,0	47,2	29,2	85,3
	26,7	31,1	48,8	63,0
	34,2	23,8	64,0	48,3
0,097	3,9	50,5	17,7	89,3
	18,4	41,0	31,8	71,9
	24,6	31,2	43,7	60,0
	28,5	20,0	53,6	50,1
0,172	6,4	48,0	11,2	83,4
	11,2	35,2	20,7	70,4
	17,9	25,3	34,7	52,3
	22,6	17,1	45,0	30,0
0,240	7,2	38,1	13,2	70,0
	11,3	25,3	23,5	55,1
	15,7	20,0	32,5	41,0
	20,0	11,2	41,7	27,3
0,463	5,0	29,7	10,4	59,9
	8,6	19,8	17,4	47,5
	13,7	8,5	32,4	25,2

T a b e l a 8.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat pe un electrod de plumb staționar, respectiv vibrat, în procesul de oxidare al soluțiilor de 40 g/l Cr₂(SO₄)₃ în 1M H₂SO₄.

Densitate de curent A/cm ²	Temperatura: 53°C				Temperatura: 63°C			
	Staționar		Vibrat		Staționar		Vibrat	
	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.	% Oxidat	Rand.
0,050	20,4	68,2	30,0	100	8,1	75,3	10,7	100
	30,9	52,3	39,3	93,2	21,9	66,1	32,3	100
	35,7	45,6	47,7	84,5	28,4	60,5	40,5	96,5
	43,5	40,1	54,9	77,1	40,0	53,2	58,3	80,5
0,073	13,0	65,0	20,0	100	10,7	69,5	15,8	100
	18,9	56,2	29,0	91,9	20,0	59,3	23,7	100
	23,4	48,5	36,9	79,3	28,1	51,2	30,5	91,1
	37,5	35,1	59,2	56,0	42,4	45,4	40,5	78,6
0,092	7,7	61,3	14,9	100	12,0	60,8	18,2	92,3
	19,8	45,1	34,4	75,0	31,3	45,3	33,2	76,0
	28,7	35,4	48,7	57,5	29,3	40,7	45,9	64,2
	32,3	29,3	54,7	49,0			57,1	55,4
0,172	6,8	49,5	11,8	87,2	7,2	53,2	11,9	87,8
	11,9	38,1	21,8	72,9	13,2	44,6	21,8	74,3
	16,2	31,2	31,2	67,9	18,4	39,3	70,7	66,1
	23,7	27,0	44,3	48,5	27,7	34,5	45,0	53,2
0,463	5,4	33,0	10,8	66,6	6,7	38,5	11,9	68,3
	9,5	25,1	19,9	55,0	12,2	31,7	22,0	58,1
	12,8	20,2	27,5	47,5	17,1	28,1	30,9	51,2
	20,0	6,3	37,1	40,0	21,5	25,2	39,0	44,5
0,616	4,4	22,3	10,0	50,0	2,9	30,4	7,4	63,8
	5,9	15,0	14,3	43,2	9,2	27,2	19,3	51,5
	10,4	11,1	26,3	30,1	14,1	21,0	29,2	42,3

T a b e l a 9.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat pe un electrod de plumb staționar, respectiv vibraț, în procesul de oxidare al soluțiilor de 40 g/l $Cr_2(SO_4)_3$ în 1N H_2SO_4 la 73°C.

Densitate de curent $\sqrt{cm^2}$	S t a ț i o n a r		V i b r a ț	
	% Oxidat	Rand. %	% Oxidat	Rand. %
0,050	8,7	80,0	11,0	100
	23,7	70,0	21,5	100
	31,4	68,1	43,1	100
	44,1	58,0	78,3	75,5
0,073	11,0	69,5	17,1	100
	21,6	64,1	31,5	100
	38,5	55,0	46,1	87,3
			69,6	73,2
0,092	12,8	65,4	20,0	100
	29,8	52,7	36,6	85,5
	39,3	48,3	51,6	76,3
			71,5	64,3
0,172	8,0	57,0	12,3	91,3
	14,1	48,0	23,1	79,0
	20,2	45,2	32,7	73,0
	31,0	40,0	55,4	50,0
0,463	7,9	45,2	13,6	78,1
	14,0	35,3	24,9	65,0
	19,4	31,0	34,7	56,2
	24,3	28,5	43,4	50,2
0,616	4,0	40,2	8,6	74,2
	11,0	27,1	22,8	61,2
	16,1	22,0	42,3	41,7

Analizând datele cuprinse în tabelele: 4, 5, 6, 7, 8 și 9 se observă o scădere apreciabilă a randamentelor de curent la creșterea cantității de sulfat de crom (III) oxidat (exprimată în procente). Această scădere este mult mai accentuată pe anodul staționar, comparativ cu anodul vibrat.

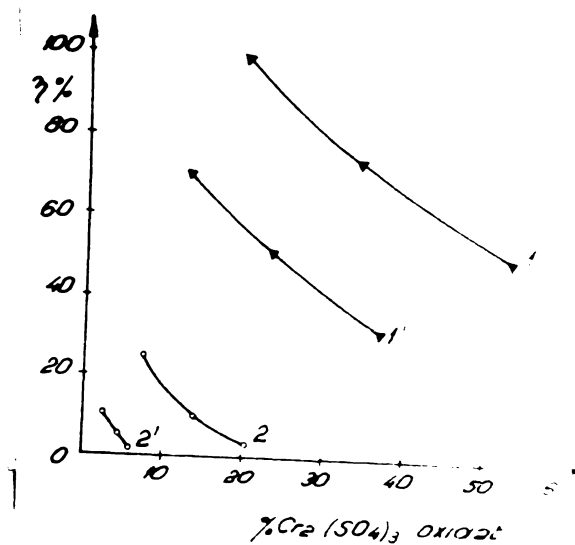


Fig. 17.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de crom (III) oxidat la 55°C, pentru soluții de 10 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
1, 1' - 0,050 A/cm²; 2, 2' - 0,463 A/cm².

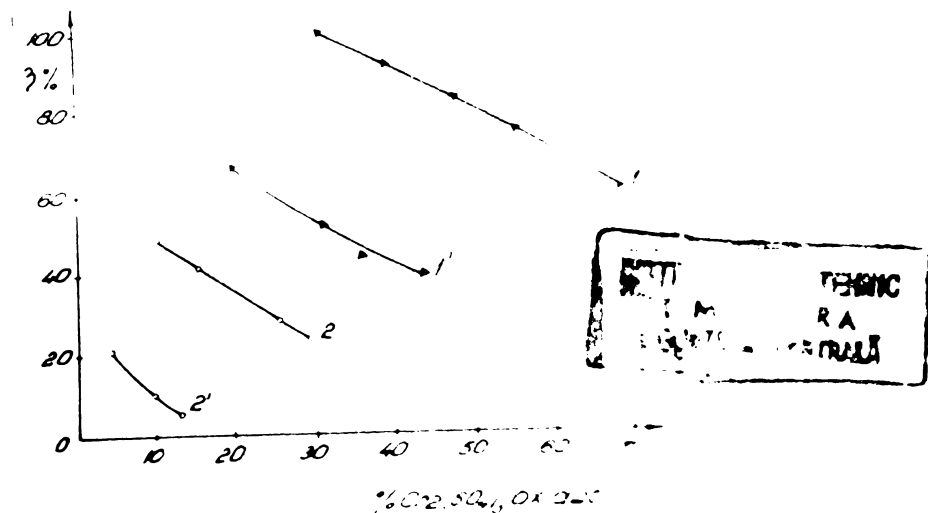


Fig. 18.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de crom (III) oxidat la 75°C, pentru soluții de 10 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
1, 1' - 0,050 A/cm²; 2, 2' - 0,463 A/cm².

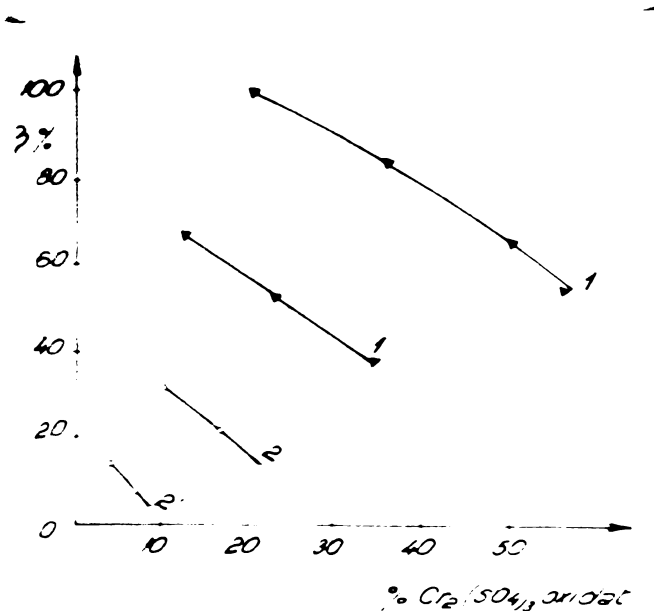


Fig.19.

Randamentele de curent in functie de cantitatea de crom (III) oxidat, la 53°C, pentru soluții de 40 g/l Cr₂(SO₄)₃.
1,1' - 0,050 A/cm²; 2,2' - 0,616 A/cm².

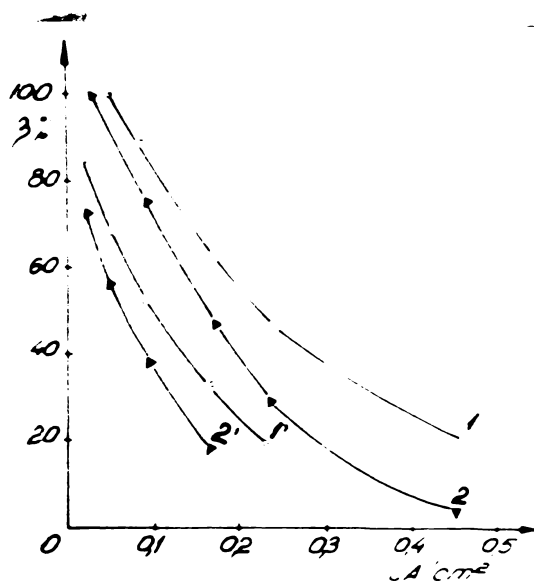


Fig.20.

Randamentul de curent in functie de densitatea de curent, pentru soluții de 10 g/l Cr₂(SO₄)₃, la 53°C.
1,1' - 10% Cr(III) oxidat, electrod vibrat respectiv staționar; 2,2' - 20% Cr (III) oxidat, electrod vibrat respectiv staționar.

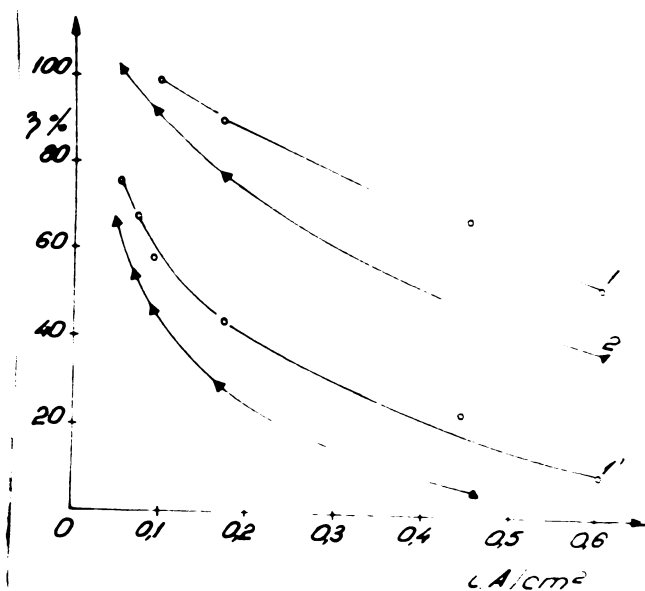


Fig.21.

Randamentul de curent in funcție de densitatea de curent, pentru soluții de 40 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ la 53°C .

1,1' - 10% Cr (III) oxidat, electrod vibrat, respectiv staționar; 2,2' - 20% Cr (III) oxidat, electrod vibrat, respectiv staționar.

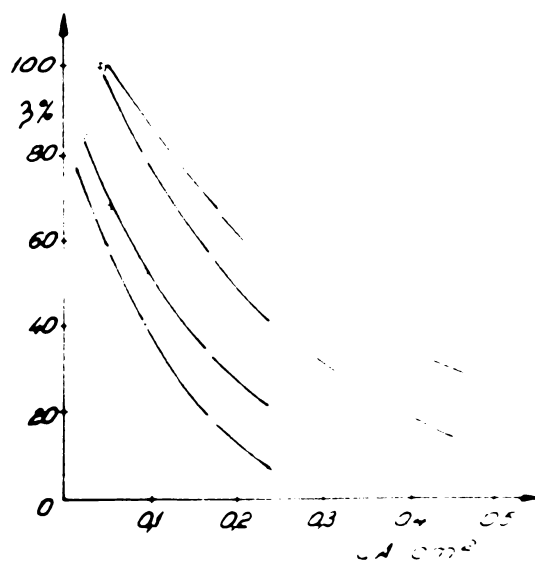


Fig.22.

Randamentul de curent in funcție de densitatea de curent, pentru soluții de 10 g/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ la 75°C .

1,1' - 10% Cr (III) oxidat, electrod vibrat respectiv staționar; 2,2' - 20% Cr (III) oxidat, electrod vibrat respectiv staționar.

Pentru o mai bună ilustrare a influenței vibrării anodului asupra procesului de oxidare, în figurile: 17, 18 și 19 sînt redată curbele care indică variația randamentelor de curent în funcție de cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat la două densități de curent extreme și la conținuturi de sulfat de crom (III), respectiv temperaturi diferite, pentru electrodul vibrat (curbele 1, 2) și staționar (curbele 1' și 2').

Din tabelele: 4, 5, 6, 7, 8 și 9 și din aspectul figurilor: 17, 18 și 19 se poate observa că influența favorabilă a vibrării electrocului asupra randamentelor de curent este cu atît mai evidentă, cu cît cantitatea de sulfat de crom (III) oxidat este mai mare și cu cît soluția supusă electrolizei are un conținut mai scăzut în sulfat de crom (III).

Se mai constată o puternică scădere a randamentelor de curent la creșterea densității de curent, scădere mult accentuată pe electrocul staționar, fapt ilustrat în figurile: 20, 21 și 22, care redau dependențele randament de curent - densitate de curent pentru o temperatură și grad de oxidare date.

Din dependențele redată în figurile: 20, 21 și 22, se mai constată că scăderea randamentelor de curent la creșterea densității de curent este cu atît mai accentuată cu cît temperatura și conținutul de sulfat de crom (III) al soluțiilor supuse electrolizei sînt mai scăzute.

Rezultatele noastre experimentale indică o influență favorabilă a vibrării electrocului asupra procesului de oxidare a sulfatului de crom (III), ceea ce se traduce prin valorile randamentelor de curent mult superioare față de cele obținute pe electrocul staționar. Acest lucru era de așteptat conform relației (4) și figurii 2.

Se constată că influența favorabilă a vibrării anodului este cu atît mai marcantă, cu cît randamentele de curent corespunzătoare pe un anod staționar sînt mai scăzute, adică cu cît densitățile de curent sînt mai ridicate, gradul de oxidare mai înaintat, iar temperatura și concentrația inițială a sulfatului de crom (III) mai scăzute.

5. Oxidarea electrolitică a manganatului de potasiu la permanganat de potasiu, /124/

Procedeu chimic de obținere a permanganatului de potasiu a fost înlocuit în prezent aproape integral cu cel electrolitic. /125-128/.

Reacțiile care au loc la cei doi electrozi sînt:

La anod, are loc oxidarea manganatului conform ecuației:



iar la catod, degajarea hidrogenului, cu alcalinizarea soluției conform ecuației:



Reducerea catodică a permanganatului format, se poate evita prin separarea spațiului anodic de cel catodic (utilizînd o diafragmă), sau redusă prin mărirea polarizării catodice, alegînd un raport suprafață catodică - suprafață anodică cît mai mic.

Celula de electroliză era formată dintr-un pahar de 150 ml, despărțit în două compartimente printr-un cilindru de porțelan poros.

Electrodul de lucru (anodul, era din nichel, avînd suprafața de 0,6; 1,2 și respectiv 2,4 cm², în funcție de intensitatea curentului folosită în electroliză, iar catodul era din nichel, cu suprafața de 4 cm².

Catodul era staționar, iar anodul era staționar sau vibrat cu 50 Hz și 1,5 mm amplitudine.

Timpul maxim de electroliză s-a considerat cel corespunzător oxidării unei cantități de 75 . din manganatul supus electrolizei, volumul soluției utilizat fiind de 25 ml, respectiv 50 ml pentru fiecare determinare.

Temperaturile de lucru au fost: 20°, 40° și 60°C.

Prepararea manganatului de potasiu necesar oxidării, s-a realizat prin fierberea permanganatului de potasiu într-o soluție concentrată de hidroxid de potasiu, răcire la gheață și separarea cristalelor de manganat de potasiu prin filtrare după 24 ore./129/

Soluțiile studiate au avut un conținut de 25 g/l K₂MnO₄ în 2M KOH.

Dozarea permanganatului format prin oxidare anodică, s-a făcut separînd manganatul sub formă de manganat de bariu greu solubil, prin precipitarea acestuia din soluția alcalină, cu clorură de bariu. /130/ După filtrare, soluția conținînd permanganat de potasiu, s-a tratat cu acid clorhidric și iodură de potasiu, iar iodul eliberat a fost titrat cu tiosulfat de sodiu. Dozarea manganatului s-a bazat pe transformarea acestuia în permanganat, prin acidularea soluției alcaline.

Rezultatele experimentale sînt cuprinse în tabelele: 10, 11 și 12.

T a b e l a 10.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de manganat de potasiu oxidat, pe un electrod de nichel staționar, respectiv vibrat în procesul de oxidare al soluțiilor de 25 g/l K_2MnO_4 în 2M KOH la 20°C.

Densitate de curent A/cm^2	S t a ț i o n a r		V i b r a t	
	Oxidat %	Rand. %	Oxidat %	Rand. %
0,021	5,5	35,0	14,0	74,0
	11,7	26,0	17,5	70,0
	15,3	24,2	20,4	68,0
	21,0	17,0	25,8	65,0
0,042	8,5	30,0	17,0	62,0
	9,9	28,0	20,6	60,0
	11,1	26,0	23,0	56,0
	20,5	8,0	25,0	52,0
0,063	8,3	25,0	16,9	51,0
	10,9	20,0	23,4	47,0
	11,3	17,0	27,0	42,0
	14,6	13,0	34,9	35,0
0,104	3,8	22,0	8,3	48,0
	6,2	18,0	14,7	42,3
	9,0	15,0	25,6	37,0
	10,1	10,1	32,3	31,2

T a b e l a 11.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de manganat de potasiu oxidat, pe un electrod de nichel staționar, respectiv vibrat, în procesul de oxidare al soluțiilor de 25 g/l K_2MnO_4 în 2M KOH la 40°C.

Densitate de curent A/cm ²	S t a ț i o n a r		V i b r a t	
	Oxidat	Rand.	Oxidat	Rand.
0,063	4,8	29,0	8,3	70,0
	9,2	28,0	10,4	69,1
	15,9	26,0	31,0	66,0
	32,5	16,0	56,0	60,0
0,104	4,0	26,0	10,4	63,0
	10,0	24,0	23,3	61,5
	19,0	20,0	40,0	60,1
	25,2	17,0	69,9	51,8
0,146	3,6	22,0	9,7	59,0
	10,0	20,3	24,7	50,3
	13,1	20,0	31,5	48,0
	19,0	15,1	50,0	40,3
0,281	6,1	17,0	13,0	43,2
	7,0	13,5	21,6	40,0
	9,0	12,2	26,6	37,0
	10,9	10,1	34,3	31,7
0,582	4,5	13,3	9,0	35,0
	6,2	9,1	15,4	30,0
	8,3	8,2	20,0	29,1
	9,0	5,3	34,0	20,1

T a b e l a 12.

Valorile randamentelor de curent în funcție de densitatea de curent și cantitatea de manganat de potasiu oxidat, pe un electrod de nichel staționar, respectiv vibrat, în procesul de oxidare al soluțiilor de 25 g/l K_2MnO_4 în 2% KOH la 60°C.

Densitate de curent A/cm ²	S t a ț i o n a r		V i b r a t	
	Oxidat	Rand.	Oxidat	Rand.
0,063	5,0	50,0	30,0	100
	9,0	47,0	59,0	100
	25,0	42,0	69,5	100
	35,0	38,0		
0,104	5,0	40,0	9,0	94,5
	24,5	37,0	21,9	85,0
	36,1	35,2	35,9	76,1
			75,2	70,1
0,146	7,0	36,0	10,0	85,2
	11,0	31,2	37,1	70,2
	20,0	28,0	46,0	65,0
	26,1	25,0	63,0	60,3
0,281	8,5	29,1	13,0	68,3
	11,5	26,3	26,0	59,2
	14,0	24,1	44,0	50,0
	16,0	20,0	70,0	40,1
0,582	6,5	18,0	9,0	56,2
	11,0	16,1	30,5	41,1
	13,0	12,1	39,0	39,0
	16,0	8,5	59,0	31,0

Datele experimentale prezentate, indică o scădere însemnată a randamentelor de curent la creșterea cantității de manganat oxidat. Figurile: 23, 24 și 25 redau aceste dependențe la două densități de curent extreme și diferite temperaturi, pentru electrodul vibrat (curbele 1, 2), respectiv staționar (curbele 1' și 2').

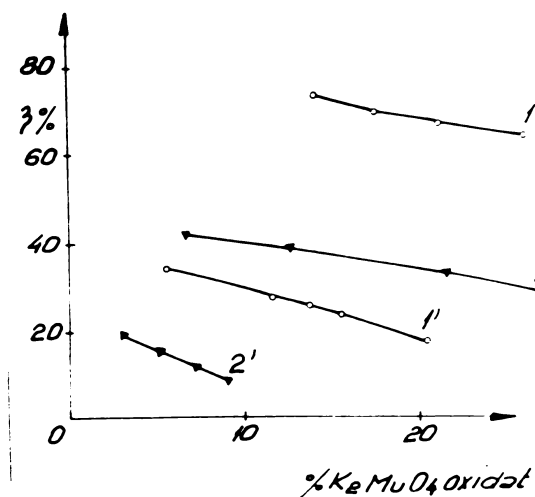


Fig. 23.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de manganat oxidat, la 20°C.

1,1' - 0,021 A/cm²;

2,2' - 0,126 A/cm².

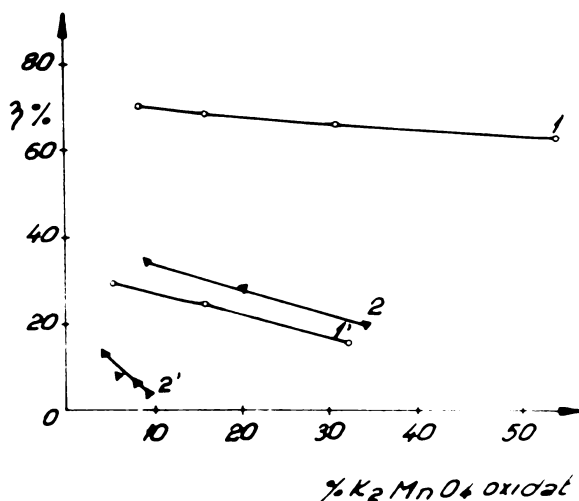


Fig. 24.

Randamentele de curent în funcție de cantitatea de manganat oxidat, la 40°C.

1,1' - 0,063 A/cm²; 2,2' - 0,582 A/cm².

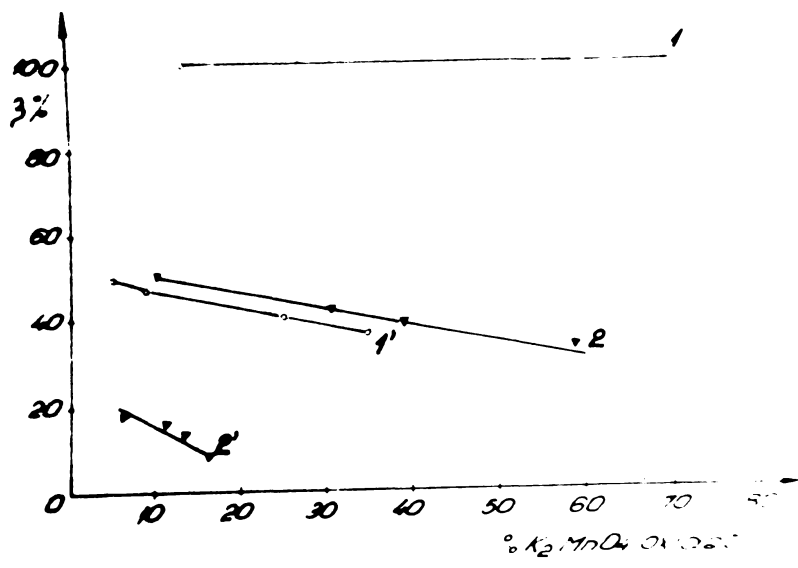


Fig. 25.

Randamentele de curent in funcție de cantitatea de manganat oxidat, la 60°C.

1,1' - 0,063 A/cm²; 2,2' - 0,582 A/cm².

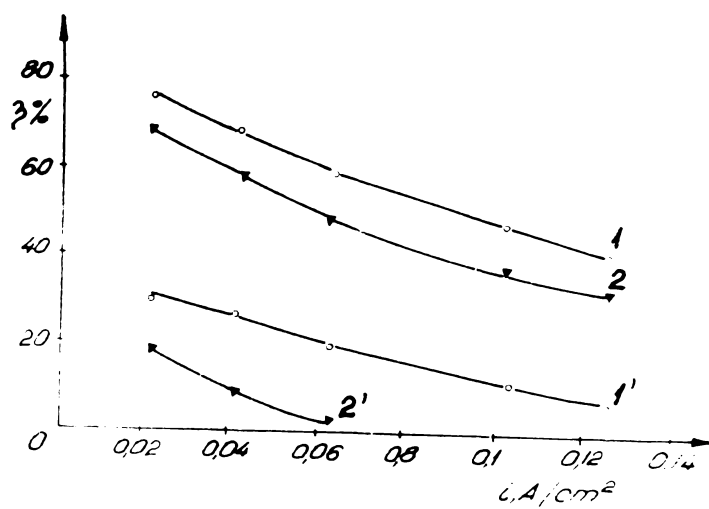


Fig. 26.

Randamentul de curent in funcție de densitatea de curent la 20°C.

1,1' - 10% K₂MnO₄ oxidat; 2,2' - 20% K₂MnO₄ oxidat.^{*}

*Valoarea randamentului de curent corespunzătoare electrodului staționar pentru $i=0,063$ A/cm² s-a considerat prin extrapolare.

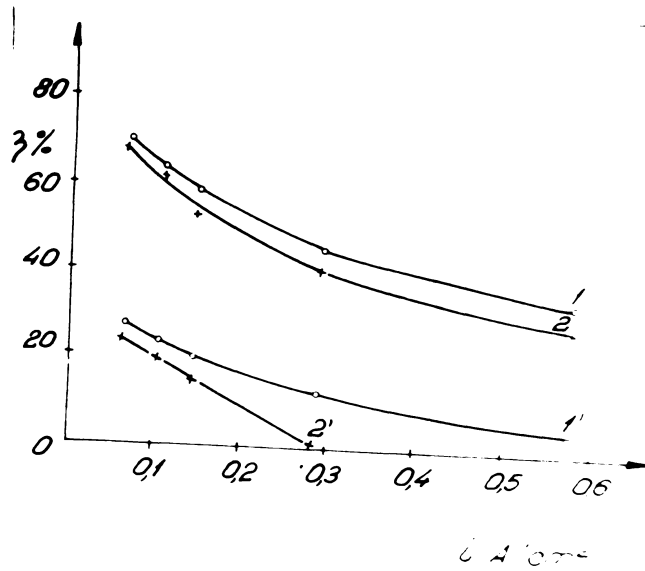


Fig. 27.

Randamentul de curent în funcție de densitatea de curent la 40°C.

1, 1' - 10% K₂MnO₄ oxidat; 2, 2' - 20% K₂MnO₄ oxidat. ^x

^x Valoarea randamentului de curent corespunzătoare electrodului staționar pentru $i=0,582 \text{ A/cm}^2$ s-a considerat prin extrapolare.

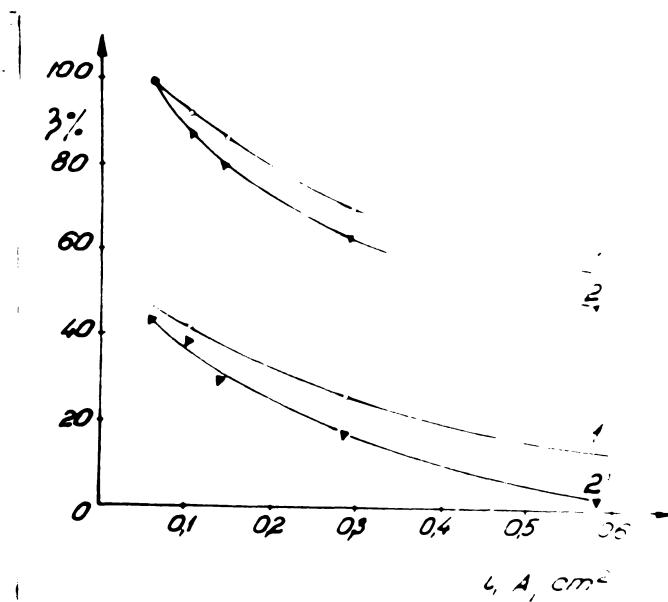


Fig. 28.

Randamentul de curent în funcție de densitatea de curent la 60°C.

1, 1' - 10% K₂MnO₄ oxidat; 2, 2' - 20% K₂MnO₄ oxidat. ^x

^x Valorile randamentelor de curent corespunzătoare electrodului staționar pentru $i=0,281 \text{ A/cm}^2$ și $i=0,582 \text{ A/cm}^2$ s-au considerat prin extrapolare.

După cum se poate observa, scăderea randamentelor de curent este mult mai mare pe un anod staționar, comparativ cu cel vibrat ceea ce concordă cu considerațiile noastre din partea introductivă a acestui capitol (figura 2 și relația (4)).

Datele experimentale mai ilustrează scăderea apreciabilă a randamentelor de curent la creșterea densității de curent, scădere simțitor accentuată la anodul staționar. Acest lucru este redat în figurile: 26, 27 și 28, care exprimă dependența randament de curent - densitate de curent pentru o temperatură și grad de oxidare date, la electrodul vibrat (1, 2), respectiv staționar (1', 2').

În concluzie se poate arăta că la sistemul studiat influența vibrării electrodului este cu atât mai marcantă cu cât randamentele corespunzătoare pe un anod staționar sînt mai scăzute, adică cu cât densitățile de curent sînt mai ridicate, gradul de oxidare mai înaintat și concentrația inițială a manganatului supusă electrolizei mai scăzută.

Temperatura influențează favorabil randamentele de curent, atât în cazul anodului staționar, cît și vibrat.

La toate sistemele studiate, vibrarea electrodului mărește considerabil viteza de desfășurare a procesului de electrod. Influența favorabilă a vibrării, permite desfășurarea proceselor de oxidare, respectiv reducere, cu randamente de curent convenabile pînă la grade de oxidare, respectiv reducere înaintate.

Așa cum s-a precizat în fiecare caz, influența vibrării este accentuată la temperaturi scăzute, concentrații mici ale speciei supuse electrolizei, densități de curent ridicate și grade de oxidare, respectiv reducere avansate.

Prin faptul că vibrarea electrodului permite conducerea proceselor de oxidare, respectiv reducere la densități de curent mult superioare comparativ cu desfășurarea acestora pe electrodul staționar, se realizează o creștere însemnată a productivității celulelor de electroliză, factor hotărîtor din punct de vedere economic la aprecierea unui proces tehnologic.

III. INFLUENȚA AMPLITUDINII ȘI FRECVENȚEI VIBRĂRII ASUPRA VALORII CURENȚULUI LIMITĂ, CONSIDERAȚII PRIVIND TRANSPORTUL DE MASĂ LA ELECTRODUL VIBRĂȚ

În literatura de specialitate se consacră un număr mare de lucrări problemelor de transport de masă, atât în ceea ce privește aspectele teoretice cât și cele practice legate de mărirea vitezei transportului de masă.

Căile privind intensificarea procesului de electrod prin mărirea vitezei transportului de masă sînt multiple. Pe lângă cele privind agitarea electrolitului (recirculare, agitare mecanică) /131-135/ sau agitarea prin rotirea electrodului /136-149/ au mai fost utilizate ultrasunete și vibrații acustice /150-155/ sau vibrarea electrodului /105/, /108/, /112/, /118/, /156-162/.

După cum reiese din literatură, în privința influenței pulsațiilor sau vibrațiilor asupra transportului de masă există controverse.

Divergențele se pot lega de faptul că vibrarea afectează sistemele diferit în funcție de geometria lor, de condițiile hidrodinamice prealabile și de însăși caracteristicile proprii ale vibrației: frecvența, amplitudinea, direcția de vibrare (longitudinală, sau transversală). Se arată că dezacordul între rezultatele cantitative și calitative este mai degrabă o regulă generală decît o excepție.

În cercetările noastre ne-am propus:

- să urmărim felul în care este influențată valoarea curențului limită (I_L) de amplitudinea (a) și frecvența vibrației (f), în diferitele domenii ale acestora;
- să facem cîteva considerații de detaliu privind variația amplitudinii, respectiv frecvenței;
- să definim mecanismul de transport de masă la un electrod cilindric orizontal, vibrat perpendicular pe axă.

1. Condiții de lucru.

Datele ce se vor prezenta au fost obținute din determinări de curenți limită, în cazul unor reacții redox simple: $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ în $1M$ KCl , $Fe_2(SO_4)_3 / FeSO_4$ în $1M$ H_2SO_4 și $Ce(SO_4)_2 / Ce_2(SO_4)_3$ în $1M$ H_2SO_4 .

În toate domeniile studiate vibrarea a fost verticală, folosindu-se un electrod de tipul celui prezentat în figura 5b (cap.B.1).

Curbele de polarizare s-au trasat utilizând schema din figura 4 (cap.B.1). Electrocul de lucru fixat de capul vibratorului (electromagnetic sau mecanic) era legat solidar cu tubul Luggin și acesta printr-o punte de sare de electrocul de referință, care în toate cazurile a fost cel de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , sat. Contraelectrocul era din placă de platină având suprafața de 2 cm^2 .

În toate cazurile urmărite, concentrațiile celor două specii reactante au fost egale și cuprinse între 10^{-3} M și $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ iar temperatura s-a menținut constantă la 25°C prin termostatare.

Dependențele s-au studiat atât pentru procesul de oxidare cât și reducere (excepție sistemul $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ pentru care s-a urmărit numai procesul de reducere, deoarece la oxidare reacția e complicată de descărcarea oxigenului /105/).

La utilizarea vibratorului magnetic amplitudinea și frecvența au fost fixate așa cum s-a arătat în capitolul B.1, iar la vibratorul mecanic amplitudinea a fost fixată prin intermediul brațului excentricului, iar frecvența s-a determinat cu ajutorul unui turometru cuplat cu axul motorului. (Reglarea turației s-a asigurat prin varierea tensiunii de alimentare a motorului realizată cu un autotransformator reglabil).

2. Date experimentale privind influența parametrilor de vibrare asupra curentului limită /163/

Curenții limită, citați pe curbele de polarizare la aceeași suprațensiune, (0,8 V) s-au reprezentat grafic, în funcție de amplitudine la diferite frecvențe, cum se arată în figurile 1 și 2 pentru unul din sistemele urmărite și anume: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ în 1M KCl cu referire la două extreme și anume: amplitudini mici și frecvențe mari (fig.1) și respectiv amplitudini mari și frecvențe mici (fig.2).

Dependențe similare ca alură s-au obținut și pentru sistemele: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$ în 1M H_2SO_4 și $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ în 1M H_2SO_4 .

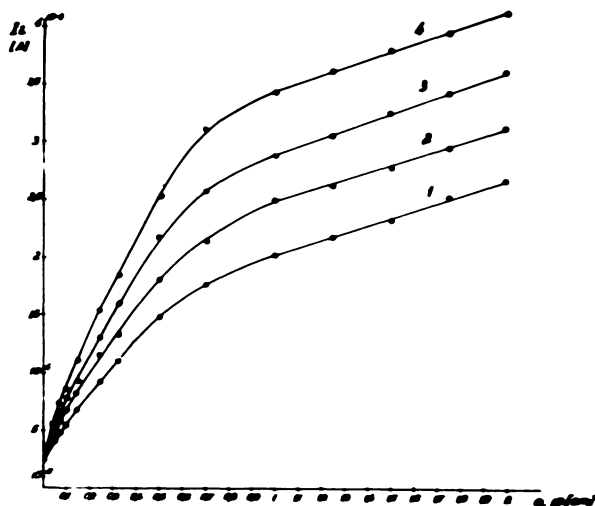


Fig. 1.

Curentul limită ca funcție de amplitudine pentru $5 \cdot 10^{-3} M K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ în $1M KCl$ (reducere); $t = 25^\circ C$.

1 - 30 Hz; 2 - 40 Hz; 3 - 50 Hz; 4 - 60 Hz.

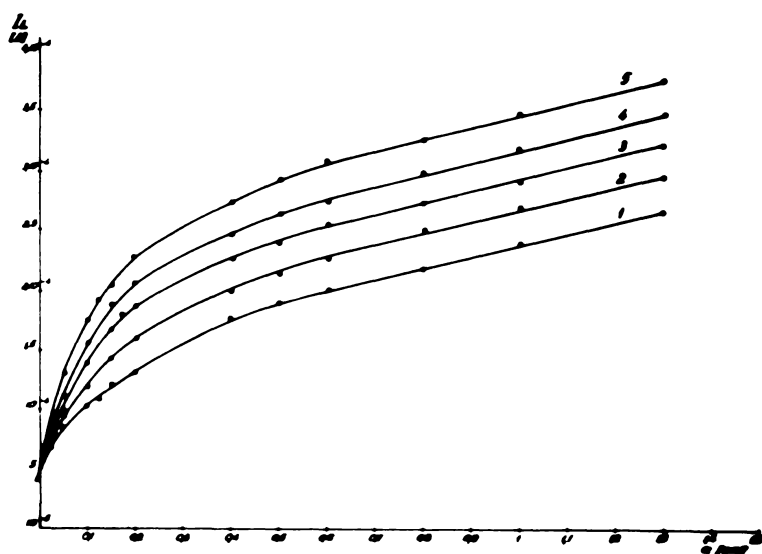


Fig. 2.

Curentul limită ca funcție de amplitudine pentru $7,5 \cdot 10^{-3} M K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ în $1M KCl$ (reducere); $t = 25^\circ C$.

1 - 4 Hz; 2 - 6 Hz; 3 - 8 Hz; 4 - 10 Hz; 5 - 12 Hz.

3. Dependențele curent limită - parametri de vibrație și discutarea lor.

Cu ajutorul calculato^rului "Hewlett - Packard" tip: 9810 A s-au stabilit ecuații care corelează curentul limită (I_L) de amplitudinea (a) și frecvența (f).

Aceste corelații s-au obținut pentru două tipuri de domenii, date de modul diferențiat de a realiza vibrația: (I) - domeniul frecvențelor mari: 30-60 Hz și amplitudinilor 0,005-0,2 cm (vibrator electromagnetic) și (II) - domeniul frecvențelor mici: 4-12 Hz și amplitudinilor 0,05-1,5 cm (vibrator mecanic cu excentric).

La frecvențe mai mari de 60 Hz modificările curentului limită au fost mai puțin reproductibile și s-au sesizat chiar scăderi ale acestuia. (Acest lucru va fi explicat mai departe).

Pentru aceste două domenii am stabilit ecuații care dau expresia curentului limită ca funcție de parametri de vibrație astfel:

În cazul frecvențelor de 30-60 Hz și amplitudinilor de 0,005-0,2 cm, s-au găsit ecuații de forma:

$$I_L = A + B(a \cdot f) \quad (1)$$

pentru prima zonă, a amplitudinilor: 0,005-0,05 cm și respectiv:

$$I_L = K_1 f + K_2 a \quad (2)$$

în zona amplitudinilor 0,08-0,2 cm.

După cum se vede, dependențele liniare date de ecuațiile (1) și (2) corelează I_L cu cei doi parametri de vibrație a și f . Constantele A , B , respectiv K_1 și K_2 depind de concentrația și natura sistemului.

De remarcat că între amplitudinea 0,05-0,08 cm apare o zonă de tranziție, fiind dependența I_L de parametri a și f nu a mai putut fi cuprinsă în relații liniare simple.

În cazul frecvențelor 4-12 Hz și amplitudinilor 0,05-1,5 cm, pentru dependența curentului limită de parametri de vibrație s-au distins de asemenea două zone: intervalele: 0,05-0,15 cm și 0,6-1,5 cm, pentru care s-au găsit tot ecuații liniare și o zonă de tranziție unde $I_L = \varphi(a, f)$ nu mai este liniară.

Ecuațiile pentru cele două zone au forma generală:

$$I_L = A_1 + B_1(a \cdot f), \quad (3)$$

și respectiv

$$I_L = K_3 + K_4 f + K_5 a \quad (4)$$

Constantele din aceste ecuații sînt de asemenea dependente de concentrație și natura sistemului.

În tabelele 1 și 2 se rezumă valorile constantelor A, B, K₁, K₂, A₁, B₁, K₃, K₄ și K₅ pentru sistemele redox urmărite.

T a b e l a 1.

Valorile constantelor A, B, K₁ și K₂ corespunzătoare ecuațiilor (1) și (2)

Sistemul	Procesul de electrod	Concentrația	A · 10 ⁵	B · 10 ⁵	K ₁ · 10 ⁵	K ₂ · 10 ⁵
Fe(CN) ₆ ³⁻ /	Reducere	5 · 10 ⁻³ _M	3,960	7,240	0,455	69,0
		2,5 · 10 ⁻³ _L	1,980	3,620	0,226	34,5
		10 ⁻³ _M	0,792	1,450	0,090	13,8
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Oxidare	5 · 10 ⁻³ _L	4,500	7,440	0,460	68,0
		2,5 · 10 ⁻³ _L	2,250	3,720	0,230	34,0
		10 ⁻³ _M	0,900	1,490	0,092	13,6
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Reducere	5 · 10 ⁻³	3,220	7,120	0,416	61,6
		2,5 · 10 ⁻³	1,610	3,560	0,208	30,8
		10 ⁻³	0,664	1,420	0,083	12,3
	Oxidare	5 · 10 ⁻³	4,110	6,430	0,406	61,2
		2,5 · 10 ⁻³	2,060	3,220	0,202	30,5
		10 ⁻³	0,822	1,220	0,083	12,3
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Reducere	5 · 10 ⁻³ _L	2,830	4,100	0,261	43,6
		2,5 · 10 ⁻³ _L	1,420	2,100	0,130	22,0
		10 ⁻³ _L	0,566	0,830	0,052	8,7

T a b e l a 2.

Valorile constantelor A_1 , B_1 , K_3 , K_4 și K_5 corespunzătoare ecuațiilor (3) și (4).

Sistemul	Procesul de electrod	Concentrația	$A_1 \cdot 10^5$	$B_1 \cdot 10^5$	$K_3 \cdot 10^5$	$K_4 \cdot 10^5$	$K_5 \cdot 10^5$
$Fe(CN)_6^{3-}/$	Reducere	$7,5 \cdot 10^{-3} M$	7,29	7,828	8,7	1,4	9,3
		$5 \cdot 10^{-3} M$	4,88	5,220	5,9	1,0	6,2
		$2,5 \cdot 10^{-3} M$	2,43	2,420	2,9	0,7	3,1
$Fe(CN)_6^{4-}$	Oxidare	$7,5 \cdot 10^{-3} M$	7,44	7,920	9,1	1,3	9,0
		$5 \cdot 10^{-3} M$	4,96	5,280	6,1	0,9	6,3
		$2,5 \cdot 10^{-3} M$	2,48	2,575	3,0	0,4	3,0
Fe^{3+}/Fe^{2+}	Reducere	$7,5 \cdot 10^{-3} M$	6,31	7,955	8,8	1,2	9,0
		$5 \cdot 10^{-3} M$	4,20	5,300	5,9	0,8	6,0
		$2,5 \cdot 10^{-3} M$	2,11	2,650	2,9	0,4	3,0
Fe^{3+}/Fe^{2+}	Oxidare	$7,5 \cdot 10^{-3} M$	6,38	8,010	9,1	1,2	9,0
		$5 \cdot 10^{-3} M$	4,25	5,340	6,1	0,8	6,1
		$2,5 \cdot 10^{-3} M$	2,13	2,670	3,0	0,4	3,1
Ce^{4+}/Ce^{3+}	Reducere	$7,5 \cdot 10^{-3} M$	7,28	6,580	6,8	1,0	5,7
		$5 \cdot 10^{-3} M$	2,86	4,380	4,5	0,7	3,3
		$2,5 \cdot 10^{-3} M$	1,43	2,200	2,2	0,3	1,9

Aceste ecuații pun în evidență pentru cele două tipuri de domenii caracterul legic al creșterii curentului limită cu amplitudinea și respectiv frecvența de vibrație, dar nu permit o caracterizare fenomenologică a influenței schimbării condițiilor hidrodinamice asupra transportului de masă și respectiv asupra curentului limită.

Este impropriu de a vorbi doar de o frecvență și o amplitudine de vibrație, fără alte precizări privind electrozul și electrolitul. Amplitudinea și frecvența caracterizează insuficient influența vibrației. E nevoie de exprimarea dependenței I_L și k_L (coeficientul de transport de masă: $k_L = I_L / nFSC$, S -aria electrozului, C -concentrația speciei electroactive) de un parametru mai complex care să țină seama de condițiile hidrodinamice. Acest

parametru este cifra Reynolds (Re) /159/, /164-166/ și ține seama de: parametrii de vibrație (amplitudine, frecvență), dimensiunea caracteristică a electrodului și particularități ale sistemului (viscozitatea cinematică).

Cifra Re a fost calculată potrivit relației: /156/, /167/

$$Re = \frac{4(a \cdot f) d}{\nu} \quad (5)$$

unde d - este diametrul electrodului iar ν - viscozitatea cinematică a soluției ($\nu \approx 10^{-2}$ cm²/sec pentru soluțiile apoase în electrolitul de fond la KCl și la H₂SO₄).

În figurile 3 și 4 se redau dependențele $k_L = \varphi(Re)$, pentru două situații (40 Hz și 8 Hz) apreciate ca și caracteristice pentru tipurile de domenii amplitudine, frecvență studiate.

Electrodul vibrat studiat, a fost pus într-o situație de curgere forțată potrivit căreia are loc curgerea lichidului peste un cilindru cu axa perpendiculară pe direcția de curgere.

Pentru o asemenea poziționare a electrodului, cele stabilite de noi concordă cu literatura privind influența cifrei Re asupra lui I_L și k_L /164-166/ și variațiile lor corespund schimbării regimului de curgere o dată cu schimbarea cifrei Re . Trebuie specificat că toate considerațiile se referă la un I_L mediu, respectiv k_L mediu, deoarece valorile locale diferă după geometria sistemului electrod - electrolit.

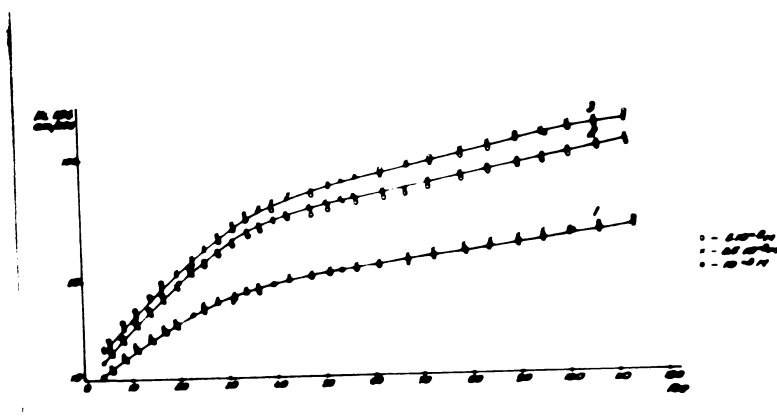


Fig. 3.

Coefficientul de transport de masă ca funcție de cifra Re pentru $f=40$ Hz; concentrațiile: $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, și 10^{-3} (reducere).
1 - Ce^{4+}/Ce^{3+} ; 2 - Fe^{3+}/Fe^{2+} ; 3 - $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$.

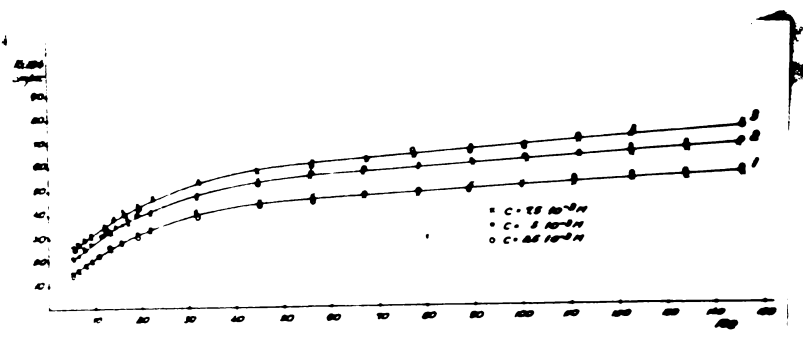


Fig. 4.

Coeficientul de transport de masă ca funcție de cifra Re pentru $f=8$ μ m; concentrațiile: $7,5 \cdot 10^{-3}M$, $5 \cdot 10^{-3}M$ și $2,5 \cdot 10^{-3}M$ (reducere).
 1 - Co^{4+}/Co^{3+} ; 2 - Fe^{3+}/Fe^{2+} ; 3 - $Fe(C_2O_4)_6^{3-}/Fe(C_2O_4)_4^{4-}$.

Din figurile 3 și 4 se vede că pînă la cifre $Re \approx 30$ respectiv $Re \approx 20$, k_L crește practic liniar cu cifra Re . Pentru o cifră $Re \approx 30-50$ și respectiv $20-50$ se distinge o zonă de tranziție a variației $k_L = f(Re)$, iar la $Re > \approx 50$ are loc o creștere liniară a lui k_L cu Re dar cu pante diferite față de creșterile liniare anterioare. Aceste schimbări trebuie să fie dictate de schimbarea mecanismului de transport de masă și justifică cele două tipuri de ecuații pentru cele două zone.

Dependențe analoge pentru alte sisteme au fost stabilite și în lucrarea /166/ unde schimbarea dependenței I_L de Re s-a considerat că decurge cu schimbarea regimului de curgere: curgere cu "turbioni atașați" în prima zonă urmată de o zonă de tranziție, ce apoi la cifre Re de $\sim 50-60$ să treacă la curgere cu "turbioni detașați", cu caracter alternativ (turbulențe de tip Karman).

Din dependențele noastre se observă că I_L și k_L pentru $Re < 30$ și respectiv 20 și $Re > 50-60$ sînt funcții liniare de Re după o relație de forma:

$$I_L = m + nRe \quad (6)$$

$$k_L = m' + n'Re \quad (7)$$

Față de literatură /164/, /165/ relațiile noastre arată aplicabilitatea de acest tip pe un domeniu mai extins de amplitudini și frecvențe. De asemenea noi stabilim dependențe liniare de acest tip pentru două zone, în prima zonă ($Re < 20-30$) panta fiind mai mare decât în cea de a doua ($Re > 50-60$), găsite la ambele moduri de realizare a vibrații.

Intrucât curenții limită exprimă un control al procesului exclusiv prin transportul de masă, atunci coeficienții de transport calculați trebuie să fie independenți de concentrație, dacă sînt corecte determinările. Din figurile 3 și 4 se vede că la trei concentrații diferite avem practic aceleași dependențe k_L de Re .

Din cele prezentate, se observă că pe măsura creșterii cifrei Re , posibilitatea de mărire a curentului limită se diminuează.

La sistemele amintite, am făcut determinări de curenți limită și pentru electrodul staționar. Am găsit, comparativ cu electrodul staționar, că prin vibrație curentul limită crește, foarte pronunțat în zonele I și mult mai atenuat în zonele II, indiferent de domeniul amplitudinilor și frecvențelor (modul de realizare a vibrații).

În tabela 3 se dau exemple concrete tipice, pentru sistemul $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ (pentru celelalte sisteme s-au obținut creșteri de aproximativ același număr de ori).

T a b e l a 3.

Dependența curentului limită (ca raport curent limită pe electrod vibrat - curent limită pe electrod staționar) de cifra Re .

S i s t e m u l	f Hz	Re	$I_{L,V}/I_{L,S}$	D o m e n i u l
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ în 1M KCl	60	40	9,6	Frecvențe mari amplitudini mici
		60	11,9	
		100	13,7	
		170	15,8	
concentrația: $5 \cdot 10^{-3}M$ (reducere)	12	20	5	Frecvențe mici amplitudini mari
		60	6,7	
		100	7,7	
		200	9,8	
		250	10,1	

4. Cîteva considerații de detaliu privind efectul variației amplitudinii și respectiv frecvenței. /168/

Cu ajutorul ecuațiilor (1), (2), (3) și (4) s-au construit dependențele curentului limită I_L și ale coeficientului de transport de masă k_L , de cifra Re .

În figurile 5 și 6 se vedea asemenea dependențe în cazul sistemului $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ obținute la reducere la concentrația $5 \cdot 10^{-3} M$ pentru cele două domenii de amplitudine și frecvență, iar în figurile 7 și 8, dependențe similare pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} la aceeași concentrație: $5 \cdot 10^{-3} M$ (electrolit de fond $1M$ KCl și respectiv în al doilea caz $1M$ H_2SO_4).

S-au ales cele două sisteme, deoarece prezintă diferențieri mai marcate în valorile curentului limită.

Atît pentru I_L cît și pentru k_L s-au reprezentat concomitent pe aceeași figură două tipuri de dependențe, variațiile lui I_L și k_L în funcție de Re , la varierea frecvenței și menținerea amplitudinii constante și respectiv varierea amplitudinii și menținerea frecvenței constante. Pe figuri sînt indicate dreptele care corespund frecvențelor constante cu linii punctate iar cu linii pline cele care corespund amplitudinii constante.

Aceste dependențe astfel reprezentate permit practic a caracteriza pe I_L și k_L la orice Re pe intervalul prezentat și la orice amplitudine și frecvență în intervalele studiate, independent de modul cum se realizează o anumită cifră Re , adică de modul în care intensificarea mișcării relative electrod - electrolit se face pe seama măririi amplitudinii sau pe seama măririi frecvenței.

Abordarea unor asemenea "spectre" de dependențe complexe de amplitudine, frecvență și cifra Re , ne-a dus la ideea de a ne pune întrebarea: care parametru al vibrației este mai eficient asupra majorării curentului limită și respectiv a coeficientului de transport, adică mărirea amplitudinii sau creșterea frecvenței?

Ca să răspundem, ne-am propus la început compararea valorilor curentilor limită (tabela 4) la concentrația $5 \cdot 10^{-3} M$ pentru fiecare zonă și tip de domeniu, la cele două sisteme, pentru două amplitudini și două frecvențe, odată dublînd amplitudinea și odată dublînd frecvența (s-a raportat curentul limită mai mare la curentul limită mai mic).

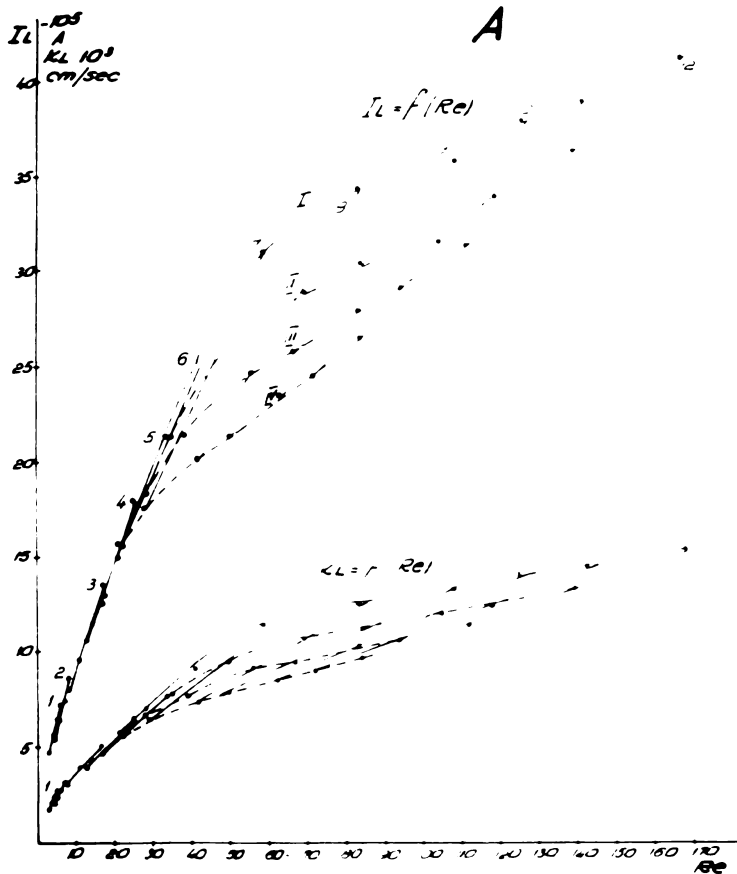


Fig. 5.

Curentul limită (I_L) și respectiv coeficientul de transport de masă (k_L) ca funcție de Re la diferite amplitudini și frecvențe, pentru: $5 \cdot 10^{-3} M$ $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ în $1M$ KCl (reducere).

- 1 - 0,0075 cm; 2 - 0,01 cm; 3 - 0,02 cm; 4 - 0,03 cm;
5 - 0,04 cm; 6 - 0,05 cm; 7 - 0,07 cm; 8 - 0,10 cm;
9 - 0,12 cm; 10 - 0,15 cm; 11 - 0,17 cm; 12 - 0,20 cm.
I - 60 Hz; II - 50 Hz; III - 40 Hz; IV - 30 Hz.

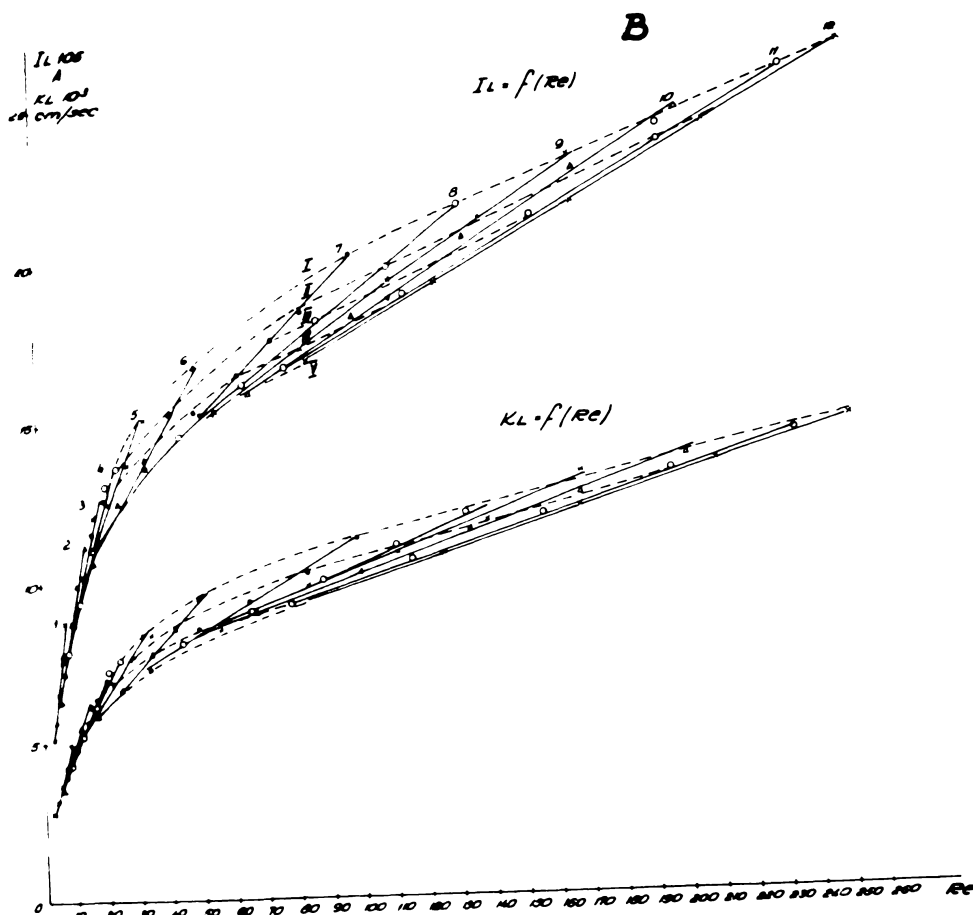


Fig. 6.

Curentul limită (I_L) și respectiv coeficientul de transport de masă (k_L) ca funcție de Re la diferite amplitudini și frecvențe, pentru $5 \cdot 10^{-3} M$ $Fe(C_2O_4)_3^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ în $1M$ KCl (reducere).

- 1 - 0,05 cm; 2 - 0,09 cm; 3 - 0,125 cm; 4 - 0,150 cm;
 5 - 0,20 cm; 6 - 0,30 cm; 7 - 0,60 cm; 8 - 0,80 cm;
 9 - 1,0 cm; 10 - 1,2 cm; 11 - 1,4 cm; 12 - 1,5 cm.
 I - 12 Hz; II - 10 Hz; III - 8 Hz; IV - 6 Hz; V - 4 Hz.

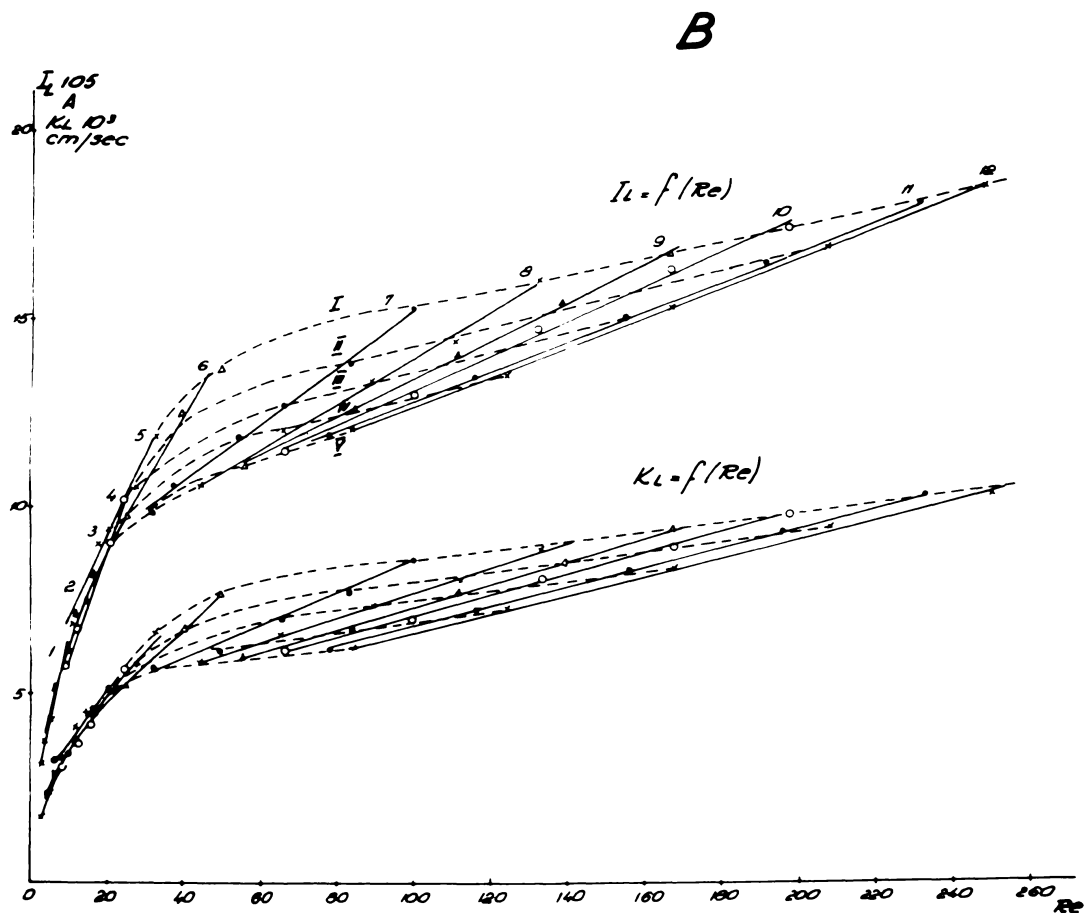


Fig. 7.

Curentul limită (I_L) și respectiv coeficientul de transport de masă (k_L), ca funcție de Re la diferite amplitudini și frecvențe, pentru $5 \cdot 10^{-3} M$ Ce^{4+}/Ce^{3+} în $1M H_2SO_4$ (reducere).

- 1 - 0,0075 cm; 2 - 0,01 cm; 3 - 0,02 cm; 4 - 0,03 cm;
 5 - 0,04 cm; 6 - 0,05 cm; 7 - 0,07 cm; 8 - 0,10 cm;
 9 - 0,12 cm; 10 - 0,15 cm; 11 - 0,17 cm; 12 - 0,20 cm.
 I - 60 Hz; II - 50 Hz; III - 40 Hz; IV - 30 Hz.

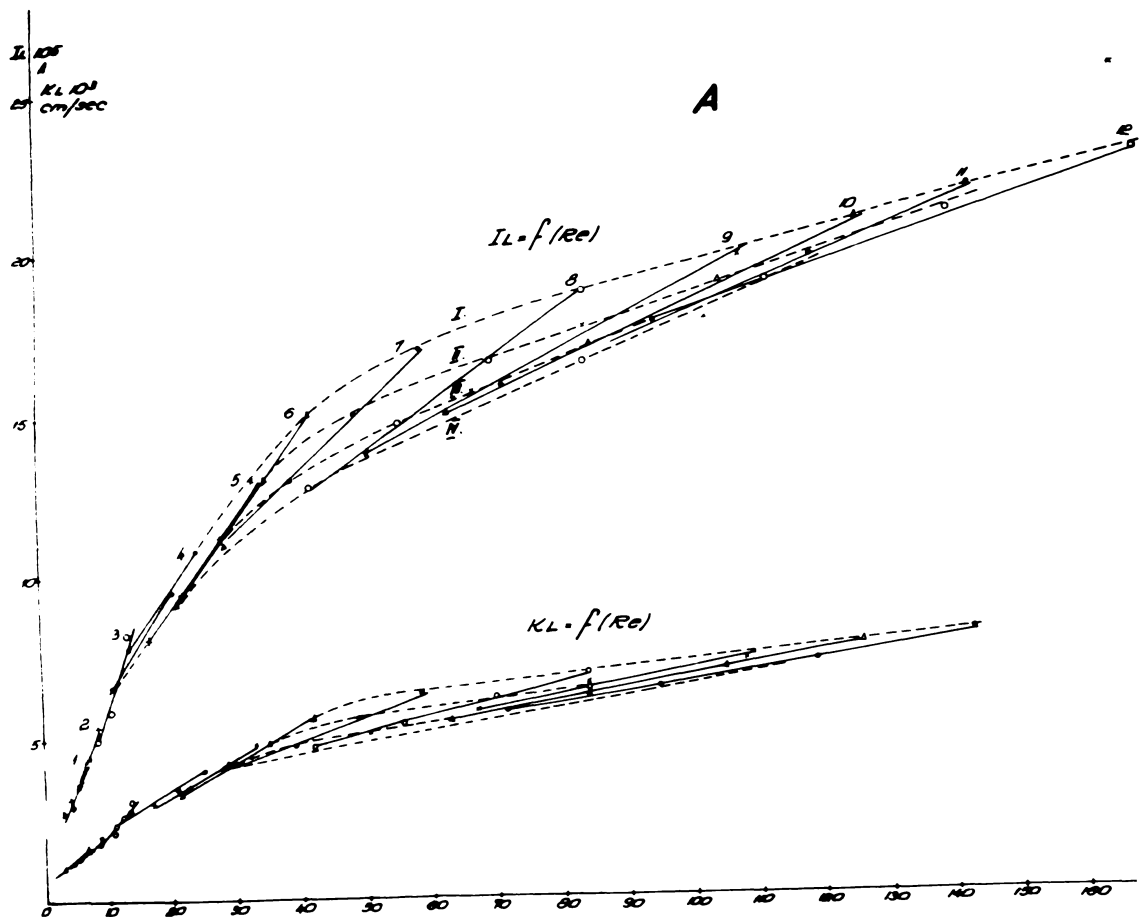


Fig. 8.

Curentul limită (I_L) și respectiv coeficientul de transport de masă (k_L) ca funcție de Re la diferite amplitudini și frecvențe, pentru $5 \cdot 10^{-3} M$ Ce^{4+}/Ce^{3+} în $1M H_2SO_4$ (reducere).

1 - 0,05 cm; 2 - 0,09 cm; 3 - 0,125 cm; 4 - 0,150 cm;

5 - 0,2 cm; 6 - 0,3 cm; 7 - 0,6 cm; 8 - 0,8 cm;

9 - 1,0 cm; 10 - 1,2 cm; 11 - 1,4 cm; 12 - 1,5 cm.

I - 12 Hz; II - 10 Hz; III - 8 Hz; IV - 6 Hz; V - 4 Hz.

T a b e l a 4.

Sistem	Tipul domeniului	a cm	f Hz	$I_L \cdot 10^5$ Amp.	Raport $\frac{I_{L>}}{I_{L<}}$
Fe(CN) ₆ ³⁻ / Fe(CN) ₆ ⁴⁻ 5 · 10 ⁻³ M Reducere	<u>A. 0,005-0,2 cm și 30-60 Hz</u>	0,01	30	6,13	1,353
		0,02	30	8,30	
	Zona I:	0,01	60	8,30	1,446
	<u>0,005-0,05 cm și 30-60 Hz</u>	0,02	60	12,00	
		0,1	30	20,46	1,337
	Zona II:	0,2	30	27,38	1,863
	<u>0,08-0,2 cm și 30-60 Hz</u>	0,1	60	34,02	1,496
		0,2	60	40,92	1,202
	<u>B. 0,05-1,5 cm și 4-12 Hz</u>	0,05	6	5,14	1,030
		0,1	6	5,19	
	Zona I:	0,05	12	5,19	1,060
	<u>0,05-0,15 cm și 4-12 Hz</u>	0,1	12	5,51	
	0,75	6	16,48	1,280	
Zona II:	1,5	6	21,13	1,360	
<u>0,6-1,5 cm și 4-12 Hz</u>	0,75	12	22,48	1,280	
	1,5	12	27,13	1,210	
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ 5 · 10 ⁻³ M reducere	<u>A. 0,005-0,2 cm și 30-60 Hz</u>	0,01	30	4,06	1,300
		0,02	30	5,29	
	Zona I:	0,01	60	5,29	1,465
	<u>0,005-0,05 cm și 30-60 Hz</u>	0,02	60	7,75	
		0,1	30	12,19	1,350
	Zona II:	0,2	30	16,55	1,550
	<u>0,08-0,2 cm și 30-60 Hz</u>	0,1	60	20,02	1,740
		0,2	60	28,74	1,440
	<u>B. 0,05-1,5 cm și 4-12 Hz</u>	0,05	6	2,99	1,040
		0,1	6	3,12	
	Zona I:	0,05	12	3,12	1,080
	<u>0,05-0,15 cm și 4-12 Hz</u>	0,1	12	3,37	
	0,75	6	11,14	1,255	
Zona II:	1,5	6	13,09	1,320	
<u>0,6-1,5 cm și 4-12 Hz</u>	0,75	12	15,10	1,280	
	1,5	12	17,95	1,188	

Urmărind rapoartele din tabela 4, pentru sistemul $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, se observă următoarele:

Pentru domeniul A, zona I, dublarea amplitudinii are același efect cu dublarea frecvenței, dacă parametrul asociat se menține constant. Totodată se remarcă faptul că la frecvență mai mare, dublarea amplitudinii are un efect mai mare ($1,457 > 1,353$).

Tot din tabel, la același sistem pentru domeniul B se disting următoarele:

În zona I, efectul dublării frecvenței la o aceeași amplitudine este aproximativ egal cu efectul dublării amplitudinii la aceeași frecvență ($1,06 \approx 1,03$), adică creșterea amplitudinii și frecvenței au practic efecte similare.

În zona II, dublarea frecvenței de la 6 la 12 Hz are efect mai mare decât dublarea amplitudinii de la 0,75 la 1,5 cm ($1,36 > 1,28$), în schimb la dublarea frecvenței de la 6 la 12 Hz și amplitudine 1,5 cm față de dublarea amplitudinii de la 0,75 la 1,5 cm și frecvență 12 Hz, efectul mai mare al frecvenței asupra creșterii lui I_L se diminuează ($1,28 > 1,21$ față de $1,36 > 1,28$). Se poate deci afirma că și în acest caz ca și la domeniul A, zona II, dublarea frecvenței este mai eficientă decât dublarea amplitudinii în creșterea curentului limită.

Considerații similare se pot face și asupra valorilor din tabel care se referă la sistemul $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Desigur comparațiile făcute poartă o doză de echivoc deoarece dublarea unui parametru se face în condițiile menținerii constante a celuilalt și ca atare, constatarea că efectul creșterii frecvenței pe zonele II ale ambelor domenii este mai pregnant decât efectul creșterii amplitudinii, trebuie să capete un caracter mai cert și mai univoc. În acest scop considerăm ca mult mai potrivită analiza dependențelor $I_L = f(\text{Re})$ și $k_L = f(\text{Re})$, date în figurile 5 - 8 și compararea valorilor I_L și respectiv k_L la un același Re . Pentru simplificare ne vom referi de asemenea la sistemul $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (fig. 5 și 6).

Dependențele din cele două figuri, ne permit să facem o comparație mai logică și mai riguroasă la un același Reynolds pentru două situații distincte și net diferențiate de realizare a acestei cifre Re : amplitudini mici și frecvențe mari pentru cazul 1 și amplitudini mari și frecvențe mici pentru cazul 2.

Dacă acum pentru exemplificare ne vom referi de exemplu la $\text{Re} = 170$ și facem comparație între cele două situații de vibrație,

se observă că valorile lui I_L și k_L sînt net mai mici în cazul figurii 6 față de figura 5 pe tot domeniul de frecvențe și amplitudini urmărit (care duc la $Re = 170$), ceea ce arată că nu este indiferent, cel puțin pentru această zonă, modul în care se realizează vibrarea electrodului.

Cifra Re , așa cum am arătat mai sus și cum se arată în literatură caracterizează influența vibrării, dar nu caracterizează complet efectul vibrării. Comparația făcută anterior pentru $Re=170$ se poate generaliza pe tot domeniul valorilor mai mari decît $Re = 40 - 50$, adică se constată că efectul vibrării asupra lui I_L și k_L este mai eficient dacă vibrarea se realizează la frecvențe mari și amplitudini mici decît cu frecvențe mici și amplitudini mari.

Și pentru primele zone ($Re < 20 - 30$), se pot face comparații similare dar diferențierile sînt mai puțin nete. Așa de exemplu la $Re = 10$ deși k_L și I_L sînt mai mari pentru primul tip de vibrare, rămîn apropiate de valorile realizate prin cel de al doilea tip de vibrare. Pentru această zonă a valorilor Re , caracterizată ca zonă de curgere forțată staționară /164-167/ se reține deci că cifra Re caracterizează destul de bine curgerea și este suficientă pentru definirea dependenței lui I_L și k_L de regimul hidrodinamic.

În zona de tranziție și foarte evident în zona turbulențelor Karman, cifra Re nu mai caracterizează suficient dependențele I_L și k_L de parametrii de vibrare, modul în care se realizează vibrarea, în deosebi frecvența de vibrare, joacă un rol deosebit de important.

Reproductibilitatea slabă și chiar scăderea curentului limită la frecvențe mari ($f > 60$ Hz) presupunem că se datorește unei oscilații a lichidului și electrodului decurgînd în așa fel încît situația ar fi echivalentă cu o stagnare sau mai exact o quasistagnare comparativ cu transportul de masă la o frecvență mai scăzută.

5. Considerații privind mecanismul transportului de masă /169/

Cele stabilite de noi, au pus în evidență cel puțin caracterizarea complexității influenței vibrării și faptul că în funcție de cifra Re și de modul de realizare a vibrării, legitatea după care se face transportul de masă poate să se schimbe. Ecuațiile

empirice stabilite evidențiază acest lucru.

O analiză comparativă asupra mecanismelor de transport de masă la electrozi vibrați face obiectul lucrării. /162/ De fapt, analiza se rezumă la câteva mecanisme de transport propuse în literatură și se verifică pentru un caz concret, în scopul precizării mecanismului cel mai probabil. Mecanismele de transport sînt exprimate prin: 1 - modelul de stare evasistaționară; 2 - conceptul filmului întins; 3 - conceptul privind micșorarea grosimii stratului limită și 4 - conceptul care leagă viteza de oscilație și timpul de concentrație.

Deoarece în situațiile reale, concrete, aceste mecanisme nu se verifică exact, e de presupus un mecanism real mai complicat decît mecanismele pure nominalizate mai sus. Funcție de caracteristicile geometrice, caracteristicile de vibrare și cele hidrodinamice, mecanismul preponderent poate să se schimbe.

În cazul concret al cercetărilor noastre, care s-au referit la vibrarea unui electrod cilindric orizontal, perpendicular pe axa sa, pentru cele două tipuri de realizare a vibrării folosite, am afirmat că trecerea de la zonele I la zonele II prin intermediul unei zone de tranziție se datorește schimbării condițiilor hidrodinamice. Schimbarea acestor condiții, e de presupus să corespundă și unor schimbări în mecanismul de transport de masă.

Prin analogie și comparație cu ecuațiile existente în literatură pentru situații în care predomină un anumit mecanism de transport, am încercat să caracterizăm influența vibrării în cazurile urmărite de noi. În funcție de concordanța cu tipuri de ecuații similare care leagă numerele criteriale Sherwood (Sh), Schmidt (Sc) și Reynolds (Re) sau (și) relațiile care caracterizează expresia coeficientului de transport de masă (k_L) pentru mecanismele de transport definite, am putut preciza mecanismul de transport cel mai probabil.

Pentru zonele I la ambele moduri de realizare a vibrării: - modul I (domeniul A) cu vibrator electromagnetic: amplitudini 0,005 - 0,05 cm și frecvențe 30 - 60 Hz; - modul II (domeniul B) cu vibrator mecanic: amplitudini 0,05 - 0,12 cm și frecvențe 4 - 12 Hz, am presupus că s-ar aplica un mecanism de micșorare a grosimii stratului limită, deoarece transportul de masă decurge la $Re < 30$ cînd în concordanță și cu o interpretare dată

in literatură, are loc un regim de curgere cu "turbioni atașați" /166/.

In acord cu literatura /156/, /159/ am încercat stabilirea unei relații criteriale între Sh, Sc și Re (noi am luat la Sc = ν/D = constant; $D = 0,698 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. /11/, /134/, /149/).

Reprezentând grafic dependențele ln Sh în funcție de ln Re pentru sistemul Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ în 1M KCl (concentrațiile speciilor reactante egale și cuprinse între 10⁻³M și 5·10⁻³M în cazul A și respectiv între 2,5·10⁻³M și 7,5·10⁻³M în cazul B) la reducere (Sh = $k_L \cdot d/D$; Re = $4afd/\nu$) am stabilit relații liniare, cum se exemplifică în figurile 9 și 10.

Aceste dependențe corespund la ecuații generale de forma:

$$Sh = C_1 Re^m \quad (8)$$

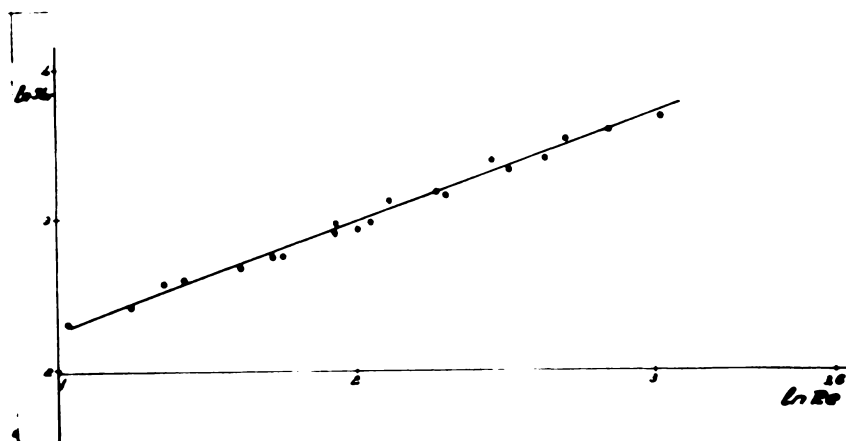


Fig. 9.

Reprezentarea grafică a logaritmului cifrei Sh în funcție de logaritmul cifrei Re pentru sistemul Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ în 1M KCl, (proces de reducere) la frecvențele: 30 - 60 Hz și amplitudinile: 0,005 - 0,05 cm.

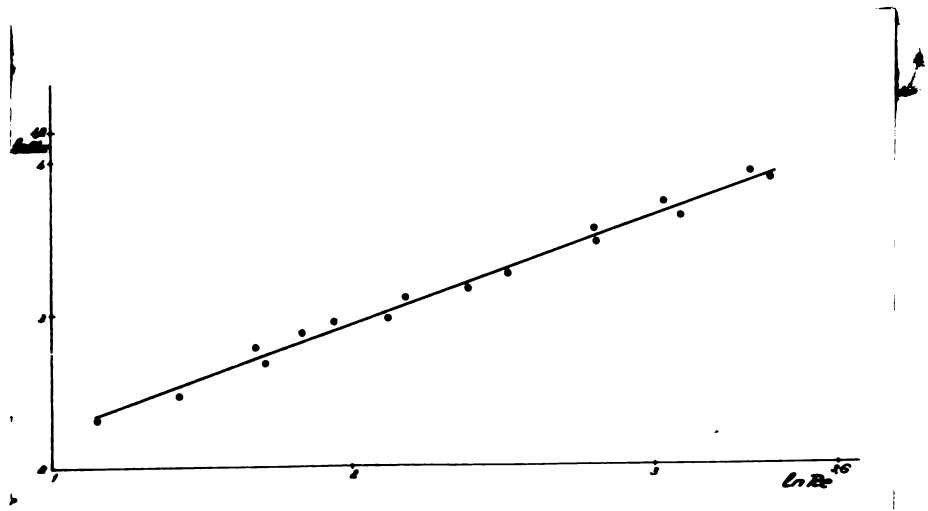


Fig.10.

Representarea grafică a logaritmului cifrei Sh în funcție de logaritmul cifrei Re pentru sistemul $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ în 1M KCl, (proces de reducere, la frecvențele: 4 - 12 Hz și amplitudinile: 0,05 - 0,15 cm.

Din dependențele concrete am găsit că relația (8) devine:

$$Sh = 3,28 \cdot Re^{0,51} \quad (8')$$

pentru primul mod de realizare a vibrației (fig.9) și:

$$Sh = 4,71 \cdot Re^{0,70} \quad (8'')$$

pentru cel de al doilea mod de realizare a vibrației (fig.10), deci practic relații analoge ca formă.

Deoarece Sc a fost constant, iar în literatură ecuațiile de acest tip fac corelația între Sh , Sc și Re am putut presupune că C_1 din relația (8) poate fi exprimat sub forma:

$$C_1 = C_2 \cdot Sc^n \quad (9)$$

unde C_2 este o constantă.

Înlocuirea lui C_1 din (9) în (8) conduce la:

$$Sh = C_2 Sc^n Re^m \quad (10)$$

In literatură /159/ se subliniază că prin analogie cu formele de ecuație de acest tip întâlnite, exprimarea criterială se face sub forma:

$$Sh Sc^{-1/3} = \varphi(Re)^m \quad (11)$$

Am considerat că și ecuațiile noastre de tipul ecuației (10) pot fi scrise într-o formă analoagă adică:

$$Sh Sc^{-n} = C_2 Re^m \quad (12)$$

Deoarece puterea lui Sc de $-1/3$ este considerată caracteristică, am încercat punerea relației (12) într-o formă analoagă cu relația Gibert /159/, făcând n din relația (12) egal cu $1/3$.

Pentru această valoare a lui n ecuațiile (8) - (8'') puse în forma (10) și respectiv (12) devin:

$$Sh Sc^{-1/3} = 0,491 Re^{0,51} \quad (12a)$$

pentru primul mod de realizare a vibrației și

$$Sh Sc^{-1/3} = 0,420 Re^{0,70} \quad (12b)$$

pentru cel de al doilea mod de vibrație.

Gibert /159/ a găsit pentru electrozi sferici relații de acest tip ca de exemplu:

$$Sh Sc^{-1/3} = C_2 Re^{n_1} \quad (13)$$

(la $2a/d > 1,5$; a = amplitudinea; d = diametrul sferei și $n_1 = 0,55$; $0 < a < 2,4$ cm; $0,4 < f < 3,3$ Hz).

iar Podesta /156/ pentru electrod orizontal disc vibrat perpendicular pe planul discului chiar la sistemul $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ o relație:

$$Sh Sc^{-1/2} = 0,07 Re^{3/4} \quad (14)$$

(pentru frecvențe 20 - 100 Hz și amplitudini mai mici decât 0,11 cm).

După cum se vede, ecuațiile (13) și (14) sînt analoge ca formă cu (12a) și (12b), numai că în ecuația (14) apare $Sc^{-1/2}$.

Dacă în cazul relației (12) am fi dat lui n valoarea $1/2$, ecuațiile (12a) și (12b) ar fi devenit:

$$Sh Sc^{-1/2} = 0,086 Re^{0,51} \quad (12c)$$

$$Sh Sc^{-1/2} = 0,125 Re^{0,70} \quad (12d)$$

Prin urmare am găsit relații analoge ca formă cu ambii autori. Puterile lui Re se situează între aceleași limite (0,5 - 0,75) iar restul constantelor diferă, dependent de forma, dimensiunile electrodului, parametrii concreți de vibrație și sistemul electrochimic.

Acest tip de relații găsit de noi corespund mecanismului de transport prin care vibrația are ca efect reducerea grosimii stratului limită /156/, /159/.

Pe baza relațiilor stabilite, putem exprima dependența grosimii stratului limită nernstian la electrodul vibrat de parametrii vibraționali.

Cum $Sh = k_L d/D$ și $\delta = D/k_L$, ($\delta = \frac{C_{vol}}{\partial C / \partial x}|_{x=0}$ /156/;

$$k_L = D \frac{1}{C_{vol}} \frac{\partial C}{\partial x}|_{x=0} \quad /162/; \text{ noi am dedus: } k_L = D \frac{1}{\delta},$$

atunci pentru δ (mediu), în domeniul în care se aplică relațiile de mai sus am găsit:

pornind de la (12a) și (12b)

$$\delta = \frac{1,01}{d^{0,49}} \frac{0,18}{a^{0,51}} \frac{D^{0,33}}{r^{0,51}} \quad (15a)$$

$$\delta = \frac{0,901}{d^{0,50}} \frac{0,36}{a^{0,70}} \frac{D^{0,33}}{r^{0,70}} \quad (15b)$$

și respectiv pornind de la ecuațiile (12c) și (12d):

$$\delta = \frac{5,80}{d^{0,49}} \frac{0,01}{a^{0,51}} \frac{D^{0,50}}{r^{0,51}} \quad (15c)$$

$$\delta = \frac{3,03 \cdot 0,20 \cdot D^{0,50}}{a^{-0,30} \cdot f^{0,70}} \quad (15a)$$

In tabela 5 se redau valorile δ calculate pe baza ecuației (15a) și respectiv (15b), corespunzătoare zonelor I.

T a b e l a 5.

Valorile grosimii stratului limită mediu de difuziune la diferite amplitudini și frecvențe

Domeniul	a cm	f Hz	$\delta \cdot 10^3$ cm	
I. 30-60 Hz; 0,005-0,05 cm	0,005	30	7,21	
	0,01	30	5,06	
	0,05	30	2,23	
	0,005	40	6,22	
	0,01	40	4,37	
	0,04	40	2,10	
	0,005	50	5,50	
	0,01	50	3,90	
	0,05	50	1,70	
	0,005	60	5,06	
	0,03	60	2,03	
	0,05	60	1,56	
	II. 4-12 Hz; 0,05-0,15 cm	0,10	4	5,20
		0,12	4	4,60
		0,15	4	3,90
0,10		8	3,20	
0,12		8	2,80	
0,15		8	2,40	
0,10		10	2,70	
0,12		10	2,40	
0,15		10	2,10	
0,10		12	2,40	
0,12		12	2,10	
0,15		12	1,80	

După cum se poate observa, se obține o grosime a stratului limită mediu de difuziune de ordinul 10^{-3} cm (față de ordinul 10^{-2} cm dat în literatură /1/ pentru convecția naturală, deci convecția la electrod staționar).

Din tabel se observă că la amplitudine constantă grosimea stratului limită mediu de difuziune δ scade cu creșterea frecvenței. La fel la frecvență constantă, δ scade cu creșterea amplitudinii.

Pentru domeniul I, la frecvență constantă se observă că scăderea lui δ cu creșterea amplitudinii se atenuează în spre amplitudinile mari, pe când la amplitudine constantă se observă că scăderea lui δ cu creșterea frecvenței e de asemenea mai atenuată.

Pentru domeniul II, se vede o legitate analoagă dar după cum rezultă din exponenții relației (15d), pentru acest domeniu scăderea lui δ este mai pronunțată la creșterea lui a și respectiv f .

După cum se vede din tabel, un același δ (mic) se poate obține de exemplu la frecvența mare de 40 Hz și amplitudinea de 0,04 cm, sau la frecvență mică de 10 Hz și amplitudine mai mare de 0,15 cm.

Analizând dependențele stabilite experimental de parametrii de vibrație, pentru zonele I, am încercat să precizăm mecanismul probabil de transport de masă și prin înlocuirea datelor noastre în relațiile privind transportul de masă la un electrod vibrat, date în lucrarea /162/ pentru celelalte concepte, exceptând cel discutat mai sus. Relațiile nu s-au verificat. Aceasta ar pleda pentru considerațiile noastre, adică pentru zonele I indiferent de modul de realizare a vibrației, mecanismul de transport este exprimat prin conceptul privind micșorarea grosimii stratului limită.

Pentru zonele II am procedat similar, dar nu am putut găsi o ecuație criterială de corelare a numerelor Sh , Sc , Re . Așa cum s-a arătat mai sus, în acest domeniu, al "turbionilor detașați" coeficientul de transport k_L este o funcție liniară de frecvență pentru amplitudine constantă și respectiv o funcție liniară de amplitudine la frecvență constantă. De asemenea am stabilit că pentru o anumită amplitudine, k_L este funcție de Re (la varierea frecvenței) și respectiv pentru o anumită frecvență, k_L este funcție liniară de Re (la varierea amplitudinii).

Totodată am arătat că în aceste zone (- domeniul I (A) al frecvențelor 30 - 60 Hz și amplitudinilor 0,08 - 0,2 cm; - domeniul II (B) al frecvențelor 4 - 12 Hz și amplitudini 0,6 - 1,5 cm; nu este indiferent cum se realizează vibrarea și cum se obține un același Re, efectul măririi frecvenței fiind mai pregnant. Menționăm că pentru dependențele liniare $k_L = \varphi(Re)$ pantele dreptelor și ordonatele la origine variază cu amplitudinea și respectiv frecvența.

Incercările de corelare a datelor noastre experimentale obținute în aceste zone cu relații privind mecanismele de transport nu au dat concordanțe decît cu mecanismul care ține seama de efectul combinat al vitezei oscilatorii și a cîmpului de concentrație. După acest mecanism, a fost dedusă o relație care dă coeficientul de transport mediu /162/. Această relație este:

$$\bar{k} = \frac{0,809 D^{2/3} a^{1/3} (2\sqrt{f})^{1/2}}{\gamma^{1/6} L^{1/3}} \quad (16)$$

unde L, lungimea ariei active în cazul nostru am asimilat-o cu diametrul cilindrului.

Înlocuind datele noastre la diferite situații de vibrare (varierea lui a, varierea lui f), pentru cele două moduri de realizare a vibrării, am găsit o destul de bună concordanță între k_L calculat cu relația (16) și k_L stabilit din curenții limita experimental, obținuți în zonele II.

În tabela 6 ilustrăm acest lucru și dăm pentru cîteva exemple și abaterea procentuală față de k_L calculat cu relația (16).

Verificarea ecuației (16) este în concordanță cu constatările noastre privind efectul mai pregnant al măririi frecvenței față de acela al măririi amplitudinii, cum reiese din puterile lui a și f.

Neconcordanțele care totuși există ar putea fi datorate fie unui mecanism combinat mai complex, cum ar fi instituirea unor defazaje chiar între oscilațiile diferitelor straturi de lichid, fie unor "amortizări" a oscilației imprimate de vibrarea electrodului prin deplasarea volumului de lichid în zona în care nu mai are loc transportul de masă la electrod ($C = C_{\text{volum}}$).

Incercările de verificare a relației (16), într-un mod analog în zonele I și de tranziție au arătat neconcordanțe, așa cum de fapt era de așteptat.

T a b e l a 6.

Datele privind verificarea mecanismului de transport care ține seama de efectul combinat al vitezei oscilatorii și a cimpului de concentrație în zonele II pentru sistemul $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ în 1M KCl (reducere).

Nr.	a cm	f Hz	k_L calc. 10^3 din ec.(16)	k_L exp. 10^3 din I_L	abaterea	D o m e n i u l
1	0,1	30	8,10	7,40	8,6	I. f = 30-60 Hz a = 0,08-0,2 cm Concentrația: $10^{-3}M - 5 \cdot 10^{-3}M$
2	0,2	30	10,20	9,80	3,2	
3	0,1	40	9,30	9,10	2,2	
4	0,2	40	11,78	11,58	1,7	
5	0,1	50	10,45	10,70	-2,3	
6	0,2	50	13,20	13,40	-1,6	
7	0,2	60	14,40	15,28	-6,1	
1	0,8	6	9,00	9,10	-1,1	II. f = 4-12 Hz a = 0,6-1,5 cm Concentrația: $2,5 \cdot 10^{-3}M - 7,5 \cdot 10^{-3}M$
2	1,5	6	11,10	11,70	-5,4	
3	0,6	8	9,40	9,40	0,0	
4	1,5	8	12,80	12,50	2,3	
5	0,8	10	11,60	11,00	5,2	
6	1,5	10	14,30	13,70	4,2	
7	0,6	12	15,70	14,60	7,0	

Discutarea rezultatelor.

Pe domeniul urmărit, al parametrilor de vibrație, curentul limită nu poate crește oricât și creșterea sa se realizează tot mai greu pe măsura creșterii cifrei Re. Această situație arată că în domeniul curentului limită nu se poate elimina suprațensiunea de transfer de masă. Acest lucru ar fi posibil doar în zonele curenților care preced curenții limită, domeniu pe care de altfel l-am urmărit la stabilirea parametrilor cinetici. (Cap. B.I.)

La creșterea cifrei Re, limitările hidrodinamice devin tot mai pronunțate și creșterea curentului limită se realizează tot mai greu.

Indiferent de modul de realizare a vibrației, am stabilit că legea după care variază coeficientul de transport de masă se schimbă o dată cu schimbarea cifrei Re.

Am distins două zone liniare situate la $Re < 20 \sim 30$ și $Re > 50 \sim 60$, în cea de a doua zonă panta dreptei fiind mult mai mică decât în prima. Între acestea s-a manifestat o zonă de tranziție.

Cele două zone liniare au fost corelate cu cele 4 ecuații stabilite, care leagă curentul limită de parametrii de vibrație (a, f).

Pe baza celor patru ecuații s-au reprezentat grafic dependențele simultane ale lui I_L și k_L de amplitudine, frecvență și cifra Re , pentru două situații distincte de realizare a vibrației (amplitudini mici și frecvențe mari și respectiv amplitudini mari și frecvențe mici).

Din figurile respective (5 - 8) se poate citi ușor valoarea Re care corespunde la un același I_L și k_L realizat la amplitudini și frecvențe diferite.

În zonele $Re < 20 - 30$ diferențierile între valorile I_L și k_L pentru diferite amplitudini și frecvențe sînt mici, la Re peste 40 - 50 aceste diferențieri se accentuează, ca la creșterea în continuare la valori 150 - 250 din nou să se atenueze. În domeniul turbulențelor Karman se observă diferențieri maxime.

S-a pus în evidență faptul că cifra Re caracterizează influența vibrației asupra lui I_L și k_L , dar că un factor deosebit de important este și modul în care se realizează vibrația. Astfel, vibrația la frecvențe mari și amplitudini mici este mai eficientă ca cea la frecvențe mici și amplitudini mari.

Pentru zonele I, indiferent de modul de realizare a vibrației (domeniul I(A), vibrator electromagnetic $f = 30 - 60$ Hz; domeniul II(B), vibrator mecanic $f = 4 - 12$ Hz), am stabilit preponderența mecanismului de transport la care influența vibrației se manifestă prin micșorarea grosimii stratului limită nernstian.

Pentru zonele II, indiferent de felul de realizare a vibrației s-a găsit că cel mai probabil pentru a explica influența favorabilă a vibrației asupra intensificării procesului de transport, este mecanismul care ține seama de efectul combinat al vitezei oscilatorii și al cîmpului de concentrație.

C. C O N C L U Z I I

Reacțiile de oxido-reducere studiate, sînt controlate cu precădere de transportul de masă al speciilor reactante la și de la suprafața electrodului, deci viteza procesului de electrod este condiționată astfel de creșterea valorii curentului limită, realizată prin intensificarea transportului de masă.

Folosind electrodul vibrat, am urmărit trei aspecte mai importante:

- I. Calculul parametrilor cinetici.
- II. Influența vibrării electrodului asupra valorilor curentului limită și respectiv asupra randamentelor de curent.
- III. Influența parametrilor de vibrație (amplitudine, frecvență) asupra valorilor curentului limită și definiția mecanismului de transport de masă.

La obținerea datelor experimentale s-a urmat o cale clasică, cea a analizei și comparării curbelor de polarizare obținute în condiții galvanostatice.

Pentru vibrarea electrodului s-au folosit două tipuri de vibratoare: a) - vibrator electromagnetic (frecvențe între 30 - 50 Hz și amplitudini între 0,005 - 0,2 cm) și b) - vibrator mecanic cu excentric (frecvențe 4 - 12 Hz și amplitudini 0,05 - 1,5 cm).

În capitolul I din partea doua (B) s-au determinat parametrii cinetici corespunzători sistemelor: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$ în 1N H_2SO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ în 1N H_2SO_4 și $\text{I}_2(\text{SO}_4)_2/\text{I}_2\text{SO}_4$ în 15N H_2SO_4 (temperatura = 25°C; frecvența $f = 50$ Hz; amplitudinea $a = 0,2$ cm).

Determinările prezentate în acest capitol se pot rezuma în următoarele:

Vibrînd electrodul, se realizează o lărgire sensibilă a domeniului de existență a supratensiunii de transfer de sarcină pure, ceea ce permite o trasare corectă a dreptelor $\log i = f(\eta)$ și o extrapolare comodă a acestora la $\eta = 0$ în vederea calculării densității de curent de schimb și respectiv a coeficientului de transfer.

Astfel, pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} și Ce^{4+}/Ce^{3+} s-au calculat densitățile de curent de schimb (i_0), densitățile de curent de schimb standard (i_0^0), constantele de viteză (k) și coeficienții de transfer ($1 - \alpha$) pentru procesul de reducere, iar în cazul sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} și mărimile i_0 , i_0^0 , k și α corespunzătoare procesului de oxidare.

Pentru sistemul Tl^{3+}/Al^+ care prezintă două reacții de transfer succesive, s-au calculat:

a) - pentru procesul de oxidare, densitățile de curent de schimb $i_{0,r}$, densitatea de curent de schimb standard $i_{0,r}^0$ și coeficientul de transfer α_r și b) - pentru procesul de reducere mărimile corespunzătoare: $i_{0,o}$, $i_{0,o}^0$ și $1 - \alpha_o$.

Rezultatele obținute de noi sînt în bună concordanță cu cele găsite de alți autori.

În capitolul II a părții a doua (B), s-a urmărit influența vibrării electrodului asupra valorilor curentului limită pentru o serie de sisteme redox, astfel:

a) în procesul de oxidare al ferocianurii de potasiu (anod de platină și respectiv nichel; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,2 cm; concentrația speciei reactante: 20, 50, 100 și 200 g/l $K_4Fe(CN)_6$ în 0,1N KOH; temperatura: 23°, 33°, 43° și 55°C);

b) în procesul de reducere al sulfatului de ceriu (IV) (catod de platină și respectiv plumb; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,2 cm; concentrația speciei reactante: 5, 10 și 15 g/l $Ce(SO_4)_2$ în 1N H_2SO_4 ; temperatura: 20°, 35° și 55°C);

c) în procesul de oxidare al sulfatului de talu (I) (anod de platină; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,2 cm; concentrația speciei reactante: 1,25, 2,5 și 5 g/l Tl_2SO_4 în 4N H_2SO_4 ; temperatura: 25°, 41° și 55°C).

În același capitol, s-a urmărit influența vibrării electrodului asupra valorilor de curent pentru procesele:

- oxidarea ferocianurii de potasiu (concentrația soluției electrolizate: 200 g/l $K_4Fe(CN)_6$ în 0,1N KOH; anod de nichel; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,2 cm; temperatura: 23°, 33°, 43° și 53°C; densitatea de curent cuprinsă între 0,01 - 0,26 A/cm²);

- oxidarea sulfatului de ceriu (III) (concentrația soluției electrolizate: 15 g/l $Ce_2(SO_4)_3$ în 1N H_2SO_4 ; anod de plumb;

frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,2 cm; temperatura: 20°, 35° și 50°C; densitatea de curent cuprinsă între 0,01 - 0,04 A/cm²;

- reducerea sulfatului de ceriu (IV) (concentrația soluției electrolizate: 15 g/l Ce(SO₄)₂ în 1N H₂SO₄; catod de plumb; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,2 cm; temperatura: 20°, 35° și 50°C; densitatea de curent cuprinsă între 0,01 - 0,04 A/cm²);

- oxidarea sulfatului de talu (I) (concentrația soluției electrolizate: 5 g/l Tl₂SO₄ în 4N H₂SO₄; anod de plumb; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,2 cm; temperatura: 25°C; densitatea de curent cuprinsă între 0,0025 - 0,02 A/cm²);

- oxidarea sulfatului de crom (III) la acid cronic (concentrația soluției electrolizate: 10, 20 și 40 g/l Cr₂(SO₄)₃ în 1N H₂SO₄; anod de plumb; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,15 cm; temperatura: 53°, 63° și 73°C; densitatea de curent cuprinsă între 0,025 - 0,616 A/cm²);

- oxidarea manganatului de potasiu la permanganat de potasiu (concentrația soluției electrolizate: 25 g/l K₂MnO₄ în 2N KOH; anod de nichel; frecvența = 50 Hz; amplitudinea = 0,15 cm; temperatura: 20°, 40° și 60°C; densitatea de curent cuprinsă între 0,021 - 0,582 A/cm²).

Din determinările experimentale prezentate în acest capitol se pot rezuma următoarele concluzii:

1. Vibrarea electrodului mărește într-o măsură însemnată viteza de desfășurare a procesului, exprimată prin curenți limitați de 10 - 13 ori mai mari comparativ cu cei obținuți la electrodul staționar.

2. Influența favorabilă a vibrării este deosebit de accentuată la:

- temperaturi scăzute;
- concentrații mici ale speciei supuse electrolizei;
- densități de curent ridicate;
- grade de oxidare, respectiv reducere avansate (adică atunci când scade concentrația speciei reactante în decursul procesului).

3. Vibrarea electrodului, permite desfășurarea proceselor de oxidare, respectiv reducere, cu randamente de curent convenabile până la grade de oxidare, respectiv reducere înaintate.

4. Prin faptul că vibrarea electrodului permite conducerea unor asemenea procese la densități de curent mult mai mari comparativ cu desfășurarea acestora pe electrodul staționar, se realizează o creștere însemnată a productivității celulelor de electro-liză.

În capitolul III din partea doua (B), s-a urmărit influența parametrilor de vibrație (amplitudinea, frecvența) asupra curentului limită în cazul sistemelor redox: $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ în 1M KCl, $Fe_2(SO_4)_3/FeSO_4$ în 1M H_2SO_4 , $Ce(SO_4)_2/Ce_2(SO_4)_3$ în 1M H_2SO_4 .

S-a lucrat cu frecvențe de 30 - 60 Hz și amplitudini 0,005 - 0,2 cm (domeniu realizat cu vibrator electromagnetic și nominalizat prin "domeniul I") și respectiv frecvențe 4 - 12 Hz și amplitudini 0,05 - 1,5 cm (domeniul realizat cu vibratorul mecanic cu excentric și nominalizat prin "domeniul II").

Dependențele experimentale și interpretările date se pot rezuma în următoarele concluzii:

1. Pe domeniul urmărit al parametrilor de vibrație, curentul limită nu poate crește oricât, creșterea sa realizându-se din ce în ce mai greu pe seama creșterii cifrei Re datorită faptului că se creează o situație analoagă cu o diminuare a intensității transportului, echivalentă unei stagneri relative comparativ cu situațiile de vibrație la cifra Re mai mică. Adică intensificarea transportului nu mai urmărește creșterea parametrilor de vibrație, situația reflectând o limitare hidrodinamică având drept consecință o limitare a creșterii vitezei procesului.

2. În domeniul curentului limită, nu se poate elimina suprațensiunea de transfer de masă (acest lucru ar fi posibil în zonele curenților care preced curenții limită, domeniu pe care l-am urmărit la stabilirea parametrilor cinetici).

3. Indiferent de modul de realizare a vibrației, am stabilit că legea după care variază coeficientul de transport de masă se schimbă la schimbarea cifrei Re .

Am distins două zone liniare, situate la $Re \sim 20 \sim 30$ și $Re > 50 \sim 60$, în a doua zonă panta dreptei fiind mult mai mică decât în prima. Între cele două zone a existat o zonă de tranziție.

4. Cele două zone liniare au fost corelate cu cele 4 ecuații stabilite, care leagă curentul limită de parametri de vibrație.

Pe baza celor patru ecuații, s-au reprezentat grafic simultan dependențele curentului limită (I_L) și a coeficientului de transport de masă (k_L) de amplitudine, frecvență și cifra Re , pentru

cele două situații distincte de realizare a vibrații (amplitudini mici și frecvențe mari și amplitudini mari și frecvențe mici).

Din figurile respective (5 - 8) se poate citi ușor valoarea R_e care corespunde la un același I_L și k_L realizat la amplitudine și frecvențe de vibrație diferite și de asemenea pentru un același R_e se pot citi I_L și k_L realizate la amplitudini și frecvențe diferite.

5. S-a pus în evidență faptul că cifra R_e caracterizează influența vibrații asupra lui I_L și k_L , dar un factor deosebit de important este modul în care se realizează vibrația. Astfel, vibrația la frecvențe mari și amplitudini mici este mai eficientă ca cea la frecvențe mici și amplitudini mari.

6. Pentru zonele I, indiferent de modul de realizare a vibrații, (domeniul I: $f = 30-60$ Hz, $a = 0,005-0,05$ cm; domeniul II: $f = 4-12$ Hz, $a = 0,05-0,15$ cm) s-a stabilit preponderența mecanismului de transport la care influența vibrații se manifestă prin micșorarea grosimii stratului limită nernstian. Totodată s-au stabilit expresii care corelează grosimea stratului limită mediu de difuziune cu parametrii de vibrație și caracteristicile electrodului și electrolitului.

7. Pentru zonele II, indiferent de felul de realizare a vibrații (domeniul I: $f = 30-60$ Hz, $a = 0,08-0,2$ cm; domeniul II: $f = 4-12$ Hz, $a = 0,6-1,5$ cm) s-a găsit, ca cel mai probabil pentru a explica influența favorabilă a vibrații asupra intensificării procesului de transport de masă, mecanismul care ține seama de efectul combinat al vitezei oscilatorii și al cimpului de concentrație.

B I B L I O G R A F I E

1. K.J.Vetter: "Elektrochemische Kinetik" Springer-Verlag, Berlin, 1961.
2. B.B.Damaskin: "The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions" Mc. Graw-Hill Book Comp. New-York, 1967.
3. D.Jahn, A.Vielstich, J.Electrochem.Soc., 109(9), 849 (1962).
4. V.G.Levich: "Physico-Chemical Hydrodynamics" Academy of Sciences of the USSR Press, 1959.
5. J.Koutecky, V.G.Levich, J.Phys.Chem., 32, 1565 (1958).
6. H.Gerischer, Z.Elektrochem., 54, 366 (1950).
7. K.J.Vetter, Z.phys.Chem., 196, 360 (1951).
8. J.Jordon, Analyt.Chem., 27, 1708 (1955).
9. J.L.B.Randles, Canad.J.Chem., 37, 238 (1958).
10. K.J.Vetter, G.Thienke, Z.Elektrochem., 64, 805 (1960).
11. Z.Gallus, Ralph.N.Adams, J.Phys.Chem., 67, 866 (1963).
12. S.Tanaka, R.Tamumushi, Electrochim.Acta, 9, 963 (1964).
13. Kapoor C.Pamesh, K.C.K.Nathur, Indian,J.Appl.Chem., 8(12), 168 (1970).
14. J.H.Angell, T.Dickinson, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 35, 55 (1972).
15. O.G.Deryagina, E.P.Paleolog, Elektrokhimiya, 8(3), 431 (1972).
16. J.Margarit, G.Dobosi, M.Levy, Bull.Soc.chim.France, 5, 2096 (1972).
17. A.Schmickler, A.Vielstich, Electrochim.Acta, 19(12), 963 (1974).
18. O.B.Khachatryan, A.A.Belyakova, V.S.Gorbachev, Zhur.fiz.Khim., 49(2), 363 (1975).
19. Katsuda, Hiroaki, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem. 35, 77 (1972).

20. D.H. Algeil, T. Dickinson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 35, 60 (1972).
21. V.V. Emel'yanenko, A.M. Skundin, *Elektrokhimiya*, 11(9), 1335 (1975).
22. V. Frlher, *Zh. Fiz. Khim.*, 22, 683 (1948).
23. D.C. Graname, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 370 (1952).
24. P. Teppena, H. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *Rec. Trav. chim. des Pays-Bas*, 85(3), 304 (1966).
25. Z. Berzins, P. Delahay, *Z. Elektrochem.*, 59, 792 (1955).
26. J.D. Rijnen, W.M. Smit, *Rec. Trav. chim.*, 79, 22 (1960).
27. J.H. Sluyters, *ibid.*, 81, 297 (1962).
28. P. Teppena, H. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *Rec. Trav. chim. des Pays-Bas*, 85(7), 662 (1966).
29. I.M. Shersitobitova, D.F. Leikis, B.N. Kabanov, *Elektrokhimiya*, 4(12), 1487 (1968).
30. J. Deslouis, Spelboin, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 28(1), 57 (1970).
31. M.A. Tyagai, G.Va. Kolbasov, *Elektrokhimiya*, 8(3), 455 (1972).
32. I. Devay, T. Garay, L. Meszaros, *Magy. Kem. Foly.*, 79(1), 12 (1973).
33. I.A. Atanasiu, I.C. Răducanu, D. Geană, *Stud. Cercetări Chim. Acad. R.S.R.*, 19(6), 567 (1971).
34. E. Macovschi, *ibid.*, 20(4), 467 (1972).
35. Z. Berzins, P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 6448 (1955).
36. P.A. Bonewitz, G. Schmid, *J. Electrochem. Soc.*, 117(11), 1367 (1970).
37. E.C. Pain, *Electrochim. Acta*, 15, 1313 (1970).
38. G.R. Prabhakara, S.K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 41(3), 473 (1973).
39. H. Gerischer, K. Krause, *Z. physic. Chem.*, 10, 264 (1957).

40. H.P. Van Leeuwen, H.J. Sluyters, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 42(2), 313 (1973).
41. T. Saji, T. Yamada, S. Aoyagin, *ibid.*, 61(2), 147 (1975).
42. H. Shabrang, S. Druckenstein, *J. Electrochem. Soc.*, 121(11), 1439 (1974).
43. V.I. Cernenko, K.I. Litovchenko, Yu.E. Udovenko, *Elektrokhimiya* 7(10), 1476 (1971).
44. R.N. Adams: "Electrochemistry of Solid Electrodes", M. Dekker Inc. New-York 1969.
45. P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1430 (1953).
46. C.A. Johnson, S. Barnartt, *J. Phys. Chem.*, 71, 1637 (1967).
47. *Idem*, *J. Electrochem. Soc.*, 114(12), 1256 (1967).
48. W.J. Plieth, *Ber. Bunsenges, phys. Chem.*, 74(10), 630 (1970).
49. S. Barnartt, C.A. Johnson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 24(1), 226 (1970).
50. K. Niki, Y. Okuda, T. Tomonari, E. Buck, M. Mackerman, *Electrochim. Acta*, 16, 487 (1971).
51. M. Bonnemay, S. Levart, A.A. Pilla, S. Poirier, d'Augé d'Orsay, *ibid.*, 8, 805 (1963).
52. *Idem*, *Compt. Rend.*, 256, 4008 (1963).
53. J. Chevalet, F.M. Kimerle, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 25(2), 275 (1970).
54. H. Fleischmann, T. Joslin, D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 19(8), 511 (1974).
55. H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 59, 494 (1955).
56. R.S. Nicholson, J. Shain, *Anal. Chem.*, 36(4), 706 (1964).
57. A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 13, 349 (1948).
58. R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37(11), 1351 (1965).
59. *Idem*, 38(7), 1406 (1966).
60. J. Cox, T.E. Cummings, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 42(1), 153 (1973).

61. Arjad Mohammad, D.Pletcher, *ibid.*, 59(1), 61 (1975).
62. Z.Gallus, H.Y.Lee, R.N.Adams, *J.Electroanal.Chem.*, 5, 17, (1963).
63. H.Matsuda, P.Delahay, *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 15 (1960).
64. P.Delahay, H.Senda, G.H.Weis, *ibid.*, 83, 312 (1961).
65. P.Delahay: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Edit.by P.Delahay New-York, 1961.
66. H.Senda, P.Delahay, *J.Phys.Chem.*, 65, 1580 (1961).
67. H.F.Agarwal, *J.Electrochem.Soc.*, 110, 237 (1963).
68. V.A.Tyagai, G.Ya.Kolbasov, *Zh.Fiz.Khim.*, 46(9), 2384 (1972).
69. Iden, *Z.phys.Chem.*, 251(1-2), 123 (1972).
70. H.F.Agarwal, S.Qureshi, *Electrochim.Acta*, 19(10), 607 (1974).
71. M.A.M.Devanathan, Abeyagunawardene, Susima, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 62(1), 195 (1975).
72. Aoyagi, Shigeru, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 48(5), 1641 (1975).
73. G.Horanyi, P.Vertes, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 64(2-3), 252 (1975).
74. G.A.Simakin, *Elektrokhimiya*, 11(7), 1026 (1975).
75. I.A.Atanasiu, Neață-Bălescu, Maria, *Rev.Roum.Chim.*, 26(1), 36 (1975).
76. A.A.Yakovleva, R.K.Bairamov, U.I.Veselovskii, *Elektrokhimiya*, 11(3), 515 (1975).
77. R.G.Adams, R.P.Hollandsworth, H.Bennion, Douglas, *J.Electrochem.Soc.*, 122(8), 1043 (1975).
78. Nguyen Cong Han, I.Brenet, P.Chartier, *Ber.Bunsenges.phys.Chem.*, 74(4), 323 (1975).
79. I.A.Atanasiu, Bălescu, Maria, *Rev.Roum.Chim.*, 20(4), 493 (1975).
80. Iden, 20(3), 218 (1975).

81. M. Beley, J. Brenet, P. Chartier, *Ber. Bunsenges phys. Chem.*, 79(4), 317 (1975).
82. I. A. Atanasiu, Neața-Bălescu Maria, Badea Teodora, *Rev. Roum. Chim.*, 25(8), 647 (1975).
83. O. B. Khachatryan, A. A. Belyakova, S. V. Gorbachev, *Zh. Fiz. Khim.*, 49(2), 363 (1975).
84. J. Kuta, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 59(1), 110 (1975).
85. L. Muller, D. Majohr, *Zh. phys. Chem.*, 256(6), 990 (1975).
86. O. R. Brown, S. Clarke, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 70(3), 349 (1976).
87. Akiya Kozawa, *J. Electrochem. Soc. Japn.*, 44(8), 508 (1976).
88. D. B. Freeman, G. Mamantov, *Electrochim. Acta*, 21(4), 257 (1976).
89. E. D. Harris, A. J. Lindsey, *Nature*, 162 (1948).
90. Idem, *Analyst*, 76, 647 (1951).
91. Idem, 76, 650 (1951).
92. Gh. Facsko, *Studii și Cercetări Sti. Chim. Baza Cercetări Sti. Timișoara*, 2, 143 (1955).
93. Gh. Facsko, I. Rădoi, *ibid.*, 4, 107 (1957).
94. Gh. Facsko, *ibid.*, 4, 91 (1957).
95. Gh. Facsko, I. Rădoi, *ibid.*, 8, 265 (1961).
96. Gh. Facsko, I. Rădoi, F. Columbioschi, *ibid.*, 7, 45 (1962).
97. Gh. Facsko, I. Rădoi, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 27, 31 (1961).
98. I. Rădoi, Gh. Facsko, *Stud. Univ. Babeș Bolyai Chem.*, 443(1963)
99. Gh. Facsko, Martea Eugenia, *Bul. Stiinț. Teh. Inst. Politeh. Timișoara, Ser. Chim.*, 19, 257 (1974).
100. Gh. Facsko, I. Rădoi, *Bul. St. și Tehn. I. P. T.*, 1-2, 391 (1960).
101. Gh. Facsko, F. Columbioschi, *Rev. Roum. Chim.*, 11, 207 (1966).

102. M.Spiro, *Electrochim.Acta*, 9, 1531 (1964).
103. R.D.Wales, *ibid.*, 9, 1675 (1964).
104. Z.Gallus, Ralph N.Adams, *J.Phys.Chem.*, 67, 800 (1963).
105. Gh.Facsko, Maria Poraicu, *Rev.Roum.Chim.*, 19(3), 341 (1974).
106. H.Bijnen, H.Smit, *Rec.Trav.chim.*, 79, 203 (1960).
107. F.C.Anson, *Analyt.Chem.*, 196, 930 (1961).
108. Gh.Facsko, Maria Poraicu, *Bul.St.și Tehn.al Inst.Polit. "Traian Vuia" Timișoara, Ser.Chimie*, 20(34), 233 (1975).
109. C.Miteanu; "Chimie Analitică Cantitativă" Ed.Didactică și Pedagogică București 1962.
110. Gh.Facsko, IV Congres internațional I.U.P.A.C., (1957). *Lucrările Congresului*, III, 21.
111. Idem, *Rev.Roum.Chim.*, 21, 191 (1966).
112. Gh.Facsko, Maria Poraicu, *Bul.Stiinț.Teh.Inst.Politeh. Timișoara, Ser.Chim.*, 18(32), 206 (1973).
113. O.Eccin, S.Derendjajev, N.Ladygin, *Zhur.Priklad.Khim.*, 13, 871 (1940).
114. J.V.Petrocelli, A.A.Paolucci, *J.Electrochem.Soc.*, 98, 293 (1952).
115. J.S.Pandles, F.E.Somerton, *Trans.Faraday Soc.*, 48, 951 (1952).
116. I.M.Kolthoff, R.Belcher: "Volumetric Analysis" Intersc. Publis.Inc., New-York, vol.III, p.367, 1957.
117. F.Verbeck, Z.Beckhant, *Bull.Soc.chim.belges*, 67, 204 (1958).
118. Gh.Facsko, Maria Poraicu, *Bul.Stiinț.Teh.Inst.Politeh. Timișoara, Ser.Chim.*, 19(33), 247 (1974).
119. U.I.Lomilov, *Zhur.Priklad.Khim.*, 30, 1785 (1957).
120. M.Kaoppel, *Chem.Eng.Tech.*, 35, 386 (1963).
121. A.I.Matantseev, A.I.Falicheva, N.A.Korson, *Zhur.Priklad. Khim.*, 37(11), 2426 (1964).

122. Gh. Facsko, Maria Poraicu, *Bul. St. și Tehn. al Inst. Polit. "Traian Vuia" Timișoara, Ser. Chimie*, 21(35), 111 (1976).
123. V. Lainer, N. F. Kudriantev: "Bazele galvanostegiei", Ed. Tehnică București, p. 634, 1965.
124. Gh. Facsko, Maria Poraicu, *Bul. St. și Tehn. al Inst. Polit. "Traian Vuia" Timișoara, Ser. Chimie (sub tipar)*.
125. A. F. Gindis, *Elektrokhimiya*, 2(6), 737 (1966).
126. Idem, *Khim. Prom.*, 1, 18 (1967).
127. Spasoje Djordjevic, Milan Vojnovic, Petar Rakin, *Tekhnika (Belgrad)*, 22(1), 122 (1967).
128. R. I. Agladze, N. Mudshiri, L. I. Topchiashvili, *Zhur. Priklad. Khim.*, 34, 1786 (1961).
129. G. Den. Boef, H. I. Van Der Beek, Kn Braef, *Rec. Trav. chim. des Pays-Bas*, 77(11), 1064 (1958).
130. J. E. Orlov, *Z. analyt. Chem.*, 91, 186 (1933).
131. A. I. Dikumar, V. I. Petrenko, *Elektrokhimiya*, 10(8), 1229 (1974).
132. F. Hine, M. Yasuda, R. Nakamura, Twoda, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1185 (1975).
133. A. Juodnasis, R. Visomirakis, *Elektrokhimiya*, 11(4), 673 (1975).
134. D. J. Pickett, K. L. Ong, *Electrochim. Acta*, 19(12), 875 (1974).
135. D. J. Pickett, *ibid.*, 20(10), 803 (1975).
136. C. W. Tobias, M. Eisenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 99(12), 359 (1952).
137. M. Eisenberg, C. W. Tobias, C. R. Wilke, *ibid.*, 101, 307 (1954).
138. J. Newman, D. Bennion, C. W. Tobias, *Ber. Bunsenges phys. Chem.*, 69(7), 608 (1969).
139. G. K. Dikumar, *Elektrokhimiya*, 11(9), 1411 (1975).
140. P. Pierini, P. Appel, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 123(3), 366 (1976).
141. J. Margarit, G. Dobosi, E. Levy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7-8, 1509 (1975).

142. Tokuda, Koichi, Bruckenstein Stanley, Miller Barry, *J. Electrochem. Soc.*, 122(10), 1316 (1975).
143. E.A. Budreiko, N. Yu. Zhvanko, *Zh. Fiz. Khim.*, 49(7), 1843 (1975).
144. F. Laghouiter, A. Laghouiter, M. Daguinet, D. Bodirot, *Electrochim. Acta*, 20(8), 547 (1975).
145. P.R. Naderbaum, T.Z. Fahidy, *J. Electrochem. Soc.*, 122(8), 1035 (1975).
146. A.R. Despic, M.V. Mitrovic, B. Nikotic, S.D. Cvijovic, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 60(2), 141 (1975).
147. C.M. Mohr, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 122(7), 928 (1975).
148. P. Kh. Kishinevskii, T.S. Kornienko, I.I. Stepygin, *Elektrokhimiya*, 11(5), 804 (1975).
149. K.J. Kretschmer, C.H. Hamann, B. Fassbender, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 60(2), 231 (1975).
150. E. Yeager, F. Havorka, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 14 (1951).
151. Idem, *J. Phys. Chem.*, 57, 268 (1953).
152. W.R. Solfe, H. Chesin, E. Yeager, F. Havorka, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1372 (1954).
153. G.A. Vartanova, Yu I. Surov, K. Yu Lovpache, *Zh. Fiz. Khim.*, 49(7), 1753 (1975).
154. V.P. Mihu, I. Gavrilă, *An. Univ. București, Stiinț. Mat.*, 23, 29 (1975).
155. A.V. Bondarenko, S.A. Semenchenko, *Elektrokhimiya*, 1(4), 675 (1975).
156. J.J. Podesta, G.F. Paus, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 19, 583 (1974).
157. A.M. Al-Taweel, B.I. Ismail, M.Z. El-Abd, *Chem. Ing. Tech.*, 46, 861 (1974).
158. L.K. Pass, A.F. Aspin, *Corros. Sci.*, 13, 53 (1973).

159. H. Gibert, H. Angelino, *Canad. J. Chem. Eng.*, 51, 319 (1973).
160. C.V.R. Raju, A.R. Sastry, C.J.V. Raju, *Indian J. Technol.*, 5, 305 (1967).
161. M.I. Ismail, A.H. Al-Taweel, M.Z. El-Abd, *J. Appl. Electrochem.*, 4, 347 (1974).
162. A.H. Al-Taweel, M.I. Ismail, *ibid.*, 6, 559 (1976).
163. Gh. Facsko, C. Radovan, Maria Poraicu, "Influența parametrilor de vibrație asupra curentului limită în cazul unor sisteme redox" (în curs de publicare).
164. I. Rădoi, *Bul. Stiinț. Teh. Inst. Politeh. Timișoara, Ser. Chim.*, 15(29), 86 (1970).
165. *Idem*, *Rev. Roum. Chim.*, 16(1), 3 (1971).
166. *Idem*, 17(8), 1367 (1972).
167. *Idem*, 11(6), 909 (1966).
168. Gh. Facsko, C. Radovan, Maria Poraicu, "Influența parametrilor de vibrație asupra curentului limită în cazul unor sisteme redox. Câteva considerații de detaliu privind efectul variației amplitudinii și respectiv frecvenței" (în curs de publicare).
169. Gh. Facsko, C. Radovan, Maria Poraicu, "Considerații asupra mecanismului de transport de masă la un electrod cilindric orizontal, vibrație perpendicular pe axă" (în curs de publicare).

