

SUI METODI DI STUDIO DELLA CINETICA DEI PROCESSI ELETTRODICI

I. - METODI IN CORRENTE ALTERNATA

Nota (*) di BRUNO MAZZA

Presentata dal m. e. Roberto Piontelli

(Adunanza del 16 novembre 1961)

Sunto. — Nell'intento di confrontare fra loro i diversi metodi sperimentali di studio della cinetica dei processi elettrodici, in modo da stabilirne l'effettiva portata ed i campi di razionale applicazione, si è proceduto ad uno studio critico comparativo dei principali di essi, accompagnato da una esemplificazione dei risultati finora ottenuti.

Per i metodi in corrente alternata, sono passati in rassegna i seguenti punti: I) ipotesi su cui si fondano; II) circuiti equivalenti proposti; III) modalità di esecuzione delle misure; IV) risultati ottenuti ed interpretazioni cinetiche formulate.

Viene considerata in modo particolare l'applicazione dei metodi in corrente alternata allo studio: 1) della sovratensione di idrogeno su metalli diversi; 2) della cinetica dei processi elettrodici in sali fusi.

Introduzione.

Negli ultimi tempi, soprattutto grazie ai progressi compiuti nel campo delle tecniche elettroniche, alcuni dei metodi sperimentali di studio della cinetica dei processi elettrodici sono stati notevolmente migliorati ed affinati, e vari altri metodi nuovi sono stati introdotti. Non sempre, peraltro, i vari A.A. si sono preoccupati di rendere esplicite le ipotesi, su cui tali metodi si basano.

Per questo motivo, e per l'interesse di confrontare fra loro i diversi

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano.

L'A. ha fruito di un sussidio concesso dalla Ditta «Oronzio De Nora, Impianti Elettrochimici», Milano.

metodi, in modo da stabilirne l'effettiva portata ed i campi di razionale applicazione, si è ritenuto utile uno studio critico comparativo dei principali di essi, accompagnato da una esemplificazione dei risultati finora ottenuti.

I metodi di studio della cinetica dei processi elettrodiici possono essere classificati nel modo seguente (Yeager (1)):

In condizioni stazionarie	}	metodo	}	diretto tensiostatico diretto amperostatico
		metodo degli impulsi rettangolari di corrente		
In condizioni non stazionarie	}	metodo dell'impedenza faradaica		
		metodi tensiostatici	}	gradino di tensione applicato all'elettrodo gradino di tensione applicato all'intera cella
		metodi amperostatici	}	gradino di corrente doppio impulso di corrente treno di impulsi rettangolari di corrente
		metodo del raddrizzamento faradaico		

Nella nota presente si esamina, in particolare, il metodo dell'impedenza faradaica.

Nell'intento di dare un assetto sistematico al materiale raccolto sull'argomento, si è ritenuto opportuno procedere alla sua suddivisione nelle parti seguenti:

I) Impostazione teorica, in base alla quale si perviene, previa enunciazione delle ipotesi di partenza, ad un legame analitico fra gli scostamenti della tensione (di cella, o d'elettrodo) dal suo valore di equilibrio, e la corrente faradaica; ovvero, all'espressione dell'impedenza faradaica Z_F .

II) Descrizione del circuito equivalente: *a*) per la sola impedenza faradaica; *b*) per il sistema elettrodiico (o per l'intera cella), tenendo

conto: dell'esistenza di una componente non faradaica della corrente, in parallelo a quella faradaica; e della resistenza dell'elettrolita.

III) Descrizione del metodo di misura dell'impedenza di cella o d'elettrodo Z_e , e delle diverse procedure, mediante cui si risale, da essa, all'impedenza faradaica Z_F .

IV) Rassegna dei risultati e loro interpretazione cinetica. I risultati delle misure di impedenza suddette vengono, anzitutto, confrontati con le previsioni teoriche, formulate in I) e II); e, quindi, impiegati per dedurne le grandezze di carattere cinetico (densità di corrente di scambio; costanti di velocità delle opposte reazioni, in condizioni di equilibrio; coefficiente di trasferimento; coefficienti di diffusione), introdotte in I).

V) Modificazioni che si devono apportare al circuito equivalente, illustrato in II), quando si rimuovano alcune delle ipotesi enunciate in I), oppure si prendano in considerazione fenomeni, che in I) erano trascurati.

VI) Applicazione dei metodi in corrente alternata allo studio: 1) della sovratensione di idrogeno su metalli diversi; 2) della cinetica dei processi elettrolici in sali fusi.

Infine, in una nota seguente, verrà presentato un confronto fra i risultati in corrente alternata, e quelli ottenuti con altri metodi; facendolo precedere da un esame comparativo delle ipotesi, su cui tali metodi si fondano, in modo da delineare i limiti di compatibilità e confrontabilità dei risultati stessi.

I) - Enunciazione delle ipotesi di partenza.

Alla base della trattazione teorica del metodo dell'impedenza faradaica, stanno le seguenti ipotesi di partenza, molte delle quali, peraltro, verranno in seguito rimosse:

1) Ipotesi di elettrodo inizialmente in condizioni di equilibrio elettrochimico, soggetto a tensioni alternate sinusoidali, di ampiezza molto piccola (non eccedente i $5 \div 10$ mV).

2) Ipotesi che la densità di corrente faradaica sia esprimibile, in termini di velocità di due processi elettrolici opposti ($O + n \Theta = R$), come (Delahay (2)):

$$[I,1] \quad I = I_a^0 \cdot \left\{ \frac{C_o}{C_o^0} \exp \left[- \frac{\alpha n F}{R T} \eta \right] - \frac{C_R}{C_R^0} \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \eta \right] \right\}$$

ove: $\eta = \text{sovratensione} = E - E_e = -V_A$. Sen ωt (il segno — corrisponde alla convenzione di considerare $I > 0$ per $\eta < 0$); $C_o = \text{concentrazione di O alla superficie elettrodica (al di fuori del DS diffuso)}$; $C_s^o = \text{concentrazione di O all'interno della soluzione}$; $I_a^o = nFK_a^o (C_o^o)^{1-\alpha} \cdot (C_R^o)^\alpha = \text{densità di corrente di scambio apparente}$; $K_a^o = \text{costante di velocità apparente standard (quando, cioè, la tensione d'elettrodo è quella standard)}$, per il processo di trasferimento di carica.

Nella [I, 1] si tiene conto degli effetti, legati alla considerazione del DS, seguendo la teoria di Frumkin (3), in base alla quale I_a^o , in condizioni di assenza di adsorbimento specifico: dell'elettrolita inerte, delle specie reagenti e dei prodotti di reazione, può essere scritta come:

$$I_a^o = I^o \exp [(\alpha n - z_o) F \Delta \varphi_E / RT]$$

essendo: I^o : la densità di corrente di scambio, legata alla costante di velocità K^o , in condizioni standard, dalla: $I^o = nFK^o (C_o^o)^{1-\alpha} \cdot (C_R^o)^\alpha$; z_o : la valenza polare dello ione O; $\Delta \varphi_E$: la differenza di potenziale elettrostatico a definizione macroscopica, esistente a cavallo del DS diffuso, quando la tensione d'elettrodo ha il valore E (per sovratensioni η non superiori a qualche mV si ha: $\Delta \varphi_E \approx \Delta \varphi_{Re}$). K^o può essere interpretata come velocità di penetrazione della barriera energetica, esistente alla superficie di separazione: elettrodo-elettrolita.

3) Ipotesi che, per piccoli valori di η , la dipendenza della densità di corrente faradaica dalla sovratensione e dalle concentrazioni delle specie, che partecipano alla reazione elettrodica, possa ritenersi lineare. La [I, 1] va quindi linearizzata in:

$$[I,2] \quad I_{\eta \rightarrow 0} = I_a^o \cdot \left[\frac{C_o}{C_o^o} - \frac{C_R}{C_R^o} - \frac{n F}{R T} \eta \right]$$

4) Ipotesi implicita nell'assumere, per piccoli valori di η , la caratteristica: $I - \eta$ simmetrica rispetto alla tensione di equilibrio E_e .

5) Ipotesi di contributo prevalente della diffusione al trasferimento di materia. Ad essa si soddisfa sperimentalmente, operando in presenza di un largo eccesso di elettrolita inerte, in modo da render trascurabile il contributo dovuto alla migrazione elettroforetica delle specie ioniche, partecipanti alla reazione elettrodica. Anche il contributo convettivo, qualora non sia deliberatamente provocato (ad es., mediante agitazione), può ritenersi senz'altro trascurabile.

6) Ipotesi di diffusione lineare, per cui le concentrazioni all' elettrodo: C_o e C_R , che compaiono nella [I, 2], sono ricavate integrando l' equazione di Fick:

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o}{\partial x^2}$$

(ed analogamente per R), con le condizioni iniziali ed al contorno:

$$\begin{aligned} C_o &= C_o^0 \quad \text{e} \quad C_R = C_R^0, & \text{per } x \geq 0 \text{ e } t = 0; \\ C_o &\rightarrow C_o^0 \quad \text{e} \quad C_R \rightarrow C_R^0, & \text{per } x \rightarrow \infty \text{ e } t \geq 0; \\ I &= nFD_o (\partial C_o / \partial x), & \text{per } x = 0 \text{ e } t > 0; \\ D_o \frac{\partial C_o}{\partial x} + D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} &= 0 & \text{per } x = 0 \text{ e } t > 0. \end{aligned}$$

7) Ipotesi che gli unici processi che hanno luogo siano: processo elettrodico (trasferimento di carica), e diffusione.

8) Ipotesi che abbia luogo un solo processo faradaico; oppure che, avvenendone contemporaneamente più d' uno, ciascuno di essi possa esser considerato indipendentemente dagli altri, e contribuisca, pertanto, al circuito equivalente con una ammettenza faradaica in parallelo alle altre, ed alla capacità del DS.

9) Ipotesi di superficie elettrodica perfettamente piana, liscia ed omogenea, sulla quale la densità di corrente sia uniforme.

10) Ipotesi implicita nel fatto di considerare il circuito equivalente (di cella, o d' elettrodo) ad una data frequenza $f = \omega/2\pi$.

11) Ipotesi che sia lecito considerare la soluzione in regime stazionario, in quanto i transitori svaniscono dopo pochi periodi.

12) Ipotesi che le caratteristiche del DS dipendano solo dall' elettrolita inerte in eccesso.

13) Ipotesi che le specie O ed R siano entrambe solubili nella soluzione elettrolitica, ed anche, per quel che concerne R, in un elettrodo liquido di mercurio. Nel caso in cui R sia insolubile, la sua attività deve rimanere costante; e non devono intervenire complicazioni, legate a fenomeni di superficie.

14) Ipotesi di equilibrio chimico locale in ogni punto della soluzione e rispetto a tutte le possibili reazioni omogenee.

II) - Espressioni dell'impedenza faradaica; circuiti equivalenti.

Lo sviluppo matematico del problema, impostato sulle ipotesi suddette, conduce alla seguente espressione dell'impedenza faradaica (Delahay (2)):

$$\begin{aligned}
 \text{[II,1]} \quad Z_F &= \frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{I_a^0} + \frac{1}{nF\sqrt{2}\omega} \left(\frac{1}{C_0^0\sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^0\sqrt{D_R}} \right) \right] - \\
 &\quad - j \frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{nF\sqrt{2}\omega} \left(\frac{1}{C_0^0\sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^0\sqrt{D_R}} \right) \right] = \\
 &= r_s - j(1/\omega C_s) = r_{ct} + Z_w = r_{ct} + r_w - j(1/\omega C_w) \quad (\text{con: } C_w = C_s)
 \end{aligned}$$

ove: r_{ct} è la resistenza legata al processo di trasferimento della carica (processo elettrodico), e Z_w è l'impedenza di Warburg, legata al processo di diffusione. La [II, 1] è illustrata in Fig. II, 1.

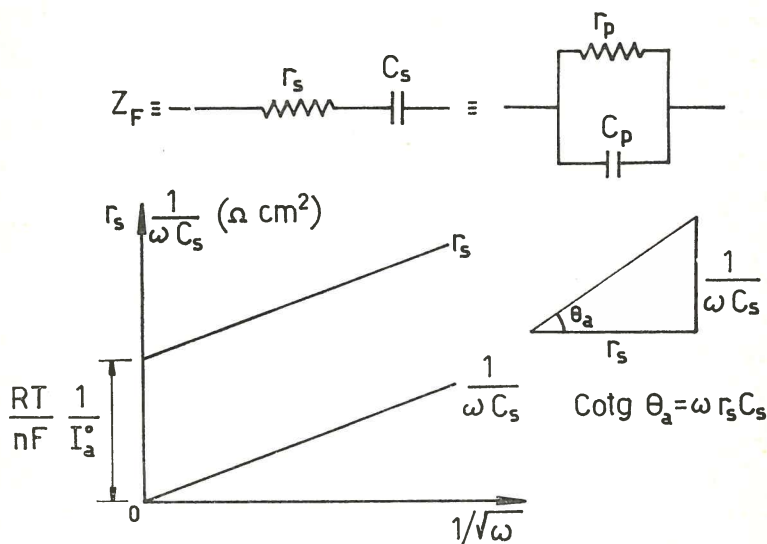


Fig. II, 1.

Si osservi che: $0 \leq \vartheta_a \leq \pi/4$, i valori 0 e $\pi/4$ corrispondendo, rispettivamente, ai casi limiti di puro controllo cinetico: o da parte del processo di trasferimento di carica ($\omega \rightarrow \infty$); oppure da parte del processo di trasferimento di materia ($\omega \rightarrow 0$). Ed inoltre (Gerischer (4)):

$$\text{[II, 2]} \quad r_p = r_s [1 + 1/(\omega r_s C_s)^2] ; \quad C_p = C_s [1/(1 + (\omega r_s C_s)^2)] .$$

Nel caso limite: $r_{ct} = 0$, si ha: $r_p = 2r_s$ e $C_p = C_s / 2$, per tutti i valori di ω ; per cui: $r_p = 1/\omega C_p$ è ancora una funzione lineare di $1/\sqrt{\omega}$; in generale. invece, ($r_{ct} \neq 0$), ciò non è più vero, se non per $\omega \rightarrow 0$. Dalle [II, 2], unitamente alle considerazioni precedenti, risulta infatti: $r_p \rightarrow r_s$ e $C_p \rightarrow 0$, per $\omega \rightarrow \infty$; $r_p \rightarrow 2r_s$ e $C_p \rightarrow C_s/2$, per $\omega \rightarrow 0$.

L'ipotesi di esistenza di una componente non faradaica della corrente, in parallelo a quella faradaica, necessaria per caricare la capacità C_1 del DS, e la considerazione della resistenza r_e dell'elettrolita, portano al circuito equivalente di Fig. II, 2, valevole per il sistema elettrodico, od anche per l'intera cella, se il controlettrodo ha impedenza trascurabile.

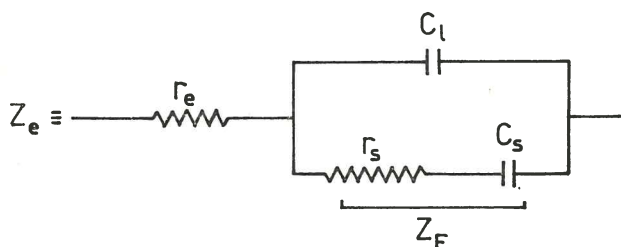


Fig. II, 2.

Infine, nello studio dei transistori, può essere utile considerare il circuito equivalente per la sola impedenza faradaica, valido a tutte le frequenze. Esso è illustrato in Fig. II, 3, in cui r_{ct} rappresenta sempre

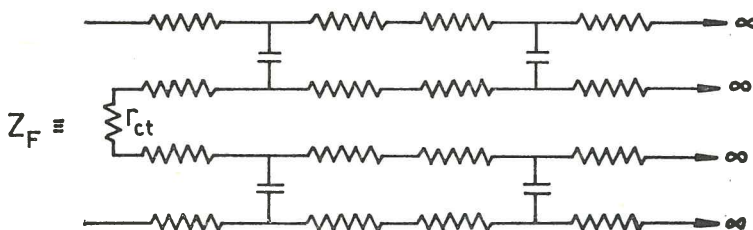


Fig. II, 3.

la resistenza legata al processo di trasferimento della carica; e le due linee di trasmissione, in serie ad r_{ct} , corrispondono al processo di diffusione delle sostanze O ed R. Esse sono di lunghezza virtualmente infinita,

prive di induttanza, ed aventi resistenza in serie e capacità in parallelo uniformemente distribuite (Barker (5)).

La trattazione teorica, che conduce a questo circuito equivalente, si fonda, oltre che sulle ipotesi enunciate in I) (con esclusione, ovviamente, della: I, 10)); sulla analogia che sussiste fra le equazioni espressioni la prima e seconda legge di Fick, nel caso di diffusione lineare, e quelle che descrivono il comportamento elettrico delle linee di trasmissione, aventi le caratteristiche suddette (Weis (6)).

III) - Metodi di misura.

Oggetto della misura è l'impedenza d'elettrodo Z_e .

III, 1) Randles (7) prende in considerazione:

(a) reazioni elettrodiche, in cui si ha scambio (deposito o dissoluzione) di ioni metallici tra l'elettrodo e la soluzione; ad es: $M^{n+} + n \Theta = M(Hg)$;

(b) reazioni elettrodiche, in cui si ha scambio di elettroni.

Ecco un quadro riassuntivo delle condizioni sperimentali, in cui si opera, e delle modalità, con cui la misura è eseguita.

In condizioni di equilibrio, si assume $C_R^0 = C_0^0$.

Nel caso di reazioni del tipo (a), si fa uso di: microelettrodo a goccia di amalgama di M; e controelettrodo a pozzetto di mercurio. La concentrazione dello ione in istudio varia intorno a $10^{-3} M$, mentre l'elettrolita inerte è presente in concentrazione molare. L'ossigeno viene espulso dalla cella mediante una corrente di azoto; la temperatura è mantenuta sui $20^\circ C$.

Nel caso di reazioni del tipo (b), si impiegano: microelettrodi a goccia di mercurio puro; oppure microelettrodi di metallo solido: Pt, Au ed Ag, soggetti a trattamento preliminare standard. Per il resto, si opera come nel caso precedente.

Modulo e fase dell'impedenza d'elettrodo Z_e sono misurati con metodo illustrato in Fig. III, 1 (metodo delle figure di Lissajous). D. E. rappresenta l'elettrodo a goccia; M. P. il controelettrodo.

Facendo, dapprima, $C = 0$, sullo schermo dell'oscillografo compare un'ellisse, a causa dello sfasamento esistente fra \vec{V} ed \vec{I} : tensione e corrente di cella. Dal rapporto delle rispettive ampiezze, misurate all'oscillografo, si ottiene il modulo di Z_e . Variando poi R e C, fino a

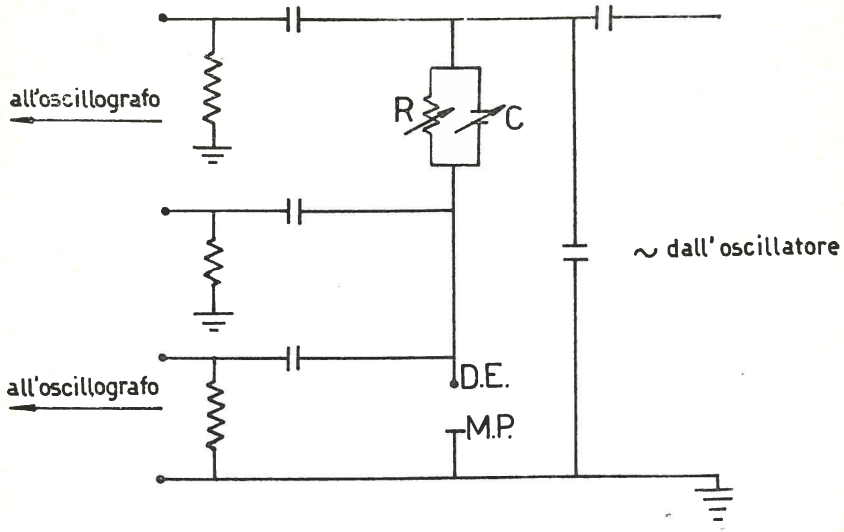


Fig. III, 1.

che l'ellisse degeneri in una retta, cioè fino a che tensione e corrente ritornino in concordanza di fase, si determina l'angolo di sfasamento ϑ_a dalla: $\text{tg } \vartheta_a = \omega RC$. La misura di impedenza viene eseguita nel mo-

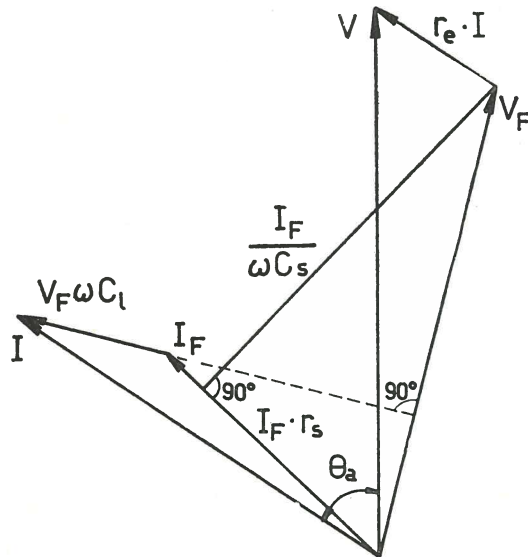


Fig. III, 2.

mento di massima grossezza delle gocce; per cui è possibile calcolarne l'area, in quel momento, raccogliendone un certo numero, e pesandole.

A questo punto, per risalire a Z_F , è necessario conoscere la resistenza r_e dell'elettrolita, e la capacità C_1 del DS; esse vengono misurate separatamente: la prima, usando valori elevati della concentrazione $C_0 = C_0^0 (M/20)$; la seconda, usando il solo elettrolita inerte, con elettrodi di mercurio puro (vedi ipotesi : I, 12)).

Risulta, quindi, facile determinare graficamente le componenti: resistiva r_s e capacitiva $1/\omega C_s$ dell'impedenza faradaica Z_F , procedendo nel modo seguente (Fig. III, 2): anzitutto si sottrae a \vec{V} un vettore di modulo $r_e \cdot I$, parallelo ad \vec{I} (caduta ohmica, dovuta alla resistenza dell'elettrolita). Si sottrae poi ad \vec{I} un vettore, di modulo $V_F \cdot \omega \cdot C_1$, perpendicolare a \vec{V}_F (componente non faradaica della corrente di cella, impiegata per caricare la capacità del DS). Scomponendo, infine, \vec{V}_F nelle due componenti: in fase ed in quadratura con \vec{I}_F , si perviene, appunto, ad r_s ed $1/\omega C_s$.

III, 2) Delahay (2) riporta (da Grahame (8)) un metodo di misura, in cui la corrente alternata è sovrapposta ad una componente continua (viene, quindi, rimossa l'ipotesi: I, 1) di elettrodo inizialmente in condizioni di equilibrio elettrochimico; vedi: V, 5)). Esso è schematizzato nella Fig. III, 3, ove: O = oscillatore. T = trasformatore. L = induttanza (100 H). P = potenziometro. e_1 = elettrodo sotto misura. e_2 = contro-elettrodo. e_3 = elettrodo di riferimento.

e_1 è polarizzato da P. I condensatori C_1 e C_2 , che bloccano un'eventuale componente continua della corrente; e l'induttore L, che offre un'elevata impedenza alla componente alternata sinusoidale, evitano ogni interferenza fra i due circuiti.

Come indicatore di zero si può usare, ad es., un oscillografo. Se la tensione applicata alla cella non supera qualche mV, si può fare a meno di aggiungere un analizzatore d'onda, il cui impiego è reso, altrimenti, necessario dalla non linearità della caratteristica: tensione-corrente faradaica [I, 1]. In seguito a questa non linearità, infatti, nasce almeno

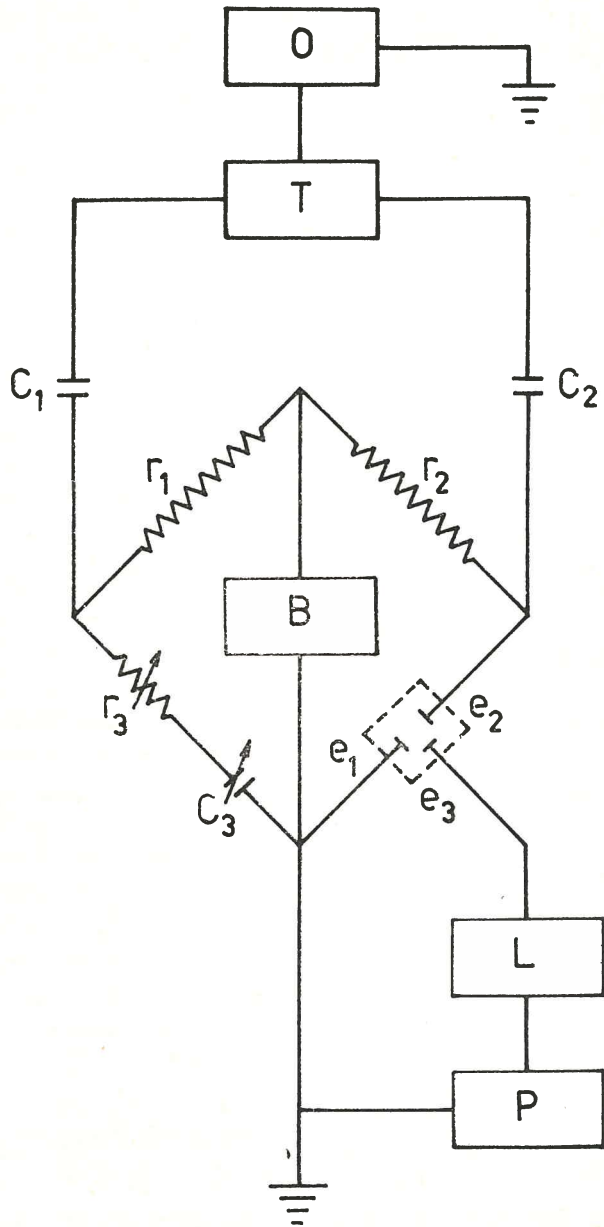


Fig. III, 3.

un' armonica di frequenza $2f$, se nello sviluppo di Z_F , in funzione della tensione, ci si limita solo ai primi due termini:

$$Z_F(E) = Z_{F_0} + \frac{\partial Z_F}{\partial E} \cdot \Delta E.$$

Si noti che, se il ponte è bilanciato per una certa frequenza f , in base all' ipotesi: I, 10) non lo è per le armoniche $2f$, ecc.

Dalla misura dell' impedenza d' elettrodo Z_e si risale all' impedenza faradaica Z_F , mediante misura separata di r_e (resistenza dell' elettrolita) e di C_1 (capacità del DS).

r_e è determinata estrapolando la lettura di resistenza del ponte a frequenza infinita; C_1 è determinata operando col solo elettrolita inerte (vedi ipotesi: I, 12)).

Si procede poi nel seguente modo: dal valore letto di r_3 (circuito equivalente serie) si sottrae r_e , e si converte il circuito equivalente serie rimanente nel circuito equivalente parallelo; in esso si sottrae C_1 alla componente capacitiva, e si converte poi nel circuito equivalente serie: si ottengono così r_s e C_s , rispettivamente: componente resistiva e capacitiva dell' impedenza faradaica.

III, 3) Dalla [II, 1], si osserva che Z_F può essere scritta:

$$Z_F = r_s - j(1/\omega C_s) = r_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2}$$

Abbiamo visto che Randles e Delahay ottengono Z_F per mezzo di diagrammi vettoriali, determinando separatamente la resistenza dell' elettrolita: r_e (Delahay: lavorando alle alte frequenze; Randles: lavorando con elevate concentrazioni delle specie reagenti), e la capacità del DS: C_1 (entrambi lavorando in assenza di specie reagenti, col solo elettrolita inerte). Gerischer (9), poi, risale a Z_F (trascurandone la parte immaginaria), mediante la sola determinazione separata di r_e .

Per Sluyters (10), invece, l' esplorazione dell' impedenza totale di cella, in un largo intervallo di frequenze, rende superflua la misura a parte di r_e e C_1 . Egli riporta, in coordinate cartesiane, per vari valori di ω , la parte reale (Z') ed immaginaria (Z'') dell' impedenza di cella (Z_e).

Alle basse frequenze si ha:

$$[\text{III, 1}] Z_c = r_e + r_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} - j(\sigma \omega^{-1/2} + 2 \sigma^2 C_1)$$

per cui, riportando Z'' in funzione di Z' , si ottiene una retta a 45° : Fig. III, 4. Se $2 \sigma^2 C_1$ è piccolo, risulta, indipendentemente dalla frequenza:

$Z'' \omega^{1/2} = \delta$, da cui si può calcolare il coefficiente di diffusione degli ioni reagenti.

Alle alte frequenze si ha:

$$[\text{III}, 2] \quad Z_e = r_e + \frac{r_{ct}}{1 + \omega^2 \cdot C_1^2 \cdot r_{ct}^2} - j \frac{\omega C_1 r_{ct}}{1 + \omega^2 \cdot C_1^2 \cdot r_{ct}^2}$$

ed, eliminando ω fra Z' e Z'' :

$$[\text{III}, 3] \quad (Z' - r_e - r_{ct}/2)^2 + (Z'')^2 = (r_{ct}/2)^2; \text{ vedi Fig. III, 5.}$$

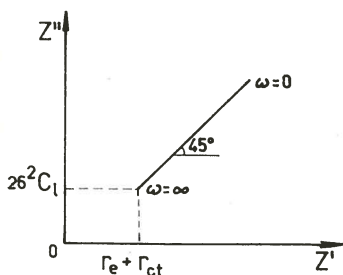


Fig. III, 4.

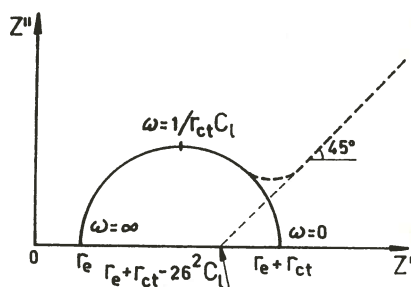


Fig. III, 5.

Eliminando, invece, ω fra Z' ed $\omega \cdot Z''$, si ottiene un segmento di retta, di pendenza $r_{ct} \cdot C_1$: Fig. III, 6. Essendo il punto di corrispondente ad $\omega = 1/r_{ct} \cdot C_1$ equidistante dai punti rappresentativi di $\omega = 0$ ed $\omega = \infty$, è subito possibile determinare quest'ultimo.

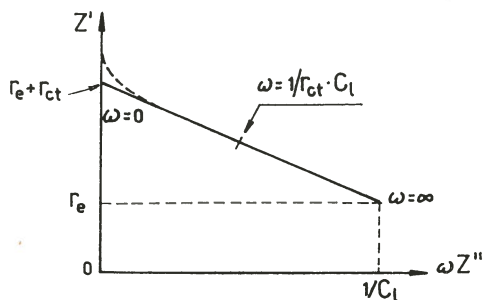


Fig. III, 6.

Si noti che, alle basse frequenze, si ricade nel caso precedente; si ha, quindi, una distorsione (dovuta alla polarizzazione di diffusione) nel diagramma semicircolare di Z' in funzione di Z'' ; oppure in quello lineare di Z' in funzione di $\omega \cdot Z''$.

In questo modo, si ottengono contemporaneamente: r_e , r_{ct} e C_1 . Sluyters procede poi alla verifica sperimentale di queste considerazioni teoriche, nei due semplici casi seguenti:

- a) elettrodo: Hg — Hg_2^{2+} ;
- b) elettrodo: amalgama di Zn — Zn^{2+} .

Ecco un quadro delle condizioni sperimentali, in cui si opera, e delle modalità, con cui la misura è eseguita.

Si fa uso di: microelettrodo a goccia di mercurio (od amalgama), che presenta i vantaggi di avere una superficie liscia, e di essere facilmente rinnovabile e riproducibile. Per determinare l'area della goccia; non ci si serve del metodo solito (pensare le gocce), ma si misura, invece, al microscopio, la proiezione piana della goccia stessa (si può, quindi, tenere conto anche della deformazione della goccia, dovuta alla gravità, misurandone gli assi maggiore e minore). Il controelettrodo è a pozzetto di mercurio, oppure di amalgama, della stessa composizione dell'elettrodo sotto misura. La soluzione contiene l'elettrolita inerte in concentrazione molare, e lo ione, di cui si studia la cinetica di scambio, in concentrazione variabile attorno a 10^{-6} moli/cm³. Al solito, l'ossigeno viene espulso dalla cella mediante una corrente di azoto. Temperatura: 25°C.

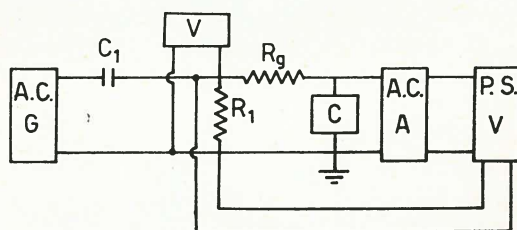


Fig. III, 7.

Il circuito di misura è schematizzato in Fig. III, 7, in cui: V = voltmetro; C = cella; G = generatore; A = amplificatore. C_1 serve a filtrare un'eventuale componente continua all'uscita del generatore A. C., in modo che ai capi di R_1 si abbia una tensione rigorosamente alternata sinusoidale. P. S. V. è un voltmetro sensibile alla fase, che dà le componenti: in fase ed in quadratura della tensione di cella (proporzionale all'impedenza di cella, essendo quest'ultima alimentata, attraverso R_g , da una corrente alternata sinusoidale di ampiezza costante).

rispetto ad un segnale di riferimento. La tensione applicata alla cella non deve superare i 5 mV. I vantaggi di questo circuito, rispetto al ponte di impedenza, sono: eliminazione del rumore di fondo e delle armoniche; possibilità di lettura diretta e contemporanea delle due componenti dell'impedenza; possibilità di seguire facilmente le variazioni nel tempo dell'impedenza stessa, se l'elettrodo si contamina.

Il campo di frequenze esplorato è: $20 \div 20.000$ c. p. s.

III, 4) Ecco, infine, un quadro riassuntivo delle condizioni sperimentali, in cui operano Madden e Marshall (11), e delle modalità di esecuzione della misura.

Sono presi in esame elettrodi di: rame, acciaio inossidabile, nichel, grafite, galena, pirite, e magnetite, senza preoccuparsi che la loro superficie sia perfettamente piana e pulita. Sola la parte frontale dell'elettrodo è esposta alla soluzione, il che si ottiene ricoprendo la superficie laterale con un involucro di materie plastiche. Si fa uso di un contro-elettrodo a funzionamento reversibile (Ag/AgCl), avente superficie di lavoro molto ampia, in modo che la sua impedenza risulti trascurabile, rispetto a quella dell'elettrodo sotto misura. L'intervallo di frequenze coperto è: $0,01 \div 1.000$ c.p.s. La misura di impedenza viene effettuata mediante il metodo delle figure di Lissajous all'oscillografo. La precisione è: $\pm 5\%$. L'assenza di distorsione nelle figure di Lissajous è presa come conferma della linearità del sistema.

IV) - Rassegna dei risultati e loro interpretazione cinetica.

IV, 1) Conformemente alla teoria, Randles (7) ottiene diagrammi lineari di r_s ed $1/\omega C_s$, in funzione di $1/\sqrt{\omega}$, nel caso di reazioni d'elettrodo, sia di tipo (a), che di tipo (b). Nel secondo caso, è degno di nota il fatto che l'andamento lineare suddetto permane, per la reazione: $\text{FeOx}_3^{4-}/\text{FeOx}_3^{3-}$ su elettrodo di Hg, aggiungendo piccole quantità di gelatina all'elettrolita inerte; e che esso sussiste anche per alcune reazioni di scambio di elettroni, che involgono sostanze organiche.

Mediante la formula:
$$K = \frac{R T}{n^2 F^2 A C} \cdot \frac{1}{r_s - \frac{1}{\omega C_s}}$$
 sono, poi, calcolati i valori di K per:

reazioni di tipo (a): Tl^+ ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} ; Bi^{3+} ; Na^+ ; K^+ ; Cs^+ . L'aggiunta di gelatina alla soluzione acquosa comporta una

sensibile diminuzione di K . La riproducibilità dei risultati è circa del 10%.

reazioni di tipo (b): $\text{FeOx}_3^{4-} / \text{FeOx}_3^{3-}$; $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$; $\text{V}^{2+} / \text{V}^{3+}$; $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$; $\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$; $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$, tutte su elettrodo di Hg; $\text{FeOx}_3^{4-} / \text{FeOx}_3^{3-}$, su elettrodi di Pt, Au, Ag; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$, su elettrodo di Pt.

Nel caso di reazioni di scambio di elettroni su elettrodi solidi, si trova che K diminuisce bruscamente nel tempo, all'inizio della misura: i valori riportati sono quelli estrapolati al tempo zero. La riproducibilità dei risultati è circa del 10%, impiegando l'elettrodo di Hg; peggiore, se si usano microelettrodi solidi. Il probabile errore su K è intorno al 20%. Anche per le reazioni di tipo (b) è discusso l'effetto su K di aggiunte di gelatina, oltre che l'effetto della dissociazione di ioni complessi, e l'influenza del DS elettrico nella fase acquosa.

IV, 2) Delahay (2) stabilisce in $0,2 \div 1$ cm/sec (in dipendenza della resistenza di cella) il limite superiore di K_a° , perchè sia misurabile. I_a° è ricavata dall'intercetta di r_s per $1/\sqrt{\omega} = 0$.

Per risalire da I_a° a K_a° , è necessario conoscere il coefficiente di trasferimento α . Esso è determinato dalle variazioni di I_a° con C_o° ed/od C_R° . Ad es. (Gerischer (12)):

$$\frac{\partial \ln I_a^\circ}{\partial \ln C_o^\circ} = 1 - \alpha \cdot \frac{n F}{R T} \frac{\partial E_o}{\partial \ln C_o^\circ} = 1 - \alpha$$

se C_R° è mantenuta costante. $E_e =$ tensione di equilibrio.

Oppure (Laitinen (13)):

$$\alpha = \frac{\partial \ln (I_a^\circ / C_o^\circ)}{\partial \ln (C_R^\circ / C_o^\circ)}$$

IV, 3) Sluyters (10).

a) Elettrodo: $\text{Hg}-\text{Hg}_2^{2+}$. Riportando Z'' in funzione di Z' , si ottiene una linea retta inclinata a 45° . Inoltre, per ogni data concentrazione di Hg_2^{2+} , il prodotto $Z''\omega^{1/2}$ risulta indipendente dalla frequenza (entro il 2%), cioè uguale a δ ($2\delta^2 C_1$ è piccolo). Essendo $1/C_{\text{Hg}} \cdot \sqrt{D_{\text{Hg}_2^{2+}}} = 0$, perchè si usa mercurio puro, da δ si ricava il coefficiente di diffusione $D_{\text{Hg}_2^{2+}}$ dello ione Hg_2^{2+} nella soluzione (con precisione del 4%). $D_{\text{Hg}_2^{2+}}$ dipende da $C_{\text{Hg}_2^{2+}}$. Si trova poi che $r_e + r_{ct}$ non dipende da $C_{\text{Hg}_2^{2+}}$: se ne deduce che r_{ct} è troppo piccola (vale a dire: la costante di velocità di reazione troppo grande), per potere essere misurata con questo metodo.

b) Elettrodo: amalgama di $Zn-Zn^{2+}$. Si ottengono i diagrammi: semicircolare di Z'' in funzione di Z' ; e lineare di Z' in funzione di $\omega \cdot Z''$, da cui si ricavano; r_{ct} , r_e , C_1 . Prendendo $C_{Zn(Hg)} = C_{Zn^{2+}}$, dalla $r_{ct} = RT/n^2F^2K_{sh} \cdot (C_{ox})^a \cdot (C_{Red})^{1-a}$ si determina K_{sh} . Inoltre, si ottiene a riportando $\log r_{ct}$ in funzione di $\log C_{Zn^{2+}}$, con $C_{Zn(Hg)}$ costante (diagramma lineare, di pendenza a). I valori trovati sono in accordo con quelli riportati da Gerischer (9). La precisione è valutata: $\pm 3,7\%$.

La trattazione teorica dell'errore porta a concludere che si può raggiungere una precisione dell'1%, nella determinazione di K_{sh} , solo se K_{sh} è $< 10^{-2}$ cm/sec.

IV, 4) Madden e Marshall (11) confrontano i risultati delle misure di impedenza colle soluzioni teoriche, nel tentativo di trovare un circuito, avente la stessa impedenza dell'elettrodo in istudio. Essi pervengono a questo scopo, mediante l'impiego di un calcolatore I.B.M. 704, su cui assumono il circuito base illustrato in Fig. IV, 1 (vedi in: V, 2) le considerazioni che conducono ad esso).

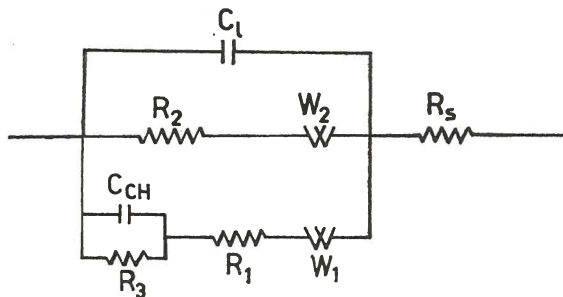


Fig. IV, 1.

I valori dei parametri del circuito sono sistematicamente cambiati, (eventualmente alcuni possono diventare 0 od ∞), fino a che non si ottiene concordanza dei risultati teorici con quelli sperimentali, nel campo di frequenze esplorato (in media, l'errore quadratico medio è del 6,5%). Vedasi come esempio la Fig. IV, 2, che si riferisce ad un elettrodo di nichel, in 0,014 N KCl; temperatura = 23°C. Le curve continue rappresentano modulo e fase dell'impedenza del circuito equivalente, mentre le crocette ed i quadratini corrispondono ai risultati sperimentali, relativi all'elettrodo reale.

Sono riportati i valori ottenuti per: C_1 , R_2 , R_1 , W_1 , C_{CH} (di solito R_3 e W_2 non vengono neanche introdotti nel circuito), nel caso degli elettrodi nominati in III, 4); e ne è studiata la dipendenza: dalla concentrazione dell'elettrolita inerte; dal pH; e dalla temperatura.

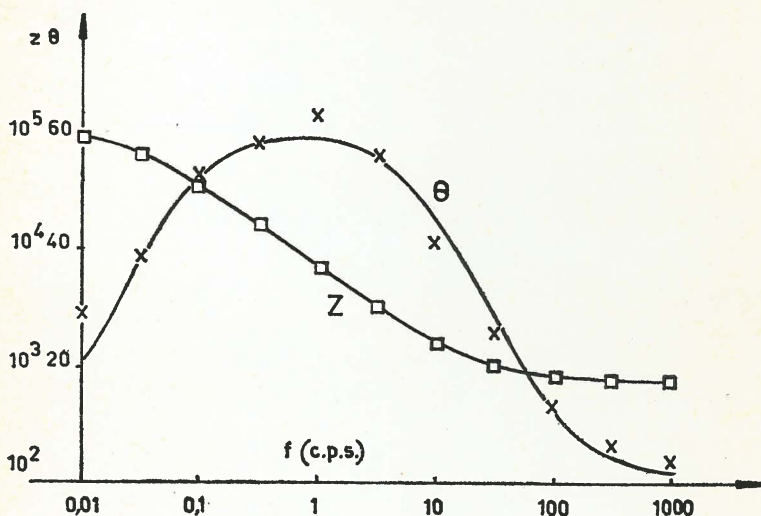


Fig. IV, 2.

Infine, i parametri del circuito equivalente sono collegati mediante semplici relazioni alle concentrazioni ed ai coefficienti di diffusione delle specie reagenti, ed alla densità di corrente di scambio, in condizioni di equilibrio: i_0 .

V) - Modificazioni del circuito equivalente.

V, 1) Struttura della superficie elettrodica.

Nel caso in cui l'elettrodo presenti una superficie eterogenea (con riferimento all'ipotesi: I, 9), che viene, quindi, a cadere), si trova che r_s ed $1/\omega C_s$ non variano linearmente con $1/\sqrt{\omega}$. Come esempio, riportiamo da Vetter (14) il seguente diagramma, che si riferisce al caso limite di puro controllo cinetico da parte del processo di diffusione (e, quindi, alle componenti: r_p e C_p , dell'impedenza di Warburg; vedi parte II):

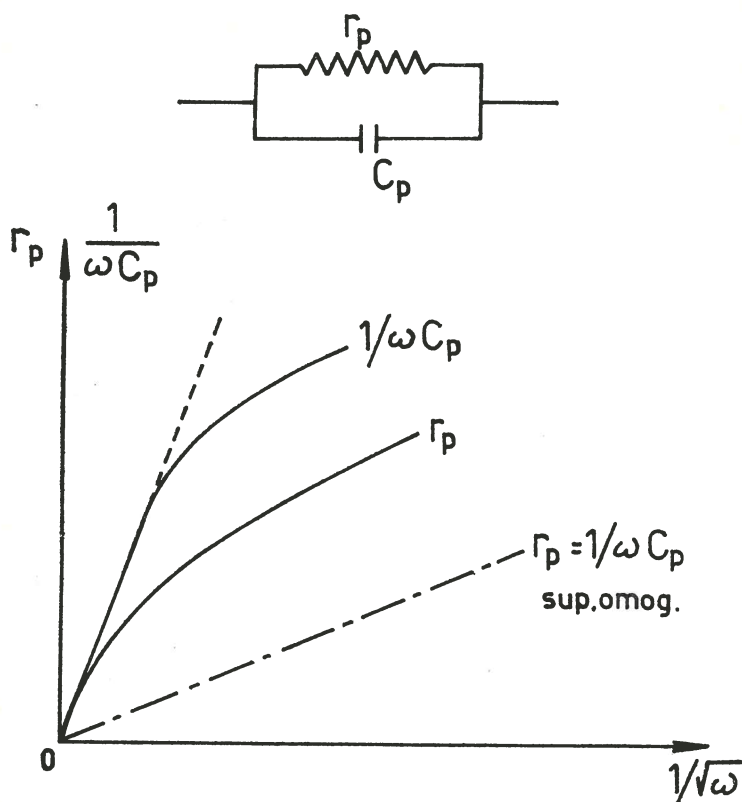


Fig. V, 1.

Un altro effetto, conseguente alla non uniforme distribuzione della densità di corrente, e quindi legato alla struttura della superficie elettrodica (oltre che alla simmetria della cella), è la dispersione di valori, presentata dalla capacità differenziale del DS, e dalla resistenza dello elettrolita, al variare della frequenza. Tale effetto appare particolarmente pronunciato nel caso di elettrodi solidi, per i quali si può ritenere (anche con riferimento ad elettrodi monocristallini) che l'ipotesi: I, 9) non sia mai verificata.

Dalle misure di impedenza, eseguite da Grahame (15) su elettrodi a goccia solidificata di piombo e stagno, in soluzioni contenenti il solo elettrolita inerte, risulta che:

a) colla disposizione adottata, il contributo alla dispersione, causato dalla cattiva simmetria della cella, può essere considerato trascurabile;

b) la dispersione dei valori della capacità è abbastanza piccola (ad es.: passando da 100 a 1.000 c.p.s. si ha una diminuzione di capacità del 2,1%; e da 1.000 a 2.000 c.p.s. una ulteriore diminuzione dell'1,2%); mentre quella dei valori della resistenza è di gran lunga maggiore (ad es.: la resistenza a 100 c.p.s. è 2,65 volte quella a 1.000 c.p.s.), ma essa pure indipendente dalla tensione d' elettrodo.

Ciò induce a ritenere tale dispersione: non legata allo svolgersi di reazioni elettrochimiche alla superficie elettrodica; ma connessa invece, col fatto che la superficie elettrodica non sia perfettamente pulita, liscia ed omogenea.

Si fa presente, infine, che, pur ricorrendo a metalli e soluzioni di elevata purezza, permangono le difficoltà, inerenti alle modificazioni delle caratteristiche superficiali, che si verificano nel corso della misura. Uno studio accurato delle proprietà di superficie dei metalli dovrà quindi presumibilmente fondarsi, per Grahame, sull'impiego di metalli liquidi.

V, 2) Struttura del DS.

a) Nel porre le condizioni iniziali ed al contorno, associate alla equazione di Fick (vedi ipotesi: I, 6)), non si è tenuto conto della struttura del DS, e si son trascurate le variazioni di concentrazione, che in esso hanno luogo. Questa semplificazione è lecita solo se il tempo di elettrolisi non è troppo breve, in modo che lo spessore dello strato di diffusione sia molto maggiore di quello del DS diffuso. Essa è quindi accettabile, come vedremo, nel caso dei metodi di misura che fanno uso del gradino di tensione o di corrente; mentre non lo è nel caso dei metodi che impiegano il doppio impulso di corrente, oppure la corrente alternata.

Si può tener conto della struttura del DS, in condizioni di assenza di fenomeni di adsorbimento, introducendo nella [I, 2] i valori di C_0 e C_R , ricavati dall'integrazione di una equazione di Fick modificata, in cui si consideri anche la migrazione elettroforetica delle specie reagenti, per azione dell'intenso campo elettrico, esistente nel DS diffuso:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{R T} C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right]$$

ove: z_i è la valenza polare dello ione i , in valore algebrico; φ è la tensione elettrostatica esistente fra un punto nel DS diffuso ed i punti fuori di esso. Le condizioni iniziali ed al contorno, associate a tale equazione di Fick, vanno anch'esse modificate, in modo da includere gli effetti della ripartizione del potenziale elettrico nel DS diffuso. Ad es.: (Delahay (2); Matsuda e Delahay (16)) la condizione per $t = 0$, $x \geq 0$ diventa ora: $C_i = C_i^0 \exp(-z_i \cdot F\varphi/RT)$; e quella per $x = 0$, $t > 0$: $D_i \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] = \pm I/nF$.

Lo sviluppo analitico del problema porta a concludere che, mentre l'espressione della componente capacitiva $1/\omega C_s$ dell'impedenza faradaica rimane inalterata; in quella della componente resistiva r_s compare un termine aggiuntivo ai due, che già risultano nella [II, 1] (Matsuda (17)). Di conseguenza, la densità di corrente di scambio I_m^0 , ricavata dall'intercetta di r_s per $1/\sqrt{\omega} = 0$, mediante la semplice relazione: $r_s - 1/C_s\omega = (r_s)_{1/\sqrt{\omega}=0} = RT/nFI_m^0$ (vedi: IV, 2), può differire anche sensibilmente da quella effettiva I_a^0 ; e così pure il coefficiente di trasferimento α_m , determinato dalla variazione di I_m^0 con la concentrazione delle specie reagenti, differisce da α . Più precisamente si ha: $\alpha_m/\alpha \cong I_m^0/I_a^0 \geq 1$, a seconda che la specie ionica, che si scarica allo elettrodo, è attratta o respinta nel DS diffuso.

Anche l'angolo di sfasamento fra tensione e corrente risulta influenzato dalla struttura del DS ($\cotg \vartheta_m = r_s \cdot C_s \cdot \omega$), e può assumere valori maggiori di $\pi/2$, anche in assenza di adsorbimento specifico, se la specie ionica, che si scarica all'elettrodo, è fortemente attratta nel DS diffuso.

b) Madden e Marshall (11) fanno riferimento al modello, secondo cui gli ioni del DS diffuso vanno riguardati come cariche elettriche puntiformi, che si muovono in un mezzo viscoso, sotto l'azione combinata del campo elettrico e dei gradienti di concentrazione, ivi esistenti. Le equazioni del moto, rispettivamente per gli ioni positivi e negativi, sono quindi:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu_p \frac{\partial (p \mathbf{E})}{\partial x}; \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n \frac{\partial (n \mathbf{E})}{\partial x},$$

accanto a cui va considerata l'equazione di Poisson: $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x} = \frac{F}{\epsilon} \cdot (p - n)$ con: p, n = concentrazioni; μ_p, μ_n = mobilità di p ed n ; \mathbf{E} = campo elettrico nel DS diffuso; ϵ = permittività della soluzione, supposta costante. Si ammette anche che i coefficienti di diffusione delle specie ioni-

che presenti non dipendano dalle concentrazioni; e siano, inoltre, legati alle rispettive mobilità dalla relazione di Einstein: $\mu/D = F/RT$.

Le equazioni differenziali precedenti, manifestamente non lineari, possono essere linearizzate ponendo:

$$p = p_0 + p_1(x, t) \text{ con } p_1 \ll p_0$$

$$n = n_0 + n_1(x, t) \text{ con } n_1 \ll n_0$$

Le condizioni al contorno sono:

$$\frac{\mu_p p_0 E}{D_p} - \frac{d p_1}{d x} = \frac{\alpha_p \cdot i_\infty}{D_p \cdot F}; \quad \frac{\mu_n n_0 E}{D_n} + \frac{d n_1}{d x} = \frac{\alpha_n \cdot i_\infty}{D_n \cdot F}$$

con: i_∞ = densità di corrente totale. $\alpha_p + \alpha_n < 1$, in generale, a causa della componente non faradaica della corrente, che fluisce attraverso la capacità del DS.

Nella trattazione degli AA. suddetti, viene, quindi, rimossa l'ipotesi I, 5) che, in presenza di largo eccesso di elettrolita inerte, le specie ioniche, partecipanti alla reazione elettrodica, obbediscano alle leggi della semplice diffusione nella soluzione. Permangono, invece, le ipotesi: I, 1), cioè non è applicata nessuna componente continua di corrente all'elettrodo, ma solo una piccola componente alternata; I, 2); I, 3) e I, 4), per cui la densità di corrente faradaica: $i_a = f(C_i, V_H)$, può essere espressa come:

$$i_a = i_{a0} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial C_i} \cdot dC_i + \frac{\partial f}{\partial V_H} dV_H$$

ove, in base all'ipotesi I, 1), è $i_{a0} = 0$; e, in base all'ipotesi I, 2), i coefficienti di dC_i e dV_H possono essere espressi in funzione della densità di corrente di scambio i_0 , di R , T , F ecc. V_H è la tensione a cavallo della porzione « fissa » del DS (¹), ove si presume avvenga il processo di trasferimento della carica.

L'ipotesi fondamentale di comportamento lineare: I, 3), implica l'uso di valori molto bassi della densità di corrente ($\approx 10^{-7}$ A/cm²). Le altre ipotesi introdotte: che una sola specie ionica partecipi alla reazione elettrodica; che tutti gli ioni abbiano uguale mobilità; che gli ioni siano monovalenti; sono inessenziali, e possono essere rimosse. Si considerano i casi seguenti:

(¹) Detta anche: « DS di Helmholtz »; mentre la parte residua del DS è il cosiddetto « DS diffuso » o di Gouy.

Caso 1°: $\alpha_p = \alpha_n = 0$, cioè nessuna reazione ha luogo all' elettrodo. Esempio: elettrodo di mercurio in una soluzione contenente il solo elettrolita inerte. Il circuito equivalente è rappresentato in Fig. V, 2, ove: C_H = capacità del DS di Helmholtz; C_D = capacità del DS diffuso; R_s = resistenza della soluzione.

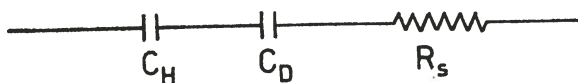


Fig. V, 2.

Caso 2°: $\alpha_p \neq 0$; $\alpha_n \neq 0$, cioè ha luogo una reazione elettrodoica. Esso è ulteriormente suddiviso nei sottocasi seguenti:

Caso 2° A: $P \rightleftharpoons X$ (essendo P la sola specie ionica che prende parte alla reazione elettrodoica), quando il prodotto X di tale reazione si trovi in una fase di attività unitaria, in modo che la sua separazione in questa fase non influisca sull' andamento della reazione stessa. Come esempio di questo caso si possono considerare: le reazioni in cui entrano in gioco un metallo ed i suoi ioni, nell' ipotesi di perfetta omogeneità della superficie, e pertanto di equivalenza di tutte le posizioni interessate alla reazione elettrodoica. Si ha:

$$(1 - \alpha_p) i_\infty = j \omega C_H \cdot V_H ;$$

impedenza di reazione: $Z_a = V_H / \alpha_p \cdot i_\infty = R + W$,

ove: W è l' impedenza di Warburg, ed R risulta comprensiva, in aggiunta al termine solito r_{ct} , di un termine correttivo, legato alla considerazione degli effetti della separazione di carica spaziale, nel DS diffuso, sulle variazioni di concentrazione della specie ionica P, che partecipa alla reazione elettrodoica; tali effetti vengono, invece, generalmente trascurati, mediante l' introduzione dell' ipotesi: I, 5);

impedenza del DS di Helmholtz: $Z_H = V_H / i_\infty = (1 - \alpha_p) / j \omega C_H =$ $=$ parallelo di C_H e di Z_a (vedi Fig. V, 3);

impedenza della soluzione: $Z_s = R_s + (1 - \alpha_p) / j \omega C_D$;

impedenza del sistema: elettrodo-elettrolita: $Z_e = Z_H (1 + C_H / C_D) + R_s$.

Caso 2° B: esso si presenta quando l' attività di X, nella fase in cui si separa, cambia col procedere della reazione, nel senso che X con-

tinua ad accumularsi in questa fase, poichè la sua rimozione da essa avviene molto lentamente. Supponendo che X sia una specie neutra, si perviene, per Z_H , allo stesso circuito equivalente di Fig. V, 3, con in più una capacità C_{CH} , in serie a W ed R.

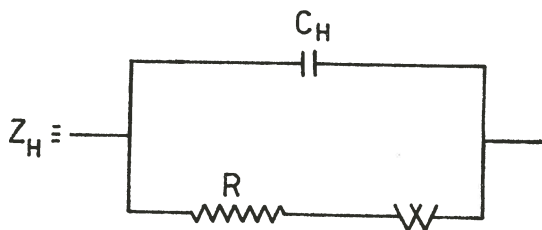


Fig. V, 3.

Caso 2°C: $P \xrightleftharpoons[\text{(coeff. } D')]{\text{diffusione}} X$ → cioè X è rimosso dalla fase, in si separa, mediante un processo di diffusione.

Supponendo sempre che X sia una specie neutra, il circuito equivalente di Z_H si modifica come illustrato in Fig. V, 4:

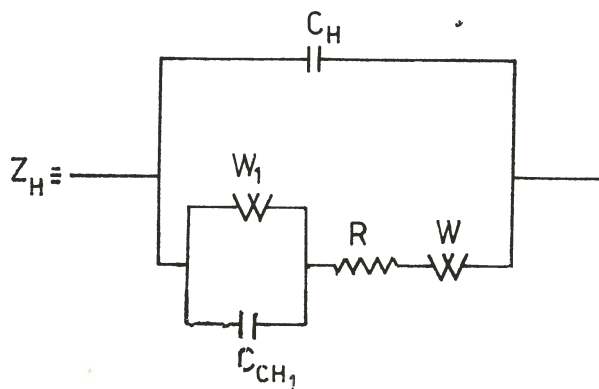


Fig. V, 4.

Caso 2°D: $P \xrightleftharpoons[\alpha_p \cdot i_\infty]{i_x} X \xrightleftharpoons[\text{(coeff. } D'')]{\text{diffusione}} Y$

Questo modello è stato spesso proposto per la reazione globale di sviluppo di idrogeno: P si scarica al catodo dando origine ad atomi

neutri; i quali si combinano poi in molecole, che possono, a loro volta, diffondere via.

Il circuito equivalente, che si ottiene per Z_H , è descritto in Fig. V, 5:

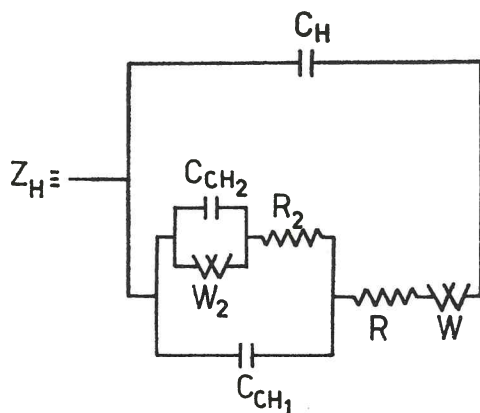


Fig. V, 5.

Si notino le seguenti regole di carattere generale:

in ogni punto della catena di reazioni, l'accumulo dei prodotti di reazione, nella fase in cui si separano, è rappresentato da una capacità nel circuito equivalente (es.: C_{CH_1} e C_{CH_2}). La loro rimozione, dalla fase suddetta, avviene poi:

- a) per diffusione, rappresentata da una impedenza di Warburg (es.: W_1 e W_2);
- b) tramite una ulteriore reazione, rappresentata da una resistenza (es.: R_2).

Si noti anche che la considerazione degli effetti del DS diffuso: non modifica il circuito equivalente, ma solo porta ad accrescerne il livello di impedenza della frazione: C_H/C_D .

Secondo ammissione degli stessi AA., i punti deboli della trattazione svolta appaiono essere: l'ipotesi I, 2) e l'ipotesi di diffusione lineare: I, 6).

V, 3) Fenomeni di adsorbimento.

L'adsorbimento specifico delle sostanze reagenti comporta un grande aumento di ϑ_a . Infatti, in condizioni di equilibrio per il processo di adsorbimento di O ed R, e con riferimento all'espressione del-

l'impedenza faradaica: $Z_F = r_{ct} + Z_w = r_{ct} + r_w - j \cdot (1/\omega C_w)$, alla componente resistiva r_{ct} viene ad aggiungersi una componente capacitiva, legata anch'essa al processo di trasferimento di carica, e non a quello di diffusione, in quanto indipendente dalla frequenza (Laitinen e Randles (18)). Si può, così, avere $\vartheta_a > \pi/4$, per forte adsorbimento di O ed R. Un caso tipico, studiato da molti AA. (Randles (7), Frumkin (19), Tamamushi e Tanaka (20)) è quello del processo di riduzione dello ione talloso su amalgama di tallio, in presenza di vari elettroliti inerti. Le misure di impedenza faradaica, eseguite da Tamamushi e Tanaka (20), mostrano, in accordo coi risultati di Frumkin (19), che l'adsorbimento dello ione talloso è influenzato dalla natura degli anioni in soluzione, divenendo sempre più pronunciato nell'ordine: ClO_4^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; Cl^- ; che è lo stesso, secondo cui cresce l'adsorbibilità di questi anioni alla superficie di separazione: mercurio-soluzione. Ciò starebbe ad indicare che l'adsorbibilità degli ioni talloso è determinata, principalmente, dall'interazione fra essi e gli anioni adsorbiti.

E' poi da notare che, in presenza di adsorbimento specifico, spesso i diagrammi di r_s ed $1/\omega C_s$, in funzione di $1/\sqrt{\omega}$, non sono lineari.

Anche secondo Llopis (21), l'adsorbimento introduce una resistenza ed una capacità in più, nel circuito equivalente serie dell'impedenza faradaica. Infine, nel circuito equivalente illustrato in Fig. II, 3 si può render conto dell'aumento di ϑ_a , conseguente all'adsorbimento di O ed R, nell'ipotesi che i processi di adsorbimento e deadsorbimento siano molto rapidi, shuntando una capacità C_A ai morsetti di ingresso di ciascuna linea di trasmissione (Barker (5)).

V, 4) Intervento di squilibri di reazione omogenea.

Nel caso in cui il processo di trasferimento della carica sia preceduto da una reazione omogenea non in equilibrio: $X \rightleftharpoons O + n\Theta = R$, si ha ancora (Delahay (2); Gerischer (4)):

$$Z_F = r_s - j \frac{1}{\omega C_s},$$

ma in r_s ed in $y_s = 1/\omega C_s$ compaiono dei termini aggiuntivi: $(r_{rp})_o$ ed $(y_{rp})_o$, rispettivamente di resistenza e reattanza, che possiamo chiamare di polarizzazione di reazione (relativi alla specie O).

Si trova che: $(r_{rp})_o \rightarrow 0$ ed $(y_{rp})_o \rightarrow 0$, per $\omega \rightarrow \infty$; $(y_{rp})_o \rightarrow 0$ ed $(r_{rp})_o \rightarrow \text{costante}$ indipendente da ω , per $\omega \rightarrow 0$. (Fig. V, 6 a)).

Nel caso, invece, di reazione eterogenea, la dipendenza di r_{rp} ed y_{rp} da ω è illustrata in Fig. V, 6 b) (Gerischer (22); Vetter (23)).

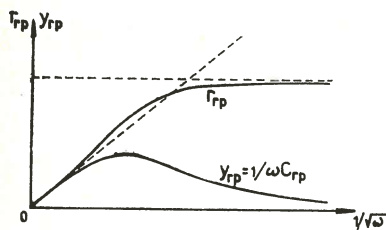


Fig. V, 6 a)

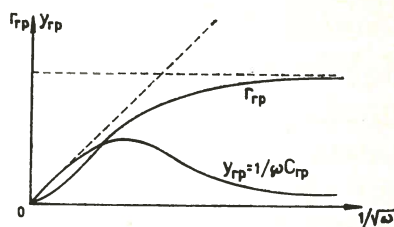


Fig. V, 6 b)

Nel circuito equivalente rappresentato in Fig. II, 3, si può tenere conto della reazione omogenea, precedente quella di trasferimento della carica, introducendo: una linea di trasmissione, relativa alla specie X, ed una resistenza « di fuga » per unità di lunghezza, fra le due linee relative ad X ed O. Se, invece, la reazione $X \rightleftharpoons O$ è eterogenea, le due linee suddette vanno collegate fra loro, in corrispondenza ai morsetti di ingresso, da un'unica resistenza R_h (in luogo delle resistenze distribuite), data da: $R_h = RT/n^2 F^2 C_x K_{f,het}$, ove: C_x = concentrazione di X alla superficie elettroica; $K_{f,het}$ = costante di velocità relativa alla reazione eterogenea (Barker (5)).

V, 5) Intervento di squilibri alla superficie elettroica.

Grahame (24) rimuove l'ipotesi: I, 1), che esista inizialmente uno stato di equilibrio elettrochimico alla superficie di separazione: elettrodo-soluzione, e si propone, al solito, di render conto delle variazioni dell'impedenza d'elettrodo con la frequenza della corrente alternata, sovrapposta a quella continua.

Egli, inoltre, non postula a priori una forma particolare per la caratteristica: tensione-corrente (ad es.: quelle espresse da [I, 1] e [I, 2]), ma scrive, in maniera più generale:

$E = f(i_f, v_o, w_o, y_o, ecc.)$ ove: E è la tensione a cavallo del DS; $i_f = i_{f0} + a \cdot \sin \omega t$ è la densità di corrente faradaica; $v_o, w_o, ecc.$ sono le concentrazioni delle specie V, W, ecc. alla superficie elettroica (o, più precisamente, ad una distanza da essa, tale che non siano più apprezzabili gli effetti del DS);

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial i_f} \right)_{v_o, w_o, \dots} \cdot \frac{\partial i_f}{\partial t} + \left(\frac{\partial E}{\partial v_o} \right)_{i_f, w_o, \dots} \cdot \frac{\partial v_o}{\partial t} + \left(\frac{\partial E}{\partial w_o} \right)_{i_f, v_o, \dots} \cdot \frac{\partial w_o}{\partial t} + \dots$$

Introducendo, poi, i valori di:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial i_f}\right)_{v_0, w_0, \dots}; \left(\frac{\partial E}{\partial v_0}\right)_{i_f, w_0, \dots}; \left(\frac{\partial E}{\partial w_0}\right)_{i_f, v_0, \dots}; \dots$$

corrispondenti alla [I, 1], (che viene, quindi, considerata solo in un secondo tempo), e quelli di: $\frac{\partial v_0}{\partial t}; \frac{\partial w_0}{\partial t}; \dots$, ricavati risolvendo le rispettive equazioni di Fick, si perviene all'espressione usuale dell'impedenza faradaica (vedi: sostanze appartenenti alla classe II).

Grahame suddivide le sostanze nelle classi seguenti:

Classe I, cui appartengono le sostanze, che non danno contributo all'ammittenza faradaica: sostanze che non partecipano alla reazione elettrochimica, oppure sostanze che partecipano alla reazione elettrochimica, ma le cui concentrazioni (od attività) non cambiano per effetto della reazione stessa (es.: AgCl nel sistema elettrodico: Ag/AgCl; KCl).

Classe II, cui appartengono le sostanze partecipanti alla reazione elettrochimica, non preceduta o seguita da alcuna reazione chimica. E' rimossa l'ipotesi: I, 5), cioè si considera anche il contributo migratorio elettroforetico, oltre che diffusivo, al trasporto di materia, modificando opportunamente la condizione al contorno (per $x = 0$), espressa dalla prima legge di Fick.

Per un sistema metallo-soluzione, contenente sostanze delle classi I e II, il circuito equivalente è quello di Fig. II, 2.

In condizioni di equilibrio, quando: $\vec{i}_{f,eq} = \overleftarrow{i}_{f,eq}$ ed $i_f = \vec{i}_f - \overleftarrow{i}_f = 0$, risulta, al solito: $r_{ct} = RT/nF\vec{i}_{f,eq}$, mentre, se non si è in condizioni di equilibrio, si ha: $RT/nFr_{ct} = i_{av}$, con $i_{av} = a\vec{i}_f + (1-a)\overleftarrow{i}_f$.

Si noti che, a frequenza zero, l'impedenza di Warburg diventerebbe infinita; ma è importante non confondere frequenza zero con corrente continua, perchè la resistenza offerta al passaggio della corrente continua non è infinita, bensì finita, anche se, nella trattazione svolta, risulta indeterminata.

Classe III, cui appartengono le sostanze che partecipano alla reazione elettrochimica e che, inoltre, si combinano spontaneamente alla superficie di separazione, senza diffondere, secondo una legge di velocità del 2° ordine. Esempio: gli atomi di idrogeno alla superficie di un metallo, in cui non diffondano in modo apprezzabile. In questo caso specifico è svolta una trattazione, che prende in considerazione le reazioni seguenti (vedi anche: Bockris (25)):

reazione di scarica primaria: $H^+ + \Theta \rightarrow H_{ads}$;

reazione di scarica secondaria: $H^+ + H_{ads} + \Theta \rightarrow H_2$;

reazione « catalizzata »: $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$.

Per un sistema contenente sostanze delle classi I, II e III, il circuito equivalente è:

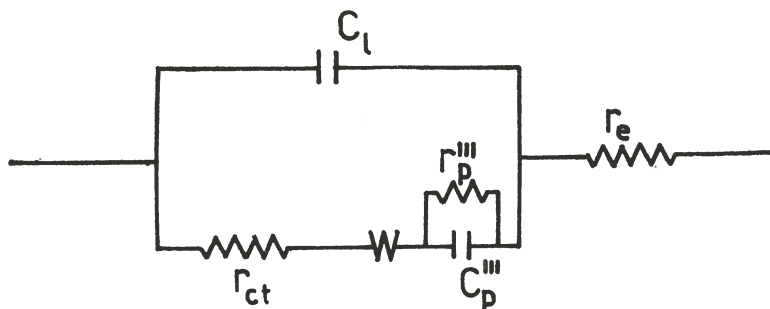


Fig. V, 7.

Dalla teoria svolta risulta che, se $i_{fo} = 0$ (cioè, se è nulla la componente continua della corrente faradaica), la componente resistiva r_p^{III} dell'impedenza -III- diventa infinita, e scompare, quindi, dal circuito equivalente.

Classe IV. Le sostanze, che appartengono a questa classe, differiscono da quelle della classe III, in quanto possono diffondere in una delle due fasi, od in entrambe; e differiscono da quelle della classe II, in quanto possono combinarsi, alla superficie di separazione, con una reazione del 2° ordine. Esempio: gli atomi di idrogeno alla superficie di un metallo, entro cui possono diffondere (in forma atomica). Per un sistema contenente sostanze della classe IV, il circuito equivalente è ancora quello della Fig. V, 7, ove: C_p^{IV} varia come $1/\sqrt{\omega}$ a tutte le frequenze; r_p^{IV} solo alle alte frequenze.

Classe V: Caso in cui la reazione elettrochimica è preceduta da una reazione omogenea non in equilibrio: $S_1 \rightleftharpoons S$, con S che partecipa, poi, alla reazione elettrochimica. S appartiene alla classe V, ed S_1 alla classe I. Questo caso è trattato anche da Gerischer (4), supponendo che i coefficienti di diffusione di S ed S_1 siano gli stessi, e che $i_{fo} = 0$. Per un sistema contenente sostanze della classe V, il circuito equivalente è sempre quello della Fig. V, 7, con un'impedenza - V -, in luogo della

- III -. Inoltre, tale impedenza viene espressa mediante le sue componenti serie: r_s^v e C_s^v , anzichè attraverso quelle parallelo.

Classe VI, cui appartengono quelle sostanze che sono presenti in quantità così piccola (es.: film di ossidi o di metalli), da presentare proprietà chimiche e termodinamiche diverse da quelle che le stesse sostanze presentano, quando siano prese in gran quantità. Anche per un sistema contenente sostanze della classe VI, il circuito equivalente è quello della Fig. V, 7, ove, però, l'impedenza - VI - consta della sola componente capacitiva.

V, 6) Le reazioni elettrodiche come processi di rilassamento.

Le considerazioni teoriche, sviluppate dai vari AA., conducono tutte ad una dipendenza lineare della resistenza e reattanza d'elettrodo da $1/\sqrt{\omega}$. I frequenti scostamenti da essa vengono, volta a volta, attribuiti: o al fatto che la superficie elettrodica non sia perfettamente piana, liscia ed omogenea; oppure a processi di adsorbimento e desorbimento di impurezze presenti nella soluzione, che danno origine, nel circuito equivalente, ad una impedenza, in parallelo a quella relativa al processo elettrodico; oppure ancora all'esistenza di fenomeni di corrosione agli elettrodi metallici, che contribuiscono, anch'essi, alla totale impedenza d'elettrodo.

Brodd (26) ritiene che tutte queste interpretazioni non siano soddisfacenti, ed affronta il problema del comportamento: elettrico e cinetico dei sistemi elettrodici, da un punto di vista completamente nuovo.

I processi che avvengono in un sistema elettrodico sono riguardati come processi di rilassamento (per i quali, cioè, l'assorbimento di energia è caratterizzato da un certo « tempo di rilassamento »: τ), che includono: il processo di trasferimento della carica; un'eventuale reazione omogenea: contemporanea, precedente o susseguente ad esso; il processo di diffusione di una o più specie, partecipanti alla reazione elettrodica.

Definito il vettore polarizzazione: $\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E}$ (C/m^2) (ove: $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ = vettore induzione dielettrica; \vec{E} = forza elettrica; ϵ = permittività), Brodd ammette che, se si applica, alla superficie di separazione: elettrodo-soluzione, una forza elettrica: costante, oppure: alternata sinusoidale (nel qual caso: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{+j\omega t}$ (V/m); $\vec{D} = \vec{D}_0 \cdot e^{+j(\omega t - \delta)}$ (C/m^2); $\vec{D} = \epsilon^* \vec{E}$, ove ϵ^* è la permittività complessa), sorga una polarizzazione P (a causa del disturbo introdotto nella distribuzione di equilibrio, alla superficie suddetta, della specie partecipanti alla reazione

elettrodica), con una legge di variazione temporale data da: $dP/dt = (P_s - P)/\tau$, ove: P_s è il valore finale di P ; e la condizione iniziale è: $P_{t=0} = P_\infty$.

Ne risulta, per l'impedenza d'elettrodo $Z = 1/j \omega \epsilon^*$, l'espressione: $Z = R - j X_c$ con:

$$[V, 1] \quad \begin{cases} R = R_\infty + (R_s - R_\infty)/(1 + \omega^2 \tau^2) \\ X_c = (R_s - R_\infty) \cdot \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2), \end{cases}$$

nell'ipotesi di esistenza di un unico processo di rilassamento. Gli indici: s ed ∞ si riferiscono, rispettivamente, ai valori corrispondenti a frequenza 0 ed ∞ . La legge di dipendenza di R ed X_c dalla frequenza è illustrata nelle Figg. V, 8 e V, 9:

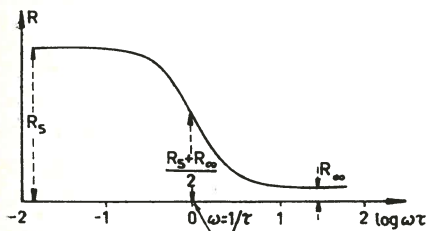


Fig. V, 8.

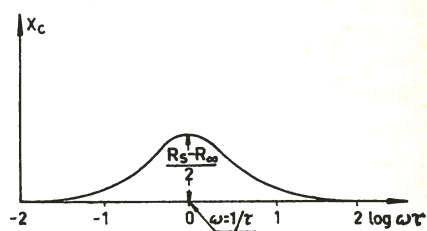


Fig. V, 9.

Un altro modo di rappresentazione è dato dal diagramma di Argand, in cui si riporta X_c in funzione di R , per ogni valore di ω (Fig. V, 10). Si ha (vedi già la formula [III, 3] e la Fig. III, 5):

$$\left[R - \frac{R_s + R_\infty}{2} \right]^2 + X_c^2 = \left[\frac{R_s - R_\infty}{2} \right]^2$$

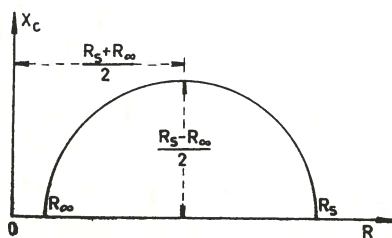


Fig. V, 10.

La trattazione svolta si applica anche al caso in cui avvengano contemporaneamente diversi processi di rilassamento: si ammette, allora, che la polarizzazione totale risulti dalla somma dei vari contributi parziali, per cui:

$$R = R_{\infty} + \sum_r R_n / (1 + \omega^2 \tau_r^2);$$

$$X_c = \sum_r R_n \cdot \omega \tau_r / (1 + \omega^2 \tau_r^2)$$

ove $R_n = (R_s - R_{\infty})_r$.

A questa, che potremmo chiamare teoria elettrica, Brodd associa, poi, una teoria cinetica, onde pervenire ai parametri cinetici della reazione d' elettrodo.

Si suppone, anzitutto, che la reazione elettrodica possa essere rappresentata semplicemente dalla: $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} A^*$, il che equivale ad assumere,

ad. es.: per la reazione $Ag \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} Ag^+ + \Theta$, che la concentrazione degli elettroni sia molto elevata, rispetto alle altre, e rimanga costante. Osservando poi che la differenza: $N_2 - N_1$ delle concentrazioni di A^* e di A è proporzionale alla polarizzazione P (N_1 ed N_2 obbediscono alle equazioni differenziali: $dN_1/dt = K_2 N_2 - K_1 N_1$; $dN_2/dt = -K_2 N_2 + K_1 N_1$, che, integrate, danno: $N_1 = N_{01} + C_{11} \cdot e^{-at}$; $N_2 = N_{02} - C_{11} e^{-at}$; essendo: $a = K_1 + K_2$ (sec^{-1}); ed N_{01} e N_{02} : i valori di N_1 ed N_2 , in condizioni di equilibrio), si trova che $[V, 2] \tau = 1/(K_1 + K_2)$ (sec).

La densità di corrente di scambio è, come sempre, data da: $[V, 3] J_0 = RT/nFA R_n (A = \text{area})$. R_n (e quindi J_0) e τ sono dedotti dai diagrammi di Figg. V, 8; V, 9; V, 10.

E' degno di nota il fatto che, nella teoria classica dell'impedenza faradaica, R_n è ottenuto come: $R - X_c$; dalle $[V, 1]$ risulta, invece, che $R - X_c$ varia fra R_{∞} ed R_s , al variare di ω fra ∞ e 0, e rappresenta, quindi, R_n solo nel caso in cui sia: $R_{\infty} = 0$, $\omega = 0$.

Infine, in condizioni di equilibrio (vale a dire, quando: $dN_1/dt = -dN_2/dt = 0$) si ha:

$$[V, 4] \quad K_1/K_2 = N_{02}/N_{01}; \quad [V, 5] \quad J_0 = K_1 N_{01} = K_2 N_{02}$$

(con J_0 tradotto in densità di flusso di particelle ($\text{particelle}/m^2/\text{sec}$)). Se A è un metallo, per N_{01} si può assumere: il numero di atomi sulla superficie, facilmente calcolabile dalle dimensioni reticolari. Dalle $[V, 5]$; $[V, 2]$ e $[V, 4]$, in cui J_0 e τ sono noti, si ricavano quindi: K_1 , K_2 ed N_{02} .

L'esperienza mostra che la legge di dipendenza di R dalla frequenza, espressa dalla [V, 1] e rappresentata in Fig. V, 8, è pienamente valida per i sistemi elettrodi: $\text{Cd} - \text{Cd}^{2+}$ ed $\text{Ag} - \text{Ag}^+$. In quest'ultimo caso, con 10 g di AgNO_3 per 100 cm^2 di soluzione, si è ottenuto: $\tau = 1,23 \cdot 10^{-4}$ sec; $J_0 = 1,1 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$. Assumendo: $N_{01} = 6,0 \cdot 10^{18}$ atomi/ m^2 , si ha poi: $K_1 = 115 \text{ sec}^{-1}$; $K_2 = 7985 \text{ sec}^{-1}$; $N_{02} = 8,64 \cdot 10^{16}$ ioni/ m^2 .

VI) - Applicazione dei metodi in corrente alternata a due casi particolarmente notevoli.

VI, 1) Applicazione allo studio della sovratensione di idrogeno.

Frumkin, Dolin ed Ershler (27) prendono in esame il processo di scarica dell'idrogeno su platino.

Mentre, nel caso di sviluppo di idrogeno da soluzioni acide su catodi ad elevata sovratensione di idrogeno (es.: Hg), lo stadio più lento, che determina la cinetica della reazione complessiva, si ritiene quello di scarica degli idrogenioni; nel caso in cui i catodi siano a bassa sovratensione di idrogeno, oltre che da esso, la cinetica della reazione globale può essere influenzata anche dai successivi stadi, quali: la formazione di molecole di idrogeno e la diffusione delle stesse nella soluzione. La lentezza di questi stadi è messa anche in evidenza dalla penetrazione dell'idrogeno nel metallo.

Mediante i metodi in corrente alternata, è stato possibile studiare la velocità di scarica degli ioni H^+ .

Per evitare il formarsi di molecole di idrogeno, a partire dagli atomi adsorbiti e, quindi, il verificarsi di altri stadi, oltre quello in studio, le misure vengono compiute sovrapponendo alla tensione alternata, applicata all'elettrodo, (avente ampiezza molto piccola, non superiore ai 15 mV, e frequenza variabile fra 10 e 6750 c.p.s.) una polarizzazione anodica, variabile fra 0,0 e 1,0 V. Per quel che concerne il comportamento degli atomi di idrogeno adsorbiti, si postula che le forze di interazione fra gli stessi siano trascurabili, rispetto a quelle di adsorbimento, e che la superficie elettrodica sia omogenea (ipotesi: I, 9)). In queste condizioni è valida la teoria classica dell'adsorbimento isoterma, secondo Langmuir. Si suppone, inoltre, trascurabile l'influenza dell'adsorbimento specifico degli anioni sulla struttura del DS, e sull'adsorbimento dell'idrogeno.

Valgono poi le ipotesi: I, 2), che fissa, per la caratteristica: sovratensione-corrente faradaica, una forma analoga a quella espressa dalla

[1, 1], in cui compare, però, un nuovo parametro: θ = frazione della superficie elettrodica, ricoperta dagli atomi adsorbiti:

$$[VI, 1] \quad i_r = K_1 \theta \cdot \exp[(1 - \alpha)\eta F/RT] - K_d[H^+] \cdot (1 - \theta) \cdot \exp(-\alpha \eta F/RT);$$

I, 8), che tutta la corrente faradaica vada nell'unico processo: $H^+ + \Theta \rightleftharpoons H$; I, 10); I, 11) ed, infine, l'ipotesi, implicita nel modo di operare, che gli effetti legati alla diffusione dell'idrogeno molecolare nella soluzione, siano trascurabili (la concentrazione degli idrogenioni è, in ogni caso, assunta costante).

In queste condizioni, si trova che l'elettrodo di platino, con uno strato di atomi di idrogeno adsorbito, si comporta come il circuito di sinistra in Fig. VI, 1, ovvero, come una ammettenza, le cui componenti: capacità C e conduttanza $1/R$ variano con la frequenza:

$$[VI, 2] \quad 1/R = \omega^2 r C_2^2 / (1 + r^2 \omega^2 C_2^2); \quad C = C_1 + C_2 / (1 + r^2 \omega^2 C_2^2).$$

Al crescere della frequenza, lo strato di idrogeno si forma più difficilmente, a causa del minor tempo a disposizione; di conseguenza, il valore della componente capacitiva dell'ammettenza cade dai $1200 \div 1400 \mu F/cm^2$ (a frequenze di $1 \div 50$ c.p.s.), corrispondenti alla capacità C_2 dello strato di idrogeno atomico, in equilibrio con gli ioni del DS; ai $30 \div 40 \mu F/cm^2$ (a 3000 c.p.s. ed oltre), corrispondenti alla capacità C_1 del DS. La conduttanza, invece, cresce con la frequenza, tendendo ad un valore limite: $1/r$, legato alla corrente di scambio J_0 dalla semplice relazione: $J_0 = RT/Fr$. Queste previsioni teoriche sono qualitativamente confermate dall'esperienza, nel senso che le C ed R sperimentali variano proprio nel modo descritto. La trattazione teorica, poi, porterebbe a concludere che C_1 , C_2 , ed r non dipendono dalla frequenza. Se, però, C_2 ed r sono calcolate, mediante le formule [VI, 2], a partire dai valori sperimentali di C ed R (ottenuti con un ponte di Wheatstone, a varie frequenze, e per un certo valore di polarizzazione anodica), previa correzione a causa di C_1 e della resistenza dell'elettrolita, si trova che esse variano con la frequenza. Precisamente: $1/r$ precipita a zero alle basse frequenze; mentre C_2 diminuisce di molto alle alte. Se ne conclude che il circuito equivalente proposto (quello a sinistra in Fig. VI, 1) non corrisponde completamente al comportamento dell'elettrodo di platino; come pure non vi corrisponde l'altro, rappresentato in Fig. VI, 2, al quale si perviene nelle ipotesi che la superficie elet-

trofica, anzichè essere omogenea, si componga di n regioni omogenee differenti; e che gli atomi di idrogeno possano diffondere da una regione all'altra con sufficiente rapidità, in modo che l'attività del-

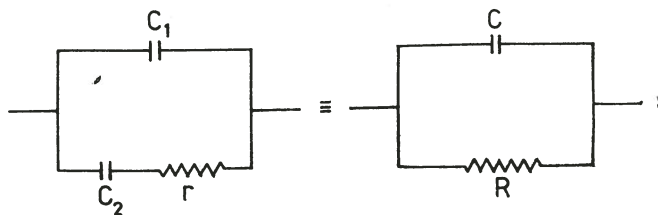


Fig. VI, 1.

l'idrogeno sia, in ogni istante, la stessa in ogni punto della superficie. Se, invece, si ammette che il processo di diffusione superficiale incontri una certa resistenza nello svolgersi, il circuito equivalente si modifica come illustrato in Fig. VI, 3, e rende, ora, pienamente conto dei risultati sperimentali. Comunque, a frequenze sufficientemente alte, tutti e tre i circuiti equivalenti proposti conducono allo stesso valore di $1/r$ e, quindi, della corrente di scambio.

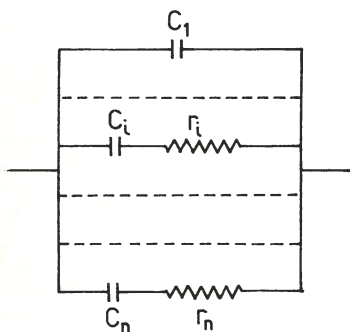


Fig. VI, 2.

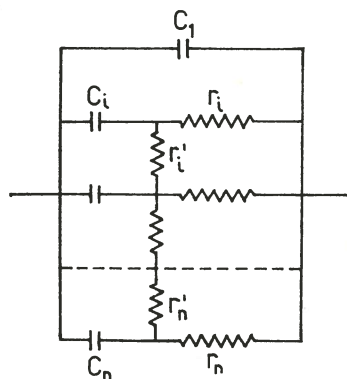


Fig. VI, 3.

I risultati sperimentali di Frumkin e collaboratori sono relativi ad elettrodi di Pt, in soluzioni di: N HCl; N H₂SO₄; N NaOH; $0,2N$ HCl + N KBr; $0,03N$ HCl + N KBr; $0,05N$ NaOH + N Na₂SO₄.

Si trova che la velocità di scarica e di ionizzazione, in funzione della natura della soluzione, cresce nel seguente ordine: NaOH < H₂SO₄ < HCl < HBr.

E' studiato, inoltre, l'andamento delle componenti C ed $1/R$ in funzione della polarizzazione anodica, per diversi valori di frequenza; ed è messa a punto una teoria che rende conto di esso, introducendo anche gli effetti della diffusione dell'idrogeno molecolare nella soluzione. Questi ultimi consistono in due componenti aggiuntive: ΔC ed $1/\Delta R$ a quelle: C ed $1/R$, che si hanno quando la diffusione sia trascurata. ΔC ed $1/\Delta R$ risultano frazioni trascurabili di C ed $1/R$, rispettivamente, a partire da frequenze sufficientemente elevate (qualche centinaio di c.p.s.).

Sempre nel campo delle applicazioni dei metodi in corrente alternata, Breiter e Knorr (28) si servono di un circuito di misura molto simile a quello di Randles (metodo delle figure di Lissajous all'oscillografo), per determinare modulo e fase dell'impedenza d'elettrodo, presentata da un filo di palladio, in soluzione $2N H_2 SO_4$ e in corrente di idrogeno molecolare. Facendo riferimento al circuito equivalente serie, viene esplorata la dipendenza del modulo e delle componenti: resistiva e capacitiva di tale impedenza, dalle seguenti variabili: tempo; ampiezza e frequenza della tensione alternata sinusoidale imposta alla cella (l'ampiezza è, in ogni caso, contenuta entro i 30 mV; il campo di variazione della frequenza è: $35 \div 1000$ Hz); tensione continua che polarizza l'elettrodo. Lo scopo di questa ricerca è di indagare sulla penetrazione dell'idrogeno nel metallo puro, sulla formazione di una fase: palladio-idrogeno, e sulla soluzione dell'idrogeno in essa.

VI, 2) Applicazione dei metodi in corrente alternata allo studio della cinetica dei processi elettrodici in sali fusi.

Relativamente alle misure di impedenza faradaica in sali fusi, sono da segnalare i lavori di Randles e White (29) che studiano con particolare riguardo la reazione elettrochimica: $Ni(Hg) \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 \Theta$, operando in bagno di nitrati fusi, a $140^\circ C$, con microelettrodo ad amalgama di nichel; e quelli di Laitinen e collaboratori (13), (30), che operano, invece, in bagno di cloruri fusi, a temperatura più elevata: $450^\circ C$, con microelettrodi solidi.

Come già si è detto nel caso delle soluzioni acquose, Randles e White risalgono dall'impedenza d'elettrodo Z_e , misurata mediante un circuito a ponte, all'impedenza faradaica Z_f , previa determinazione separata della capacità del DS (usando il solo elettrolita solvente) e della resistenza ohmica dell'elettrolita (estrapolando i risultati ottenuti

alle alte frequenze). Conformemente alla teoria, risulta che le componenti: resistiva (r_s) e reattiva ($1/\omega C_s$) di Z_F , soddisfano alla legge di dipendenza lineare in funzione di $1/\sqrt{\omega}$.

Accanto ai metodi in corrente alternata, Laitinen e collaboratori impiegano quelli del doppio impulso di corrente e del gradino di tensione (applicato all'intera cella), che verranno discussi in una nota seguente. Il fatto saliente, posto in rilievo dalle misure di impedenza, eseguite da questi AA., è costituito dalla dispersione di valori, che la capacità del DS e la resistenza dell'elettrolita solvente presentano al variare della frequenza; dispersione analoga a quella già riscontrata nel caso di microelettrodi solidi in soluzioni acquose (vedi: V, 1)). L'esame delle probabili cause di essa viene rinviato a più avanti.

Ecco ora un quadro più dettagliato delle condizioni sperimentali, in cui opera Hill (31), e dei risultati ottenuti.

a) Misure in bagno di nitrati fusi.

E' studiata la cinetica di scambio di ioni Ag^+ , tra un microelettrodo, costituito da un filo di platino argentato, ed un bagno di nitrati fusi (in peso: 27% $LiNO_3$; 18% $NaNO_3$; 55% KNO_3), in cui è disciolto dell' $AgNO_3$, in concentrazione $10^{-2} \div 10^{-3}$ M. Il controelettrodo è anch'esso di argento. La temperatura, in due esperienze diverse, è, rispettivamente, di 165 e 173°C.

Il circuito di misura consta, al solito, di: un ponte di impedenza, un oscillatore (O) ed un oscillografo (OO) (vedi Fig. VI, 4); l'ampiezza della tensione alternata applicata alla cella (C) non supera i $5 \div 10$ mV.

b) Misure in bagno di cloruri fusi.

Sono studiate le reazioni: 1) di scambio di ioni Ag^+ , tra un microelettrodo di tungsteno argentato ed un bagno di cloruri fusi (eutettico $LiCl - KCl$), in cui è disciolto dell' $AgCl$, in concentrazione $10^{-2} \div 10^{-3}$ M; 2) di scambio di elettroni: $Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} + \Theta$ su microelettrodo di tungsteno; nell'eutettico $LiCl - KCl$ è ora disciolta una piccola quantità di $TiCl_3$.

La temperatura è, rispettivamente, di 410 e 400°C.

Sia nel caso a), che in quello b), si trova che la resistenza apparente dell'elettrolita: r_e , e la capacità del DS: C_1 dipendono dalla frequenza della tensione alternata applicata alla cella. Inoltre, si ottengono spesso i diagrammi lineari di r_s e C_s , in funzione di $1/\sqrt{\omega}$, previsti dalla teoria, e sono riportati i valori dedotti per K , i_0 , D , C_1 .

Per diminuire le difficoltà prodotte dalla variabilità di r_e e C_1 con la frequenza, si procede nel modo seguente: i valori letti sul ponte per r_e e C_1 (con r_s e C_s tolte dal circuito) sono estrapolati a frequenza infinita, ed i valori così ottenuti sono impostati sulle apposite cassette (di resistenza e capacità). r_s e C_s sono poi ricollegate al circuito, ed il ponte viene bilanciato (per ogni data frequenza), agendo solo su di esse. L'errore introdotto con questo metodo di estrapolazione è, probabilmente, piccolo rispetto al complesso degli errori sperimentali.

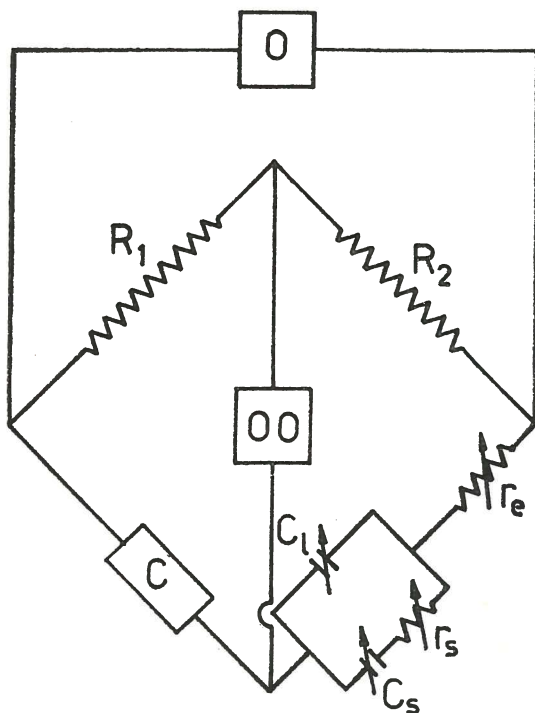


Fig. VI, 4.

Quanto alle cause della variabilità di r_e e C_1 colla frequenza, varie sono le ipotesi fatte.

Alcuni AA. (fra cui Vetter (14)) attribuiscono questa variabilità al fatto che la superficie del microelettrodo solido non sia perfettamente liscia e piana, ma varie esperienze mostrano che non esiste una notevole differenza di comportamento fra elettrodi « lisci » ed elettrodi « ruvidi ».

Altri AA. (fra cui Laitinen (30)) discutono la dispersione di r_e e C_1 con la frequenza, in termini di adsorbimento di ioni metallici sullo elettrodo, ma contro questa ipotesi stanno i non pochi risultati sperimentali, che concordano con la teoria più semplificata dell'impedenza faradaica, che trascura, appunto, gli effetti dell'adsorbimento.

Secondo Hill e collaboratori, invece, le cause di questa irregolarità di comportamento andrebbero ricercate nella costituzione stessa del microelettrodo, che, come si è detto, risulta formato da un filo metallico, fissato in una cannucchia di vetro. Eventuali rotture, in corrispondenza a tale giuntura, potrebbero dar luogo a cambiamenti nel tempo dell'area effettiva dell'elettrodo, influenzando in modo irreproducibile su alcuni risultati, e non su altri, come osservato. Anche questa ipotesi non appare, però, atta a giustificare i risultati.

BIBLIOGRAFIA

- (1) YEAGER, The measurement of polarisation. Technical Report (1960).
- (2) DELAHAY, The study of fast electrode processes by relaxation methods (1960).
- (3) FRUMKIN, BAGOTSKII, IOFA and KABANOV, Kinetics of Electrode processes, University Press, Moscow (1952).
PARSONS, Cap. 1° in «Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering», Delahay and Tobias editors, Interscience, New York (1961).
- (4) GERISCHER, Z. physik. Chem., 198, 286 (1951).
- (5) BARKER, Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, May 1959, Yeager editor, Wiley, New York, pag. 325.
- (6) WEIS, lavoro non pubblicato.
- (7) RANGLES, Disc. Faraday Soc., 1, 11 (1947).
RANGLES, Trans. Faraday Soc., 48, 828 (1952).
RANGLES and SOMERTON, Trans. Faraday Soc., 48, 937 (1952).
RANGLES and SOMERTON, Trans. Faraday Soc., 48, 951 (1952).
RANGLES, Transactions of the Symposium on Electrode processes, Philadelphia, May 1959, Yeager editor, Wiley, New York, pag. 209.
- (8) GRAHAME, J. Am. Chem. Soc., 68, 301 (1946).
GRAHAME, J. Am. Chem. Soc., 71, 2975 (1949).
- (9) GERISCHER, Z. Physik. Chem., 202, 302 (1953).
- (10) SLUYTERS, On the impedance of galvanic cells (1959).
- (11) MADDEN and MARSHALL, Electrode and Membrane Polarization (1959).
- (12) GERISCHER, Z. Elektrochem., 54, 362 (1950).
- (13) LAITINEN, TISCHER and ROE, J. Electrochem. Soc., 107, 546 (1960).
- (14) VETTER, Z. Physik. Chem., 199, 300 (1952).

- (15) GRAHAME, IRELAND and PETERSEN, The Impedance of solid Metal Electrodes. I, Lead and Tin. ONR Technical Report No. 22 (1956).
- (16) MATSUDA and DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, *64*, 332 (1960).
- (17) MATSUDA, *J. Phys. Chem.*, *64*, 339 (1960).
- (18) LAITINEN and RANGLES, *Trans. Faraday Soc.*, *51*, 54 (1955).
- (19) FRUMKIN and TITIEVSKAJA, *Zhur. Fiz. Khim.*, *31*, 485 (1957).
FRUMKIN and POLJANOVSKAJA, *ibid.*, *32*, 157 (1958).
FRUMKIN, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, Philadelphia, May 1959, Yeager editor, Wiley, New York, pag. 1.
- (20) TAMAMUSHI and TANAKA, *Z. Phys. Chem., N. F.*, *28*, 158 (1961).
- (21) LLOPIS, FERNANDEZ-BIARGE and PEREZ FERNANDEZ, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, Philadelphia, May 1959, Yeager editor, Wiley, New York, pag. 221.
- (22) GERISCHER, *Z. Physik. Chem.*, *201*, 55 (1952).
- (23) VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag (1961), pag. 232.
- (24) GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, *99*, 370 C (1952).
- (25) PARSONS and BOCKRIS, *Trans. Faraday Soc.*, *47*, 914 (1951).
- (26) BRODD, *J. Research N. B. S., Phys. and Chem.*, *65 A*, 275 (1961).
- (27) DOLIN and ERSHLER, *Acta Physicochim. URSS*, *13*, 747 (1940).
DOLIN, ERSHLER and FRUMKIN, *Acta Physicochim. URSS*, *13*, 779 (1940).
FRUMKIN, DOLIN and ERSHLER, *Acta Physicochim. URSS*, *13*, 793 (1940).
FRUMKIN, *Disc. Faraday Soc.*, *1*, 57 (1947).
ERSHLER, *Disc. Faraday Soc.*, *1*, 269 (1947).
- (28) BREITER, KAMMERMAIER und KNORR, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, *58*, 702 (1954).
- (29) RANGLES and WHITE, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, *59*, 666 (1955).
- (30) LAITINEN and OSTERYOUNG, *J. Electrochem. Soc.*, *102*, 598 (1955).
LAITINEN and GAUR, *J. Electrochem. Soc.*, *104*, 730 (1957).
- (31) HILL, HILLS, YOUNG and BOCKRIS, *J. Electroanalytical Chem.*, *1*, 79 (1959).
- (32) GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, *57*, 604 (1953).
-