
**Ricerche
sullo sviluppo elettrodico di gas e sugli
effetti anomali che lo accompagnano
III. Teoria e discussione**

**B. MAZZA, P. PEDEFERRI, R. PIONTELLI,
A. TOGNONI**

Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano. Laboratorio del Gruppo di Ricerca « Elettroliti e Processi Elettrochimici » del C.N.R.

RIASSUNTO - E' svolto uno studio delle condizioni di equilibrio delle bolle di gas alla superficie di un elettrodo e dei diversi stadi del loro sviluppo.

In particolare è precisata l'influenza dei diversi fattori sulla nucleazione, l'accrescimento, la permanenza, il distacco, l'allontanamento, la coalescenza delle bolle, nonché sulle condizioni di intervento dei fenomeni anomali di « effetto elettrodico » (EE).

E' affermata la necessità di prendere in esame le condizioni di instabilità idrodinamica per l'interpretazione degli EE.

Dalle relazioni di Helmholtz, Kelvin e Rayleigh sono dedotte espressioni dei valori critici di corrente per l'insorgenza degli EE stessi.

ABSTRACT - RESEARCHES ON THE ELECTROLYTIC GAS EVOLUTION AND ON THE ASSOCIATED ANOMALOUS EFFECTS - III THEORY AND DISCUSSION - A study of the equilibria of gaseous bubbles on electrode surfaces and of the stages of their development has been carried out.

In particular, the factors influencing the nucleation, growth, permanence, departure, coalescence of bubbles and the conditions of occurrence of the anomalous phenomena (« electrode effects ») have been analysed.

The need of considering the conditions of hydrodynamic instability as the source of the anomalous effects is stated.

Using the results of Helmholtz, Kelvin and Rayleigh, expressions have been derived that predict the critical current values for the occurrence of the « electrode effects ».

Premessa

Oggetto precipuo del nostro studio sono gli effetti elettrodici (EE); perciò gli altri aspetti dello sviluppo elettrodico di gas saranno da noi considerati essenzialmente per la loro eventuale influenza sulle condizioni di insorgenza degli EE e sul comportamento elettrodico anche successivo.

Considerazioni generali

Poichè l'insorgenza dei fenomeni anomali agli elettrodi appare legata allo svolgimento di gas, quale risultato dei processi elettrochimici, è anzitutto opportuno esaminare, in forma sufficientemente generale, l'influenza che la presenza di gas, alla superficie elettrodica e nelle sue vicinanze,

esercita sulla tensione elettrodica, corrispondente a determinate condizioni di lavoro.

Per fissare le idee, riferiamoci ad una superficie elettrodica: piana, orizzontale, di area (apparente) unitaria, situata al fondo di una colonna parallelepipedica di elettrolita e sulla quale la ripartizione macroscopica di corrente sia uniforme, corrispondente al valore i della densità di corrente (d.d.c.).

Supponiamo che la tensione elettrodica venga misurata rispetto ad un elettrodo di riferimento, il quale sia in contatto con la soluzione ad una quota h (fig. 1).

La misura di tensione elettrodica, supposta effettuata in assenza totale di gas, fornisce un risultato che comprende, in generale, contributi inerenti:

1. alla reazione elettrochimica (sovratensione di reazione);
2. alla polarizzazione di concentrazione;
3. alla caduta ohmica.

Se la resistività della soluzione esente da gas (sia disciolto, sia in forma di bolle) è ρ , la resistenza ohmica dello strato di spessore h è: $r = \rho h$.

La tensione elettroica, misurata come detto, è esprimibile, in valore assoluto, nella forma generale:

$$|E| = |E_r + \psi + E_c + \rho h i|,$$

dove E_r è la tensione della « pila tensiometrica » in condizioni di equilibrio; ψ la « sovratensione di reazione »; E_c la polarizzazione di concentrazione; mentre l'ultimo termine esprime il contributo di caduta ohmica.

Nelle condizioni effettive di lavoro, in presenza cioè di gas alla superficie elettroica e nello strato di elettrolita di spessore h , la tensione misurabile è:

$$|E + \Delta E| = |E' + i \Delta r + \Delta E_c + \Delta \psi|.$$

Per analizzare i contributi supplementari, indichiamo con $\alpha(z)$ la sezione occupata dal gas (come fase distinta) allo quota z , alla quale sia: $\rho^* = \rho^*(z) \equiv \chi(z) \rho$ la resistività effettiva della soluzione (in relazione al contenuto di gas disciolto ed alla concentrazione locale degli altri componenti della soluzione).

La resistenza ohmica del tronco OH sarà*:

$$r^* = \int_0^h \frac{\rho^* dz}{1 - \alpha} \equiv \rho \int_0^h \frac{\chi dz}{1 - \alpha} \equiv \rho \int_0^h \chi \theta dz.$$

L'eccesso di resistenza sarà quindi:

$$\begin{aligned} \Delta r &\equiv r^* - r = \rho \int_0^h (\chi \theta - 1) dz = \\ &= \rho h (\overline{\chi \theta} - 1) **. \end{aligned}$$

Per quanto concerne $\Delta \psi$, osserviamo che la presenza di gas influenza il valore di ψ : sia perchè lo stato di alterazione della superficie elettroica implica, in generale, un incremento di dissipazione nella reazione elettrochimica, sia in quanto l'effetto di schermo, conseguente alla presenza di gas alla superficie elettroica, porta su questa il valore effettivo della d.d.c. a:

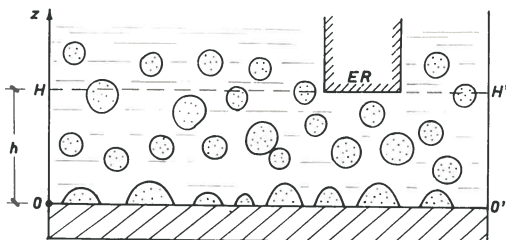


Fig. 1

$i \theta$, (essendo θ , il valore di θ alla superficie elettroica).

$\Delta \psi$ sarà quindi esprimibile nella forma:

$$\Delta \psi = \Delta \psi_A + \int_0^{i(\theta_0 - 1)} \left(\frac{\partial \psi}{\partial i} \right) d \Delta i,$$

l'integrale dovendo esser calcolato sulla « caratteristica »: $\psi \equiv f(i)$ inerente alla superficie elettroica nelle sue condizioni attuali di lavoro.

Mentre non appare possibile attribuire a ΔE_c un'espressione generale; è peraltro da ritenersi che la sua entità sia correlabile, parallelamente a quella di caduta ohmica, al « grado di ingombro » dello strato rispetto al gas accumulato.

E' subito da rilevare che:

1. il termine $\Delta \psi$ dipende essenzialmente dalla configurazione del sistema alla superficie elettroica;

2. a valori adeguati del termine stesso (e di ΔE_c) corrisponde la transizione a processi elettroici di diverso tipo***, i quali possono, anche in precedenza, risultare concorrenti con quello considerato.

Le considerazioni precedenti sono sufficienti a mostrare l'influenza che la configurazione dello strato di soluzione adiacente alla superficie elettroica e la ripartizione del gas alla superficie stessa, possono esercitare sull'andamento delle curve caratteristiche: $E = E(i)$.

Rileviamo, in particolare che, per

$$\alpha \rightarrow 1; \theta \rightarrow \infty, \Delta r \rightarrow \infty.$$

* Ponendo: $\theta \equiv 1/(1 - \alpha)$.

** Supponendo: $\chi \approx 1$, abbiamo: $\Delta r = \rho h (\overline{\theta} - 1)$; cioè Δr è essenzialmente determinato dal volume di gas presente nel tronco OH.

*** Effetto, che, viceversa, non dipende dal termine di caduta ohmica supplementare.

Le bolle formate dal gas prodotto come risultato dalla reazione elettrodica *, e, dapprima adsorbito alla superficie elettrodica, o disciolto nello strato adiacente di soluzione, seguono evoluzioni dei tipi indicati nello schema sotto riportato **.

Per ogni dato regime di elettrolisi, le modificazioni, che intervengono alla superficie elettrodica e nella regione elettrodica di soluzione, dipendono quindi:

1. dalla velocità di nucleazione;
2. dalla sorte dei nuclei formati.

E' quindi indispensabile analizzare le varie voci del precedente specchio, e precisare, il meglio possibile, l'influenza dei diversi fattori in queste varie possibili tappe dei processi.

Come vedremo, il quadro risultante è notevolmente complesso, e difficilmente dominabile, nei suoi aspetti quantitativi, nei singoli casi concreti.

Appare tuttavia possibile pervenire ad alcune conclusioni di interesse generale.

Cenni alla teoria della nucleazione

Consideriamo la formazione di bolle gassose (V) alla superficie elettrodica, a partire dalla soluzione L, tramite elettrolisi.

In condizioni di assenza di altri gas disciolti, a far parte sia di L, sia di V, possiamo considerare presenti:

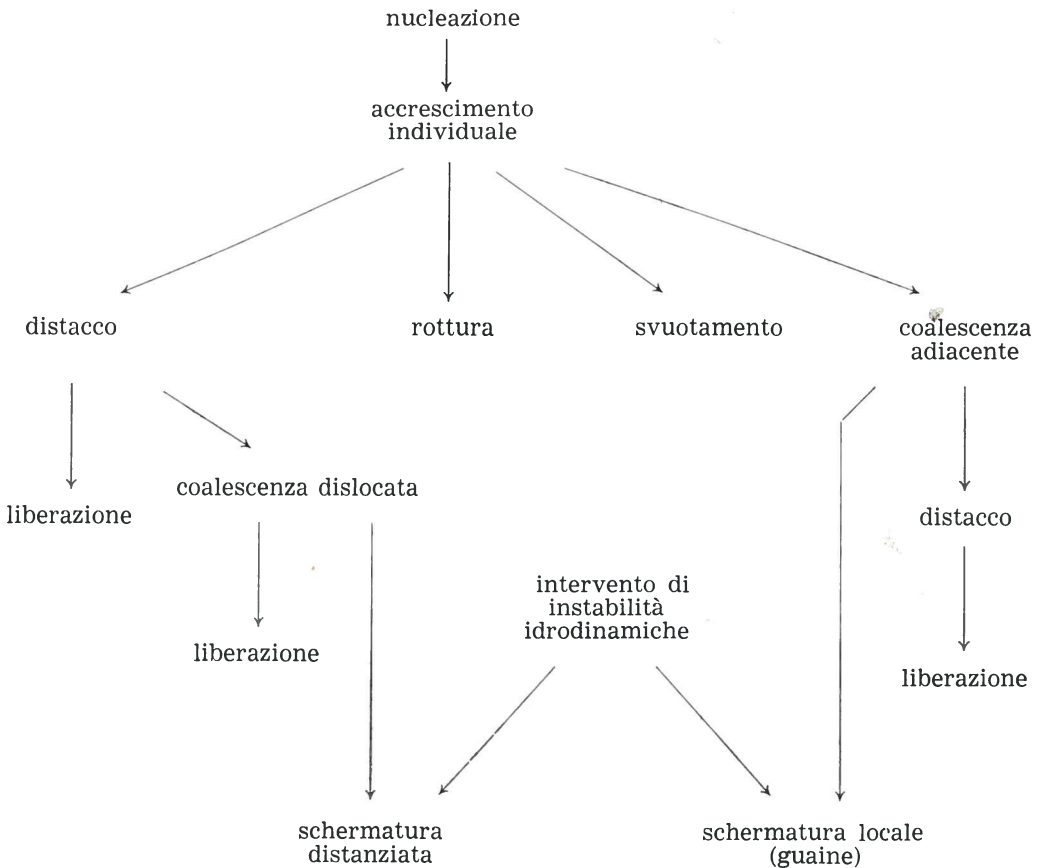
1. il prodotto B dell'elettrolisi;
2. il solvente A;
3. gli altri componenti Z di L.

Consideriamo il sistema omoterme costituito dal solido S, e dal liquido L.

Supporremo, per semplicità, L soggetto alla pressione uniforme P, e, per quanto concerne la composizione chimica, diviso in due parti, pure uniformi:

* Con il concorso del vapore del solvente e di altre speci componenti della soluzione.

** Le cui singole voci saranno dettagliatamente discusse nel seguito.



1. la massa omogenea, che continueremo ad indicare con L;

2. lo strato elettrodico l.

Il progressivo incremento, in l, del tenore di B (la cui diffusione è generalmente lenta) porta ad accrescervi μ_B^l , tendendo ad instaurare uno stato di « soprassaturazione » rispetto a B stesso.

Supponiamo L soggetto, alla superficie libera, ad una pressione esterna, dovuta al vapore sovrastante V_L (che supporremo in equilibrio con L).

Sarà:

$$P \equiv P^V = P_B^V + P_A^V + \sum_Z P_Z^V$$

Trascuriamo dapprima la differenza di pressione, dovuta alla colonna liquida che sovrasta la superficie elettrodica.

Quando, nella regione l, sia:

$$\begin{aligned} \mu_B^l > (\mu_B^N + RT \ln P_B^V) = \mu_B^N + \\ + RT \ln [P - (P_A^V + \sum_Z P_Z^V)]; \end{aligned}$$

potremo considerare esistente una condizione locale di « soprassaturazione » rispetto a B ed una condizione di « metastabilità » di l, in seno al quale tenderanno a formarsi « germi » di V.

Noi attribuiremo il carattere di « germe » G di V ad ogni insieme molecolare, avente le proprietà colligative di V stesso, e per il quale il contributo superficiale all'energia libera del sistema sia rilevante, rispetto a quello « di volume », recato da G medesimo.

La formazione di G può ritenersi un processo alla scala molecolare, cioè avente il carattere di « macrofluttuazione ».

L'energia libera del sistema, in assenza di vapore in seno al liquido, sarà esprimibile nella forma:

$$\begin{aligned} F_I = F^S + F^L + \sum_J \mu_J^l n_J^l - \\ - P V_I^l + w^{S/L} A^{S/L} * \end{aligned}$$

In seguito alla formazione di G, alla quale supponiamo partecipino n_J^G moli di J provenienti da l, l'energia libera del sistema globale diverrà:

$$\begin{aligned} F_{II} = F^S + F^L + \sum_J (n_J^l - n_J^G) \mu_J^l + \\ + \sum_J n_J^G \mu_J^G - P (V_I^l - V_G) - P^G V_G + \\ + w^{S/L} (A^{S/L} - A_G^{S/V}) + w^{S/V} A_G^{S/V} + \gamma A_G^{L/V} = \\ = F_I - (P^G - P) V_G + (w^{S/V} - w^{S/L}) A_G^{S/V} + \\ + \gamma A_G^{L/V} + \sum_J n_J^G (\mu_J^G - \mu_J^l). \end{aligned}$$

Attribuiamo (con Gibbs (1) e Volmer (2)) il carattere di « nucleo », o di « germe di equilibrio », ad un germe per il quale sussistano le condizioni di equilibrio isoterma sia meccanico, sia di scambio di componenti con l.

La formazione del nucleo ** implicherà, per il sistema, un incremento di F espresso da:

$$\begin{aligned} W^* = - (P^* - P) V_* + \\ + (w^{S/V} - w^{S/L}) A_*^{S/V} + \gamma A_*^{L/V} *** \end{aligned}$$

che potrà dirsi « lavoro di nucleazione », comprendente:

1. un contributo W_p^* di volume (espresso dal primo termine al secondo membro);

2. un contributo W_a^* di superficie.

Supponiamo, anzitutto, che il nucleo di V abbia la forma di calotta sferica, avente le proprietà geometriche indicate in

* F^S è comprensiva dei contributi: di S quale « fase volumica » (cioè considerata prescindendo dalle regioni periferiche), e delle altre porzioni di contorno, ad eccezione di quella di confine con L. F^S è grandezza affetta da convenzione di riferimento, così come $w^{S/L}$ e $w^{S/V}$. Ai nostri fini attuali, per i quali interessa solo la variazione $F_{II} - F_I$, non è necessario precisare le convenzioni, le cui conseguenze sui valori individuali si eliminano nelle differenze: $F_{II} - F_I$ e $(w^{S/V} - w^{S/L})$.

** Le grandezze inerenti al quale si indicheranno con *.

*** Per nucleazione omogenea, risulta: $W^* = - (P^* - P) V_* + \gamma A_*^{L/V}$, e, per nuclei sferici di raggio R_* : $W^* = \frac{\gamma V_*}{R_*} = \frac{4}{3}$

$\pi R_*^2 \gamma$.

fig. 2*, ed aderente ad una porzione della superficie di S: piana, orizzontale, uniforme, isotropa.

Le condizioni di equilibrio meccanico sono:

$$P^* - P = \frac{2\gamma}{R_*}; \quad w^{S/V} - w^{S/L} = \gamma \cos \theta_{eq};$$

mentre l'equilibrio chimico (assumendo: $P_B^* \approx P^*$) è espresso da: $\mu_B^1 = \mu_B^N + RT \ln P_B^1 = \mu_B^* = \mu_B^N + RT \ln P^*$.

$$\text{Cioè: } P^* = e^{(\mu_B^1 - \mu_B^N)/RT} **.$$

Avremo, in definitiva:

$$\begin{aligned} W^* = & -\frac{\pi}{3} R_*^3 (2 - 3m + m^3)(P^* - P) + \\ & + \pi R_*^2 (1 - m^2)(w^{S/V} - w^{S/L}) + \\ & + 2\pi R_*^2 (1 - m)\gamma = \frac{16\pi\gamma^3 \cdot \emptyset}{3(P^* - P)^2}; \\ \text{con } \emptyset \equiv & \frac{(2 + m)(1 - m)^2}{4}; \quad (3) \end{aligned}$$

ed, inoltre:

$$W^* = \gamma \frac{V_*}{R_*} = \frac{1}{3} W_A^* = -\frac{1}{2} W_P^*.$$

A parità di valori di V_* e R_* , il lavoro di formazione sarebbe il medesimo che per nucleazione omogenea. Tuttavia, per: $\theta_{eq} < 180^\circ$, V_* è minore che nel caso della nucleazione omogenea; cioè il lavoro di formazione di un nucleo è minore.

Assimilando il nucleo ad una configurazione, la cui probabilità si possa ritenere retta dalla legge di Maxwell-Boltzmann; la concentrazione alla superficie elettrodica dei nuclei, caratterizzati da un lavoro di formazione W^* , si può ritenere proporzionale ad $e^{-W^*/kT}$.

La formazione di nuclei ed il loro accrescimento, nel caso elettrolitico, corrispondono alla nucleazione ed all'accrescimento di bolle di un liquido fortemente concentrato in gas estranei continuamente riforniti.

Nel campo di T in cui si può trascurare la tensione di vapore degli altri componenti della soluzione (acqua, elettrolita), per il nucleo:

$$\begin{aligned} \mu_B^* = \mu_B^N + RT \ln P_B^* & = \mu_B^1 = \\ & = \mu_B^N + RT \ln P_B^1 \end{aligned}$$

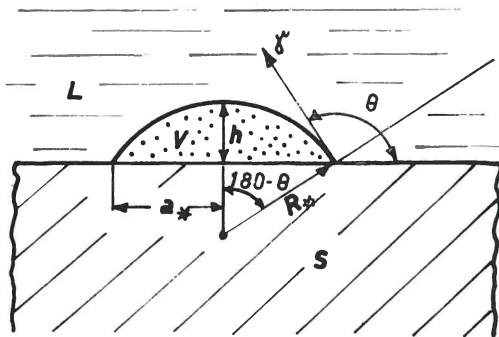


Fig. 2

Poichè μ_B^* decresce con R_* ; la condizione di equilibrio di scambio:

$$\mu_B^* = \mu_B^1$$

si verifica a R_* crescenti al decrescere di μ_B^1 cioè del grado di soprassaturazione:

$$(\mu_B^1 - \mu_B^{V\infty}) = \mu_B^N + RT \ln P_B^1 - (\mu_B^N + RT \ln P_B^{V\infty}) = RT \ln (P_B^1 / P_B^{V\infty}).$$

In altre parole, il grado di soprassaturazione, occorrente per « mobilitare » sempre nuove classi di nuclei, va decrescendo con le dimensioni di questi (in base al ragionamento, un poco semplicistico, seguito).

Ogni porzione gassosa, di dimensioni superiori a quelle di equilibrio, si postula suscettibile di rapida crescita a dimensioni macroscopiche, anche prescindendo dai fenomeni di coalescenza (sui quali torneremo); cioè affidata all'apporto di materia.

A parte le non poche ipotesi semplificative introdotte nella precedente trattazione, le sue conclusioni nel caso dello sviluppo elettrodico di gas devono ritenersi essenzialmente orientative, in quanto:

* Posto: $m = \frac{R_* - h}{R_*} = -\cos \delta$ (se $\delta < 90^\circ$, $m < 0$); risulta:

$$V_* = \frac{1}{3} \pi h^2 (3R_* - h) = \frac{\pi}{3} R_*^3 (2 - 3m + m^3);$$

$$A_*^{L/V} = 2\pi R_* h = 2\pi R_*^2 (1 - m);$$

$$A_*^{S/V} = \pi a_*^2 = \pi h (2R_* - h) = \pi R_*^2 (1 - m^2).$$

** Al decrescere di μ_B^1 , decresce quindi P^* mentre cresce R_* .

1. non si tiene conto dell'influenza sulla nucleazione delle eventuali « cariche libere »; cioè dell'eventuale presenza di ioni fra le molecole, delle quali tende a formarsi un germe;

2. si considera, la superficie solida: geometricamente ideale, uniforme ed isotropa.

Mentre, per quanto concerne il punto 1. non è attualmente possibile formulare ipotesi sufficientemente fondate; è possibile discutere alcuni aspetti generali dell'influenza degli scostamenti pratici dalla condizione 2.

Nucleazione su « centri »

La condizione, da noi finora considerata, di superficie elettrodica: piana, uniforme, isotropa, è puramente ideale.

Le superfici elettrodiche, anche a grado di finitura assai spinto, sono sempre caratterizzate, in pratica *, da cause di disuniformità, le quali tendono a localizzare il processo di nucleazione in corrispondenza a determinate aree, che diremo genericamente: « centri » (di nucleazione)**.

Un centro si può ritenere caratterizzato da proprietà: sia individuali, sia collettive.

Tra le prime, potremo considerare quelle, che portano a differenziare l'area del centro dalle altre (almeno quelle confinanti), come:

1. le dimensioni dell'area;
2. le proprietà microgeometriche (forma, dimensioni delle microcavità);
3. le proprietà locali di « bagnabilità »;
4. il comportamento elettrochimico locale.

Tra le seconde, sono da considerare le relazioni di prossimità rispetto agli altri centri coesistenti alla superficie.

Dalle proprietà del primo tipo dipendono:

1. la probabilità di nucleazione (in relazione alla soglia di soprassaturazione richiesta per la nucleazione sul centro considerato);
2. la velocità di alimentazione dei nuclei eventualmente presenti***;
3. la probabilità di permanenza delle bolle e quindi la forma e le dimensioni, raggiunte dalle bolle prima del distacco.

Dalle proprietà collettive dipendono:

1. ancora la probabilità di nucleazione (tramite l'eventuale interferenza che la coesistenza di centri può esercitare sul grado di soprassaturazione locale);

2. la velocità di accrescimento;

3. le interazioni, di tipo dinamico, tra le bolle contigue (interazioni, che contribuiscono a determinare la probabilità di distacco, ecc.);

4. i fenomeni di coalescenza;

5. i fenomeni di intervento di instabilità, nelle condizioni di affollamento molto spinto.

Su queste varie possibilità ritorneremo nello studio dei fenomeni sopraelencati; e ci occuperemo, anzitutto, dell'influenza delle proprietà individuali, ed, in primo luogo, della probabilità di nucleazione.

Nel caso dello svolgimento elettrodico di gas e specialmente per quanto concerne la liberazione di idrogeno, si è spesso correlata la localizzazione preferenziale dello sviluppo di gas con il valore, particolarmente basso, della sovratensione in corrispondenza a particolari tipi di eterogeneità superficiali (specialmente impurezze).

Pur dovendosi ritenere, non di rado, verificata l'ipotesi stessa; non si può attribuire ad essa una portata generale, se si considera che, su di una superficie solida, si può provocare, tramite microrugosità, la creazione di centri di nucleazione privilegiata:

1. per lo sviluppo di gas: sia di natura diversa (idrogeno, ossigeno, cloro), sia con meccanismo diverso (ebollizione, sviluppo elettrodico per corrente impressa, sviluppo per dissoluzione spontanea);

* Anche prescindendo dalle cause di eterogeneità locale, quali le tracce di costituenti secondari, le modificazioni meccaniche, o chimiche.

** Nella terminologia, usata nello studio dei fenomeni analoghi di ebollizione, si parla di: « active sites »; « point sources »; « spots » (oppure, con riferimento a particolari tipi, di: « pits », « scratches »).

*** Questa può assumere il carattere di proprietà individuale del centro solamente:

- a) per condizioni di lavoro assegnate;
- b) prescindendo dalle varie forme di concorrenza considerate nel seguito.

2. anche per l'elettrodeposizione di metalli*.

In tutti questi casi, la microgeometria può anzitutto influenzare la continuità e compattezza degli eventuali strati ricoprenti** e quindi il grado di interazione: tra solido e liquido, rispetto ai flussi: termico ed elettrico, e tra solido e gas (nell'ebollizione e nello sviluppo elettrolitico), o tra metallo base e deposito (nell'elettrocristallizzazione).

Questa interazione, nelle sue varie forme, può essere anche influenzata alla scala atomica dall'addensamento di dislocazioni, in corrispondenza alle irregolarità meccanicamente provocate.

E' inoltre da rilevare che:

1. nel caso dello sviluppo elettrodico di gas, alle disuniformità superficiali corrisponde, in generale, anche una disuniformità di ripartizione della corrente;

2. questo fatto può anche controbilanciare l'influenza (generalmente da ritenersi favorevole per la nucleazione) della presenza di microcavità (entro le quali il processo elettrodico può risultare meno attivo che sulle regioni più accessibili della superficie elettrodica).

Consideriamo ora l'influenza della presenza di microcavità.

L'influenza della presenza di una cavità sulla probabilità di nucleazione può essere molteplice ed esercitarsi tramite:

1. la possibilità di accumulo di gas « intrappolati », ed il fatto che la formazione di nucleo, in questo caso, non implica spostamento di L dal contatto S***.

2. le condizioni geometriche, offerte, alla superficie di confine L/V, dalla presenza della cavità e del suo contorno.

Ovviamente, queste influenze dipendono, in modo decisivo, dalle effettive proprietà geometriche del centro di nucleazione. Forme tipiche sono, ad es. quelle schematizzabili mediante: un cono, un cilindro, una emisfera.

Nelle nostre considerazioni, puramente orientative, studieremo le sole cavità a cono.

I. Consideriamo, anzitutto, un processo di nucleazione all'interno di una cavità a forma di cono con angolo di apertura φ e con le altre caratteristiche geometriche indicate in fig. 3****.

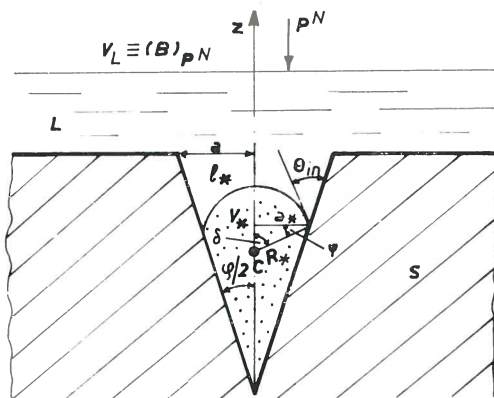


Fig. 3

Supponiamo V_* e V_L formati praticamente solo da B; per cui: $P^* \approx P_B^*$.

Alla superficie libera, L è in equilibrio con $(B)_{P_N}$; cioè: $\mu_B^L = \mu_B^N$.

* L'influenza dell'ossidazione superficiale sul comportamento nell'ebollizione su parete ha formato oggetto di recenti studi (4).

L'influenza della presenza di strati di ossido su Al, acciaio inossidabile e delle eventuali soluzioni di continuità (striature ecc.) sul loro comportamento, quali metalli base nell'elettrocristallizzazione, è pure stata rilevata (5).

** La disuniformità del comportamento di una superficie solida, nei confronti della nucleazione, è spesso legata a disuniformità di « stato di superficie » e, nel caso dello sviluppo elettrodico, si deve talora ritenere che, in corrispondenza alle microirregolarità, si abbia indebolimento di strati di passivazione. Consideriamo qui ovviamente il caso dei centri non deliberatamente formati alla superficie del solido.

*** Anche se è improbabile che i gas inizialmente intrappolati (anche diversi da B) contribuiscano ad alimentare le bolle successive, la loro presenza iniziale può aiutare l'innesco della prima bolla; mentre le successive possono staccarsi lasciando parte del proprio gas.

$$**** \quad \delta = \frac{\varphi}{2} + 90 - \vartheta_{in};$$

$$\psi = 90^\circ - \delta = \vartheta_{in} - \frac{\varphi}{2};$$

$$R_* = \frac{a_*}{\cos\left(\frac{\varphi}{2} - \vartheta_{in}\right)}.$$

Trascuriamo l'incremento di pressione idrostatica, passando dalla superficie libera ad l_* e poniamo: $P_*^i \approx P_*^N = 1 \text{ atm}$.

Potremo assumere: $\mu_B^* - \mu_B^N = RT \ln P_*^N$ quale misura del grado di soprassaturazione locale:

$$P_B^* = e^{(\mu_B^* - \mu_B^N) / RT} = 1 + \frac{2\gamma}{a_*} \left(\cos \frac{\varphi}{2} - \delta_{in} \right)$$

II. Consideriamo ora la formazione di nuclei appoggiati all'imboccatura della cavità

a. Supponiamo che il centro C del nucleo sia interno ($z_c < 0$)* (fig. 4 a).

Finchè $\delta > 90^\circ$, R_* decresce al crescere di V_* .

Per: $\delta = 90^\circ$, $R_* = a$.

b. Per $z_c > 0$, R_* cresce con V_* , mentre δ decresce** (fig. 4 b).

In entrambi i casi:

$$P^* = 1 + \frac{2\gamma}{a} \sin \delta.$$

a è il solo parametro della cavità (ad imbocco circolare) che interviene supponendo:

1. che la superficie L/V si formi appoggiata al contorno dell'orifizio;

2. che l'angolo di contatto δ , in corrispondenza a questo, sia « sganciato » (data la brusca curvatura della superficie solida) da quello che caratterizza l'equilibrio trifasico su superficie piana.

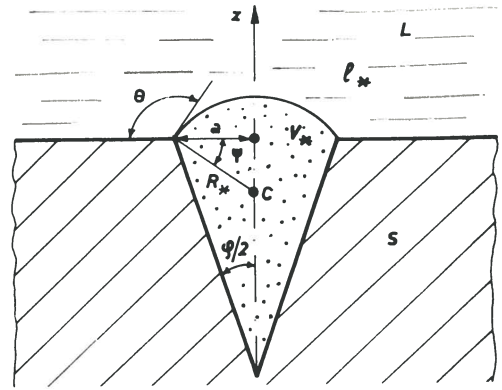
E', d'altra parte, da rilevare che le proprietà (di forma e dimensioni) interne della microcavità possono influenzarne la attitudine:

1. a trattenere gas, anche in occasione del distacco di una bolla preesistente, facilitando la successiva nucleazione a partire dal centro stesso***;

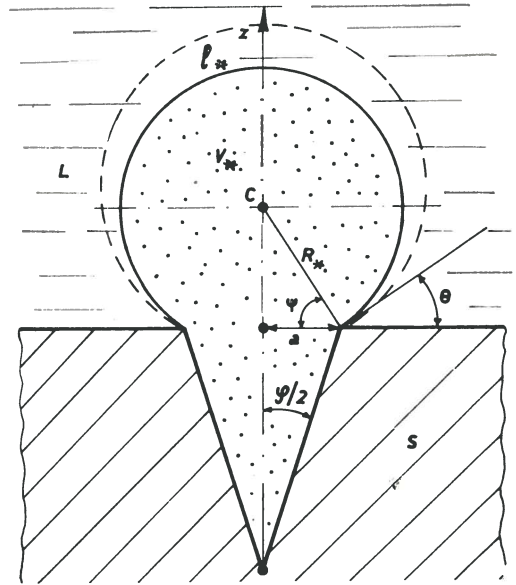
2. a resistere all'allagamento da parte di L ****.

La penetrazione di L è ovviamente da ritenersi meno agevole in cavità: strette, profonde e le cui pareti siano poco bagnabili.

Per tener conto di queste varie influenze, potremo far corrispondere ad ogni centro e per ogni condizione determinata di lavoro della superficie elettrodica, un « fattore intrinseco » di pro-



a)



b)

Fig. 4

* $\psi = \delta - 90^\circ$;

** $a = R_* \cos \psi = R_* \sin \delta$.

*** La frequenza di nucleazione su di un determinato centro ne risulta quindi pure influenzata. Come sempre, nei processi implicanti un tipo di attivazione, il fatto di poter « rateare » il lavoro motore di formazione di una porzione richiesta per la formazione del pre-germe ed in una successiva, per la crescita di questo a microbolla, accresce enormemente la probabilità di attuazione.

**** In base alle osservazioni, riguardanti l'ebollizione nucleata su pareti dotate di centri artificiali, il limite superiore delle di-

babilità di nucleazione dell'unità di tempo*, dipendente:

1. dal lavoro W^* di nucleazione in condizioni « standard »** sul centro C^* ;
2. dalle concentrazioni iniziali di B: a. adsorbito su S; b. disciolto nello strato (l_*) di L immediatamente contiguo alla superficie C^* del centro;
3. dalla velocità di formazione di B su C^* per elettrolisi in assenza di bolle;
4. dalla velocità di apporto di B verso C^* dopo la formazione del nucleo;
5. dalla probabilità di allagamento per il centro libero.

Caratteristiche delle bolle

Ai nostri fini, le proprietà essenziali delle bolle di gas, formate alla superficie elettrodica per accrescimento dei nuclei***, sono:

1. il numero per unità di superficie;
2. la forma, le dimensioni di quelle che aderiscono alla superficie ad ogni dato istante;
3. le loro velocità di accrescimento e di eventuale coalescenza;
4. le caratteristiche geometriche all'atto del distacco dalla superficie.

Per caratterizzare geometricamente le bolle isolate ad ogni determinato istante, possiamo utilizzare le seguenti proprietà principali:

- α. contorno di base (forma, dimensioni, tipo di raccordo, ϑ);
- β. forma del profilo della sezione normale alla base (bolle: sferoidali, prolate, oblate; a forma di aerostato);
- γ. altezza;
- δ. diametro massimo.

Condizioni di adesione « statica » di bolle su di una superficie elettrodica

Cominciamo a considerare la situazione al confine trifasico: solido (S), liquido (L), gas (V), in condizioni « statiche ».

I. Supponiamo, anzitutto, per semplicità, che la superficie di S sia: piana, orizzontale, omogenea, isotropa.

Indichiamo: con M la traccia, sul piano del disegno, della linea di confine trifasico; con γ la tensione all'interfaccia L/V; con $w^{S/V}$ il lavoro di formazione (per via isoterma-reversibile) dell'unità

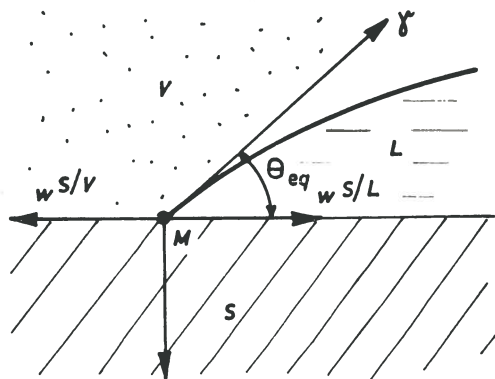


Fig. 5

di area della superficie di confine S/V ; e con $w^{S/L}$ la grandezza analoga per la superficie S/L ****.

La condizione di equilibrio termodinamico, rispetto agli spostamenti della linea di confine trifasico (i quali implicano la sostituzione mutua delle fasi fluide, rispetto alla condizione di contatto con S), si può assimilare a quella di equilibrio di un punto materiale M sotto l'azione di forze, rappresentate dai vet-

toriali di un centro compatibili con la sua attività, appare condizionato dalla capacità del liquido di allagare il centro.

* Da intendersi definito per il centro: libero ed adeguatamente lontano da ogni altro, onde consentire di trascurare le influenze mutue.

** Cioè quando si attribuisca a \mathbb{B} , a contatto con l'area del centro (vale a dire nella regione l_* di L) il potenziale chimico μ_N^B .

Se P_B^* è la tensione di vapore di B, in condizioni di equilibrio con il nucleo, sarà:

$$\mu_B^* = \mu_B^N + RT \ln P_B^*$$

*** Non verrà da noi, in generale, considerato l'intervento dei fenomeni di « svuotamento ».

**** Per la diversa natura delle grandezze: $w^{S/V}$ e $w^{S/L}$ da un lato, e γ dall'altro, si sono adottati anche simboli diversi e si è omesso da $\gamma^{L/V}$ l'apice L/V.

Dato che, nelle nostre relazioni, figureerà sempre unicamente la differenza tra le w , la quale ha il carattere di grandezza « concreta »; non entreremo, in questa sede, sulle precisazioni, che si rendono necessarie quando si vogliono definire individualmente le w stesse, le quali sono invece affette da convenzioni di riferimento.

tori (di Neumann) di modulo, rispettivamente: γ , $w^{S/V}$, $w^{S/L}$, diretti ed orientati come indicato in fig. 5, e di una reazione normale di parete, che neutralizza la componente verticale di γ^* .

Alla condizione di equilibrio, rispetto agli spostamenti orizzontali di M, possiamo quindi attribuire la forma:

$$w^{S/V} = w^{S/L} + \gamma \cos \vartheta_{eq}^{**}.$$

Consideriamo un processo di distacco da S di una bolla di V, supposto compiersi secondo lo schema (ipotetico), illustrato in fig. 6, cioè con:

1. sostituzione di L a V a contatto con S;

2. neoformazione di una pari area L/V.

Questo processo, che diremo di « distacco ortogonale », implica un « lavoro di distacco » (che si può assumere come misura dell'« adesione » della bolla ad S), per unità di area:

$$D_L^{S/V} = w^{S/L} - w^{S/V} + \gamma.$$

Ammettendo possibile l'equilibrio trifasico S/L/V; abbiamo quindi:

$$D_L^{S/V} = \gamma (1 - \cos \vartheta_{eq})$$

Il distacco in questa forma è quindi agevolato dalle circostanze tendenti a deprimere: $w^{S/L}$ e γ e ad accrescere $w^{S/V}$.

A questo proposito, è fin da ora, da sottolineare che i valori di $w^{S/L}$ e $w^{S/V}$ sono decisi dalla effettiva condizione della superficie solida, la quale, soltanto in via di astrazione, può supporre separata da un netto confine: rispettivamente da V o da L.

Alla superficie di S, una volta che essa sia venuta a contatto con L, tende a permanere un film adsorbito, che potremo indicare con L_A .

In seguito al funzionamento elettrodo, è da ritenersi che tale film risulti: più o meno radicalmente modificato, per mescolanza ad L dei prodotti della reazione elettrodica, con tendenza quindi a conversione di L_A in un film misto M_A ***.

Naturalmente, l'adsorbimento può riguardare**** specificamente i costituenti secondari di L.

Le considerazioni precedenti sono sufficienti ad ammonire sulla varietà e complessità di condizioni che si possono incontrare e sul fatto quindi che non ci si può illudere di poter caratterizzare, con gran-

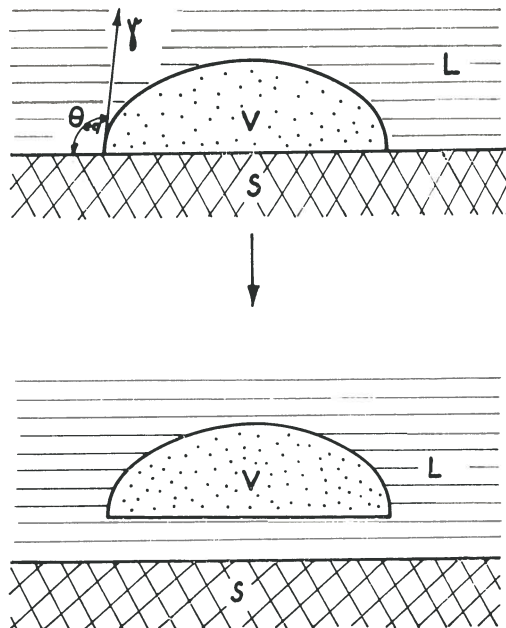


Fig. 6

dezze univocamente determinabili, neppure gli effetti termodinamici dei processi inerenti a condizioni idealizzate.

Comunque, per integrare le considerazioni precedenti, rileveremo che un processo di « distacco ortogonale » di una bolla da una superficie interamente rivestita da uno strato L_A , implicherebbe, in

* La teoria dei fenomeni di superficie non si pronuncia esplicitamente su tale reazione.

** I fattori, suscettibili di far variare le tre grandezze, che concorrono a determinare ϑ_{eq} , accrescono $\cos \vartheta_{eq}$, cioè favoriscono la distensione di L su S (cioè il bagnamento di S), quando agiscono nel senso di deprimere γ ed accrescere: $w^{S/V} - w^{S/L}$ (vale a dire di accrescere $w^{S/V}$ e ridurre $w^{S/L}$, ad esempio per adsorbimento su S, tale da favorire l'adesione di L alla superficie di S).

A $\vartheta_{eq} = 0$ possiamo far corrispondere la condizione di distensione di L su S, con « bagnamento completo » (la quale può aver luogo quando sia: $w^{S/V} > (w^{S/L} + \gamma)$). Rileviamo che, per superfici metalliche pulite, per le quali a $w^{S/V}$ si possono attribuire valori da parecchie centinaia a più migliaia di erg/cm², questa condizione dovrebbe ritrovarsi generalmente verificata.

*** Avente, come limite opposto, un film di prodotti di reazione adsorbiti.

**** Oltretutto eventuali « tensioattivi », od, in generale, additivi.

definitiva, la sostituzione: di una superficie L_A/L e di una pari L/V ad una pari L_A/V .

Abbiamo già accennato alla funzione svolta dalle irregolarità microgeometriche ai fini della nucleazione.

Ai fini dell'equilibrio interfacciale locale, si è tentato di mettere in conto l'influenza della microrugosità (supposta caratterizzabile con un « fattore di rugosità » r^*), considerando tale influenza limitata al fatto che, su di una superficie rugosa, ogni dato spostamento tangenziale della linea di confine trifasico, implica variazioni delle aree di confine S/V e S/L , le quali sono r volte quelle corrispondenti a superficie idealmente liscia.

In base a tale semplicistica ipotesi, basterebbe introdurre, nell'equazione di equilibrio locale, il fattore correttivo r nella forma:

$$\cos \vartheta_{eq}^* = \frac{r(w^{S/V} - w^{S/L})}{\gamma}$$

Questa ipotesi, che non si può certo ritenere suffragata dalla esperienza, appare scarsamente attendibile anche in linea teorica, in quanto l'influenza delle proprietà microgeometriche della superficie solida, sulle eventuali condizioni di equilibrio interfacciale, non può certo ritenersi limitata al valore delle aree in gioco.

Gli spigoli netti (ed ancor più le punte), possono rappresentare barriere, rispetto allo scorrimento del confine trifasico, e, comunque, in corrispondenza ad essi, l'angolo di contatto, che corrisponde ad una eventuale condizione di equilibrio, non può ritenersi, in genere, deciso dalla equazione di equilibrio ricavata per superfici ideali (p. 394); in quanto la fortissima curvatura locale può risultare compatibile con valori di ϑ compresi in un ampio intervallo.

A parità di r , le proprietà geometriche locali, in particolare la sporgenza rispetto al piano di base e l'inclinazione rispetto a questo delle asperità, e la legge di ripartizione di queste proprietà lungo la superficie, giocano indubbiamente un preminente ruolo nel determinare i fenomeni cosiddetti di « isteresi di bagnamento », in notevole parte condizionati dall'influenza della microgeometria della superficie solida sulla cinetica (ed anche dinamica) degli spostamenti di una linea di confine polifasico, lungo la superficie stessa.

Lo spostamento del confine trifasico implica, in pratica (cioè con superfici che

si scostano, più o meno fortemente, dall'idealità), resistenze.

Il lavoro di adesione, misurato in condizioni dinamiche, eccede, anche per fattori dell'ordine di 10, quello misurato all'equilibrio**.

Inoltre, le resistenze appaiono dissimetriche, cioè dipendono dal senso dello spostamento.

Si ha cioè una « isteresi di bagnamento », la quale dipende (oltreché dagli attriti dovuti alla rugosità) dall'adesione (sempre dissimetrica) ad S delle molecole di L e V , la quale fa sì che lo spostamento del confine trifasico è più o meno ostacolato, a seconda dell'ordine di successione delle fasi, che vengono a contatto con S .

Questo indica l'intervento delle modificazioni della superficie di S per adsorbimento dei componenti di L e V .

Ad es., l'adsorbimento, alla superficie di S , di molecole di componenti di L ostacola lo spostamento di L ad opera di V , cioè uno spostamento della linea di confine trifasico nel senso di un incremento dell'area di S confinante con V ***.

Un certo grado di bagnabilità, almeno per $L = H_2O$, è presentato da quasi tutti i solidi puliti ed altofondenti, per i quali

$$\text{cioè: } \vartheta < \frac{\pi}{2} \text{****.}$$

Le superfici a bassa energia interfacciale, risultano, in generale, scarsamente

* Rapporto tra le aree delle superfici effettiva ed apparente.

** E che come si è detto a p. 394 si può ritenere espresso da: $w^{S/V} - w^{S/L} + \gamma = \gamma(1 + \cos \vartheta_{eq})$, come risultato: della competizione tra L e V nell'assumere la condizione di contatto con S e della coesione in L .

*** Il concetto di angolo di contatto di equilibrio implica che, agli spostamenti della linea di confine trifasico, corrisponda il passaggio: da superficie di S in presenza di V , a superficie in presenza di L senza isteresi di adsorbimento. Anche l'esaltazione dell'isteresi, per aumento della rugosità, può dipendere dal fatto che le interazioni molecolari sono fortemente influenzate dalle proprietà microgeometriche, che condizionano anche localmente la direzione dei vettori γ , $w^{S/L}$, $w^{S/V}$.

**** Sui materiali metallici, a superficie non drasticamente pulita, rispetto a: $L = H_2O$ e $V = \text{aria}$; $\vartheta_{eq} = 50 \div 70^\circ$. Molti liquidi organici a bassa γ bagnano pressoché tutti i solidi, le cui proprietà passano in seconda linea.

bagnabili*, ma possono accrescere molto la loro bagnabilità** quando si verifichi:

1. adsorbimento selettivo di un componente, il quale, fissandosi alla superficie di S, rivolga all'esterno gruppi idrofili (il che corrisponde a trasformare la superficie di S in una superficie ad elevata energia);

2. abbassamento di γ , per adsorbimento di un componente tensioattivo all'interfaccia L/V.

Nello studio dell'ebollizione, è stata ripetutamente presa in esame*** l'ipotesi dell'esistenza di uno strato, pressochè continuo di liquido, sul quale le bolle sarebbero appoggiate, senza cioè che si verifichi un diretto contatto tra V e S.

Anche nel caso dello sviluppo elettrodo di gas, questa ipotesi**** trova sostegno nei fenomeni di agevole scorrimento laterale delle bolle.

Proprietà meccaniche delle regioni interfasi

Agli effetti dei fenomeni di modificazione della superficie di contorno delle bolle, i quali possono estendersi: dall'accrescimento, alla rottura, alla semplice coalescenza a coppie, alla agglomerazione, alla formazione di cupole, o volte; assume importanza essenziale il comportamento meccanico del contorno interfase.

In questo le molecole non possiedono una ripartizione stabile, che possa renderle atte a resistere agli sforzi tangenziali; la superficie stessa è cioè inestensibile, anzichè possedere le proprietà di una membrana elastica, e non è atta a resistere a sforzi tangenziali che superino γ . Il comportamento meccanico non è, però completamente caratterizzato da γ ; ma dipende anche da proprietà dei seguenti tipi:

1. effetti di elasticità superficiale (Gibbs); effetto Marangoni;

2. coefficienti di viscosità superficiale: rispetto agli scorrimenti ed alla dilatazione (Plateau, Boussinesq).

Utili indicazioni al riguardo sono fornite dagli studi, inerenti: alle «bolle di sapone» ed alle schiume.

Le bolle di schiuma rappresentano una configurazione caratterizzata da instabilità*****.

Questa circostanza ha consentito di studiare su di esse, oltrechè sulle bolle di sapone, fenomeni (quali quelli di rottura,

svuotamento, ecc.) difficilmente studiabili nel nostro caso.

Per quanto concerne i fenomeni di cosiddetta «elasticità superficiale», ricorderemo quanto segue.

Al rapido aumento di area di una superficie interfacciale, a causa del ritardo nella diffusione del soluto verso la superficie, corrisponde diminuzione locale di adsorbimento specifico delle sostanze, che siano adsorbite di preferenza all'interfaccia, il che implica aumento locale di γ *****.

Mentre, quindi, in condizioni statiche, γ non dipende dal grado di deformazione dell'interfaccia, cioè a questa non si può attribuire elasticità; nel caso dei sistemi a più componenti, alcuni dei quali superficialmente attivi, l'attitudine di una superficie interfase ad opporsi alle azioni deformanti non quasi statiche, corrisponde all'esistenza di una «elasticità superficiale», sia pure a carattere temporaneo,

* Ad es., su di un materiale tipo un silicene, cioè caratterizzato da bassa ($w^{S/V} - w^{S/L}$), per il quale l'energia coesiva del liquido prevale sulla sua tendenza a scacciare V da S, le bolle, non appena nucleate, tendono a distendersi completamente sulla superficie ($\theta \approx 180^\circ$), ed, in una popolazione di bolle abbastanza numerosa, tendono a prodursi fenomeni di coalescenza, che possono generare uno strato gassoso continuo su tutta la superficie. Viceversa, ricoprendo una superficie metallica con silice appena precipitata o CaCO_3 (cioè con materiali ad elevata: $w^{S/V} - w^{S/L}$); si ha agevole bagnamento e si può prevenire la «cafeazione» (cosiddetto: «effetto di Leidenfrost»), sulle cui relazioni con gli EE ritorneremo nel seguito.

** Nel caso della ebollizione, è stato riscontrato come lo stato di contaminazione e la natura chimica effettiva della superficie influiscano molto sullo sviluppo di gas, anche nella fase di ebollizione nucleata.

*** Secondo un'ipotesi sostanzialmente dovuta a Hsu (6), per la nucleazione, uno strato limite di L sovrariscaldato alla superficie di S, deve assumere uno spessore minimo.

La formazione della bolla distrugge lo strato, che deve ricostituirsi perchè si formi una nuova bolla.

**** Che, ad es., è implicita nella teoria di Frumkin-Kabanov, più oltre ricordata.

***** Possiamo convincerle esaminando la espressione di ($F_H - F_D$) a p. 388, quando si assimili la bolla di gas disperso in forma di schiuma al germe di V.

***** Per la legge di Gibbs, l'adsorbimento preferenziale riguarda le speci, che deprimono γ .

ciò a una tendenza a contrarre la superficie crescente con la deformazione.

E' prevedibile che questo effetto sia più marcato per soluzioni diluite di soluti fortemente adsorbiti*.

Per il suo manifestarsi, sembra necessario sia una certa lentezza nello stabilirsi, o svanire, delle condizioni di adsorbimento; sia una durata non troppo prolungata delle azioni deformanti (rispetto ai tempi richiesti per lo stabilirsi dell'equilibrio).

Mentre, nella concezione di Gibbs, questa elasticità superficiale è concepita « quasi staticamente »; per cui a γ , in una configurazione generica, è attribuito il valore, che essa avrebbe all'equilibrio per la configurazione locale chimica attuale; si può pensare ad una certa plasticità e, nell'idea di Marangoni (e Rayleigh), si considera la possibilità di un eccesso di γ derivante dal carattere dinamico**.

Accrescimento delle bolle in condizioni di basso « indice di popolazione »

Diremo che l'accrescimento di una bolla si effettua in condizioni di « basso indice di popolazione », quando, grazie alla densità attuale dei centri in attività, risulta trascurabile la probabilità che un cerchio, tracciato sulla superficie elettrodica, con centro nel centro di base della bolla considerata e con raggio uguale al suo diametro massimo***, ha di tagliare il contorno di un'altra bolla.

In queste condizioni, si possono trascurare, almeno in via di approssimazione:

1. le interazioni di tipo meccanico, sia a distanza (per sovrapposizione dei rispettivi campi di moto impresso al liquido), sia per contatto;

2. le interferenze delle « sorgenti di alimentazione », rispetto al prodotto B della reazione elettrochimica****.

Ciascun punto π della superficie elettrodica è quindi assimilabile ad una « sorgente » di un campo diffusivo di B, il cui andamento è determinato da quello delle superfici equipotenziali, cioè sulle quali μ_B è uniforme*****.

Poichè allo spostamento della superficie della bolla corrisponde anche un moto imposto al liquido adiacente (v. fig. 7, 10 e 11); al campo diffusivo viene a sovrapporsi anche un campo convettivo, il quale, in parte, rinforza il primo; ma, in parte, può contrastarlo, in quanto implica

l'afflusso, verso la superficie di contorno della bolla, anche di masse di L povere rispetto a B.

Nel caso dell'ebollizione, la forma delle bolle è stata messa in relazione con la velocità di accrescimento, dalla quale di-

* Per il caso del film contornante una bolla di sapone, Gibbs attribuisce a tale elasticità superficiale l'espressione: $2A \frac{d\gamma}{dA}$.

Non si tratta a rigore di una proprietà di equilibrio, in quanto il rapporto $(d\gamma/dA)$ dipende anche dalle velocità di deformazione e dalla cinetica di adsorbimento. Nel caso delle bolle, le lamelle più stabili non sono quelle ottenute con le soluzioni di minima γ ; bensì quelle, per le quali $d\gamma/dc$ è massima; cosicchè è anche tendenzialmente massima $(d\gamma/dA)$, e cioè l'elasticità superficiale.

** Con il nome di « effetto Marangoni », si indicano, in generale, i fenomeni, conseguenti allo stabilirsi di gradienti di γ , considerati in condizioni di non equilibrio. Per quanto riguarda: 1) le relazioni fra l'elasticità superficiale che si tende a prospettare come proprietà di equilibrio, e l'effetto Marangoni; 2) la loro importanza, ai fini della stabilità delle superfici interfacciali; rinviando alla letteratura specializzata (7), essendo il presente cenno sufficiente ai fini della nostra discussione. All'effetto Marangoni può contribuire, oltre all'intervento dell'elasticità superficiale, di quasi equilibrio, prevista da Gibbs, un eventuale eccesso di elasticità superficiale in condizioni di rapida espansione. Allo stabilirsi di gradienti di γ corrisponde una forza, tendente a spostare lo strato: da regioni a bassa γ verso le regioni ad elevata γ .

Alla deformazione meccanica di una superficie interfase per stramento, corrisponde un incremento locale dell'area molecolare in superficie e quindi di γ , e tendenza al flusso convettivo di liquido verso la regione stirata. Questo flusso è ostacolato dalla viscosità; se questa è elevata, la stabilità può risulturne depressa.

*** In generale, superiore al diametro $2a$ della base.

**** Nel senso che, agli effetti pratici, è come se l'area di superficie elettrodica, su cui si forma la massa di B, suscettibile di alimentare la bolla in istudio, si ritenesse indefinitamente estesa.

***** Il campo stesso può ritenersi deciso:

- 1) da un lato, dalla velocità di produzione di B;

- 2) dall'altro, dalla velocità di eliminazione di B: a) a partire dallo strato elettrodico, verso la massa della soluzione, per diffusione e convezione; b) per captazione da parte delle bolle.

pende la natura delle forze predominanti tra quelle: legate al moto, da un lato, e superficiali, dall'altro.

Sulle bolle, alle quali corrisponde la massima velocità di accrescimento (e quindi anche nei primi stadi dell'accrescimento), agiscono anche le più rilevanti forze d'inerzia.

Il campo delle forze stesse (radiali) tende ad imporre, per una bolla aderente ad una superficie, una simmetria emisferica (od a campana), la quale può quindi risultare caratteristica per le bolle a più rapido accrescimento; mentre le bolle più piccole assumono la forma tendenzialmente sferica, dettata dalle forze di superficie.

Al diminuire della velocità di crescita, tendono a prevalere, in ogni caso, le forze di superficie.

Nel caso dell'ebollizione su parete solida, quali leggi di accrescimento del volume V delle bolle in funzione del tempo t , sono state proposte: una legge di accrescimento iniziale, in cui V risulta pressochè proporzionale a $t^{3/2}$ *, ed una di accrescimento successivo, con proporzionalità semplice a t **.

Le bolle, le cui dimensioni finali risultano rilevanti, presentano velocità di accrescimento nettamente più elevate.

Consideriamo una bolla, che si accresca in un liquido quiescente indefinitamente esteso.

Supponiamo, dapprima, che:

1. la bolla sia staccata dal solido;
2. abbia forma sferica;
3. il suo centro resti fisso.

La velocità di spostamento (radiale) della superficie sarà: $\frac{dR}{dt}$.

Alla conquista, nel tempo dt , da parte della bolla, del volume dello strato compreso tra le superfici di raggi: R e $R + dR$, corrisponde:

1. l'acquisto, da parte della bolla, di una massa (ammettendo $\rho^v \approx \text{cost}$) $\rho^v 4 \pi R^2 dR$;
2. un flusso di liquido uscente.

Attribuendo al liquido una velocità radiale uscente $w(R)$; il flusso stesso sarà: $4 \pi R^2 \rho^l w(R) dt$.

Avremo:

$$\rho^v 4 \pi R^2 dR + \rho^l 4 \pi R^2 w(R) dt = 4 \pi R^2 \rho^l dR ;$$

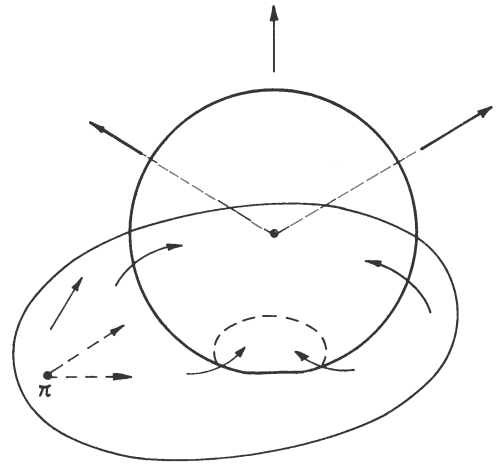


Fig. 7

$$w(R) = \frac{\rho^l - \rho^v}{\rho^l} \cdot \frac{dR}{dt} \equiv \varepsilon \frac{dR}{dt} .$$

Come forza ponderomotrice agente, possiamo assumere la componente radiale dello sforzo alla superficie della bolla:

$f_R \equiv P^v - \left(P^l + \frac{2\gamma}{R} \right)$, al cui lavoro dovranno corrispondere***:

1. gli incrementi di energia cinetica τ_l del liquido****;
2. il lavoro dW^* speso a vincere le resistenze dissipative, che si possono assimilare a viscosi, agenti al contorno della bolla.

Avremo cioè: $f_R 4 \pi R^2 dR = d\tau_l + dW^*$.

Le relazioni precedenti possono fornire anche un primo orientamento sui fenomeni dinamici di accrescimento delle bolle ancorate ad una superficie solida.

La velocità di accrescimento (comunque calcolata*****) non è uniforme e va rallentando nel tempo, cioè al crescere delle dimensioni raggiunte.

* Assimilando a sferica la forma delle bolle; si avrebbe: $R = At^n$, con $n = 0,3 \div 0,5$.

** Che appare indicativo di un'alimentazione attraverso un'area pressochè costante, come quella del « collo » della bolla.

*** Si possono ritenere trascurabili gli effetti di inerzia, viscosità, ecc. nel vapore.

**** Che, in generale, può corrispondere anche a moti vorticosi.

***** Cioè sia come dV/dt , sia come velocità dR/dt di spostamento radiale della superficie di contorno.

Nel caso dello sviluppo elettrodico di gas, questo fenomeno può essere imputabile al fatto che la velocità totale di apporto di B decresce man mano che il contorno della bolla viene a contatto con regioni sempre più povere in B.

Pertanto, per le bolle, di cui non si verifichi un'anticipata eliminazione per coalescenza, o per distacco « anticipato » (ad es. per azioni impulsive, o per le altre circostanze più oltre discusse), ha interesse, anzitutto, precisare le previsioni della teoria per condizioni « statiche ».

Premettiamo che le condizioni di equilibrio che ora vengono considerate sono unicamente quelle meccaniche; mentre un equilibrio completo dovrebbe riferirsi anche allo scambio tra bolla e liquido circostante dei componenti comuni (il che si verifica solo per il nucleo).

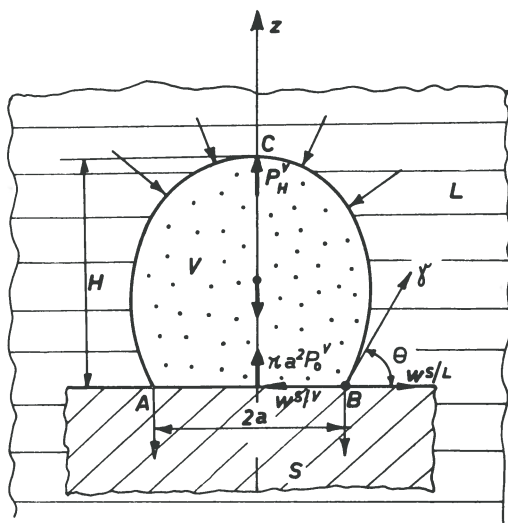


Fig. 8

Condizioni generali di equilibrio (superficie piana-orizzontale rivolta verso l'alto).

Studiamo ora le condizioni generali di equilibrio di una bolla gassosa a contatto con una superficie solida (fig. 8).

Supponiamo ancora la superficie del solido: piana, orizzontale, omogenea, isotropa (ed inoltre rigida) ed ammettiamo che la bolla abbia superficie di contorno (di traccia A C B sul piano della figura): simmetrica rispetto ad un asse verticale (che assumeremo come asse z, orientato verso l'alto), passante per il centro (che assumeremo come origine) della base, che riterremo circolare di raggio a (e di traccia A B).

Consideriamo, anzitutto: 1. assenti il solido e la bolla; 2. il volume V di questa occupato da liquido, e studiamo l'equilibrio di tale massa in seno alla fase liquida L.

La risultante delle componenti orizzontali delle forze agenti è nulla per ragioni di simmetria; per cui la verifica dell'equilibrio può limitarsi alle componenti verticali:

1. peso proprio $V \rho^l g$ (discendente) (essendo ρ^l la densità di L e g l'accelerazione di gravità);

2. risultante delle pressioni sul piano di base: $P_0^L \pi a^2$ (ascendente)*;

3. risultante F_R delle componenti verticali delle forze agenti sul contorno laterale.

Pertanto:

$$V \rho^l g + F_R - \pi a^2 P_0^L = 0;$$

cioè:

$$F_R = \pi a^2 P_0^L - V \rho^l g.$$

Consideriamo ora che, al posto del volume di liquido testè considerato, si abbia un volume di gas, contornato da una identica superficie laterale, e quindi soggetto, su questa, alle stesse forze; ma poggiante sulla superficie solida.

Le condizioni di equilibrio meccanico implicheranno l'annullarsi della forza risultante, la cui componente verticale è la somma algebrica dei seguenti contributi:

1. peso proprio $V \rho^v g$ (discendente) (essendo ρ^v la densità di V);

2. reazione della parete di fondo: $\pi a^2 P_0^v$ (ascendente);

3. F_R ;

4. $2 \pi a \gamma \sin \vartheta$ (discendente) (reazione del solido, equilibratrice della componente verticale ascendente di γ , di cui trascuriamo la dipendenza dalla curvatura della superficie interfase).

* Con P_0^L e P_0^v indichiamo i valori di pressione alla quota del piano di base rispettivamente in L e V.

Pertanto:

$$V \rho^v g + F_R - P_o^v \pi a^2 + 2 \pi a \gamma \sin \vartheta = 0;$$

cioè:

$$V g (\rho^v - \rho^l) + \pi a^2 (P_o^l - P_o^v) + 2 \pi a \gamma \sin \vartheta = 0.$$

La pressione in L, alla quota H rispetto al piano di base, cioè in corrispondenza alla sommità della bolla, è:

$$P_H^l = P_o^l - g \rho^l H;$$

mentre quella in V, alla stessa quota, è:

$$P_H^v = P_o^v - g \rho^v H.$$

La condizione di equilibrio meccanico locale in un generico punto N (x, y, z) della superficie laterale, di cui siano R_1 e R_2 i raggi di curvatura principali in N, è espressa dall'equazione:

$$P_N^v - P_N^l = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) *.$$

Alla sommità della bolla, cioè nel punto (o, o, H), per l'ipotesi di simmetria rispetto all'asse z, i raggi di curvatura hanno valore coincidente: R_H ; per cui:

$$P_H^v - P_H^l = \frac{2 \gamma}{R_H}.$$

Dalle relazioni precedenti, ricaviamo quindi:

$$1. P_N^v - P_N^l = P_H^v - P_H^l +$$

$$+ g (H - z) (\rho^v - \rho^l) = \frac{2 \gamma}{R_H} +$$

$$+ g (H - z) (\rho^v - \rho^l) = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

relazione che fornisce l'equazione (implicita) del profilo:

$$\frac{2}{R_H} - \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{g}{\gamma} (\rho^l - \rho^v) (H - z) **;$$

$$2. V g (\rho^l - \rho^v) + \pi a^2 \left[\frac{2 \gamma}{R_H} - g H (\rho^l - \rho^v) \right] = 2 \pi a \gamma \sin \vartheta;$$

cioè, in via di approssimazione (in pratica sempre accettabile):

$$V g \rho^l + \pi a^2 \left[\frac{2 \gamma}{R_H} - g H \rho^l \right] = 2 \pi a \gamma \sin \vartheta;$$

od anche:

$$V g \rho^l - \pi a^2 g \rho^l H = 2 \pi a \gamma \left(\sin \vartheta - \frac{a}{R_H} \right) = 2 \pi a (w^{s/v} - w^{s/l}) \left(\operatorname{tg} \vartheta - \frac{a}{R_H \cos \vartheta} \right).$$

Queste relazioni stabiliscono il legame, che deve sussistere all'equilibrio tra:

1. le proprietà geometriche della bolla (V, a, R_H);
2. le proprietà interfaciali: γ, ϑ (oppure: $w^{s/v} - w^{s/l}$ e ϑ).

Esse impongono un limite superiore del diametro compatibile con l'equilibrio.

Supponiamo dapprima, per semplificare, che sia: $R_H \gg a$ (cioè che le dimensioni della bolla siano rilevanti ed essa tenda ad assumere contorno piano in sommità).

Sarà:

$$V - \pi a^2 H = \frac{2 \pi \gamma}{g \rho^l} a \sin \vartheta.$$

Il primo membro è il volume compreso tra il contorno della bolla ed il ci-

* Condizione che potremo, in generale, esprimere nella forma:

$$-\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \equiv -2\gamma/\bar{R} = P_N^l - P_N^v;$$

essendo le curvature prese: positive, quando il centro sia in V.

** Rileviamo che, per il piccolo valore di ρ^v, P^v si può ritenere, in via di prima approssimazione: uniforme. Quando le dimensioni della bolla siano tali da rendere significativa la variazione di P^l con la quota, rispetto alle differenze locali $P^v - P^l$; anche la curvatura media non è più uniforme e la forma della bolla può scostarsi anche apprezzabilmente da quella sferica.

lindro circolare retto, avente la stessa base della bolla ed altezza H (fig. 9).

Per un liquido L , di proprietà (γ , ρ^L) assegnate, questo volume risulta approssimativamente proporzionale ad $a \text{ sen } \vartheta$.

Per notizie sulle relazioni tra: il volume massimo delle bolle, compatibile con la loro permanenza alla superficie elettrodica, l'angolo di contatto e le densità ρ^L e ρ^V , si rimanda ai lavori di Wark, Fritz ed alla presentazione critica di Huk Yuk Cheh (8)*.

Per quanto concerne le dimensioni massime, raggiunte dalle bolle prima del distacco; secondo alcuni (9), le dimensioni limiti previste dalla formula di Fritz sarebbero circa doppie di quelle effettive (il che è imputato al fatto che la teoria di equilibrio trascura i fattori dinamici).

Secondo altri (10) invece, il diametro limite, deducibile dalla formula stessa, sarebbe circa metà di quello effettivo; mentre altri ancora (11) ritengono che i diametri siano funzioni della velocità finale di accrescimento.

Le nostre considerazioni mettono in rilievo che:

1. nel caso di nucleazione ed accrescimento su centri, non è possibile far riferimento a relazioni del tipo di quella di Fritz, che considerano l'equilibrio su superficie: piana, uniforme, isotropa;

2. non appare possibile formulare previsioni sulle dimensioni massime prescindendo: dalle condizioni di lavoro, cioè dalla velocità media di accrescimento, dagli indici di affollamento e dalle condizioni di moto relativo tra liquido e bolle, anche mentre queste si accrescono restando ancorate alla superficie elettrodica.

A pari condizioni di lavoro, le dimensioni delle bolle al distacco possono dipendere:

1. dal numero dei centri di nucleazione attivi;

2. dalle corrispondenti dimensioni critiche (in relazione alla bagnabilità della superficie ed alle eventuali restrizioni imposte dal contorno del centro).

Le bolle, generate su centri isolati, presentano tendenzialmente: dimensioni finali maggiori e tempi di accrescimento maggiori di quelle prodotte in regioni ad alto indice di affollamento.

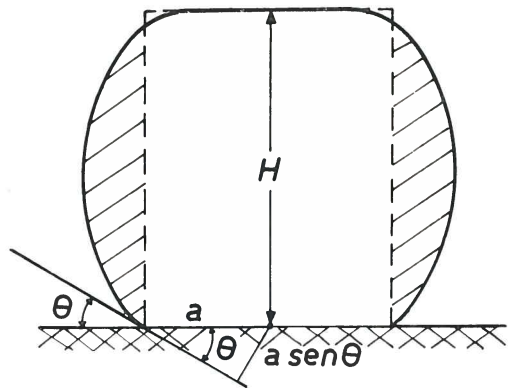


Fig. 9

Influenza delle proprietà microgeometriche della superficie

E' importante rilevare come le caratteristiche microgeometriche della superficie influiscano anche sull'andamento del processo di accrescimento delle bolle e sui suoi aspetti morfologici, oltre che sulle dimensioni al distacco.

Quando, infatti, si dilata una bolla ancorata ad una superficie uniforme, lo spostamento della linea di confine trifasico è radialmente simmetrico.

In queste condizioni, lo sviluppo può effettuarsi attraverso stadi del tipo schematizzato in fig. 10 a).

Se, invece, la superficie è rugosa, questa condizione non si ritrova più verificata e, se si tratta (come sovente accade) di un centro del tipo a cono schematizzato nella fig. 11, l'osservazione (12) indica la tendenza della bolla a svilupparsi restando fisso il contorno di base (cioè il suo raggio a).

I successivi stadi di sviluppo di una bolla, inizialmente emisferica, sono schematizzati come indicato in fig. 10 b).

E' da rilevare che, al crescere del volume V della bolla:

1. l'angolo ϑ va decrescendo;

* In particolare, Fritz perviene alla relazione:

$$V_{\max}^{1/3} = \frac{3}{\pi} \vartheta \left[\frac{\gamma}{g(\rho^L - \rho^V)} \right]^{1/2},$$

in base alla condizione che, per $V > V_{\max}$, le forze, che la base della bolla deve trasmettere al vincolo, superano sempre la tensione superficiale.

2. H cresce;
3. la curvatura laterale media va crescendo;
4. la curvatura $1/R_H$ va diminuendo, tendendo a zero*.

Influenza degli effetti elettrostatici e di doppio strato (considerazioni preliminari sull'influenza del pH)

L'ipotesi di un intervento di azioni elettrostatiche sulle condizioni di permanenza e, quindi, di accrescimento delle bolle, alla superficie di un elettrodo, sulla quale si abbia sviluppo di gas, è relativamente antica ed è stata particolarmente sostenuta da Coehn (13), correlandola con l'influenza del pH sugli aspetti morfologici dello sviluppo di gas.

Nella elettrolisi di soluzioni alcaline, le bolle catodiche assumono piccole dimensioni e quelle anodiche, invece, dimensioni rilevanti; mentre, per soluzioni acide, si verifica il contrario.

Secondo Coehn, questo fenomeno non sarebbe attribuibile a variazioni delle grandezze ($w^{S/V}$, $w^{S/L}$, γ), dalle quali dipende, in definitiva, l'equilibrio di adesione delle bolle alla superficie elettrodica in assenza di altre azioni.

Coehn pensa invece all'intervento di azioni elettrostatiche fra le bolle e la superficie elettrodica, in relazione al rispettivo stato di elettrizzazione**, le quali condizionerebbero le dimensioni che le bolle devono assumere prima di potersi staccare.

Al catodo, le bolle sarebbero attratte in soluzione acida, in quanto cariche positivamente; mentre, in soluzione alcalina, sarebbero respinte, in quanto cariche negativamente.

Secondo Frumkin e Kabanov (14), il calcolo delle forze elettroforetiche agenti sul-

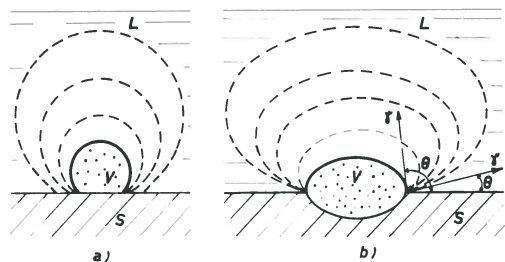


Fig. 10

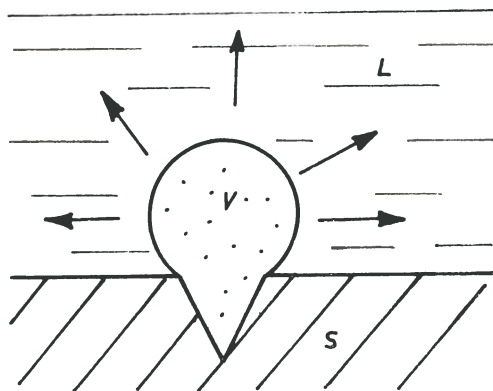


Fig. 11

le bolle, effettuato sulla base della carica ad esse attribuibile e dei gradienti di potenziale esistenti in soluzione, mostra l'eseguità delle forze stesse di fronte alle tensioni interfaciali ed alla gravità.

Al variare dello stato di polarizzazione elettrodica, secondo Frumkin e Kabanov: γ resta invariata; $w^{S/V}$ si può ritenere scarsamente influenzata; mentre $w^{S/L}$ si deve considerare variabile. Tale variazione è attribuita alla esistenza di una pellicola di solvente, adsorbita tra la bolla e il metallo, e la quale è pure considerata sede di un doppio strato***.

* Condizione, alla quale corrisponde:

$$P_H^L = P_H^V ; P_0^L > P_0^V .$$

** Il campo elettrostatico può influenzare le condizioni nella regione elettrodica tramite gli effetti:

1) dielettroforetico (in un campo elettrico disuniforme, la fase a costante dielettrica più elevata è accelerata verso regioni a campo più intenso);

2) condensatore. Supponendo che il campo si localizzi tra la superficie solida e l'interfaccia L/V; questa tende a venire attratta favorendo il bagnamento. Questi effetti sono significativi, quando L sia un isolante e la tensione raggiunga l'ordine delle centinaia, o migliaia, di Volt.

Nel caso elettrochimico, L è conduttore e le tensioni in gioco sono assai minori. Quello che è stato considerato da Coehn è l'effetto di « carica risultante » delle bolle da un lato, e del solido dall'altro.

*** La teoria di Frumkin-Kabanov, che ammette l'esistenza di un film liquido, adsorbito fra S e V, implica la sostituzione a $w^{S/V}$ di $w^{LA/V}$. Appare comunque indispen-

Le bolle sarebbero cioè assimilabili a particelle praticamente scariche, le quali vengono spostate dal liquido quando le cariche del doppio strato attirano alla superficie del metallo le molecole dipolari di acqua.

L'influenza del pH sulle dimensioni delle bolle è attribuita alle variazioni, con il pH, delle tensioni di scarica degli ioni H^+ ed OH^- .

Benchè la teoria di Frumkin-Kabanov si presenti in accordo con un gruppo di risultati sperimentali, la sua applicazione, e soprattutto generalizzazione, sembrano richiedere un riesame.

Non sembra infatti agevole giustificare su questa base i risultati seguenti:

1. l'influenza del pH sulla morfologia dello sviluppo di gas agli elettrodi riguarda: non solo H_2 ed O_2 , ma anche Cl_2 (con leggi analoghe a quelle per O_2);

2. l'influenza del pH diviene assai scarsa passando dal campo neutro a quello alcalino;

3. nelle più svariate condizioni, all'atto dell'interruzione della corrente, nessuna delle bolle aderenti alla superficie elettrodica subisce una brusca modificazione di configurazione.

Anche il problema dell'influenza del materiale elettrodico appare, finora, troppo poco studiato per consentire di ricavarne indicazioni rispetto alle previsioni della teoria precitata.

Tanto la teoria di Coehn, quanto quella di Frumkin-Kabanov, trascurano l'influenza delle eventuali azioni elettrostatiche sui fenomeni di coalescenza delle bolle, sulla quale torneremo nel seguito.

Fenomeni di distacco di bolle isolate da parete piana orizzontale rivolta verso l'alto

Le condizioni di distacco di bolle dalla superficie elettrodica non sono ricavabili unicamente da quelle di equilibrio (p. 399), neppure per bolle « isolate » (nel senso indicato), per l'intervento delle forze messe in gioco dallo spostamento della superficie di contorno.

D'altra parte, come si è rilevato, la velocità di accrescimento tende a decrescere alle dimensioni maggiori; per cui il distacco tende effettivamente ad essere nuovamente condizionato dal contrasto tra la spinta idrostatica e le forze di ancoraggio della bolla.

La situazione è naturalmente radicalmente diversa quando sulla bolla vengono ad agire le azioni dinamiche dovute alle bolle contigue.

Cominciamo comunque a studiare i processi di distacco « quasi-statici ».

Le forze agenti sulla bolla vengono trasmesse al vincolo di base tramite il perimetro di base.

Supponiamo, anzitutto, verificata la condizione di equilibrio.

Se le dimensioni della bolla sono rilevanti al punto da rendere lo sforzo verticale ascendente così significativo alla base da potervi influenzare le condizioni locali; si verifica, anzitutto, il passaggio alla giacitura verticale, in corrispondenza alla base, della superficie di confine L/V .

Supponendo di sezionare il contorno della bolla con un piano orizzontale infinitamente prossimo al piano di base, e di ristabilire l'equilibrio mediante una distribuzione di sforzi, sostitutivi delle azioni mutue tra le porzioni contigue; poichè gli sforzi, agenti tangenzialmente al contorno, sono espressi da γ ; per l'equilibrio, occorre che $2\pi a \gamma$ faccia compenso alla risultante verticale.

Anche se questo è possibile; il fatto che ϑ si scosta, in generale, dal valore ϑ_{eq} di equilibrio, rispetto agli spostamenti della linea di confine trifasico $L/V/S$, implica spostamenti della linea stessa.

In condizioni, nelle quali sia:

$\vartheta_{eq} < 90^\circ$; cioè: $w^{S/V} > w^{S/L}$ *, allo svanire della componente orizzontale di γ , interviene la possibilità di spostamento orizzontale del confine stesso, con bagnamento di S, alla cui superficie tende cioè a venire scacciata V.

La base della bolla tende quindi ad assumere rapidamente successivamente le forme di: collo, peduncolo, progressivamente strozzato (fig. 12).

Con questo si ha anche riduzione del perimetro sul quale si scarica la sollecitazione verticale.

sabile distinguere tra il caso, in cui il materiale elettrodico è liquido (Hg, amalgame, ecc.) ed il caso degli elettrodi solidi, in relazione alla diversa deformabilità della superficie ed al diverso significato delle grandezze in gioco.

* Disuguaglianze, nelle quali supporremo che si sia già tenuto conto dell'esistenza eventuale, alla superficie di S, di strati adsorbiti.

È anche da rilevare che un profilo verticale, del tipo schematizzato in fig. 12 presenta una curvatura che passa: da zero (in corrispondenza alla base), a valori negativi (cioè avendo la superficie L/V la concavità rivolta verso L), per poi assumere valori positivi, mentre lo squilibrio $\Delta P = P^L - P^V$ (essendo P^V pressochè uniforme) può ritenersi funzione monotona decrescente di z.

Prescindiamo, anzitutto, dalle possibilità di altre azioni « di sostegno » della resistenza, che la bolla può opporre allo strappamento.

Dato che le deformazioni tangenziali non fanno variare gli sforzi trasmessi tangenzialmente; se non risulta possibile lo stabilirsi di una condizione di equilibrio per modificazione: del salto di pressione*, o delle curvature; la deformazione non può che procedere fino a rottura** per strappamento del peduncolo e richiusura della bolla a partire dalla regione di strappo.

A mitigare questo stato di cose, è prevedibile l'intervento delle circostanze seguenti:

1. anzitutto, i fenomeni di « elasticità superficiale », e di « viscosità superficiale »;

2. in secondo luogo, gli effetti di isteresi, rispetto alla recessione del confine trifasico, correlati: sia alla microrugosità della superficie (anche se insufficiente a produrre forme di ancoraggio stabile), sia ai fenomeni di adsorbimento;

3. il fatto che, man mano che L sostituisce V a contatto con S; l'area guadagnata da L diviene sorgente di B, il che tende a mantenere la quasi-continuità di un film gassoso su tutta la superficie.

Con questo, non è lasciato libero gioco alla risultante: $w^{S/V} - w^{S/L}$, valutata come se gli spostamenti della linea di confine trifasico implicassero passaggio: dal contatto S/V al contatto S/L, ma d'altro canto, si assicura una continua alimentazione della bolla.

4. La superficie S partecipa, in generale, ad entrambi i tipi di confine in condizioni di modificazione per adsorbimento; per cui non si può parlare di un confine trifasico S/L/V.

L'adsorbimento può riguardare, oltre i costituenti caratteristici di L e V, anche le eventuali sostanze aggiunte.

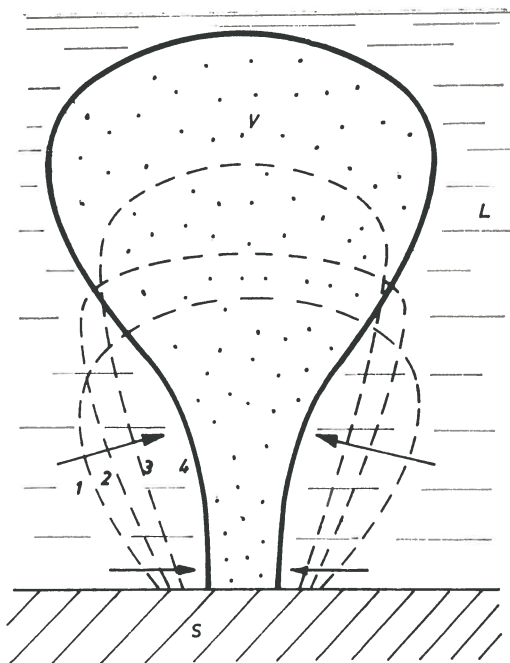


Fig. 12

Per l'influenza di queste, le considerazioni precedenti consentono di prevedere che la presenza, in fase liquida, di sostanze, il cui adsorbimento: deprima $w^{S/V}$ (rendendo cioè S aerofilo), od esalti $w^{S/L}$ (rendendo S idrofobo), o che agiscano in entrambi i modi stessi, ostacola il distacco delle bolle secondo il meccanismo indicato.

Il contrario può dirsi per quelle il cui adsorbimento: esalti $w^{S/V}$, o deprima $w^{S/L}$, od implichi entrambi gli effetti stessi; mentre, per gli altri possibili casi, deciderà il prevalere dell'una od invece dell'altra influenza.

* Al quale possono sovrapporsi: sia eventuali azioni elettrostatiche; sia forze di inerzia, per eventuale moto relativo; sia azioni meccaniche impulsive.

** Già Neumann aveva rilevato, a questo riguardo, che, dato il piccolissimo raggio di azione delle forze molecolari, quando la pellicola, che deve trasmettere gli sforzi, si assottiglia al di sotto di un certo limite; non è più possibile che vengano trasmessi sforzi finiti. Con le gocce pendenti, non appena la superficie interfase assume, in un punto, giacitura verticale, le gocce attraversano rapidamente tutti gli stadi fino alla rottura.

Consideriamo ora il caso, in cui si abbia: $\theta_{e,q} > 90^\circ$, cioè $w^{S/L} > w^{S/V}$.

Osserviamo, anzitutto, che la base della bolla si può allora ritenere più o meno «raccordata» verso l'esterno.

A differenza dal caso precedente, il passaggio alla giacitura verticale, in corrispondenza alla base, della superficie L/V tenderebbe a provocare una successiva estensione del perimetro di base.

All'aumento delle dimensioni della bolla, e quindi dello sforzo verticale ascendente, può allora conseguire un nuovo tipo di distacco che potremo dire «a peduncolo innestato», (fig. 13) in cui cioè la strozzatura si verifica ad una certa distanza dalla base, per cui lo strappamento implica una segmentazione della bolla: in una porzione, che resta aderente alla base e nella porzione che se ne stacca.

Con questo, resta anche superata la necessità di una successiva nucleazione, in quanto si inizia direttamente la fase di accrescimento della bolla residua.

Consideriamo, infine, il processo di distacco di una bolla a partire da un centro, che imponga il profilo di base.

In questo caso, come si è visto, ha scarso significato il valore dell'angolo di contatto.

Al momento del distacco si può attribuire alla bolla una forma del tipo a «collo» cilindrico, con generatrici normali al perimetro di base (fig. 14, che si riferisce al caso di centro emisferico).

Con questo, il profilo della bolla viene ancora a scostarsi, almeno nella parte inferiore, da quello che corrisponde alla forma di equilibrio.

Le considerazioni precedenti si riferiscono a processi del tipo «quasi-statico», cioè senza interventi dovuti al moto relativo: superficie L/V -liquido.

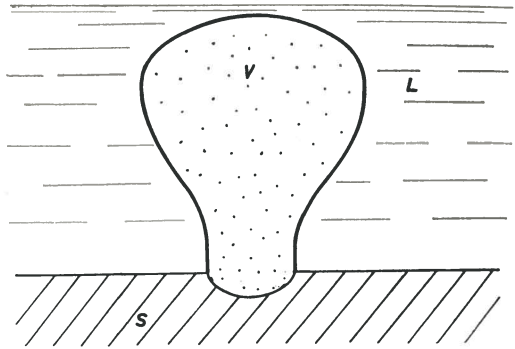


Fig. 14

Inoltre, noi abbiamo considerato condizioni di uniformità di P^V , e non abbiamo considerato le conseguenze di possibili squilibri tra L e la bolla, rispetto agli scambi dei componenti comuni ed, in particolare, del prodotto B di elettrolisi.

Sarebbe, in realtà, indispensabile tener conto, ad es., del fatto che, nell'accrescimento della bolla, la sua superficie di contorno viene, via via, a contatto con regioni di L sempre più povere in B , il che potrebbe influire non soltanto rallentando la velocità globale di accrescimento; ma tendendo eventualmente a provocare scambi locali di senso opposto.

All'atto del distacco della bolla, si ha afflusso di liquido e ripresa della circolazione di corrente sulla superficie, che era prima schermata dalla bolla.

Il fenomeno è schematizzato in fig. 15, che si riferisce al caso di bolla nucleata su centro a cono.

Il grado di saturazione, rispetto a B , del liquido affluente si può ritenere condizionato: da un lato, dalla regione di provenienza del liquido stesso, e, dall'altro, dalla d.d.c. media.

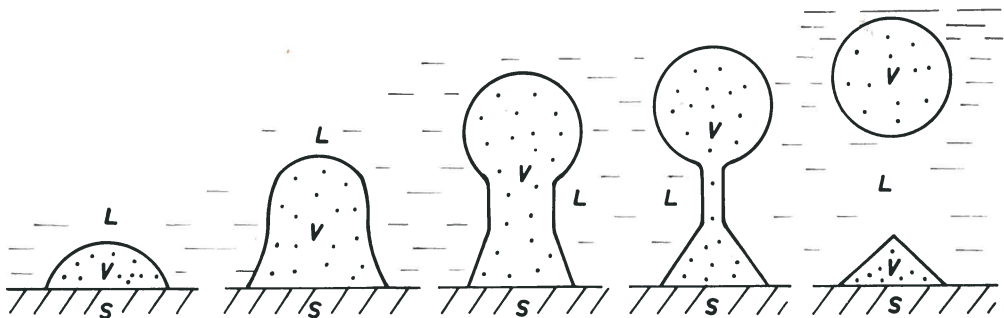


Fig. 13

Condizioni di equilibrio e distacco di bolle da pareti: verticali, od inclinate, od orizzontali rivolte verso il basso

Le condizioni di permanenza o distacco di bolle da pareti verticali hanno formato oggetto di un precedente studio di uno dei presenti AA. (15).

Rinviando ad esso per maggiori dettagli, richiameremo alcuni aspetti di interesse ai nostri fini attuali.

Consideriamo bolle, alle quali si attribuiscono, per semplicità, le proprietà seguenti:

1. simmetria rispetto ad un piano verticale, perpendicolare alla superficie elettroica;

2. contorno di base circolare, di raggio a , nel cui centro (di affondamento H) si assuma l'origine di un sistema di coordinate polari (ρ, φ) (il cui asse sia il diametro verticale del cerchio di base).

Alle condizioni di equilibrio, in condizioni idealizzate*, potremo attribuire la forma approssimativa seguente**:

1. equilibrio delle componenti verticali:

$$\int_0^\pi (w^{s/v} - w^{s/l}) \cos \varphi \, d\varphi = \frac{V g \rho^L}{2 a};$$

2. equilibrio delle componenti orizzontali (secondo la normale alla superficie elettroica):

$$\int_0^\pi \gamma \sin \vartheta \, d\varphi = \frac{\pi a}{2} (P^v - g \rho^L H);$$

3. equilibrio dei momenti:

$$\int_{\pi/2}^\pi \gamma \sin \vartheta \, d\varphi - \int_0^{\pi/2} \gamma \sin \vartheta \, d\varphi = \left(\frac{V d}{2 a^2} - \frac{a^2}{2} \right) \rho^L g$$

(d essendo la distanza del baricentro della bolla dalla superficie elettroica).

Specialmente interessante, ai nostri fini, è il risultato (espresso dalla prima relazione), per cui la tendenza allo scorrimento verticale, che le forze di volume tendono a provocare, deve trova-

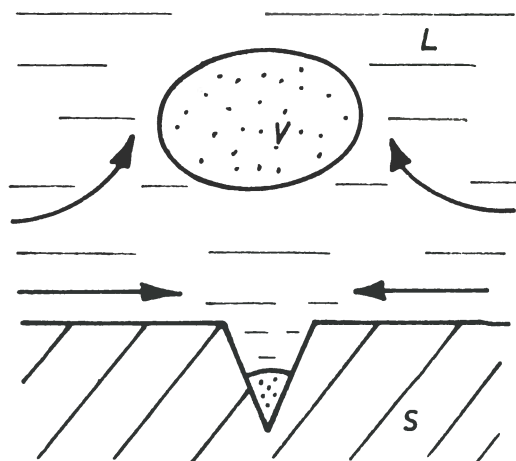


Fig. 15

re compenso nella distribuzione, lungo il perimetro di base, della differenza ($w^{s/v} - w^{s/l}$).

Su di una superficie: idealmente piana, uniforme ed isotropa, una disuniformità di ripartizione della differenza stessa, potrebbe solo verificarsi al contorno (libero, o di confine con altro materiale, ad es. un isolante).

In pratica, una condizione di equilibrio, rispetto allo scorrimento verticale, può probabilmente verificarsi (come l'esperienza dimostra) soprattutto grazie alle irregolarità superficiali, che influenzano la possibilità di scorrimento nel modo evidenziato dai fenomeni di « isterisi di bagnamento », che noi propendiamo ad attribuire, anche in questo caso, ad « effetti di ancoraggio » nel senso indicato per il caso delle pareti orizzontali.

Il distacco delle bolle dalla parete verticale può, in generale, ritenersi realizzato tramite:

1. scorrimento relativamente lento verso l'alto;

* Per quanto concerne, in particolare, le proprietà, attribuite alla superficie del solido, che si suppone piana ed esente da contaminazione.

** Alle notazioni, adottate nel lavoro originale, sono state sostituite le corrispondenti, adottate nel presente lavoro.

Nel lavoro originale, nell'equazione espressiva dell'equilibrio dei momenti, all'ultimo membro, il termine tra parentesi va scritto come qui indicato al punto 3).

2. repentino distacco al contorno superiore*.

La possibilità di permanenza di bolle di dimensioni non troppo piccole, appare essenzialmente condizionata da quella dello stabilirsi di angoli di contatto rilevanti nella parte inferiore e ridotti in corrispondenza alla sommità del perimetro di base (la cui estensione deve essere, inoltre, proporzionata al volume globale V della bolla) (fig. 16).

Se, nelle condizioni usuali, è specialmente essenziale la condizione di equilibrio rispetto agli scorrimenti verticali; è da considerare anche l'intervento degli sforzi orizzontali, che tendono a provocare il distacco delle bolle dalla superficie elettrodica, assumendo valori particolarmente rilevanti nella porzione inferiore del perimetro di base.

Poichè il valore dello sforzo cresce con V e d , le bolle di dimensioni maggiori tendono a deformarsi in modo da deprimere d .

Per quanto concerne il comportamento delle superfici elettrodiche inclinate sull'orizzontale; esso è, in generale, più vicino a quello delle superfici verticali che non a quello degli elettrodi orizzontali.

Il comportamento delle superfici: orizzontali rivolte verso il basso, si può caratterizzare come segue.

Poichè le azioni idrostatiche, supposte simmetricamente distribuite, tendono a deformare le bolle. anzichè a provocarne il distacco dalla superficie; la probabilità di permanenza risulta notevolmente accresciuta ed il distacco appare essenzialmente affidato:

1. alla facilità di scorrimento orizzontale delle bolle, la quale, per intervento di dissimmetrie di qualunque tipo, può implicare lo spostamento delle bolle fino al contorno, con successivo loro distacco**;

2. alle azioni impulsive di coalescenza, od anche di semplice urto tra bolle, che possono anche provocarne il distacco, con proiezione verso il basso (v. oltre).

Condizioni di liberazione di gas su elettrodi di geometria particolare: filiforme, sferica, toroidale

Il passaggio da una superficie elettrodica piana ad una cilindrica, o sferica, o toroidale, dal punto di vista dei fenome-

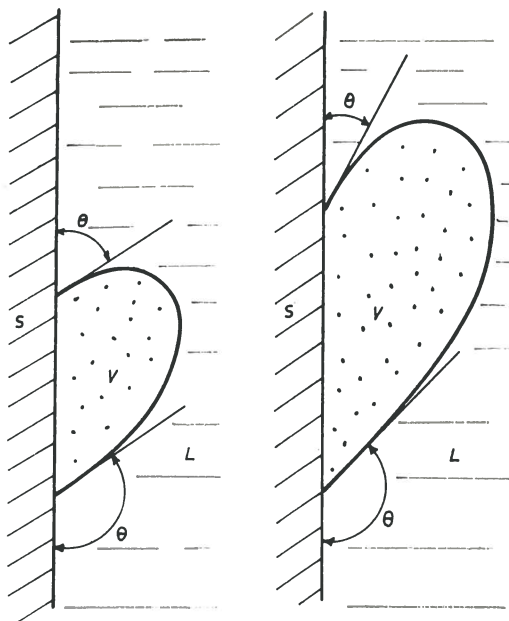


Fig. 16

ni di superficie, implica un cambiamento di situazione radicale, per quanto concerne le condizioni di permanenza delle bolle, sviluppate nel processo elettrodico, le quali dovrebbero adattarsi alla superficie di base curva.

Finchè le due curvature principali, in ogni punto della base, sono piccole rispetto alle dimensioni delle bolle; la situazione non è troppo discosta da quella che si presenta con superficie elettrodica piana; mentre gli scostamenti diventano sempre più significativi al crescere del rapporto tra il raggio delle bolle e il raggio di curvatura dell'elettrodo.

In tali condizioni, e facendo riferimento a porzioni di superficie elettrodica rivolte verso l'alto, le bolle si sviluppano in modo che, su tutte le sezioni normali condotte in un dato punto, sia con-

* Se, in corrispondenza a tale contorno, la superficie elettrodica confina con un isolante, che la continui pure verticalmente, a seconda del tipo di materiale confinante (e con relativamente scarsa influenza delle eventuali piccole discontinuità geometriche), può verificarsi sia il brusco distacco delle bolle che pervengono al confine, sia un certo sconfinamento delle bolle stesse.

** In qualche caso, sostituito da scorrimento sulle pareti laterali.

servato il valore dell'angolo di contatto espresso dalla:

$$\cos \vartheta_{c,q} = \frac{w^{S/V} - w^{S/L}}{\gamma}$$

Pertanto, nel caso generale, in cui, in ogni punto della base, le due curvature principali siano fra loro diverse; la superficie di contorno delle bolle perde i suoi elementi di simmetria, e non può più essere ottenuta per rivoluzione di una linea attorno ad un asse normale alla base stessa.

Viceversa, tali elementi di simmetria si conservano per la superficie di contorno delle bolle, quando essi siano contenuti nella base (ad es. nel caso di superficie elettrodica: piana orizzontale rivolta in alto, o porzioni di superficie sferica rivolte in alto).

Proprietà « collettive » dei centri

Ogni centro di sviluppo tende, in un certo senso, a monopolizzare la sua funzione, mantenendo basso il grado di soprassaturazione e ritardando l'entrata in funzione dei centri potenziali limitrofi.

D'altra parte, l'entrata in servizio di questi modera il sovraccarico dei primi.

Anche prescindendo dalla coalescenza trasversale (v. oltre), sono prevedibili interferenze tra i fenomeni di accrescimento su centri contigui, a causa:

1. di concorrenza di « drenaggio » dei prodotti di reazione;

2. dei moti impressi al liquido e corrispondenti a onde di pressione nella fase di rapida crescita iniziale, via via attenuate man mano che la velocità di accrescimento si attenua.

Per entrambe le ragioni, l'interferenza di una bolla in accrescimento con la nucleazione su centri circostanti è specialmente forte all'inizio.

Questo può condurre ad effetti di « propagazione », cioè di sfasamento nel tempo del fenomeno di nucleazione a partire da un centro verso i contigui.

Tale conclusione è in accordo con l'osservazione, da noi riportata, nella nota II di questa serie, inerente alla tendenziale ripartizione secondo linee sinusoidali delle bolle staccate da elettrodi filiformi.

La distribuzione spaziale dei centri alla superficie elettrodica e la ripartizione

delle proprietà individuali (in particolare microgeometriche), si potrà ritenere casuale; ma appare necessario ammettere l'esistenza di « pesi caratteristici » nettamente differenziati per i vari intervalli di dimensioni e per le varie classi di forme.

In altre parole, appare prevedibile che, sotto questo riguardo in relazione alla natura del materiale e alle sue condizioni superficiali (in relazione anche ai trattamenti subiti); si incontrino leggi tendenzialmente caratteristiche.

Per tale motivo, mentre rinviamo alla letteratura per le espressioni analitiche delle leggi di ripartizione (16); ci limiteremo a considerare ripartizioni medie, che supporremo uniformi.

Fenomeni di « coalescenza quasi-statica »

Diremo fenomeni di « coalescenza trasversale quasi-statica » i fenomeni di riunione di una coppia di bolle contigue, entrambe ancorate alla superficie elettrodica, quando la distanza tra i rispettivi contorni sia discesa al di sotto di un limite critico, a causa di fenomeni tanto di accrescimento senza spostamenti dell'asse della bolla, quanto di scorrimento lungo la superficie elettrodica.

Consideriamo, anzitutto, il primo caso, nelle condizioni, in cui le bolle coalescenti si siano formate su superficie piana, uniforme, isotropa.

Indichiamo con F l'energia libera del sistema di cui Ω_g indichi l'energia potenziale nel campo di gravità*.

Nella configurazione iniziale, schematizzata in fig. 17 (I), sarà:

$$\begin{aligned} (F + \Omega_g)_I &= F_I^S + F_I^L + \Omega_{gI}^L + \sum_j \mu_j^1 n_j^1 - \\ &- P_1 V_1 + \sum_j \mu_j^2 n_j^2 - P_2 V_2 + \Omega_g^1 + \Omega_g^2 + \\ &+ \gamma (A_1^{L/V} + A_2^{L/V}) + w^{S/V} (A_1^{S/V} + A_2^{S/V}). \end{aligned}$$

Nella configurazione finale, schematizzata in fig. 17 (II), sarà:

$$(F + \Omega_g)_{II} = F_{II}^S + F_{II}^L + \Omega_{gII}^L + \sum_j \mu_j^0 (n_j^1 +$$

* Per il significato degli altri simboli, rinviamo ai paragrafi precedenti.

Con gli indici 1, e 2 si caratterizzeranno le grandezze, rispettivamente inerenti alle bolle: 1 e 2.

$$+ n_j^2) - P_0 V_0 + \Omega_g^0 + \gamma A_0^{L/V} + w^{S/V} A_0^{S/V} + \\ + w^{S/L} (A_1^{S/V} + A_2^{S/V} - A_0^{S/V}).$$

Poniamo:

$$-\Delta \Omega_g = \Omega_{gI}^L + \Omega_g^I + \Omega_g^2 - (\Omega_{gII}^L + \Omega_g^0); \\ -\Delta (\sum_j \mu_j n_j) = \sum_j \mu_j^1 n_j^1 + \sum_j \mu_j^2 n_j^2 - \\ - \sum_j \mu_j^0 n_j^0; (n_j^0 \equiv n_j^1 + n_j^2); \\ -\Delta (P V) = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + P_0 V_0; \\ -\Delta A^{L/V} = A_1^{L/V} + A_2^{L/V} - A_0^{L/V}; \\ -\Delta A^{S/V} = A_1^{S/V} + A_2^{S/V} - A_0^{S/V};$$

ed ammettiamo:

$$F_I^L \approx F_{II}^L; F_I^S \approx F_{II}^S.$$

Potremo allora attribuire alla « forza motrice » (a definizione termodinamica), tendente a promuovere la coalescenza, l'espressione:

$$-\Delta (F + \Omega_g) = -[\Delta \Omega_g + \Delta (P V) + \\ + \Delta (\sum_j (\mu_j n_j)) + \gamma \Delta A^{L/V} + \\ + (w^{S/V} - w^{S/L}) \Delta A^{S/V}].$$

Alle voci sopraelencate potrebbe dover-si aggiungere una inerente alle eventuali azioni elettrostatiche, sulle quali ritorneremo nel seguito.

Prescindendo, anzitutto, da queste, alla tendenza delle bolle alla coalescenza, possono contribuire azioni:

1. gravitazionali;
2. di pressione globale;
3. inerenti alle differenze tra i potenziali chimici dei vari componenti nelle due bolle;
4. di tensione superficiale rispetto al confine L/V ;
5. di tensioni interfacciali, nella mutua concorrenza delle fasi V e L ad essere in contatto con S .

Trascurando 1.; per quanto concerne 2., 3., si può senz'altro asserire che la coalescenza quasi-statica è particolarmente favorita da forti differenze di dimensioni* tra le bolle da fondere.

Se le considerazioni precedenti forniscono una misura termodinamica delle azioni in gioco in un processo di coale-

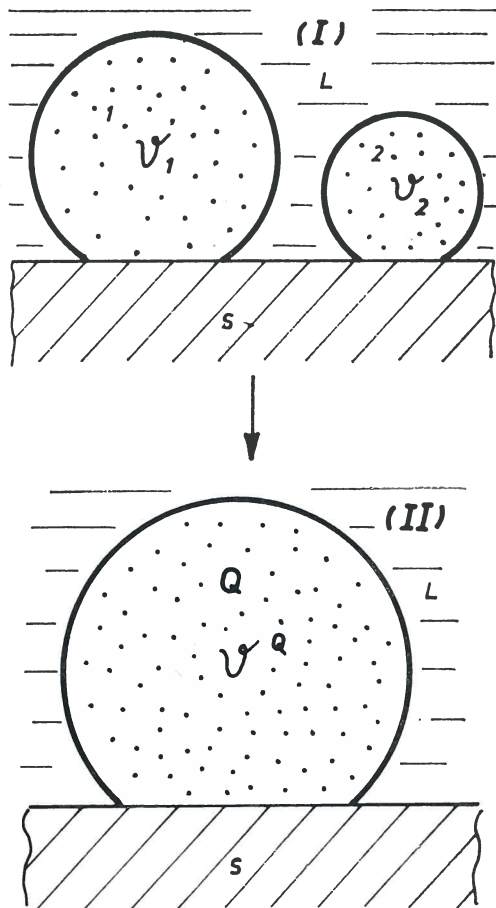


Fig. 17

* In quanto ad esse corrispondono forti differenze di curvature e quindi di pressione interna, e di potenziali chimici. La coesistenza ad ogni dato istante, alla superficie elettrodica, di bolle di dimensioni diverse, può derivare sia dal fatto che esse corrispondono a diversi stadi di accrescimento, sia dalla presenza, alla superficie, di centri di nucleazione, od ancoraggio, e più in generale, di regioni eterogenee. L'osservazione cinematografica dell'esito degli incontri di bolle, simultaneamente staccatesi dalla superficie elettrodica, mette in chiara luce il forte incremento di probabilità di coalescenza, il quale corrisponde a rilevanti differenze di dimensioni. Bolle di pari raggio possono praticamente procedere a contatto e solidali senza coalescere fino a raggiungere la superficie libera. Fenomeni analoghi sono stati da lungo osservati sulle bolle di sapone. In entrambi i casi, la coale-

scienza; la frequenza di questo è condizionata anche dai fattori seguenti (in parte di natura cinetica e correttivi, rispetto alle ipotesi semplificative precedentemente introdotte).

1. Anzitutto, dobbiamo considerare la probabilità che la distanza tra i contorni di due bolle contigue, scenda nel corso della loro permanenza sulla superficie elettrodica, al di sotto della eventuale soglia critica per la coalescenza (cioè dei fenomeni di « incontro »).

A questo riguardo, adottando l'ipotesi semplicistica di popolazione uniforme; possiamo attribuire alla frequenza degli incontri non implicanti spostamenti trasversali, ma efficaci a produrre la coalescenza; un'espressione del tipo: βn^2 *, nella quale il fattore β deve metter in conto l'intervento delle dimensioni massime raggiunte dalle bolle e le influenze di tipo cinetico, che possono condizionare la efficacia dell'incontro.

L'analisi della forma di dipendenza di β dalle variabili che caratterizzano il sistema e le sue condizioni di lavoro è troppo complessa per poter essere sviluppata in questa sede ed in vista delle finalità della presente rassegna.

2. Consideriamo ora il caso di superfici, che si scostino dall'idealità a causa di irregolarità microgeometriche.

Distinguiamo i due casi, in cui le irregolarità stesse:

1. si limitino ad influenzare la probabilità di nucleazione ed i fenomeni di spostamento del confine trifasico;

2. impongano il contorno di base (cioè fungano da centri, oltrechè di nucleazione, anche « di ancoraggio »).

Le irregolarità del primo tipo possono solo ostacolare lo scorrimento laterale delle bolle, ed influenzarne, nel modo discusso, le dimensioni massime raggiungibili.

Viceversa, nel secondo caso, lo scorrimento laterale risulta addirittura impedito e le dimensioni massime raggiungibili sono condizionate dallo sviluppo del perimetro di base (e dal valore limite: $2\pi a\gamma$ dello sforzo verticale, che la base stessa può sopportare).

Il semplice scorrimento laterale di una bolla, senza deformazione, su di una superficie: orizzontale, uniforme, isotropa, non implica lavoro apprezzabile, tranne

quello imputabile ad effetti di barriera (rispetto allo scorrimento stesso**):

1. per microrugosità;

2. per isteresi di deadsorbimento nel cambiamento di condizione (da S/V a S/L, o viceversa) di ogni determinata area, interessata alla modificazione.

Nelle condizioni, nelle quali lo scorrimento laterale risulta particolarmente agevole; si può ritenere che le barriere siano praticamente assenti.

Questo appare indicare che lo scorrimento si produce in realtà su di uno « strato cuscinetto »*** tale da:

1. mascherare le microrugosità;

2. far sì che nello scorrimento si verifichi essenzialmente il moto relativo di due configurazioni: praticamente « rigide »; mutuamente poco interagenti (anche in direzione normale alla superficie di contatto)****.

Come abbiamo avuto occasione di rilevare (p. 396), è presumibile che una condizione di questo tipo risulti approssimativamente verificata nel caso dello svolgimento elettrodico di gas alle alte d.d.c.

Tra le altre circostanze, le quali influenzano i fenomeni di coalescenza, sono da considerare gli effetti cinetici, che ostacolano la coalescenza stessa.

scienza appare favorita da incontri ad elevata velocità relativa, che assumono il carattere di urti anelastici, con effetto limite rappresentato dalla coalescenza. Come questa può implicare apprezzabili effetti dinamici, così essa può risultare favorita da urto.

* La quale si può ritenere meglio verificata al crescere delle dimensioni massime delle bolle e dell'indice di affollamento n. (p. 413).

** Da non confondersi con gli effetti di barriera nell'atto di coalescenza, ai quali accenneremo nel seguito.

*** Al di sotto di una bolla in via di accrescimento, nel caso dell'ebollizione, si è riscontrato un raffreddamento (che non appare quindi imputabile al riflusso di liquido dopo lo stacco, od al fatto che l'evaporazione riprende solo dopo lo stacco), il quale sembra indicare il persistere dell'evaporazione al di sotto della bolla, ed una evaporazione da un film liquido, il quale avrebbe spessori dell'ordine da 10^{-3} a 5×10^{-4} mm.

**** Al verificarsi rigorosamente di tale condizione dovrebbe corrispondere un angolo di contatto (apparente) di 90° .

Dal punto di vista cinetico, il processo di accostamento delle superfici di contorno di una coppia di bolle, si può ritenere ostacolato:

1. dalle resistenze al drenaggio del liquido interposto;

2. dalle forze di repulsione tra le regioni interfacciali;

3. dalle altre barriere eventualmente implicate dalle modificazioni di configurazione delle superfici di contorno.

Un fenomeno di coalescenza di una coppia di bolle implica l'eliminazione di una lama liquida interposta tra le due superfici L/V .

Oltre all'intervento dell'elasticità superficiale, dobbiamo allora considerare quello della viscosità superficiale, contrastante (in misura specifica), oltrechè gli scorrimenti, le dilatazioni (7).

Un processo di coalescenza implica l'espulsione del liquido interposto, ed è quindi evidente l'intervento della viscosità a contrastare il drenaggio.

I «flussi interfacciali» possono avere luogo tramite due meccanismi fondamentali:

1. moto di scorrimento;

2. produzione, o distruzione, di regioni interfacciali.

La dinamica dei fenomeni stessi si può caratterizzare mediante: tensori (bidimensionali);

1. degli sforzi;

2. delle velocità di deformazione.

Nel caso di fluido newtoniano e per una interfaccia isotropa, il legame tra i due tensori è caratterizzabile mediante due coefficienti di viscosità debolmente correlati tra loro:

1. uno che (analogamente alla viscosità di volume) lega lo sforzo di scorrimento alla velocità di scorrimento;

2. l'altro, che lega gli sforzi, correlati alla formazione, o scomparsa, di superfici, alla corrispondente velocità di deformazione.

La viscosità più significativa, ai fini della stabilità, è quella che riguarda la produzione di regioni interfacciali.

Secondo la scuola russa (Deryagin e collaboratori) (17), l'avvicinamento di superfici di confine interfase viene contrastato dalle forze di interazione tra superficie e solvente, non appena esso implichi l'inter-

ferenza delle « atmosfere di solvatazione » proprie delle due superfici*.

Per distanze molto piccole, l'energia libera del sistema diviene così una funzione decrescente della distanza; si manifesta cioè un'azione « disgiuntiva », che si oppone all'avvicinamento degli strati periferici. Tale azione sarebbe imputabile specialmente alla repulsione mutua dei doppi strati elettrici localizzati nelle regioni interfacciali.

Secondo l'interpretazione di Deryagin, ad es. gli elettroliti multivalenti (Al^{3+}) esercitano una forte azione disidratante, riducendo lo spessore degli « strati di solvatazione », tra i quali agiscono le forze disgiuntive.

Infine, il cedimento di una superficie interfacciale stirata è sempre preceduto da un incremento di area.

Si può far corrispondere alla deformazione un'energia libera di attivazione del tipo: $\gamma \Delta A + (A + \Delta A) \Delta \gamma$.

In un processo isoterma, la diminuzione di energia libera può finalmente tradursi:

1. in un lavoro esterno compiuto dal sistema;

2. in un incremento di energia cinetica;

3. in dissipazione di lavoro vincendo resistenze dissipative;

4. in lavoro di deformazione interna, inerente a modificazioni di configurazione diverse da quelle considerate nella valutazione della diminuzione di energia libera.

Nel caso dei fenomeni di coalescenza quasi-statica, trascurando 1.; possiamo essenzialmente considerare, oltre agli incre-

* La coagulazione di una fase dispersa è solo possibile se tra le superfici non si esercitano, neppure alle piccole distanze, azioni repulsive. Siccome, nei sistemi aerodispersi, si ha sempre coagulazione, le eventuali forze repulsive sembrano imputabili alle proprietà dei sottili strati del mezzo liquido disperdente, che separano le particelle al momento del loro accostamento. Nel caso della coalescenza di bolle di dimensioni apprezzabilmente diverse, le forze motrici hanno entità che si può ritenere nettamente superiore a quella delle azioni usualmente in gioco. E' comunque interessante rilevare che la coalescenza è molto influenzata dai costituenti secondari (ad es. per aggiunta di 0,01% in peso di n-esanolo ad acqua, si inibisce completamente la coalescenza di bolle di aria), e che anche gli elettroliti uni-univalenti esercitano pure inibizione, ma minore.

menti di energia cinetica della massa liquida ed alla dissipazione, anche eventuali azioni distruttrici, o di distacco della bolla risultante, per eccesso di sollecitazione dinamica impressa alla sua base, dove l'afflusso di liquido può esercitare una azione di « sradicamento ».

Come è assai bene evidenziato dalle riprese cinematografiche, la captazione di una piccola bolla da parte di una grossa, in cui la prima « penetra » perforandone il contorno, è un fenomeno impulsivo, il quale implica rilevanti effetti di deformazione e forze inerziali, che sollecitano l'ancoraggio della bolla incorporatrice, il cui distacco quindi risulta molto favorito.

Nello sviluppo elettrodico di gas a d.d.c. abbastanza elevate, è probabile una notevole partecipazione di questo effetto nel provocare il distacco di bolle, di cui in condizioni statiche sarebbe consentita la permanenza.

E' inoltre da rilevare che sembra da ricercarsi, nelle azioni impulsive stesse*, anche la causa dei fenomeni di distacco di bolle, in modo brusco, con direzione e verso dello spostamento, che implicano un lavoro resistente delle forze di gravità (ad es. con brusca « espulsione » a partire dalla superficie elettrodica, verso il basso).

Influenza delle azioni elettrostatiche sui fenomeni di coalescenza

L'influenza dei campi elettrici è stata studiata per i casi della coalescenza delle bolle di sapone in aria e della dispersione in gocce di getti d'acqua.

Secondo Rayleigh (18), l'influenza dei campi elettrici può esercitarsi, nel primo caso:

1. sulla repulsione mutua delle bolle elettrizzate, la quale può prevenirne il contatto;

2. con effetti di elettrizzazione differenziale**, i quali, quando il contatto avveniva, possono provocare la rottura della parete di separazione e la coalescenza***.

Per un'applicazione al caso dello sviluppo elettrodico di gas, sono da rilevare gli aspetti seguenti:

1. l'entità delle cariche, suscettibili di influenzare i fenomeni sopra accennati, può essere assai modesta;

2. a questo fine, potrebbero forse bastare le cariche spaziali, richieste dal campo di caduta ohmica, nello strato elettrodico,

quando, per elevati rapporti tra i volumi occupati, rispettivamente dal gas e dal liquido, la conduzione di sempre più elevate intensità di corrente risulta localizzata nell'ambito dei ponti liquidi tra le bolle;

3. le azioni elettrostatiche mettono in gioco non solo la carica risultante delle bolle, ma anche la ripartizione locale di tutte le cariche (anche in forma di doppi strati: diffusi, od incompleti);

4. la ripartizione di cariche in forma di doppi strati ha probabilmente influenza sul comportamento, anche meccanico**** delle superfici interfacciali.

In conclusione, appare probabile un moderato intervento della ripartizione di cariche sul contorno (di base e laterale) delle bolle agli effetti del comportamento meccanico e della coalescenza delle bolle.

Allontanamento

Come nelle fasi di accrescimento e distacco, così in quella di movimento libero della bolla, dobbiamo considerare l'intervento di effetti:

1. inerziali, inerenti alle accelerazioni che la bolla tende ad impartire alle masse liquide contingue;

2. dissipativi.

Le leggi del moto delle bolle, con intervento delle forze motrici idrostatiche, di quelle inerziali e delle resistenze dissipa-

* Qualunque sia l'origine degli effetti di coalescenza, anche, cioè, se provocati da forze elettrostatiche.

** Rayleigh osserva che due sfere perfettamente identiche ed identicamente elettrizzate, si respingono a tutte le distanze; basta però la minima dissimmetria geometrica, o di elettrizzazione, per mutare la repulsione in attrazione prima del contatto. Tale attrazione è locale e le superfici possono venire a contatto con violenza, anche se il moto relativo dei baricentri è lento.

*** Rayleigh attribuisce l'azione elettrica, nel promuovere la coalescenza, ad una vera scarica disruptiva, atta a perforare la pellicola divisoria ed a consentire una nuova configurazione di equilibrio superficiale per il sistema globale.

**** Non solo statico, quale rivelato dai valori di γ (l'influenza sui quali ad es. della presenza di ioni adsorbiti è ben nota); ma anche rispetto alle sollecitazioni a carattere impulsivo.

tive, sono ulteriormente complicate dalla grande deformabilità del contorno.

Mentre, in condizioni di lento distacco, le bolle assumono rapidamente la forma sferica* e condizioni di moto ascensionale pressochè uniforme**, in condizioni di distacco brusco, esse presentano forti deformazioni, moti vibratorii, ecc.

E' inoltre da considerare l'eventuale intervento di fenomeni di ostacolo mutuo e di urto (con eventuale coalescenza) tra bolle; in relazione all'affollamento degli strati di L, che sovrastano l'elettrodo.

Quando l'affollamento è basso, si ha salita indipendente di poche bolle, di diametro poco diverso, senza interazione.

Con affollamenti elevati, tende, invece, a verificarsi interferenza: sia tra bolle emesse da uno stesso centro (cioè, per superfici orizzontali, interferenza tra membri di allineamento verticale o colonne); sia trasversale (ed, ancora, tanto tra bolle ancorate, quanto tra colonne).

Bilancio della popolazione di bolle aderenti alla superficie elettroica

Sia n^* la densità dei centri di nucleazione suscettibili di attività, in condizioni di lavoro assegnate***.

Consideriamo una generica condizione attuale, caratterizzata dalla presenza di n bolle aderenti, per unità di superficie elettroica apparente****, e quindi dalla disponibilità effettiva di $(n^* - n)$ centri di nucleazione.

Con riferimento all'unità di tempo successiva all'istante considerato, siano: s la probabilità di formazione di un nuovo germe su di un generico centro di nucleazione disponibile*****, e p quella di distacco di una bolla aderente. Attribuiamo, per semplicità, alla velocità (specifica) di coalescenza di coppie di bolle l'espressione: βn^2 *****.

Avremo:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= s(n^* - n) - pn - \beta n^2 = \\ &= s n^* - (s + p)n - \beta n^2 \end{aligned}$$

e posto: $(s + p) \equiv \delta$; $s n^* \equiv v_L$ (velocità di nucleazione per superficie sgombra):

$$\frac{dn}{dt} = v_L - \delta n - \beta n^2 \quad (A).$$

Possiamo considerare la superficie elettroica in due condizioni limiti.

1. Per valori di n abbastanza piccoli, si può trascurare il termine βn^2 ; per cui (assumendo l'origine dei tempi all'inizio del processo, cioè con: $n_0 \equiv 0$) si ha:

$$\frac{dn}{dt} = \delta \left(\frac{v_L}{\delta} - n \right),$$

da cui:

$$\begin{aligned} n &= \frac{v_L}{\delta} (1 - e^{-\delta t}) = \\ &= \frac{n^*}{1 + (p/s)} (1 - e^{-\delta t}) = \\ &= \frac{n^*}{1 + p \tau_N} (1 - e^{-\delta t}). \end{aligned}$$

2. Per valori di n sufficientemente elevati, la coalescenza non soltanto diviene essenziale ai fini del bilancio, ma implica una radicale modificazione delle caratteristiche delle bolle, influenzandone la sorte (sia direttamente, tramite le dimensioni;

* Anche per le bolle oblate, dopo lo stacco tende a stabilirsi una forma tondeggiante.

** Rinvio alla letteratura (19) per quanto riguarda le leggi del moto di bolle gassose in un liquido, rileviamo che, in condizioni di moto sia laminare sia turbolento, la velocità delle bolle stesse risulta proporzionale al quadrato del loro raggio (con coefficiente di proporzionalità ovviamente diverso nei due casi).

*** In generale si deve ritenere che n^* sia funzione delle condizioni stesse ed in particolare di i .

**** Al valore di n potremo attribuire il significato di « indice di affollamento » delle bolle alla superficie elettroica.

***** $\frac{1}{s} \equiv \tau_N$ è quindi il « tempo di attesa » per la nucleazione su di un centro libero.

***** βn^2 esprime quindi, secondo questa ipotesi, la frequenza degli atti di coalescenza sull'unità di superficie elettroica. Le leggi di ripartizione delle bolle alla superficie elettroica (nonchè delle dimensioni e degli altri fattori di coalescenza) non sono, in realtà, uniformi, come è invece implicitamente ammesso adottando la forma indicata, alla quale si può quindi attribuire solo valore orientativo.

L'introduzione dei soli termini $p.n$ e βn^2 per esprimere la velocità di eliminazione delle bolle significa escludere i fenomeni di riassorbimento o svuotamento dei nuclei, una volta che essi si siano formati, o di rottura delle bolle.

sia indirettamente tramite effetti di urto, o addirittura di instabilità idrodinamica).

La soluzione dell'equazione completa (A) è allora:

$$n = \frac{n_1 \cdot n_2 [1 - e^{-\beta(n_1 - n_2)t}]}{n_2 - n_1 \cdot e^{-\beta(n_1 - n_2)t}};$$

ove: $n_1, n_2 =$

$$= \frac{-\frac{\delta}{\beta} \pm \sqrt{\left(\frac{\delta}{\beta}\right)^2 + 4 \frac{v_L}{\beta}}}{2} *.$$

L'andamento di n in funzione di t , nei due casi considerati, è schematizzato in fig. 18. Ovviamente, la tangente all'origine è comune alle due curve.

Lo stato stazionario è caratterizzabile come segue.

1. In condizioni di coalescenza trascurabile, si ha $n = \frac{s n^*}{\delta}$;

mentre: $p n \bar{V} \rho = \varepsilon i$ ** (essendo: $\bar{V} \rho$ la massa media delle bolle, ε l'equivalente elettrochimico di B, i la densità di corrente); per cui anche:

$$s n^* = (s + p) \frac{\varepsilon i}{p \bar{V} \rho} = \frac{s \varepsilon i}{p \bar{V} \rho} + \frac{\varepsilon i}{\bar{V} \rho}.$$

$$\frac{1}{p} \equiv \tau_{a, st} = \frac{n^* \bar{V} \rho}{\varepsilon i} - \frac{1}{s} = \frac{n^* \bar{V} \rho}{\varepsilon i} - \frac{1}{s}$$

— τ_N è la vita media di una bolla, in condizioni di aderenza, allo stato stazionario, in assenza di coalescenza.

$$v \equiv \frac{p n}{n^*} = \frac{s p}{s + p} = \frac{1}{\frac{1}{s} + \frac{1}{p}} = \frac{1}{\tau_{a, st} + \tau_N}$$

è il numero di bolle prodotte da ogni centro dell'unità di tempo.

2. In condizioni, in cui la coalescenza non possa più essere ritenuta trascurabile, si ha:

$$n = n_1 = \frac{-\frac{\delta}{\beta} + \sqrt{\left(\frac{\delta}{\beta}\right)^2 + 4 \frac{v_L}{\beta}}}{2},$$

E' facile verificare che: $n_1 < \frac{s n^*}{\delta}$.

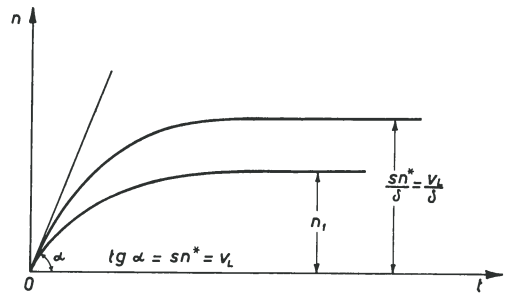


Fig. 18

Ripartizione di regime delle bolle non aderenti alla superficie elettrodica

Sempre nell'ipotesi che la tensione di vapore dei vari componenti di L, all'infuori del prodotto di elettrolisi, sia trascurabile; abbiamo:

$$p n \bar{V} = \varepsilon i.$$

* La (A) può essere trasformata come segue:

$$\frac{1}{n_1 - n_2} \frac{dn}{n - n_1} + \frac{1}{n_2 - n_1} \frac{dn}{n - n_2} = -\beta dt.$$

Assumendo, per $t = 0, n_0 = 0$, si ha allora:

$$\frac{1}{n_1 - n_2} \ln \frac{n - n_1}{n_1} \cdot \frac{n_2}{n - n_2} = -\beta t,$$

od anche:

$$n = \frac{n_1 n_2 [1 - e^{-\beta(n_1 - n_2)t}]}{n_2 - n_1 e^{-\beta(n_1 - n_2)t}}$$

Risulta inoltre:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} n = n_1;$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-n_1 \cdot n_2 \cdot \beta \cdot (n_1 - n_2)^2 e^{-\beta(n_1 - n_2)t}}{[n_2 - n_1 e^{-\beta(n_1 - n_2)t}]^2} > 0$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{dn}{dt} \right) = 0; \quad \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{dn}{dt} \right) =$$

$$= -n_1 \cdot n_2 \cdot \beta = v_L = n^* s.$$

** Con questa relazione presupponiamo implicitamente che il gas interno alle bolle sia unicamente quello formato per reazione elettrodica, in assenza cioè di contributo apprezzabile di vapori degli altri componenti (solvente, soluti vari).

In condizioni di regime, $p n$ è anche il numero di bolle (contate al momento del distacco), che attraversa, nell'unità di tempo, ogni sezione orizzontale del tronco di L che insiste sulla superficie elettrodica (di area apparente unitaria).

Consideriamo un tronco elementare di altezza dz ad una generica quota z (fig. 19).

Il tempo di permanenza delle bolle di velocità media \bar{v} nel tronco dz è $\frac{dz}{\bar{v}}$.

Il numero di bolle entranti nell'unità di tempo è $n p$, e quindi il numero di bolle presenti è $n p \frac{dz}{\bar{v}}$, cioè la densità di bolle è:

$$\frac{n p}{\bar{v}} = \frac{\epsilon i}{\bar{v} \cdot \rho \bar{V}}$$

Quindi α (p. 386), pari anche in media, alla frazione di volume occupata dal gas (come fase distinta) risulta:

$$\bar{\alpha} = \frac{\epsilon i}{\bar{v} \rho \bar{V}} \cdot \bar{V} = \frac{\epsilon i}{\bar{v} \cdot \rho}$$

e poichè, sia in regime laminare, sia in regime turbolento risulta (p. 143): $\bar{v} \div \bar{r}^2$ (ove \bar{r} è il raggio medio delle bolle), sarà anche:

$$\bar{\alpha} = \frac{H i}{\bar{r}^2}$$

La resistenza ohmica di un tronco di altezza z , misurata a partire dalla superficie elettrodica, in presenza di gas, è quindi (p. 386):

$$r^* = \rho z \bar{\theta} = \rho z \frac{1}{1 - \bar{\alpha}} = K \frac{z}{1 - \bar{\alpha}} = K \frac{z \bar{r}^2}{\bar{r}^2 - H i}$$

Per condizioni non di regime, $p n = \frac{\epsilon i}{\rho \bar{V}}$ rappresenta ancora il numero di bolle che si staccano, nell'unità di tempo, dalla superficie elettrodica.

Il numero di bolle per unità di volume sarà però in generale una funzione $\varphi(z, t)$.

Attribuiamo ancora alle bolle una velocità ascensionale costante \bar{v} , e consideria-

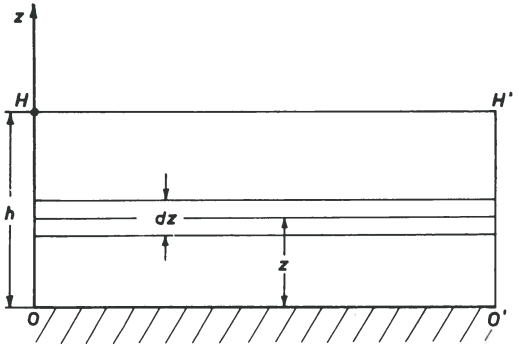


Fig. 19

mo il tronco limitato dai piani orizzontali di quote: $z - \frac{dz}{2}$ e $z + \frac{dz}{2}$ (fig. 19).

Se $\varphi(z, t) \cdot \bar{v} \cdot dt$ è il numero di bolle, che attraversano il piano mediano nell'intervallo di tempo tra t e $t + dt$; potremo attribuire al numero di bolle, che entrano, in dt , attraverso il piano inferiore, l'espressione:

$$\left[\varphi - \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{dz}{2} \right] \bar{v} \cdot dt,$$

ed a quello delle bolle, che escono attraverso il piano superiore:

$$\left[\varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cdot \frac{dz}{2} \right] \bar{v} \cdot dt$$

Avremo cioè: $d(\varphi dz) = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dz \cdot \bar{v} \cdot dt$; e quindi:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \bar{v} \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

equazione che dovrà essere soddisfatta dalla funzione, a priori arbitraria, $\varphi(z, t) =$

$$= \varphi \left(t - \frac{z}{\bar{v}} \right) \text{ con la condizione:}$$

$$\text{per } z = 0: \varphi_0 \bar{v} = n p;$$

$$\text{cioè: } \varphi_0 = \frac{n p}{\bar{v}} = \frac{n^* \bar{v}}{\bar{v}}.$$

Variazioni di regime

Al flusso (massico) risultante di gas, in forma di bolle staccate dalla superficie, potremo attribuire le forme:

$$\frac{d m}{d t} = \sum_j n_j^* \phi_j = \sum_j n_j^* \sum_K \rho_K V_K v_{jK} =$$

$$= \bar{\rho} \bar{V} p n = v n^* \bar{V} \bar{\rho}$$

essendo: ϕ_j il flusso massico medio a partire da un centro della classe j ; ρ_K la densità (assoluta: g/cm^3) del gas, in una bolla che, al momento del distacco raggiunga il volume V_K e v_{jK} il numero di bolle della classe K , le quali possono staccarsi, a partire da un centro j , nell'unità di tempo.

$$v_{jK} = (\tau_{Nj} + \tau_{SjK} + \tau_{DjK})^{-1};$$

dove: 1. $\tau_{Nj} \equiv l_j (i)^{-1}$ è il « tempo di nucleazione », caratteristico dei centri della classe j , per una d.d.c. uguale ad i^* ;

2. $\tau_{SjK} \equiv V_K (h_j i)^{-1}$ è il tempo di uscita fino al volume V_K su di un centro della classe j , per la d.d.c. assegnata;

3. τ_{DjK} è la « vita » probabile per una bolla di volume V_K aderente ad un centro j nelle condizioni di lavoro considerate.

Le espressioni precedenti indicano come gli incrementi di velocità di produzione possono derivare a priori da:

1. incrementi di ϕ_j per i centri attivi;
2. partecipazione di sempre nuove classi di centri; quando in corrispondenza ad essi risulti raggiunta la corrispondente « soglia di soprassaturazione per la nucleazione ».

A questo riguardo, è però da sottolineare anche il carattere « concorrenziale » della simultanea partecipazione al processo di centri di varie classi.

Secondo vari AA., nel campo della ebollizione nucleata, al crescere del lavoro motore, disponibile per provocare il flusso termico; si ha un aumento del numero dei centri attivi piuttosto che di ϕ_j e v .

Jakob (20), mediante esame fotografico, era pervenuto a concludere, che, per bassi flussi termici, il prodotto ($v \bar{V}$) si poteva ritenere costante; mentre più recenti indagini di Perkins e Westwater (21) concluderebbero addirittura per la costanza individuale dei due fattori. Ogni centro genera bolle di dimensioni pressochè costanti.

In entrambi i casi, gli aumenti di flusso termico, al crescere della « forza motrice » (cioè del salto termico), risultano legati agli incrementi di n^* , a cui il flusso sarebbe proporzionale.

Secondo Kurihara-Myars (22), il flusso, anzichè a n^* , è proporzionale a $(n^*)^m$ ($m \approx 1/3$).

Per superfici rugose, mentre n^* è maggiore, m è minore.

Il comportamento delle bolle, generate da un dato centro, dipende dalla densità di centri attivi nel suo intorno.

Su centri isolati si formano bolle assai più grosse, e v è pressochè inversamente proporzionale alle dimensioni. Però, in media, il volume resta circa costante.

L'incremento di n^* con il carico è stato attribuito ai fatti seguenti:

1. influenza che le oscillazioni di pressione, provocate dalle bolle che crescono su di un centro, possono esercitare sui « centri potenziali » attigui;

2. le bolle in espansione provvedono a far affluire gas verso i centri attivi vicini, scacciandone L.

La ripartizione casuale dei centri sembra però in contrasto con l'ipotesi di una influenza da parte dei centri vicini.

Per quanto concerne lo sviluppo elettrodico di gas:

1. alle variazioni di i , in condizioni di coalescenza trascurabile, devono corrispondere variazioni proporzionali del prodotto:

$$p n \bar{V} \bar{\rho} = v n^* \bar{V} \bar{\rho};$$

2. agli aumenti di i e quindi del grado di soprassaturazione dello strato elettrodico, si possono mobilitare centri a più elevata soglia di soprassaturazione, richiesta per la nucleazione. Tuttavia, nel caso dello sviluppo elettrodico di gas, il numero di centri attivi non sembra crescere con la d.d.c., mentre appaiono accrescersi specialmente le dimensioni delle bolle.

* Mentre l_j è il valore di tale tempo per d.d.c. unitaria.

Per una impostazione di meno grossolana approssimazione, sarebbe necessario introdurre fattori: 1. di ripartizione della corrente; 2. di influenza mutua.

Nel caso dell'ebollizione nucleata, per il quale i fenomeni sono stati studiati in modo particolarmente approfondito, si interpreta τ_N come il tempo richiesto affinché, dopo il distacco di una bolla, il liquido freddo, richiamato dal distacco stesso, si riscaldi fino a consentire una nuova nucleazione.

Esso dipende perciò: dalle proprietà del centro, dalle condizioni circostanti e da quelle di lavoro.

Curve caratteristiche tensione-corrente

La ripartizione del gas nella regione elettroica esercita una influenza rilevantissima sull'andamento delle curve $E = E(i)$.

Tale andamento può essere caratterizzato, anche quantitativamente, in base alle considerazioni che seguono.

L'espressione della resistenza ohmica di un tronco d'elettrolita di altezza z fissata, in presenza di bolle di gas di raggio (medio) \bar{r} , in corrispondenza al valore i della d.d.c., risulta (p. 415):

$$r^* = \frac{k z \bar{r}^2}{\bar{r}^2 - H i}$$

1. Nel caso di sviluppo di gas da soluzioni acide, in cui si è riscontrato che il raggio delle bolle \bar{r} , se si escludono le bassissime i , è praticamente proporzionale ad i (fig. 5, nota I), risulta:

$$r^* = \frac{K' z i^2}{K'' i^2 - H i} = \frac{A i}{B i - C}$$

D'altra parte, ritenendo, per d.d.c. sufficientemente elevate, prevalente tale contributo di caduta ohmica, rispetto ai contributi di altro tipo alla tensione d'elettrodo; r^* rappresenta la pendenza delle curve caratteristiche E/i :

$$\frac{dE}{di} = \frac{A i}{B i - C}, \text{ da cui:}$$

$$E = \frac{A}{B} \left[i + \frac{C}{B} \ln \left(i - \frac{C}{B} \right) \right] + \text{cost.}$$

Per i sufficientemente elevata, $\frac{dE}{di}$ risulta praticamente costante ($\approx A/B$), cioè: E funzione lineare di i , come da noi riscontrato (fig. 24 nota I) prima dell'insorgenza degli EE.

2. Nel caso di soluzioni alcaline, in cui si è invece rilevato una pratica indipendenza di \bar{r} da i , risulta, ancora per d.d.c. sufficientemente elevate: $r^* = \frac{dE}{di} = \frac{A}{B - i}$ (ove le costanti A e B sono ovviamente diverse da quelle del caso precedente), da cui:

$$E = -A \ln (B - i) + \text{cost.}$$

$$i = B - C e^{-E/A}$$

Questa funzione, che tende a saturarsi per valori di E sufficientemente elevati, rappresenta bene l'andamento delle curve sperimentali prima dell'intervento dell'EE (fig. 24 nota I).

Intervento dei fenomeni di EE

Le profonde analogie fra le condizioni di « film boiling » e quelle di EE., per qualsiasi geometria dell'elettrodo, si estendono: alla morfologia dello sviluppo di gas; a numerosi aspetti del comportamento nella « zona di transizione » dalle condizioni di sviluppo « normale » a quelle di sviluppo « anomalo »; alle leggi che regolano l'insorgenza dell'EE.

Appare quindi necessario ricercare, per le due classi di fenomeni, origini sostanzialmente comuni, che solo la teoria idrodinamica appare in grado di fornire.

In base a questa teoria (23), si ritiene che il flusso elettrico (o termico) trasmesso sia limitato dal fatto che la velocità di formazione di gas, in corrispondenza alla superficie elettroica (o riscaldante), diventi così grande, da portare a una condizione, in cui sia impedito il flusso in controcorrente del liquido verso la superficie stessa.

Fenomeni di instabilità

I. Fenomeni di instabilità delle condizioni di equilibrio di film di acqua contenente sapone in presenza di aria sono messi in evidenza nelle classiche esperienze di Plateau, Rayleigh, Boys ed altri (24).

Alcuni dei contorni che tendono ad essere assunti per rendere l'area minima presentano limiti di dimensioni stabili, oltrepassando le quali, innescando una perturbazione, questa tende a propagarsi ed esaltarsi.

Nel caso di un cilindro a contorno liquido, quando la lunghezza supera tre volte il diametro ($l \geq 2\pi r$; $l/2r \geq \pi$); comincia l'instabilità e si passa all'onduloide; dopo di che la deformazione progredisce rapidamente finché il cilindro non si suddivide in porzioni di sfera*.

* Ogni piccola perturbazione assume la forma di onda, che viaggia lungo il cilindro: le onde corte non influenzano la stabilità; ma quando: $\lambda \geq 2\pi r$, le onde tendono ad amplificarsi, finché, contraendosi in alcuni punti ed espandendosi in altri, il

II. Fenomeni di instabilità possono intervenire anche alla superficie di separazione di due fluidi in moto relativo.

Si considerino due fluidi immiscibili I e II, separati da una superficie piana orizzontale, con il fluido I sovrastante il fluido II (fig. 20), ed animati, rispetto ad un medesimo riferimento, da velocità: parallele (orizzontali) ed equiverse, di valori rispettivamente v_I e v_{II} .

Nelle ipotesi che:

1. entrambi i fluidi siano incomprimibili e non viscosi;

2. la loro superficie di separazione sia indefinitamente estesa ed anche i fluidi si estendano indefinitamente dall'uno e dall'altro lato della superficie stessa; la velocità di propagazione c di piccole perturbazioni armoniche, di equazione:

$$y = y_0 \cdot e^{-i\omega t} \cos m x$$

(essendo $m = 2\pi/\lambda$ il numero d'onda ed $\omega = m c$ la velocità angolare d'onda) sulla superficie di separazione, è esprimibile nella forma (25):

$$c^2 = \left(\frac{\omega}{m}\right)^2 = \frac{\gamma^{I/II} m}{\rho^I + \rho^{II}} - \frac{\rho^I \cdot \rho^{II}}{(\rho^I + \rho^{II})^2} (v_{II} - v_I)^2 - \frac{g(\rho^I - \rho^{II})}{(\rho^I + \rho^{II}) \cdot m}$$

La condizione di stabilità della superficie di separazione è che l'onda si possa propagare, cioè che c sia reale ($c^2 > 0$).

La soglia dell'instabilità è allora data da $c^2 = 0$ (condizione corrispondente allo stabilirsi di un'onda stazionaria).

a. Si consideri dapprima una condizione, in cui i fluidi I e II siano rispettivamente un liquido L ed un gas V, entrambi in quiete ($v_L = v_V = 0$), e si trascurino gli effetti della tensione superficiale.

$$\text{Risulta: } c^2 = - \frac{g(\rho^L - \rho^V)}{(\rho^L + \rho^V)m} < 0.$$

La superficie di separazione è quindi instabile, rispetto alle perturbazioni di qualsiasi lunghezza d'onda, conformemente al fatto che il liquido (più pesante) è al di sopra del gas. La configurazione di equilibrio stabile corrisponde, ovviamente, a quella in cui il liquido è sottostante.

b. Si consideri ora una condizione, in cui entrambi i fluidi (L e V) siano an-

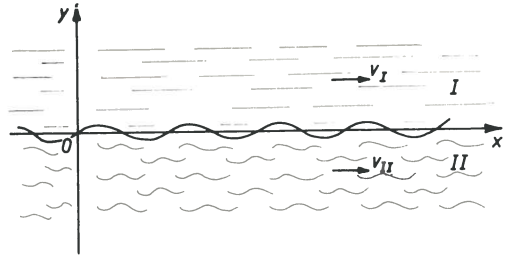


Fig. 20

cora in quiete, ma si tenga conto degli effetti di tensione superficiale (26). Ci si può in tal caso attendere che, per lunghezze d'onda delle perturbazioni sufficientemente piccole, possa aversi stabilità della superficie di separazione.

$$\text{Infatti: } c^2 = \frac{\gamma m}{\rho^L + \rho^V} - \frac{g(\rho^L - \rho^V)}{(\rho^L + \rho^V) \cdot m}$$

risulta ≥ 0 quando sia:

$$\lambda \leq \lambda_c = 2\pi \left[\frac{\gamma}{g(\rho^L - \rho^V)} \right]^{1/2} \quad (I)$$

Il fluido più leggero può allora sussistere stabilmente al di sotto di quello più pesante.

Viceversa, per $\lambda > \lambda_c$, ogni piccola perturbazione alla superficie di separazione si esalta, fino a rottura della superficie stessa.

Questa instabilità va sotto il nome di: « instabilità di Taylor ».

c. Nei casi a. e b., la considerazione degli effetti della viscosità dei due fluidi (27) non altera la condizione di instabilità, o di stabilità, della superficie di separazione. In particolare, con riferimento al caso b., non è alterato il valore critico λ_c .

Tuttavia, in presenza di instabilità, si ha, per ogni valore della lunghezza d'onda, riduzione della velocità di crescita dell'ampiezza delle perturbazioni.

cilindro si converte in un'onduloide e si frammenta.

Così il cilindro è una figura stabile finché non ha $l > 2\pi r$.

Rayleigh ha mostrato che, per avere effettiva segmentazione, devono intervenire perturbazioni di λ maggiore, che implicano ancor maggiore instabilità, onde superare gli effetti di viscosità.

Questo tipo di instabilità determina la forma del contorno per valori piccoli di r .

Viceversa, per r più elevati, interviene anche la gravità. Abbassando g , gli effetti di superficie predominano.

d. Si consideri, infine, una condizione, in cui i due fluidi L e V si muovano in controcorrente con velocità v_L e v_V (in valore assoluto, per cui $(v_L + v_V)$ rappresenta la velocità relativa), e la loro superficie di separazione sia disposta verticalmente, in modo da poter trascurare l'intervento della gravità.

La soglia dell'instabilità è allora data da:

$$c^2 = \frac{\gamma \cdot m}{\rho^L + \rho^V} - \frac{\rho^L \cdot \rho^V}{(\rho^L + \rho^V)^2} (v_V + v_L)^2 = 0,$$

$$\text{cioè da: } v_V + v_L = \left[\frac{\gamma m (\rho^L + \rho^V)}{\rho^L \cdot \rho^V} \right]^{1/2} \quad (\text{II})$$

Per velocità relative superiori al valore critico considerato, si ha ancora esaltazione di ogni piccola perturbazione alla superficie di separazione.

Questa instabilità va sotto il nome di: « instabilità di Helmholtz » (28).

e. Consideriamo ora una superficie elettrodica: piana-orizzontale rivolta in alto, in condizioni del tipo schematizzato in fig. 21, in cui cioè correnti gassose si allontanano dalla superficie stessa con velocità v_V muovendosi in controcorrente con vene liquide che invece vi si avvicinano con velocità v_L .

Fenomeni anomali nello sviluppo elettrodico di gas, legati all'intervento di instabilità di tipo idrodinamico (instabilità di Helmholtz), possono manifestarsi quan-

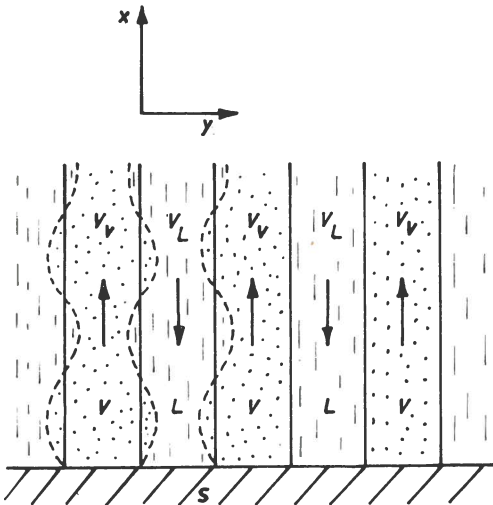


Fig. 21

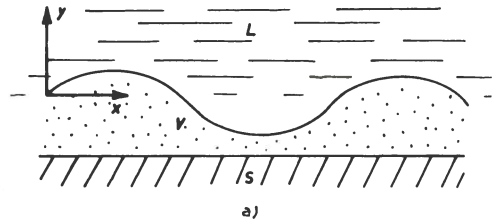


Fig. 22

do la velocità del gas relativa al liquido superi il valore critico dato da (II).

Considerando velocità medie del gas e del liquido, tali che: $\rho^L v_L = \rho^V v_V$, i fenomeni anomali interverranno quando v_V superi il valore limite dato da:

$$v_c = \left[\frac{\rho^L \gamma \cdot 2 \pi / \lambda}{\rho^V (\rho^L + \rho^V)} \right]^{1/2} \quad (\text{III})$$

Per $v_V > v_c$, ogni piccola perturbazione alla superficie di separazione tra i fluidi si esalta, creando le condizioni per la formazione di una guaina gassosa, che può estendersi a tutta la superficie elettrodica, qualora la distanza tra le primitive correnti gassose sia inferiore ad un valore critico λ_c dato dalla (I) (v. instabilità di Taylor), in corrispondenza al quale possa stabilizzarsi una configurazione tipo film (fig. 22 a).

Risulta quindi, sostituendo la (I) nella (III):

$$v_c = \left[\frac{\rho^L \cdot \gamma}{\rho^V (\rho^V + \rho^L)} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^V) \right]^{1/4} \quad (\text{IV})$$

Nel caso di superficie elettrodica cilindrica (orizzontale), di raggio r (fig. 22 b), si può analogamente mostrare possibile l'esistenza di un regime tipo film (29), quando la lunghezza d'onda λ della superficie di separazione liquido-gas sia:

$$\lambda \leq \lambda_c = 2 \pi \left[\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^V) + \frac{1}{(r + \Delta r)^2} \right]^{-1/2} \quad (\text{V})$$

essendo Δr lo spessore del film.

Risulta quindi, in questo caso:

$$v_c = \left[\frac{\rho^L \cdot \gamma}{\rho^V (\rho^V + \rho^L)} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^V) + \frac{1}{(r + \Delta r)^2} \right]^{1/4} \quad (\text{VI})$$

Correlazioni inerenti alla corrente critica

Il problema della determinazione della legge di dipendenza della d.d.c. critica i_c dai vari fattori che intervengono a determinarla, può essere affrontato mediante il metodo dell'analisi dimensionale.

Nell'ipotesi che l'origine dei fenomeni anomali sia idrodinamica, e che si possa ritenere operante un meccanismo di crescita delle bolle per apporto del gas elettrodo attraverso ad uno strato di soluzione elettrolitica sovrassaturo rispetto al gas; tenendo conto anche delle leggi Faraday, risulta*:

$$i_c = \phi [(z F), \rho^v, M^v], [v_c], [(c - c_s), D^v].$$

essendo: z l'equivalenza della reazione elettrodo; F la costante di Faraday ($\equiv 96500$ coulomb/equiv); M^v e D^v rispettivamente: il peso molecolare e il coefficiente di diffusione del gas; c , la solubilità del gas nella soluzione elettrolitica, e $(c - c_s)$ il grado di sovrassaturazione rispetto al gas dello strato elettrodo di soluzione.

Attribuiamo alla funzione ϕ la forma:

$$i_c = C z F (\rho^v)^a (M^v)^b (D^v)^c (c - c_s)^d v_c^e$$

con C = costante, caratteristica della natura e della geometria dell'elettrodo, ed influenzata anche dalle particolari condizioni di interazione fra: gas elettrodo, soluzione elettrolitica ed elettrodo.

Una trattazione semplificata si può eseguire tralasciando, in prima approssimazione, la considerazione del coefficiente di diffusione D^v del gas, cioè ponendo il relativo esponente c uguale a zero.

Imponendo l'omogeneità dimensionale rispetto alle grandezze fondamentali (lunghezza, massa, tempo, corrente elettrica), si ottiene il seguente sistema:

$$\begin{cases} a + b + d = 0 \\ -3a - 3d + e = -2 \\ -e + 1 = 0 \end{cases}$$

da cui, lasciando indeterminato d :

$$\begin{cases} e = 1 \\ b = -1 \\ a = 1 - d \end{cases}$$

cioè:

$$i_c = C z F \cdot \frac{\rho^v}{M^v} \cdot \left(\frac{c - c_s}{\rho^v} \right)^d \cdot v_c \quad (\text{VII})$$

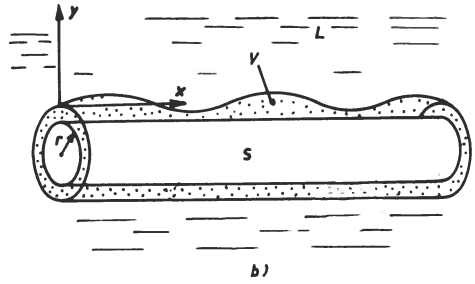


Fig. 22

ed infine, esplicitando anche v_c , con riferimento dapprima al caso di geometria piana (v. IV):

$$i_c = C z F \frac{\rho^v}{M^v} \cdot \left(\frac{c - c_s}{\rho^v} \right)^d \cdot \left[\frac{\gamma g (\rho^L - \rho^v)}{(\rho^v)^2} \right]^{1/4} \cdot \left(\frac{\rho^L}{\rho^L + \rho^v} \right)^{1/2}$$

ove l'ultimo fattore è ≈ 1 .

In mancanza dei dati relativi a $(c - c_s) \equiv c_s \left(\frac{c}{c_s} - 1 \right)$ per i diversi gas, in soluzioni diverse per natura e concentrazione; si può introdurre esplicitamente la dipendenza di i_c dalla concentrazione delle soluzioni, mediante un nuovo fattore adimensionale: N/ρ^L (N = concentrazione equivalente della soluzione); assumendo poi, per c/c_s valori dipendenti: dalla natura del gas, ma non dalla natura e concentrazione delle soluzioni; e, per c_s , i valori riportati in letteratura, inerenti ai diversi gas nelle diverse soluzioni (diverse per natura ed anche per concentrazione).

In questo modo si ottiene:

$$i_c = C z F \frac{\rho^v}{M^v} \cdot \left(\frac{c - c_s}{\rho^v} \right)^d \cdot \left(\frac{N}{\rho^L} \right)^f \cdot \left[\frac{\gamma g (\rho^L - \rho^v)}{(\rho^v)^2} \right]^{1/4}$$

Poichè i due numeri: $(c - c_s)/\rho^v$ ed N/ρ^L non possono essere fatti variare indipendentemente, si può considerare la dipendenza di i_c da un unico numero adimen-

* Considerando il processo di sviluppo elettrodo di gas isoterma, in modo che non intervengano le grandezze caratteristiche dei fenomeni di scambio termico (30).

sionale prodotto dei due, elevato ad un esponente n (da determinarsi):

$$i_c = C z F \frac{\rho^v}{M^v} \cdot \left(\frac{c - c_s}{\rho^v} \cdot \frac{N}{\rho^l} \right)^n \cdot \left[\frac{\gamma g (\rho^l - \rho^v)}{(\rho^v)^2} \right]^{1/4} \quad (\text{VIII})$$

L'esponente n può essere determinato in base ai dati sperimentali di i_c .

In modo perfettamente analogo, si può procedere nel caso di geometria cilindrica, introducendo nella (VII) l'espressione di v_c data dalla (VI).

Si ottiene:

$$i_c = C z F \frac{\rho^v}{M^v} \cdot \left(\frac{c - c_s}{\rho^v} \cdot \frac{N}{\rho^l} \right)^n \cdot \left[\frac{\rho^l \gamma}{\rho^v (\rho^l + \rho^v)} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{g}{\gamma} (\rho^l - \rho^v) + \frac{1}{(r + \Delta r)^2} \right]^{1/4} \quad (\text{IX})$$

Influenza del contorno della superficie elettrodica sulla permanenza di guaine gassose

Nel caso dello sviluppo elettrodico di gas, le strutture a guaina sono assimilabili a « bolle giganti », praticamente insolubili, la cui sussistenza non richiede quindi alimentazione.

Ai fini del presente studio, sembrano specialmente importanti gli effetti di « ancoraggio », implicati dalle asperità della superficie solida rispetto alle guaine, o cupole, formatesi sulla superficie stessa*.

Consideriamo, per semplicità, il caso di una grossa bolla, su parete solida: piana, orizzontale, omogenea, isotropa.

Supponiamo che essa subisca uno spostamento fino alla linea di confine tra il solido elettrodico S_1 ed un altro S_2 , che supporremo isolante.

Uno spostamento, che porti la bolla a sconfinare su S_2 implica, in generale, come conseguenza:

1. una diminuzione della velocità di apporto di gas;

2. il passaggio da un valore $w^{s_1/L}$ dell'energia interfacciale rispetto al liquido, al valore $w^{s_2/L}$ che compete a S_2 .

Questo implica anche una modifica delle eventuali condizioni di equilibrio e del valore di θ .

Supponendo che S_2 abbia carattere più idrofobo di S_1 è prevedibile una tendenza

della bolla a sconfinare su S_2 , limitata dalla diminuzione di « alimentazione ».

Ad un maggior carattere idrofilo di S_2 , rispetto ad S_1 , si può, viceversa, prevedere corrispondere un « effetto di barriera » rispetto allo sconfinamento su S_2 , in quanto la presenza di liquido adsorbito su S_2 può ostacolare lo scorrimento della linea di confine.

A questo potrebbe quindi corrispondere un effetto di « ancoraggio » della bolla alla superficie elettrodica.

E' da rilevare, a tale riguardo, che anche la presenza di spigoli vivi e la conseguente discontinuità nella direzione della normale alla superficie, e quindi nella direzione dei vettori di Neumann, può implicare un effetto di barriera e quindi di ancoraggio di guaine gassose.

Confronto tra le condizioni di sviluppo elettrodico e di ebollizione su parete solida

Nelle considerazioni precedenti, abbiamo largamente sfruttato le acquisizioni, sperimentali e teoriche, frutto degli studi sull'ebollizione a contatto di pareti solide.

Tra i processi di sviluppo elettrodico di gas e di ebollizione, sussistono profonde analogie, soprattutto per quanto concerne l'andamento generale e l'esistenza di tre intervalli:

1. di sviluppo nucleato;
2. di transizione;
3. di formazione di guaine.

Sono peraltro da ricordare le numerose differenze di principio e precisamente:

1. rispetto al caso dell'ebollizione, in quello dello sviluppo elettrodico, si ha in genere minor solubilità in L dei componenti di V, e quindi minor tendenza ai fenomeni di « svuotamento »;

2. essendo diversi i componenti di L e V, anche il loro adsorbimento su S implica in genere modificazioni dissimetriche dello stato di superficie, il che può condurre a fenomeni di isteresi nello spostamento del confine trifasico;

* Ovviamente questi effetti non si possono assimilare a quelli dei vincoli della meccanica (con o senza attrito); e vanno sempre ricondotti al gioco delle azioni interfacciali, ma tenendo conto della disuniformità, in valore, direzione e verso, di tali azioni, su di una superficie caratterizzata da irregolarità microgeometrica e disuniformità, anche alla scala microscopica.

3. nel caso dell'ebollizione, il trasferimento di calore si effettua tramite:

a. la convezione (di cui lo sviluppo di gas esalta l'efficacia);

b. l'evaporazione alla superficie del solido, probabilmente anche attraverso un film liquido alla base delle bolle aderenti alla superficie.

Anche in condizioni di ebollizione a film, quando cioè la superficie solida è isolata dal liquido da una guaina gassosa, può continuare l'evaporazione al confine L/V e la trasmissione per conduzione ed irraggiamento attraverso allo strato di vapore*.

Nel caso dello sviluppo elettrodico di gas, la reazione elettrodica (e quindi lo scambio di corrente, in condizioni di regime normale) è localizzata** nelle regioni di effettivo contatto L/S ed è necessariamente legata alla produzione del componente principale della fase gassosa.

In condizioni di EE, quando cioè la tensione elettrodica raggiunge valori particolarmente elevati; può aversi ancora scambio di corrente, confinato peraltro alle regioni di bassa resistenza equivalente, come esito locale della scarica attraverso il gas. Dobbiamo quindi ritenere, in generale, che l'ostacolo, opposto allo scambio di corrente, da parte del gas di produzione elettrodica, tenda ad essere più rilevante di quello che il vapore, svolto nell'ebollizione su parete, oppone allo scambio di calore.

D'altra parte, l'azione attivante dello scambio, che consegue all'esaltata convezione, nel caso dell'ebollizione, trova assai minor riscontro negli effetti di depolarizzazione, che derivano dall'attivata convezione, nel caso dell'elettrolisi.

Influenza dei diversi fattori

L'esame delle relazioni precedenti fornisce un quadro di massima delle circostanze, che influenzano la configurazione risultante dalla distribuzione delle fasi L e V alla superficie elettrodica.

Tra esse dobbiamo distinguere:

1. proprietà della superficie elettrodica;
2. proprietà della soluzione;
3. condizioni di lavoro.

Influenza della natura chimico-fisica del materiale elettrodico

Nel caso dell'ebollizione, la natura chimico-fisica della parete influisce tramite:

1. i coefficienti termici, cioè le proprietà del materiale rispetto ai flussi di calore;

2. la « bagnabilità » della superficie, da parte di L in presenza di V, caratterizzata dalla differenza: $w^{S/V} - w^{S/L}$ ***.

Analogamente, nel caso elettrochimico, possiamo considerare l'influenza della natura chimico-fisica tramite:

1. le proprietà elettrochimiche del materiale;

2. la bagnabilità della sua superficie.

In particolare, l'influenza della natura chimico-fisica del materiale elettrodico può riguardare****.

1. il valore di $w^{S/V}$, rispetto ad una fase gassosa, la quale deve ritenersi costituita sia da vapore del solvente, sia da prodotti gassosi dell'elettrolisi;

2. il valore di $w^{S/L}$, rispetto al solo solvente;

3. le variazioni, che $w^{S/L}$ subisce in seguito: all'aggiunta di elettroliti, alle modificazioni della superficie per adsorbimento ed, in particolare, alla formazione del cosiddetto « doppio strato elettrodico », quando la regione interfase assuma la configurazione di equilibrio, rispetto alla reazione elettrodica;

4. il comportamento cinetico, rispetto alla reazione stessa, quando questa si svolga con velocità apprezzabile, o addirittura molto elevata.

La situazione, per quanto concerne i punti 1) e 2) (a parte l'influenza della diversità di T), è comparabile a quella che si presenta nell'ebollizione su parete so-

* Le caratteristiche del solido cessano allora di esercitare una marcata influenza.

** Anche se si deve ritenere esistente un film di liquido, al di sotto delle bolle, è presumibilmente trascurabile il corrispondente contributo allo scambio di corrente, dato il valore elevatissimo delle resistenze ohmiche lungo un siffatto cammino di circolazione.

*** All'equilibrio, rispetto agli scostamenti della linea di confine trifasico questa differenza uguaglia: $\gamma \cos \theta_{eq}$, vale a dire è espressa (essendo L, V e quindi γ prefissati) da $\cos \theta_{eq}$. Tuttavia, nelle condizioni da noi considerate, è tale differenza, che è espressiva della tendenza al bagnamento, anche quando θ non ha il valore di equilibrio.

**** Anche a parte le proprietà di microgeometria (che sono sempre più o meno direttamente correlate alla natura stessa).

lida, e, comunque, non appare richiedere considerazioni particolari in questa sede.

Appare, invece, necessario soffermarsi sui punti 3) e 4).

Rispetto ad un processo, come quello di svolgimento di gas, non implicante modificazioni del materiale elettrodico *, la natura di questo non può influenzare, per ovvie ragioni termodinamiche, il valore della tensione di equilibrio, rispetto ad un determinato elettrodo di riferimento.

Poichè, in definitiva, nel processo elettrodico, in condizioni di regime, il materiale elettrodico funge da scambiatore di elettroni; il suo contributo alla « tensione Galvani » al contatto con la soluzione, ha luogo tramite il potenziale chimico dell'elettrone nel materiale stesso.

Questa influenza è compensata da quella, uguale ed opposta, inerente al contatto tra il materiale elettrodico ed il metallo dell'elettrodo di riferimento.

Mentre, pertanto, l'influenza del materiale elettrodico resta finalmente eliminata dal valore risultante della tensione elettrodica di equilibrio; si deve ritenere, in generale, che essa si eserciti sui valori individuali delle tensioni Galvani ai due contatti e soprattutto sulla struttura del cosiddetto doppio strato al contatto metallo/soluzione **.

E' quindi, a priori, da considerare un'influenza specifica del materiale sia sulle leggi cinetiche dello sviluppo di gas, sia sui suoi aspetti morfologici.

Per quanto concerne l'influenza cinetica del materiale elettrodico, ci limiteremo a rilevare che, nel quadro delle teorie (Frumkin-Kabanov), che si propongono di interpretare i fenomeni di sviluppo elettrodico di gas essenzialmente in base ad effetti di elettrocapillarità, anche i valori delle sovratensioni di elettrodo, inerenti ai vari processi di sviluppo di gas, influirebbero tramite il loro contributo diretto alle tensioni « assolute » al contatto elettrodo/elettrolita ***.

Influenza della composizione della soluzione a contatto con il solido e con il contorno delle bolle

Premettiamo che, in generale, la composizione deve ritenersi variabile nel tempo e con il posto: sia lungo la superficie elettrodica, in relazione alla configurazione locale del sistema, sia normalmente alla superficie stessa.

Tra i componenti di L, suscettibili di influenzarne il comportamento chimico-fisico ed, in particolare, le proprietà interfaciali del sistema trifasico S/L/V, dovremo considerare anzitutto quelli che vengono adsorbiti, in modo più o meno selettivo ed in varia misura, alle superfici: L/V, S/V, S/L, influenzando i valori di: $w^{S/V}$, $w^{S/L}$ e γ .

Passiamo ora in rassegna i possibili effetti di tali influenze.

I. La modificazione, anche di una sola di queste proprietà, implica, anzitutto, una variazione del lavoro di nucleazione sia su superficie uniforme, sia su centri, e quindi della probabilità e della frequenza di nucleazione.

A parità di condizioni di lavoro, ad una depressione del lavoro di nucleazione si può ritenere corrisponda un aumento del numero di individui e quindi, tendenzialmente, una diminuzione delle dimensioni da essi raggiungibili.

Sotto questo riguardo, per le sostanze la cui influenza si espliciti essenzialmente nel senso di deprimere γ , è prevedibile un'influenza di questo tipo.

II. Alla riduzione di γ , corrispondono anche:

α . (a parità di $w^{S/V} - w^{S/L}$) una diminuzione di θ_{eq} e quindi una maggior tendenza del liquido a distendersi sulla superficie elettrodica scacciandone il gas, con diminuzione delle dimensioni raggiungibili dalle bolle.

β . una minor attitudine del perimetro di base a resistere alle sollecitazioni tendenti a provocare il distacco delle bolle.

III. Nel caso dello sviluppo elettrodico di gas, assai più che in quello dell'ebollizione, è da ritenersi che le sostanze dotate di attività capillare influenzino la bagnabilità della superficie solida, anche tramite i valori di $w^{S/V} - w^{S/L}$, oltrechè di γ . Le influenze dei due tipi sono spesso difficilmente separabili.

* Se si precinde da eventuali processi di formazione di ossidi, quali reazioni sostitutive di quella di liberazione di ossigeno.

** In queste particolarità rientra senz'altro la condizione di « carica zero », sulla quale ha molto insistito la scuola elettrochimica russa (Frumkin, Antropov).

*** Come si è avuto occasione di sottolineare in altra sede (31), l'impolarizzabilità del contatto intermetallico consente di attribuire interamente al contatto con la soluzione gli effetti di sovratensione.

Per quanto concerne l'influenza delle sostanze, il cui adsorbimento alla superficie solida tende a renderla idrofoba, è prevedibile una tendenza delle bolle (almeno di quelle non nucleate su centri che impongano loro il profilo di base) a distendersi sulla superficie.

IV. L'influenza delle sostanze adsorbite non si limita, come si è visto, alle condizioni statiche; ma riguarda anche il comportamento dinamico delle bolle.

Le sostanze tendenti a rendere idrofoba la superficie del solido, tendono anche a provocare un'esaltata frequenza dei fenomeni di coalescenza laterale*: dapprima a coppie, e successivamente di massa quando sopravvenga l'instabilità (di tipo idrodinamico) della superficie di inviluppo dei contorni delle bolle aderenti alla superficie.

D'altra parte, l'adsorbimento all'interfaccia L/V può implicare (tramite gli effetti di: elasticità superficiale, viscosità superficiale) una stabilizzazione delle bolle rispetto alla coalescenza laterale**.

L'esperienza mette comunque in evidenza che:

1. nel caso dell'ebollizione di acqua, per aggiunta di modesti tenori di tensioattivi, si formano bolle più piccole e più numerose; anziché aversi colonne di bolle, si hanno « ondate » di vapore, formate per coalescenza delle numerose bolle che si staccano simultaneamente;

2. nel caso dello sviluppo elettrodico di gas, tende ad aversi formazione, ad entrambi gli elettrodi, di bolle di dimensioni pressoché uniformi, assai piccole e poco variabili con la d.d.c.

Alla diminuzione di dimensioni corrisponde anche una minor velocità di allontanamento delle bolle staccate e, quindi, una tendenziale esaltazione dei « fenomeni di ingombro ».

Per questi motivi, tende spesso ad instaurarsi, anziché una condizione di sviluppo regolare, la produzione di « fiotti » di gas***, che degenerano poi in configurazioni instabili.

Dopo aver così delineato le possibili influenze di componenti aventi il carattere di « tensioattivi »; passiamo in rassegna l'influenza delle speci ioniche.

La presenza ed i tenori di particolari speci ioniche, pur non aparendo decisive nel determinare i valori di γ , potrebbero

esercitare un'influenza sotto certi aspetti analoga a quella che si manifesta nel campo della flottazione, e che riguarda il comportamento delle bolle nei fenomeni di coalescenza, di collasso, ecc.

E' questo il caso degli ioni H^+ e OH^- ****. A tale riguardo è da rilevare che, nonostante che l'aggiunta di HCl implichi una depressione di γ (peraltro assai minore di quella provocata da sostanze capillarmente attive), mentre i sali neutri e gli alcali accrescono γ (fig. 23); è in presenza di questi ultimi che si ritrova la tendenza allo sviluppo in forma di emulsione; mentre, almeno al catodo, lo sviluppo di gas (in regime normale) da soluzione cloridrica si effettua in forma di bolle di dimensioni tendenzialmente rilevanti.

In soluzioni neutre (NaCl), od alcaline (NaOH), le schiume possono risultare anche più fini che con i tensioattivi; ma esse sono miste a bolle più grosse e sono più abbondanti al catodo che all'anodo (al quale la schiuma subentra a d.d.c. più elevate, ed in minor misura); ed un po' meno tendenti a formare grappoli.

Tra le influenze del pH, da prendere in considerazione ai nostri fini, vi sono quelle: sull'elasticità superficiale, sulle viscosità superficiali, ed, in genere, sulle caratteristiche meccaniche di tipo dinamico delle regioni interfacciali e sugli effetti di barriera rispetto ai processi di coalescenza.

In quest'ordine di idee, si potrebbe, in particolare, attribuire un'azione specifica

* Mentre la coalescenza colonnare non risulta influenzata se non tramite le proprietà dell'interfaccia L/V.

** Secondo Deryagin (17), la barriera da superare in un processo di coalescenza risulterebbe esaltata dall'adsorbimento di schiumeggianti, a causa dell'idratazione del loro gruppo polare.

*** Per brusca insorgenza della coalescenza superati i limiti critici di addensamento.

**** E' necessario richiamare, a questo riguardo, la forte influenza che il pH esercita nei fenomeni di flottazione dei minerali, per fissazione sulle loro particelle, disperse in un liquido, di bolle d'aria insufflate nel liquido stesso.

L'influenza appare specialmente rilevante per i solidi, le cui particelle sono suscettibili di assumere tensioni di elettrodo dipendenti dal pH (in quanto al processo elettromotore partecipino gli ioni H^+ od OH^-).

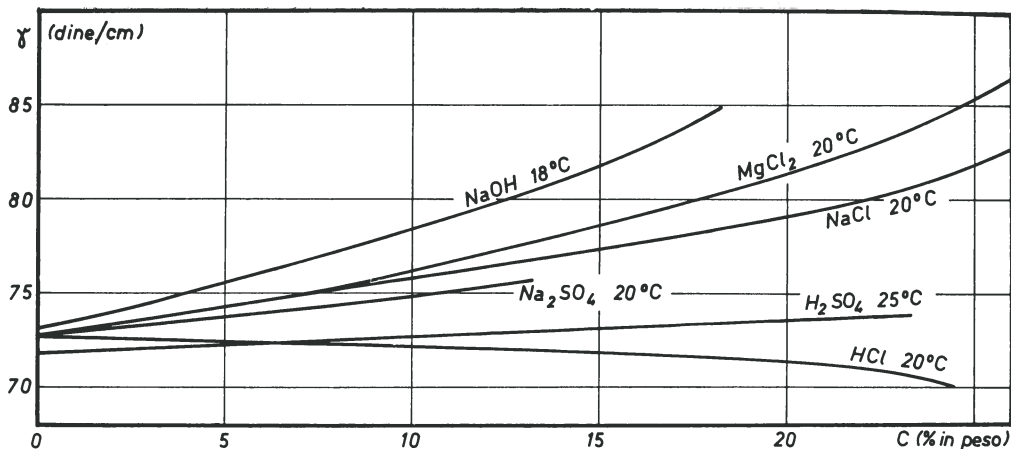


Fig. 23 Tensione superficiale di soluzioni acquose di elettroliti diversi, in funzione della concentrazione, a temperatura ambiente.

agli ioni OH^- *, nel senso di deprimere le caratteristiche dinamiche delle superfici interfase L/V.

Questo potrebbe facilitare il rapido distacco dalla superficie elettrodica delle bolle in forma emulsionata, ed, a partire da indici di affollamento particolarmente elevati, favorirne anche la coalescenza in massa, in modo da condurre, piuttosto che a bolle di aggregazione (in numero minore, ma di dimensioni maggiori), a più vasti aggregati, che possono preludere agli EE, od anche anticiparli.

Inoltre, il pH influenza molto la seconda viscosità superficiale. La velocità di spostamento delle bolle di aria, a parità di: dimensioni, e di densità e viscosità del mezzo, è assai maggiore in soluzioni acide che in soluzioni alcaline, il che sembra indicare che, nel primo caso, la viscosità superficiale sia minore**.

Più in generale, possiamo ammettere che l'influenza del pH si eserciti, tramite gli ioni H^+ ed OH^- , con effetti: specifici e talora in sensi opposti per gli ioni dei due tipi e possa riuscire molteplice.

Anzitutto, è da rilevare l'influenza, che appare talora preminente, esercitata dagli ioni H^+ nel senso di deprimere la nucleazione, almeno di bolle di idrogeno stesso***. Si può asserire che questa influenza non appare imputabile alle variazioni di γ , in base alle quali l'influenza degli ioni H^+ ed OH^- dovrebbero essere opposte a quelle sperimentalmente riscontrate. Anche in questo ordine di idee, appare non completamente convincente la teoria di Frumkin-

Kabanov (p. 402), la quale vorrebbe correlare le dimensioni delle bolle, svolte agli elettrodi, alle proprietà superficiali, supposte dominate dagli effetti elettrocapillari****. Infatti la diversità ad es. tra gli aspetti morfologici in regime « normale » dello sviluppo catodico di idrogeno, in soluzioni acide, da un lato, ed alcaline dall'altro, non consiste (ovviamente a parità di condizioni di lavoro) solo nelle dimensioni limiti; ma anche, come si è detto, nel numero dei centri di nucleazione, che risultano attivi, e nella frequenza di nucleazione su di essi.

Inoltre, lo studio dei fenomeni: di bagnamento, da un lato, e di adsorbimento dall'altro, su superfici di platino, sembra indicare una forte influenza del pH, nel senso che, nel campo acido, la bagnabilità della superficie appare fortemente influenzata dall'adsorbimento di ioni H^+ ed OH^- (idrofili), e crescente con esso, (per cui, alle forti acidità, si ha completo bagna-

* L'azione antagonista, attribuibile agli ioni H^+ , potrebbe essere considerata anche soltanto indiretta, cioè tramite l'equilibrio di dissociazione dell'acqua.

** Alla elevata mobilità degli ioni H^+ corrisponderebbe un rapido « rilassamento superficiale ».

*** In ambiente: neutro, od alcalino, appare al catodo assai più elevata la densità di centri di nucleazione attivi.

**** Sulle altre riserve, avanzabili nei confronti della teoria stessa, insistiamo a p. 403, rilevando ad es. che la teoria stessa non sembra comunque applicabile allo sviluppo di cloro.

mento; assenza di bagnamento nel campo intermedio e neutro e di nuovo completo bagnamento agli alti pH).

Non sembra quindi che l'influenza del pH sulle dimensioni delle bolle sia dovuta all'influenza della bagnabilità della superficie, tramite l'adsorbimento ionico.

La dissimmetria tra le dimensioni dei gas sviluppati ai due elettrodi, la quale si verifica in ciascuna determinata soluzione, pur invertendosi il rapporto di dimensioni nel passaggio: dal campo acido a quello alcalino; mette d'altra parte in rilievo che non si possono spiegare gli aspetti morfologici sopraricordati unicamente in base all'influenza diretta della concentrazione di ioni H^+ od OH^- .

Occorre cioè far intervenire anche una influenza indiretta, probabilmente tramite il processo elettrodico (sua natura, tensione di produzione, sovratensione, od altra caratteristica, come la pendenza della caratteristica: tensione elettrodica/d.d.c. locale).

Se noi ammettiamo, a titolo di ipotesi interpretativa:

1. che il processo catodico si svolga con partecipazione, in soluzione acida, degli ioni H^+ ed, in soluzione: neutra od alcalina, delle molecole di H_2O ;

2. che il processo anodico si svolga con partecipazione degli ioni OH^- in soluzione neutra ed alcalina, e delle molecole di H_2O in soluzione acida; possiamo sintetizzare la situazione, dicendo che, per quanto concerne lo sviluppo di H_2 ed O_2 , si ha formazione di bolle più piccole allorquando la reazione si svolge con partecipazione delle molecole di H_2O .

Non appare attualmente possibile asserire se questo sia imputabile ad un'influenza indiretta (tramite le tensioni di elettrodo, come vorrebbe la teoria di Frumkin-Kabanov), od, invece, direttamente collegata al fatto che, alla reazione, svolta tramite la partecipazione di molecole di H_2O , possa corrispondere una più elevata probabilità di nucleazione (ad es. per più uniforme distribuzione del processo elettrodico)*.

In questo ordine di idee, è opportuno anche considerare l'influenza, che, su tali aspetti morfologici, esercitano:

1. la d.d.c.;
2. la natura del materiale elettrodico.

Alle d.d.c. elevate, in ambiente alcalino, si riscontra formazione di schiume anche

all'anodo (benchè in misura minore che al catodo), come se all'influenza (diretta, od indiretta) del processo elettrodico fosse sovrapposta un'influenza specifica degli ioni OH^- , depressiva delle dimensioni limiti delle bolle**. D'altra parte, alle elevate d.d.c. in ambiente neutro, si liberano bolle anche di rilevanti dimensioni, per effetti di coalescenza.

La composizione dell'elettrolita (in particolare il pH), oltrechè il numero e le dimensioni medie delle bolle, in regime di sviluppo normale, influenza anche le condizioni di transizione agli EE e le caratteristiche del campo di loro permanenza.

Nell'intervallo di transizione dallo sviluppo per bolle distinte a quello di formazione di guaine; quando cioè la conduzione della corrente nello strato elettrodico può ritenersi confinata nei ponti liquidi tra le bolle coesistenti alla superficie elettrodica, od in sua immediata prossimità; per d.d.c. sufficientemente elevate, anche i campi elettrici di caduta ohmica, nei ponti stessi, possono assumere una certa entità, ed, implicando ripartizioni di « carica spaziale », possono anche influenzare indirettamente i fenomeni di coalescenza ed analoghi.

La conducibilità fortemente più elevata delle soluzioni acide tende a deprimere globalmente le cadute di tensione, e quindi tende probabilmente ad attenuare l'influenza di questi effetti secondari.

Anche questo aspetto è forse da considerare ai fini di una più completa interpretazione dell'influenza del pH, che, tra le varie da noi considerate, è una delle più significative come entità, ma rimane la più oscura.

* Le bolle (di H_2) svolte al catodo in soluzione alcalina sono tendenzialmente più piccole di quelle (di O_2) svolte all'anodo in soluzione acida; specialmente al crescere della d.d.c. (e nonostante il rapporto tra i volumi svolti a pari carica scambiata) come se, tra i processi elettrodici con partecipazione di molecole di H_2O , a quelli implicanti cessione di idrogeno da parte delle molecole stesse corrispondesse una più elevata frequenza di nucleazione.

** E quindi sempre cospirante, al catodo, con l'influenza della natura della reazione elettrodica, e, viceversa, significativa, all'anodo, solo in condizioni di carico particolarmente elevato, tendenti a far passare in seconda linea l'influenza della natura della reazione elettrodica.

Influenza delle condizioni di lavoro

Tra le condizioni di lavoro da considerare, particolare rilievo sembra necessario attribuire ai valori:

1. di T (all'inizio della esperienza e, nella massa di soluzione, anche durante le misure*);

2. di P;

3. della d.d.c.;

4. delle azioni meccaniche impresse.

L'influenza di T può riguardare le proprietà interfacciali, la partecipazione del solvente alla formazione di V (per aumento di tensione di vapore), ed, inoltre, gran parte delle altre proprietà chimico-fisiche, di cui si è considerato possibile l'intervento nei fenomeni allo studio.

A proposito dell'influenza risultante, non si hanno praticamente dati sperimentali, ed anche le previsioni teoriche appaiono oltremodo incerte.

Per quanto concerne l'influenza di P, essa riguarda essenzialmente le proprietà di V.

L'influenza della d.d.c. sulle condizioni di permanenza od eliminazione delle bolle riguarda:

α. la velocità della reazione elettrochimica;

β. lo stato di polarizzazione elettrochimica, di cui si è già discusso la possibile influenza;

γ. un effetto che può dirsi « di superaffollamento ».

Al crescere dell'indice di affollamento (numero per unità di area) delle bolle aderenti alla superficie elettrochimica, e di quelle che, ad ogni dato istante, pur essendo staccate, sono situate nello strato liquido immediatamente contiguo e possono quindi venire a contatto con quelle ancora aderenti; cresce la probabilità e frequenza dei fenomeni di contatto, o di urto laterale. Tale frequenza ed anche le conseguenze dei contatti dipendono, inoltre, sia dalle dimensioni medie, sia dalla legge di ripartizione delle dimensioni tra le bolle coesistenti.

E' comunque prevedibile la possibilità di due tipi, sotto certi riguardi opposti, di effetti di superaffollamento:

α. un « effetto di disturbo », per il quale cioè l'interazione mutua delle bolle adia-

centi agisce soprattutto nel senso di ostacolare reciprocamente lo sviluppo e nel favorire il distacco;

β. un « effetto di coalescenza », quando la frequenza dei fenomeni di coalescenza (specialmente per contatto tra bolle di dimensioni molto diverse**) implichi, in definitiva, un incremento delle dimensioni medie, a spese del numero, e con esaltazione degli effetti di schermo, che tendono ad accrescere la resistenza equivalente della regione elettrochimica.

Anche prima che intervengano fenomeni di instabilità nella fase liquida, sempre più massicciamente impegnata a smaltire il gas prodotto, si possono quindi prevedere condizioni di relativa instabilità di configurazione alla superficie elettrochimica, sede di tumultuoso sviluppo di gas.

Il campo, in cui tali condizioni possono presentarsi, è certamente influenzato, ancora una volta, da fattori non esplicitamente considerati nelle teorie sulla permanenza delle bolle in condizioni di equilibrio, e precisamente: i fenomeni di « ancoraggio locale per microrugosità » ed, in genere, tipo isteresi di bagnamento, nonché le caratteristiche dinamiche del contorno delle bolle.

Consideriamo una popolazione di bolle nucleate e cresciute su determinati centri, in una sua condizione generica, corrispondente a determinate condizioni di lavoro.

Le proprietà individuali e collettive della popolazione stessa dipenderanno da quelle del liquido e della superficie solida, nonché dalle condizioni di lavoro, e tra queste dovremo considerare in particolare il numero dei centri, le loro proprietà individuali (la probabilità di nucleazione, l'influenza sulle dimensioni raggiungibili dalle bolle) e collettive (leggi di distribuzione spaziale).

Per velocità di produzione del gas sufficientemente piccole, le bolle non interferiscono apprezzabilmente, per quanto concerne la loro nucleazione, l'alimentazio-

* Mentre, nel corso delle esperienze, a d.d.c. sufficientemente elevate, si possono ritenere verificati importanti aumenti di T nella regione elettrochimica, in cui si localizza, in gran parte, la dissipazione di energia.

** Evento, la cui frequenza si può ritenere funzione crescente della velocità di sviluppo di gas.

ne, le influenze mutue di tipo dinamico* e la probabilità di coalescenza.

Le condizioni di distacco, e le proprietà delle bolle al momento del distacco sono pure scarsamente soggette ad influenze mutue.

Anche prima che l'indice di affollamento della popolazione possa raggiungere valori critici, per la stabilità della superficie di inviluppo dei contorni delle bolle aderenti alla superficie elettrodica; possono cominciare a manifestarsi fenomeni di interferenza e di collisione tra le bolle che si susseguono sempre più ravvicinate a partire da uno stesso centro**.

Al crescere della loro frequenza di emissione, tende a formarsi una colonna continua per « coalescenza colonnare »***.

Simultaneamente possono manifestarsi interferenze riguardanti:

α. la probabilità di nucleazione sui centri contigui;

β. l'alimentazione****;

γ. la probabilità di distacco, tramite le azioni meccaniche impulsive (rispetto alle quali ciascuna bolla in accrescimento funge da « sorgente »)*****;

δ. la probabilità di coalescenza.

La velocità, con cui viene accresciuta la i , influisce, nel senso che si ha anticipata insorgenza dell'intervallo di trasmissione e quindi dell'instabilità. Questo sembra indicare che non si perviene a mobilitare centri di sviluppo « sussidiari »*****.

La coalescenza colonnare tende a conferire alla liberazione di gas il carattere di flusso continuo, secondo colonne, con un flusso liquido in controcorrente, imposto dalle esigenze di continuità.

Quando, in relazione alla velocità dello sviluppo gassoso ed alla distribuzione delle colonne emananti dalla superficie, la velocità relativa raggiunge un valore tale da rendere instabile il moto in controcorrente; tende a sopravvenire una condizione di instabilità idrodinamica per interferenza tra le varie colonne*****.

Questa condizione può, peraltro essere preceduta dall'intervento di instabilità della superficie di inviluppo dei contorni delle bolle aderenti alla superficie elettrodica, e cioè dalla transizione: da un regime di « coalescenza trasversale sporadica » ad uno di coalescenza in massa, con liberazione periodica di masse irregolari di gas.

Cessano praticamente di prodursi fenomeni di nucleazione distinti (per l'importanza sempre crescente degli effetti di schermo da parte delle masse gassose in moto irregolare, con forti deformazioni); mentre si verifica la formazione di gas, con andamento pressochè esplosivo, nei punti, dove si verifica il contatto L/S , casualmente permesso dalle deformazioni e dagli spostamenti delle masse gassose schermanti.

Questa condizione tende ad evolversi più o meno rapidamente verso quella di formazione di « guaine » (« patches »), « cupole », « campane », « volte » di gas, relativamente stabili, la cui permanenza è però condizionata dalle possibilità e condizioni di ancoraggio alla superficie solida*****.

Da ultimo, tra le influenze delle condizioni di lavoro, è essenziale rilevare la decisiva importanza, che le sollecitazioni meccaniche impulsive, impresse all'inter-

* Come si è rilevato (p. 398) questo non significa l'assenza di interventi dinamici in fase di accrescimento, i quali però riguardano per ciascuna bolla, il proprio campo di moto provocato nel liquido.

** L'interferenza si ammette già apprezzabile se la distanza tra i contorni è inferiore al raggio della bolla più grande.

*** Nella terminologia usata nello studio dei fenomeni di ebollizione si parla di: « chain bubble interference ».

**** Agli effetti α. e β. possiamo attribuire il carattere di « effetti concorrenziali ».

***** Alle più alte velocità di accrescimento e quindi di impoverimento dello strato di liquido, può divenire significativo anche l'effetto convettivo correlato ai moti impressi al liquido.

***** Quindi l'esistenza di molti centri di sviluppo ripartiti ed a soglia di soprassaturazione sufficientemente bassa, allontana (sia in media, sia localmente) le condizioni di instabilità sia ortogonali, sia parallele alla superficie.

Nel caso dell'ebollizione, l'aumento di densità dei centri corrisponde ad ebollizione più caotica, ma non elimina lo sviluppo delle bolle dai centri già in funzione e non varia il diametro medio delle bolle.

***** Nel caso dell'ebollizione, si osserva, dapprima, la coesistenza di colonne e di formazioni a fungo (mushroom), che diventano via via predominanti, fino ad esclusione delle colonne.

***** L'intervallo di transizione appare quello di passaggio: dalla condizione, in cui, allo sviluppo colonnare, si affiancano sporadicamente regioni schermate da guaine, alla condizione, in cui si verifica, invece, l'inverso.

faccia tramite l'elettrodo, od il liquido, esercitano sul distacco delle bolle.

Abbiamo già accennato all'importanza, che è attribuibile agli effetti impulsivi, inerenti (anche in condizioni quasi-statiche) ai fenomeni di coalescenza.

Anche le proprietà meccaniche, già menzionate, attribuibili alle regioni interfaciali, fanno prevedere la loro scarsa attitudine a resistere ad azioni impulsive.

Intervento dei fenomeni di EE ed instabilità idrodinamica

Confrontiamo ora gli aspetti quantitativi dei nostri risultati sperimentali, per quanto concerne le condizioni di insorgenza di EE, con le previsioni che si possono ricavare dalle relazioni da noi dedotte dalle teorie dell'instabilità idrodinamica.

Dobbiamo rilevare al riguardo che:

1. nelle condizioni considerate di geometria piana, o cilindrica, indefinite, non si sono fatti intervenire gli effetti del contorno;

2. le varie proprietà inerenti al liquido e al gas, da considerare nelle espressioni stesse, sarebbero quelle locali; tuttavia, nell'impossibilità di conoscere tali valori locali, ci riferiremo sempre a quelli medi.

Nel caso di elettrodi di forma cilindrica, per la quale, anche nelle condizioni delle nostre esperienze, può trovarsi praticamente verificata l'assenza di effetti di contorno, ammessa dalla teoria, la corrispondenza tra le condizioni anomale di sviluppo elettrodico di gas e le previsioni idrodinamiche risulta quantitativa, in particolare per quanto concerne i seguenti aspetti.

1. Il valore della lunghezza d'onda λ_c , caratteristica della superficie di separazione liquido-gas, e la sua legge di dipendenza dal raggio elettrodico, sono confermati sperimentalmente coincidenti con quelli previsti in base alla teoria dell'instabilità idrodinamica.

In tab. 1 è riportato un confronto fra i valori della lunghezza d'onda, misurati sulle fotografie, o direttamente sui film mediante un analizzatore, e quelli calcolati secondo la $\lambda = \sqrt{3} \lambda_c$ (con λ_c espressa dalla V), che assegna, in base alla suddetta teoria (32), la lunghezza d'onda più probabile.

Come nel caso dell'« ebollizione a film », le lunghezze d'onda misurate corrispondono

meglio alla previsione teorica nel caso di fili verticali. Con fili orizzontali interviene, per effetto della tensione superficiale, la riunione delle bolle in masse di gas di maggior dimensioni, la spaziatura delle quali non appare più descritta dalla teoria della instabilità di Taylor.

Il confronto suddetto è, inoltre, da ritenersi approssimato, in relazione all'indeterminazione dello spessore Δr della guaina gassosa, il quale appare molto piccolo rispetto ad r .

Nel caso di geometria piana, i valori di λ_c , prevedibili in base alla (I), sono dell'ordine dei cm. Ne risulta, quindi, che le condizioni, in cui non intervengono effetti di contorno, sono realizzate, in questo caso, solo con superfici elettrodiche di notevoli dimensioni, il che implicherebbe però valori proibitivi per la corrente, in corrispondenza alla quale si ha insorgenza dei fenomeni anomali.

Quando si faccia quindi riferimento a superfici elettrodiche, caratterizzate da elevati valori del rapporto: perimetro/area; l'importanza delle condizioni al contorno, nel determinare l'instaurarsi di guaine o cupole gassose stabili, diventa decisiva.

Ne fanno prova le seguenti osservazioni:

a. la lunghezza d'onda delle guaine, o cupole, che si stabilizzano sotto EE, nel caso di elettrodi piani di dimensioni ridotte (e quindi con elevato rapporto: perimetro/area), è imposta sempre dalle condizioni al contorno;

b. nel caso di elettrodi filiformi sufficientemente corti e con diametro sufficientemente elevato, per rendere i valori di λ_c confrontabili con la lunghezza del filo, ma senza che quest'ultima sia esattamente multipla di essi; non si ha stabilizzazione della guaina;

c. nel caso di elettrodi filiformi, con valore sufficientemente elevato del rapporto: lunghezza/diametro, il « periodo di transizione », che precede l'instaurarsi di una condizione stabile di EE, è praticamente ridotto a zero.

2. Tramite variazioni di r , o γ^* (sempre nel caso di geometria cilindrica), può verificarsi l'esistenza di una relazione di proporzionalità tra la i_c e la v_c , ancora conformemente all'ipotesi che i fenomeni

* Mediante aggiunta al bagno di tensioattivi, a parità di r .

TABELLA 1

Confronto, nel caso di geometria cilindrica, fra i valori di λ misurati e quelli calcolati mediante la: $\lambda = \sqrt{3} \lambda_c$ (con λ_c espressa dalla (V), in cui si è orientativamente assunto: $\Delta r = 0$; $\rho^v = 0$).

Anodi di Pt in soluzione 2N di HCl, a 20°C.

2 r (mm.)	λ_c (cm.) valori calcolati mediante la (III)	$\sqrt{3} \lambda_c$ (cm.) valori calcolati	N° delle sacche per 1 = 25 mm.: $1/\sqrt{3} \lambda_c$, valori calcolati	N° delle sacche per 1 = 25 mm., valori rilevati
0,2	0,063	0,11	22 ÷ 23	21
0,3	0,094	0,16	15 ÷ 16	16
0,5	0,157	0,27	9 ÷ 10	10
1	0,31	0,54	4 ÷ 5	5 ÷ 6

di EE siano di natura idrodinamica, per la quale si prevede (in base alla (VI)):

$$i_c \div \left[\frac{\rho^l \gamma}{\rho^v (\rho^v + \rho^l)} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{g}{\gamma} (\rho^l - \rho^v) + \frac{1}{(r + \Delta r)^2} \right]^{1/4}$$

Circa la dipendenza di i_c da r dei due termini: $\frac{g}{\gamma} (\rho^l - \rho^v)$ (funzione oltreché di g delle sole proprietà dei due fluidi a contatto) e: $\frac{1}{(r + \Delta r)^2} \approx \frac{1}{r^2}$ (funzione delle sole caratteristiche geometriche dell'elettrodo), dei quali compare, nell'espressione di i_c , la somma, sotto radice quarta; per i valori di r da noi utilizzati (compresi fra 0,1 e 0,5 mm) il secondo è sempre preponderante rispetto al primo. Ne segue che, a parità di altre condizioni, i_c risulta inversamente proporzionale alla radice quadrata di r.

Tale andamento teorico è ben riprodotto dai risultati sperimentali di tab. 2 e 4 di nota I).

Circa invece la legge di dipendenza di i_c da γ , a pari r; trascurando ancora il termine $\frac{g}{\gamma} (\rho^l - \rho^v)$ rispetto ad $\frac{1}{r^2}$, essa risulta di proporzionalità diretta alla radice quadrata di γ .

Dai risultati riportati in tab. 4 di nota I) si desume che l'aggiunta di 0,1 g/l di lauril-solfato sodico, la quale grosso modo dimezza la tensione superficiale delle soluzioni considerate, riduce altresì i_c al-

l'incirca nel rapporto $1/\sqrt{2}$, conformemente alle previsioni teoriche*.

E' infine significativo osservare come, in base alla teoria dell'instabilità idrodinamica, la i_c risulti comunque funzione crescente, anche se non molto rapidamente, della tensione superficiale γ , e non faccia intervenire le proprietà interfaciali del solido.

In base, invece, a considerazioni puramente statiche, relative all'angolo di contatto θ_{eq} essendo: $\cos \theta_{eq} = (w^{S/V} - w^{S/L})/\gamma$, al crescere di γ , a parità di $(w^{S/V} - w^{S/L})$, si ha aumento dell'angolo di contatto; cioè diminuzione della tendenza del liquido a distendersi sulla superficie elettrodica scacciandone il gas; per cui deve risultare esaltata la facilità di insorgenza di condizioni critiche.

Passando dalle soluzioni acide alle neutre ed alcaline, e quindi da una influenza leggermente depressiva di γ ad un moderato incremento, si verifica, infatti, una diminuzione di i_c .

Non sembra tuttavia possibile riconoscere in questo una conferma del punto di vista «statico», quando si consideri che:

a. la morfologia dello sviluppo gassoso normale indica, come più volte ricordato, che le dimensioni medie delle bolle sono, almeno al catodo, nettamente maggiori in ambiente acido;

b. in presenza di sostanze dotate di attività capillare, alla depressione di γ corrisponde un forte decremento di i_c .

* Nel caso di elettrodi piani invece, viene meno l'accordo quantitativo, in relazione anche ai già menzionati effetti di contorno.

Apparirebbe quindi, semmai, che, contrariamente alle previsioni di una teoria di tipo « statico », i_c risulti più bassa, quando lo sviluppo di gas tenda ad assumere la forma di emulsione, cioè con numerosissime bolle, di piccole dimensioni.

Le previsioni idrodinamiche trovano anche conferma, sia nel caso di geometria piana, sia in quello di geometria cilindrica, per quanto concerne l'influenza dell'accelerazione g agente.

Precisamente, nel caso di elettrodi piani, la dipendenza è risultata del tipo $i_c \div g^{1/4}$, come previsto dalla teoria (essendo $i_c \div v_c$); mentre, nel caso di elettrodi filiformi, la dipendenza da g è praticamente trascurabile, in quanto sovrachiata dagli effetti geometrici espressi in (VI) da $1/r^2$.

Confronto tra i risultati sperimentali e le relazioni dedotte dall'analisi dimensionale

Riprendendo le correlazioni inerenti alla corrente critica dedotte dall'analisi dimensionale, ed in particolare la (VIII), relativa al caso di geometria piana, le costanti C ed n che in essa compaiono possono essere determinate nel modo seguente.

$$\text{Posto: } \alpha \equiv z F \frac{\rho^v}{M^v} \cdot \left[\frac{\gamma \cdot g \cdot (\rho^l - \rho^v)}{(\rho^v)^2} \right]^{1/4}$$

$$\beta \equiv \frac{c - c_s}{\rho^v} \cdot \frac{N}{\rho^l}$$

la (VIII) diventa: $i_c = C \alpha \beta^n$.

Passando ai logaritmi si ottiene:

$$\log \frac{\alpha}{i_c} = C' - n \log \beta \quad (C' \equiv - \log C)$$

la quale permette di determinare graficamente n e C' , rispettivamente come coefficiente angolare ed ordinata all'origine della retta ottenuta riportando in diagramma, alle diverse concentrazioni, $\log \frac{\alpha}{i_c}$ in funzione di $\log \beta$.

Il numero adimensionale N/ρ^l che compare in β , è stato espresso in $\frac{\text{equiv/l}}{\text{moli/l}}$, e, per il resto, come unità di misura, si sono adottati: cm, grammo-massa, sec., ampere.

Per c/c_s si sono adottati i valori: 1,09; 5,67 e 4,65 rispettivamente per: Cl_2 , O_2 ed H_2 (33). Le solubilità a 20°C dei diversi gas nelle diverse soluzioni sono riportate nella tabella 2.

Con riferimento ad elettrodi di Pt: piani-orizzontali rivolti verso l'alto ($A = 0,5 \text{ cm}^2$), con contorno isolante in azoturo di boro, ed a 20°C (per i valori di i_c v. tab. 1 di nota I)), i risultati sono raccolti in fig. 24, ove i punti relativi ai diversi gas e alle diverse soluzioni sono ordinatamente allineati su rette all'incirca parallele (non tracciate nella figura stessa), essendo, inoltre, molto ravvicinate fra loro le rette relative a ciascun gas.

Con il metodo dei minimi quadrati si sono poi determinate le rette interpolatrici dei punti relativi a ciascun gas (indipendentemente dalla natura della soluzione), rette che risultano ancora grossolanamente parallele e che sono state riportate nella fig. 24.

Risulta:

$$\begin{aligned} C &= 2,97 \cdot 10^{-2}; & n &= 0,25 \\ C &= 0,97 \cdot 10^{-2}; & n &= 0,25 \\ C &= 0,9 \cdot 10^{-2}; & n &= 0,29 \end{aligned}$$

rispettivamente per Cl_2 ($z = 2$), O_2 ($z = 4$) ed H_2 ($z = 2$)*.

I valori della costante C , per data natura e geometria dell'elettrodo, sono cioè diversi per i tre gas: Cl_2 , H_2 , O_2 , essendo però molto vicini tra loro i valori relativi ad H_2 ed O_2 , ed essendo, invece, in ogni caso, poco marcata la loro dipendenza dalla natura della soluzione.

Questo risultato è ampiamente giustificabile, anche tenendo conto della diversità di comportamento (per quanto concerne: solubilità, possibilità di reazione chimica, ecc.) dei vari gas (in particolare di Cl_2) ed, in generale, tenendo conto delle semplificazioni introdotte e delle incertezze relative ai dati di alcune proprietà.

In modo analogo, con riferimento alla (IX), relativa al caso di geometria cilindrica, per elettrodi di Pt: filiformi-orizzontali ($l = 25 \text{ mm}$; $2r = 0,2; 0,3; 0,5; 1 \text{ mm}$), con contorno isolante in azoturo di boro, ed a 20°C (per i valori di i_c v. tab. 2 e 4 di nota I)), risulta:

$$\begin{aligned} C &= 2,18 \cdot 10^{-2}; & n &= 0,25 \\ C &= 0,666 \cdot 10^{-2}; & n &= 0,25 \\ C &= 0,565 \cdot 10^{-2}; & n &= 0,29 \end{aligned}$$

rispettivamente per: Cl_2 , O_2 ed H_2 .

Le correlazioni (VIII) e (IX) dedotte per

* Dato l'ordine di approssimazione adottato, non si è ritenuto opportuno ricorrere ai metodi più precisi di stima non lineare dei parametri C ed n relativi ai tre gas.

TABELLA 2

Valori della solubilità c_s , a 20°C, di Cl_2 , O_2 ed H_2 , in soluzioni di elettroliti diversi.

Elettrolita	Concentrazione N	c_s (g/l)		
		Cl_2	H_2	O_2
HCl	1	5,45	$1,58 \cdot 10^{-3}$	—
	2	6,18	$1,48 \cdot 10^{-3}$	—
	3	6,99	$1,39 \cdot 10^{-3}$	—
NaCl	1	4,73	$1,31 \cdot 10^{-3}$	—
	2	3,6	$0,99 \cdot 10^{-3}$	—
	3	2,7	$0,69 \cdot 10^{-3}$	—
KCl	1	5,09	—	—
	2	3,96	—	—
	3	3,5	—	—
H_2SO_4	1	—	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$
	2	—	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$
	3	—	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$
K_2SO_4	0,5	—	—	$3,64 \cdot 10^{-2}$
	1	—	—	$2,97 \cdot 10^{-2}$
NaOH	1	—	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-2}$
	2	—	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$
	3	—	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$

i_c descrivono anche la dipendenza di i_c da P riscontrata sperimentalmente ed attribuibile, nell'ipotesi (suggerita anche dalla mancanza di dati) che $(c - c_s)$ sia grossolanamente indipendente da P, nell'intorno di P = 1 atm, all'influenza di P su ρ^v .

Una legge di dipendenza lineare di i_c da P^m risulta, infatti, ben verificata, come illustrato in fig. 25, quando si assuma $m = 0,25$ nel caso di Cl_2 e di O_2 , ed $m = 0,21$ nel caso di H_2 .

Permanenza e stabilità dei fenomeni di EE

Una volta superato l'intervallo di transizione, nel caso di rapporti: area elettrodica/perimetro sufficientemente bassi*, la permanenza delle guaine schermanti appare largamente influenzata dalle condizioni al contorno trifasico (che appaiono, invece, influenzare scarsamente lo sviluppo in regime normale).

Per quanto concerne le proprietà geometriche, si verifica che la permanenza è favorita dalle circostanze, che tendono ad

ostacolare lo scorrimento della linea di confine trifasico.

Per quanto concerne la presenza di materiali isolanti a limitare la superficie elettrodica, e l'influenza della loro natura; rileviamo che, dei due materiali utilizzati nelle nostre esperienze, l'azoturo di boro si è, in genere**, dimostrato assai più idoneo a consentire l'ancoraggio, in corrispondenza alla linea di confine, di guaine stabili, su superfici orizzontali verso l'alto.

Su superfici orizzontali rivolte verso il

* Dato che, al crescere dei valori del rapporto stesso, tende a trovarsi realizzata la condizione di superficie indefinitamente estesa, alla quale fanno riferimento le trattazioni matematiche.

** Nel caso di catodi di Al, si è riscontrata formazione di film a potere schermante praticamente perfetto, su elettrodi contornati da teflon. Le condizioni superficiali degli elettrodi di Al sono, peraltro, per la costante presenza di strati di ossidazione, già probabilmente idonee a consentire ancoraggio (anche migliore in presenza di contorno idrofobo).

basso, il valore di i_c è inferiore con teflon che con azoturo.

L'insieme di questi risultati sembra interpretabile considerando che la superficie di teflon ha carattere più idrofobo, per cui consente lo sconfinamento della fase gassosa anche su superficie orizzontale rivolta verso l'alto*, sulla quale, peraltro, la mancanza di ancoraggio laterale permette alle azioni idrostatiche di ostacolare la formazione di guaina schermante.

Questa attitudine allo sconfinamento su teflon non impedisce la formazione della guaina stessa, nel caso della superficie rivolta verso il basso, nel quale anzi la sua formazione precede, in queste condizioni, quella in presenza di contorno di azoturo.

Questo, per la sua maggior attitudine a trattenere liquido (di impregnazione), offre un più valido ostacolo allo scorrimen-

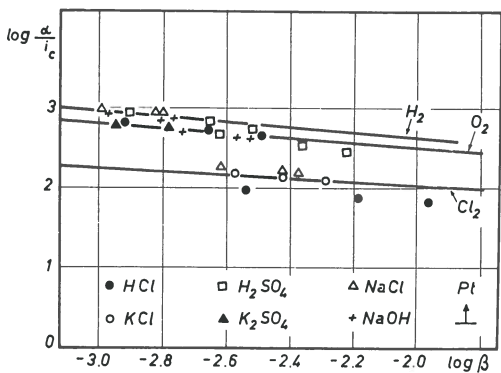


Fig. 24 $\log \frac{\alpha}{i_c}$ vs. $\log \beta$. I valori di i_c sono relativi ad elettrodi di Pt: piani-orizzontali rivolti in alto ($A = 0,5 \text{ cm}^2$), con contorno isolante di azoturo di boro, a 20°C (v. tab. I nota I). I tre punti relativi a ciascuna soluzione (eventualmente considerata separatamente per il processo anodico e per quello catodico) si riferiscono alle tre concentrazioni: 1, 2, 3 N, eccetto che per la soluzione di K_2SO_4 (considerata per il solo processo anodico) i due punti relativi alla quale si riferiscono alle due concentrazioni: 0,5 e 1 N.

to laterale della linea di confine trifasico.

Le nostre esperienze hanno fornito esaurienti notizie sulle condizioni di continuazione dei processi elettrochimici dopo instaurato l'EE, localizzata in corrispondenza alle regioni di « minima resistenza » (equivalente) opposta al passaggio della corrente (per lo più in forma di scarica attraverso lo strato gassoso).

La luce emessa conferma la partecipazione alle scariche stesse dei vari ioni co-

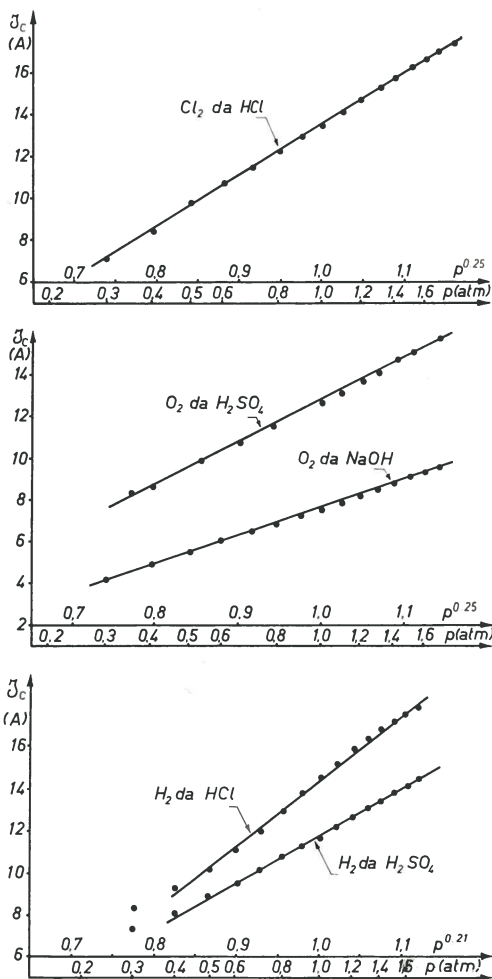


Fig. 25 Influenza della pressione sulla corrente critica J_c per l'insorgenza dell'EE su elettrodi di Pt: filiformi-orizzontali ($2r = 0,3 \text{ mm}$; $l = 22 \text{ mm}$), in soluzioni di elettroliti diversi, di concentrazione 2 N, a 20°C .

stituenti della soluzione, ma anche di quelli che possono formarsi dai vapori del materiale elettrodico emessi a causa del forte aumento locale di temperatura**.

* Ipotesi confermata dalla comparsa sul teflon di grosse bolle, anche in regime normale.

** E' così che in presenza di elettrodi di Cu, Hg, Tl, Pb, ecc., la luce emessa dagli archi che scoccano in condizioni di EC, contiene le righe caratteristiche di questi elementi. Dato che questo si verifica anche mentre il materiale funge da catodo, sembra difficile pensare ad una emissione ionica

È' interessante, a questo riguardo, rilevare che l'intensità della corrente circolante sotto EC, visibilmente correlata all'entità dei fenomeni di scarica luminosa, decresce, al variare della natura del catione, nell'ordine: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , secondo il quale decrescono (in valore algebrico) le entalpie di solvatazione del catione, cioè va crescendo il suo « lavoro di estrazione » dalla soluzione*.

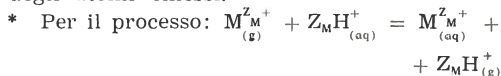
Come regola di ampia validità, le condizioni di schermo, raggiunte in corrispondenza alle i_c più elevate, sono quelle caratterizzate da maggior efficacia (nel senso di deprimere la corrente circolante in date condizioni di alimentazione) e stabilità.

Questo risultato potrebbe trovare giustificazione ammettendo che, alle più elevate caratteristiche dinamiche della superficie L/V, alle quali è tendenzialmente correlato uno spostamento di i_c verso un intervallo superiore di valori, corrisponda anche una maggior attitudine delle guaine a resistere alle varie cause, che ne insidiano la permanenza alla superficie elettrodica o tendono addirittura a provocarne la rottura.

Naturalmente, anche in questo caso, la stabilità effettiva dipende, in definitiva,

anche dal concorso di fattori: geometrici**, microgeometrici (di stato di superficie dell'elettrodo), e chimico-fisici, e delle condizioni al contorno.

(non solo di campo, ma anche per urto) e sembra invece più plausibile pensare ad una volatilizzazione, seguita da ionizzazione degli atomi emessi.



sono riportati in letteratura valori

$$\text{di } \frac{\Delta H}{Z_M F} \text{ (V) pari a: } +7,1; +1,34; -4,8,$$

rispettivamente per: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} .

Rileviamo che, secondo le idee di Deryagin et al. (17), agli ioni multivalenti, per la loro azione disidratante, è attribuibile una influenza particolarmente intensa nel senso di indebolire gli strati interfacciali. Volendo correlare l'intensità di corrente sotto EE alle caratteristiche della superficie interfacciale, in base all'ipotesi anzidetta, si perverrebbe a previsioni opposte ai risultati sperimentali.

** Per cui, ad es. con elettrodi filiformi, si ha più pronta formazione delle guaine (con pratica eliminazione dell'intervallo di transizione) e configurazioni schermate tendenzialmente più stabili.

(Manoscritto ricevuto il 29.VII.1967)

Bibliografia

1. J. W. GIBBS - *Collected Works 1* - Longmans, Green & Co., New York (1931).

2. M. VOLMER - *Kinetik der Phasenbildung* - Leipzig (1939).

3. J. C. FISHER - *The fracture of liquids* - J. Appl. Phys. 19, 1062 (1948).

4. P. J. MARTO, W. M. ROHSENOW - *Effects of surface conditions on nucleate pool boiling of sodium* - J. Heat Transfer, Trans. ASME, Series C, 88, 196 (1966).

P. GRIFFITH, J. D. WALLIS - *The rôle of surface conditions in nucleate boiling* - Heat Transfer - Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. - Storrs, 56, 49 (1960).

5. R. PIONTELLI, C. GUERCI - *Influence du matériau cathodique sur l'électrodeposition des métaux* - C. R. CITCE - II^e Reunion (1950) - Tamburini, Milano, (1951) p. 149.

R. PIONTELLI, M. RUNZA, M. MINOJA - *La Metallurgia Italiana*, 38, Fasc. 1-3 (1946).

R. PIONTELLI - *Third international conference on electrodeposition* - London (1947), p. 157.

6. Y. HSU, R. W. GRAHAM - NASA TN-D 594 (1961).

Y. HSU - ASME Paper No. 61 - Wa-177 - New York (1961).

7. E. EWERS, K. L. SUTHERLAND - *The rôle of surface transport in the stability and breakdown of foams* - Australian J. Scientific Research, Series A, 5, 697 (1952).

J. W. GIBBS - *Collected Works, 1*, p. 300, Longmans, Green & Co., New York (1931).

A. J. DE VRIES - *Foam stability* - Amsterdam, (1957).

J. J. HERMANS - *Flow properties of disperse systems* - Interscience, New York (1953).

V. I. KLASSEN, V. A. MOKRONSOV - *An Introduction to the theory of flotation* - Butterworths, London (1963).

8. I. W. WARK - *The Physical-Chemistry of flotation. I. The significance of contact angle in flotation* - J. Phys. Chem., 37, 623 (1933).

W. FRITZ - *Berechnung des Maximalvolumens von Dampfblasen* - Physik. Z., 36, 379 (1935).

HUK-YUK CHEH - *On the mechanism of electrolytic gas evolution* - Ph. D. Thesis - University of California, UCRL 17324 (1967).

9. KIRBY, WESTWATER - *Bubble and vapor behaviour on a heated horizontal plate during*

- pool boiling near burnout - Heat Transfer - Chem. Eng. Progress Symp. Ser. - Boston - 61, 238 (1965).
10. GRAHAM, HENDRICKS - NASA TN D-1196 (1963).
11. STANIZEWSKI - Tech. Rep. No. 16, MIT (1959).
12. P. GRIFFITH, J. D. WALLIS - *The rôle of surface conditions in nucleate boiling* - Heat Transfer - Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. - Storrs - 56, 49 (1960).
- J. R. HOWELL, R. SIEGEL - NASA TN D-4101 (1967).
- C. CORTY, A. S. FOUST - *Surface variables in nucleate boiling* - Heat Transfer - Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. - St. Louis - 51, 1 (1955).
- S. G. BANKOFF - A. I. Ch. E. Journal, 4, 24 (1958).
- S. G. BANKOFF - Trans. ASME, 79, 735 (1957).
13. A. COEHN - *Wovon hängt das Haften und die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen ab?* - Z. Elektrochem., 29, 1 (1923).
14. B. KABANOV, A. FRUMKIN - *Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen* - Z. Phys. Chem., 165, 433 (1933).
- A. FRUMKIN - *Couche double. Electrocapillarité. Surtenstion* - Hermann, Paris (1936).
15. R. PIONTELLI - *L'intervento dei gas nella deposizione elettrolitica dei metalli* - R. C. Ist. Lomb. Sci. Lett., 72, Fasc. I (1938).
16. R. F. GAERTNER - *Distribution of active sites in the nucleate boiling of liquids* - Heat Transfer - Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. - Houston, 59, 52 (1963).
- R. F. GAERTNER, J. W. WESTWATER - *Population of active sites in nucleate boiling heat transfer* - Heat Transfer - Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. - Storrs - 56, 39 (1960).
- Y. Y. HSU - NASA TN D-2564 (1964).
17. B. V. DERYAGIN, M. M. KUSAKOV - *Anomalous properties of thin polymolecular films*, V - Acta Physicochimica, URSS, 10, 153 (1939).
- M. M. KUSAKOV, L. I. MEKENITSKAYA - *A study of the state of connate water in oil reservoirs*, in «Research in surface forces» - Edited by B. V. DERYAGIN, Consultants Bureau, New York (1963) p. 12.
18. RAYLEIGH - Proc. Roy. Soc., 28, 406 (1879) e 34, 130 (1882).
- RAYLEIGH - Coll. Works n. 59.
19. V. G. LEVICH - *Physico chemical hydrodynamics* - Prentice Hall, Englewood Cliffs (1962).
- W. J. YANG, H. C. YEH - *Theoretical study of bubble dynamics in purely viscous fluids* - A.I. Ch. E. Journal, 12, 297 (1966).
- R. DARBY - *The dynamics of vapour bubbles in nucleate boiling* - Chem. Eng. Science, 19, 39 (1964).
20. M. JAKOB - *Heat transfer* - Vol. I, p. 630 J. Wiley & Sons, Inc., New York (1949).
- M. JAKOB, W. FRITZ - *Forsch. Geb. Ing.*, 22, 435 (1931).
21. A. S. PERKINS, J. W. WESTWATER - *Measurements of bubbles formed in boiling methanol* - A.I. Ch. E. Journal, 2, 471 (1956).
22. H. M. KURIHARA, J. E. MYARS - A.I. Ch. E. Journal, 6, 83 (1960).
23. N. ZUBER - *On the stability of boiling heat transfer* - Trans. ASME, 80, 711 (1958).
- N. ZUBER, M. TRIBUS - *Further remarks on the stability of boiling heat transfer* - University of California - UCLA 58-5 (1958).
- N. ZUBER - *Hydrodynamic aspects of boiling heat transfer* - Ph. D. Thesis - University of California (1959) e AECU 4439 (1959).
- YAN-PO CHANG - *Wave theory of heat transfer in film boiling* - J. Heat Transfer, Trans. ASME, 81, Series C, 1 (1959).
- N. ZUBER, M. TRIBUS, J. W. WESTWATER - *The hydrodynamic crisis in pool boiling of saturated and subcooled liquids* - in: «International development in heat transfer» Pt II, ASME, (1961), p. 230.
- P. J. BERENSON - *Film boiling heat transfer from a horizontal surface* - J. Heat Transfer, Trans. ASME, 83, Series C, 351 (1961).
- R. MOISSIS, P. J. BERENSON - *On the hydrodynamic transitions in nucleate boiling* - J. Heat Transfer, Trans. ASME, 85, Series C, 221 (1963).
- YAN-PO CHANG - *Some possible critical conditions in nucleate boiling* - J. Heat Transfer, Trans. ASME, 85, Series C, 89 (1963).
- J. D. SEADER, W. S. MILLER, L. A. KALVINSKAS - *Boiling heat transfer for cryogenics* - NASA CR-243 (1965).
- S. S. KUTATELADZE - *Fundamentals of heat transfer* - Arnold, London (1963), chapter 18.
- W. M. ROHSENOW - *Heat transfer with boiling* - in: «Modern developments in heat transfer» - Academic Press, New York (1963).
- G. LEPPERT, C. C. PITTS - *Boiling* - in: «Advances in heat transfer» Vol. 1 - Academic Press, New York (1964).
- L. S. TONG - *Boiling heat transfer and two-phase flow* - Wiley, New York (1965).
24. C. V. BOYS - *Soap bubbles and the forces that mould them* - Soc. for promoting christian knowledge, London (1890).
- J. PLATEAU - *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires* - Gauthier-Villars, Paris (1873).
25. H. LAMB - *Hydrodynamics* - Dover Publications, New York (1945).
- L. M. MILNE, THOMPSON - *Theoretical hydrodynamics* - The Mc Millan Company, New York (1950) p. 371.
26. G. TAYLOR - *The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their plane. I* - Proc. Royal. Soc. London, Series A, 201, 192 (1950).
27. R. BELLMAN, R. H. PENNINGTON - *Effects of surface tension and viscosity on Taylor instability* - Quar. Appl. Mathematics, 12, 151 (1954).
28. H. HELMHOLTZ - *Über diskontinuierliche Flüssigkeitsbewegungen* - Berl. Monatsber. April (1868); Phil. Mag. November (1868).
- RAYLEIGH - Proc. Lond. Math. Soc., 10, 4 (1879).
- W. THOMPSON - *Hydrokinetic solutions and observations* - Phil. Mag., 42, 374 (1871), Nature, 5, 1 (1871).

29. R. SIEGEL, E. G. KESHOCK - NASA TR R-216 (1965).

SHAO-LIN LEE - *Taylor instability of a liquid film around a long, horizontal, circular cylindrical body in still air* - J. Applied Mechanics, 30; Trans ASME, Series E, 85, 443 (1963).

M. L. POMERANTZ - *Film boiling on horizontal tube in increased gravity fields* - J. Heat Transfer, Trans. ASME, Series C 86, 213 (1964).

30. L. E. SCRIVEN - *On the dynamics of phase growth* - Chem. Eng. Science, 10, 1 (1959).

D. E. WESTERHEIDE, J. W. WESTWATER - *Isothermal growth of hydrogen bubbles during*

electrolysis - A.I. Ch. E. Journal, 7, 357 (1961).

31. R. PIONTELLI - *Consideration sur la cinétique électrochimique* - CITCE C.R. II^e Réunion, 1950, Tamburini, Milano, 1951, p. 79.

32. J. H. LIENHARD, P. T. Y. WONG - *The dominant unstable wavelength and minimum heat flux during film boiling on a horizontal cylinder* - J. Heat Transfer, Trans. ASME, 86, Series C, 220 (1964).

33. J. P. GLAS - *Microscopic growth of electrolytic bubbles* - Ph. D. Thesis - University of Illinois (1965).