

SUI METODI DI STUDIO DELLA CINETICA  
DEI PROCESSI ELETTRODICI

II. - METODI DIVERSI

Nota (\*) di BRUNO MAZZA

Presentata dal m. e. Roberto Piontelli  
(Adunanza del 16 novembre 1961)

---

**Sunto.** — Si procede ad un esame critico comparativo delle ipotesi, su cui si fondano i diversi metodi sperimentali di studio della cinetica dei processi elettrodici, assumendo come termine di riferimento i metodi in corrente alternata, considerati in una nota precedente.

Viene poi presentato un confronto fra i risultati in corrente alternata, e quelli ottenuti con gli altri metodi.

In continuazione ad una nota precedente (1) sui metodi sperimentali di studio della cinetica dei processi elettrodici, presentiamo un esame critico comparativo delle ipotesi, su cui si fondano i principali di essi, in modo da stabilirne l'effettiva portata ed i campi di razionale applicazione, e da delineare i limiti di compatibilità e confrontabilità dei risultati.

A tale esame fa seguito una larga esemplificazione dei risultati finora ottenuti.

Le notazioni, relative a formule, figure, paragrafi, ecc., contrassegnate col simbolo: (1), si riferiscono alla nota precedente.

---

(\*) 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.

### 1. - Metodo degli impulsi rettangolari di corrente.

Questo metodo consiste nel fare circolare in cella degli impulsi rettangolari di corrente, di intensità prima crescente e poi decrescente, e di durata tale, che sia raggiunto lo stato stazionario. La tensione d'elettrodo viene registrata prima, durante e dopo il passaggio di corrente (Fig. 1); in particolare, la tensione misurata fra l'elettrodo in studio e quello di riferimento, immediatamente dopo l'interruzione della corrente, rappresenta la tensione di polarizzazione, in condizioni stazionarie, purgata di ogni contributo di caduta ohmica (Yeager (2)).

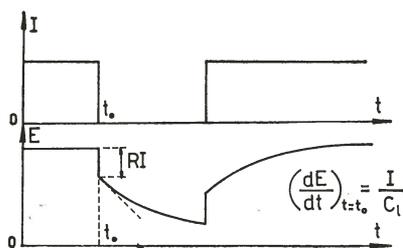


Fig. 1.

L'interpretazione dell'andamento di  $E$ , mediante l'uso del circuito equivalente di Fig. II, 2 (1), riprodotto in Fig. 2, implica la validità di tutte quelle ipotesi, che tale circuito presuppone; in parti-

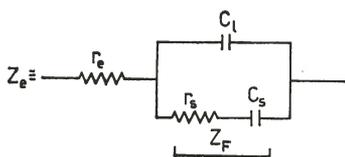


Fig. 2.

colare, l'ipotesi: I, 9) (1) di uniformità della densità di corrente, per cui l'elettrodo non deve essere poroso. Esso non deve neppure essere ricoperto da film di ossido. In queste condizioni, all'atto dell'interruzione della corrente, i contributi di caduta ohmica scompaiono entro  $10^{-12}$  sec. Inoltre, a causa del valore finito della carica nel condensatore  $C_1$ , la tensione ai suoi capi non può variare bruscamente, ma rimane la

stessa, immediatamente prima e dopo l'istante  $t_0$ ; come pure non varia bruscamente, in  $t_0$ , la corrente faradaica. Dopo l'interruzione della corrente esterna, la corrente faradaica è fornita dall'interno, mediante la scarica del condensatore  $C_1$ .

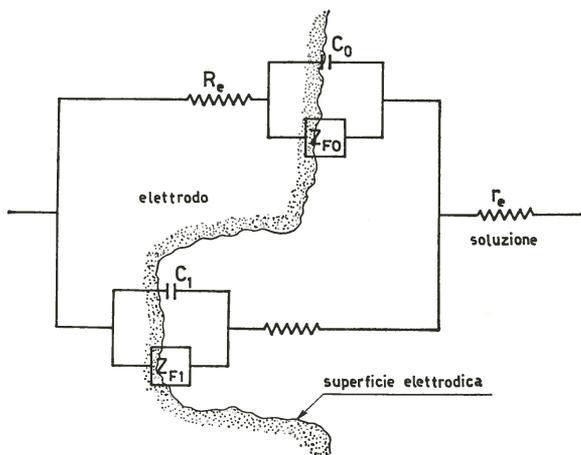


Fig. 3.

Nel caso in cui la superficie elettrodica presenti delle porosità, completamente riempite di elettrolita, Yeager (2) propone il circuito equivalente di Fig. 3, ove:  $R_e$  = resistenza dell'elettrodo;  $r_e$  = resistenza dell'elettrolita.

Nel caso, invece, in cui la superficie elettrodica sia ricoperta da un film di ossido, il circuito equivalente è illustrato in Fig. 4 (Yeager (2));

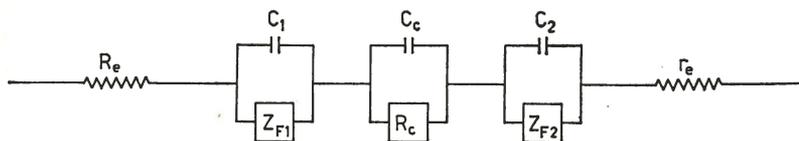


Fig. 4.

$C_1$  e  $Z_{F1}$  sono rispettivamente: la capacità del DS e l'impedenza faradaica, alla superficie di separazione: metallo-ossido metallico;  $C_2$  e  $Z_{F2}$  sono le stesse, alla superficie di separazione: ossido-soluzione elettrolitica;  $C_c$  rappresenta la capacità fra queste due superficie, ed

è legata alle proprietà dielettriche dell'ossido; mentre  $R_c$  è legata alla sua conduttività ed alle eventuali porosità, che possono essere riempite di soluzione.

In entrambi i casi, possono restare inclusi nella misura della tensione di polarizzazione: alcuni contributi di caduta ohmica, che non scompaiono pressochè istantaneamente, a causa delle capacità in parallelo.

Il metodo dianzi descritto è stato applicato da Piontelli e collaboratori (3) allo studio della sovratensione di idrogeno su elettrodi mono- e policristallini. Nella Tab. I riportiamo alcuni valori di:  $i_0$  (densità di corrente di scambio di ioni  $H^+$  fra elettrodo e soluzione, in condizioni di equilibrio) e  $\Delta H$  (entalpia di attivazione), da essi ottenuti;  $i_0$  è dedotta dalla estrapolazione ad  $\eta = 0$  delle rette di Tafel, e  $\Delta H$  dalla legge di dipendenza dalla temperatura.

## 2. - Metodo del gradino di tensione applicato all'elettrodo.

La tensione dell'elettrodo in istudio è scostata dal suo valore di equilibrio, mediante l'applicazione di un gradino di tensione. Si risale ai parametri cinetici della reazione d'elettrodo ( $I_a^0$  ed  $\alpha$ , nel caso più semplice, in cui tale reazione sia:  $O + n\Theta = R$ ), dalla registrazione dell'andamento nel tempo della corrente: Fig. 5 (Gerischer e Vielstich (4), (5)).

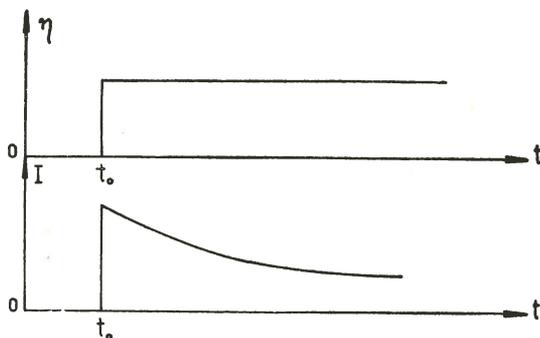


Fig. 5.

Valgono le ipotesi: I, 1) <sup>(1)</sup> di elettrodo inizialmente in condizioni di equilibrio elettrochimico; I, 2) <sup>(1)</sup>, che fissa, per la caratteristica: sovratensione-corrente faradaica, la forma:

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

I, 5) <sup>(1)</sup> di contributo prevalente della diffusione al trasferimento di materia; I, 6) <sup>(1)</sup> di diffusione lineare; I, 7) <sup>(1)</sup> che i soli processi che hanno luogo siano: processo di trasferimento della carica, e diffusione; I, 8) <sup>(1)</sup> di unicità del processo faradaico; I, 9) <sup>(1)</sup> di superficie elettrodica perfettamente piana, liscia ed omogenea, sulla quale la densità di corrente sia uniforme; I, 13) <sup>(1)</sup> che non intervengano complicazioni, legate a fenomeni di superficie; I, 14) <sup>(1)</sup> di equilibrio chimico locale in ogni punto della soluzione e rispetto a tutte le possibili reazioni omogenee.

L'altezza del gradino di tensione applicato all'elettrodo non deve necessariamente essere molto piccola; si fa, quindi, riferimento alla relazione  $I - \eta$ , espressa da [I, 1] <sup>(1)</sup>, anzichè a quella linearizzata:

$$[I, 2]^{(1)} \quad I_{\eta \rightarrow 0} = I_a^0 [(C_o/C_o^0) - (C_R/C_R^0) - (nF\eta/RT)]$$

Al solito, le concentrazioni all'elettrodo  $C_o$  e  $C_R$ , che compaiono in [I, 1] <sup>(1)</sup>, sono ricavate integrando le rispettive equazioni di Fick, con le stesse condizioni iniziali ed al contorno di: I, 6) <sup>(1)</sup>, che qui trascriviamo:

$$C_o = C_o^0 \text{ e } C_R = C_R^0, \quad \text{per } x \geq 0 \text{ e } t = 0;$$

$$C_o \rightarrow C_o^0 \text{ e } C_R \rightarrow C_R^0, \quad \text{per } x \rightarrow \infty \text{ e } t \geq 0;$$

$$I = nFD_o (\partial C_o / \partial x), \quad \text{per } x = 0 \text{ e } t > 0;$$

$$D_c \frac{\partial C_o}{\partial x} + D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = 0, \quad \text{per } x = 0 \text{ e } t > 0.$$

Nel porre tali condizioni, non si tiene conto della struttura del DS e si trascurano le variazioni di concentrazione, che in esso hanno luogo. Come già si è fatto rilevare a proposito del metodo dell'impedenza faradaica, tale semplificazione è lecita solo se lo spessore dello strato di diffusione è molto maggiore di quello del DS diffuso, cioè se il tempo di elettrolisi non è troppo breve. Questa condizione è soddisfatta nelle misure tensiostatiche qui considerate, perchè il tempo richiesto per la carica del DS, in conseguenza della variazione di tensione imposta, non è sufficientemente breve, da permettere troppo brevi periodi di elettrolisi.

E' altresì importante, perchè non si abbiano scostamenti sensibili fra risultati sperimentali e previsioni teoriche, che la geometria del-

l'elettrodo corrisponda effettivamente all'ipotesi: I, 6) <sup>(1)</sup> di diffusione lineare (superficie di separazione elettrodo-elettrolita rigorosamente piana).

Sotto queste ipotesi, per valori sufficientemente piccoli di  $t$ , si perviene ad una relazione lineare fra  $I$  e  $t^{1/2}$ . Si dimostra che i valori di  $I$ , ottenuti per estrapolazione a  $t = 0$ , in corrispondenza di vari valori di  $\eta$  imposti, soddisfano all'equazione [I, 1] <sup>(1)</sup>. E' così possibile costruire la caratteristica  $I - \eta$ , e risalire, da essa, ad  $I_a^\circ$  ed  $\alpha$ .

Qualora interveughano fenomeni di adsorbimento specifico delle sostanze reagenti, oppure quando la reazione elettrodica sia preceduta da una reazione omogenea non in equilibrio, si ottengono ancora diagrammi lineari di  $I$  in funzione di  $t^{1/2}$  (per tempi sufficientemente brevi). Nel primo caso, però, la densità di corrente di scambio apparente, ottenuta mediante l'extrapolazione suddetta dei valori di  $I$  a  $t = 0$ , contiene anche i parametri cinetici relativi al processo di adsorbimento, di difficile separazione. Nel secondo caso, i valori di  $I$ , estrapolati a  $t = 0$ , corrispondono alla condizione di equilibrio per la reazione omogenea.

### 3. - Metodo del gradino di tensione applicato all'intera cella.

La totale tensione di cella è scostata dal suo valore di equilibrio, mediante l'applicazione di un gradino di tensione (Vielstich e Delahay (6); (5)).

Valgono tutte le ipotesi enunciate nel § 2, ed, in più, l'ipotesi I, 3) <sup>(1)</sup>, per cui ci si riferisce alla relazione  $I - \eta$  linearizzata: [I, 2] <sup>(1)</sup>; il che limita a valori molto piccoli l'ampiezza  $\Delta V$  della perturbazione da imporre alla tensione di cella ( $\Delta V = \eta - Ir$ ;  $r =$  resistenza totale della cella e del circuito di cella).

Si ottiene ancora un diagramma lineare di  $I$  in funzione di  $t^{1/2}$  (per piccoli valori di  $t$ ), ed  $I_a^\circ$  è ricavata direttamente dall'intercetta per  $t = 0$ , con una precisione tanto maggiore, quanto minore è  $r$ . Per lo studio dei processi involventi scambi ionici molto rapidi (come avviene, ad es., operando in sali fusi: vedi Laitinen (7)), è, quindi, necessario che  $r$  sia molto piccola.

$\alpha$  non può essere ottenuto dalla caratteristica:  $I - \eta$ , in quanto si è fatto uso della relazione linearizzata [I, 2] <sup>(1)</sup>, che, appunto, non contiene  $\alpha$ . Il coefficiente di trasferimento è perciò determinato, come in IV, 2) <sup>(1)</sup>, dalle variazioni di  $I_a^\circ$  con  $C_o^\circ$  ed/od  $C_R^\circ$ .

Il limite superiore di  $K_a^0$ , perchè sia misurabile con l'uno o l'altro dei due metodi, che impiegano il gradino di tensione, è fissato da Delahay (5) in 0,2 cm/sec.

#### 4. - Metodo del gradino di corrente.

Le condizioni di equilibrio elettrochimico dell'elettrodo in istudio sono perturbate, facendo circolare in cella un gradino di corrente; si risale ai parametri cinetici dalla registrazione dell'andamento nel tempo della sovratensione: Fig. 6 (Lorenz (8); Berzins e Delahay (9); (5)).

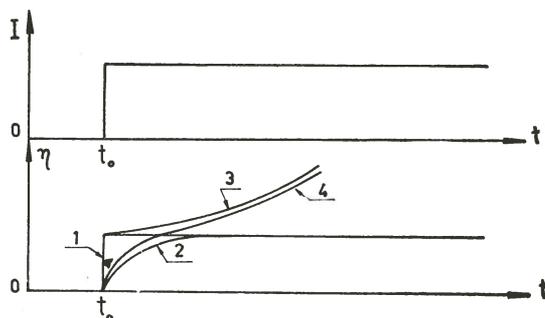


Fig. 6.

Valgono tutte le ipotesi enunciate nel § 3, inclusa la: I, 3) <sup>(1)</sup>, che restringe l'applicabilità del metodo ai casi in cui  $\eta$  sia molto piccola (non superiore, cioè, a qualche *mV*). E' preso in considerazione anche il processo di carica del DS, accanto a quelli di trasferimento della carica (processo elettrodico) e di diffusione (curva 4 in Fig. 6; le altre curve si riferiscono ai casi in cui si consideri: il solo trasferimento di carica (curva 1); il trasferimento di carica, tenendo conto della capacità del DS (curva 2); il trasferimento di carica, accompagnato da quello di materia (curva 3)).

Le condizioni iniziali, associate all'equazione di Fick, sono sempre quelle di I, 6) <sup>(1)</sup>; e così pure la condizione per  $x \rightarrow \infty$ , e quella che stabilisce che sia nulla la somma dei flussi per  $x = 0$ . Si prescrive, inoltre:  $I_t = I - C_1 \cdot dE/dt$  (ove:  $I_t$  = densità di corrente totale allo elettrodo;  $C_1$  = capacità differenziale del DS, riferita all'unità di area della superficie elettrodica).

Per valori di  $t$  non troppo piccoli ( $> 5 \cdot 10^{-5}$  sec), si trova che il diagramma di  $\eta$  in funzione di  $t^{1/2}$  ha andamento lineare.  $I_a^\circ$  è ricavata direttamente dall'intercetta per  $t = 0$  (purgata di un termine corrispondente alla carica del DS), ed  $\alpha$  dalle variazioni di  $I_a^\circ$  con  $C_o^\circ$  ed/od  $C_R^\circ$ .

Nel caso di adsorbimento specifico delle sostanze reagenti, oppure di reazione omogenea non in equilibrio, che preceda la reazione elettrodica, si può ripetere quanto già detto nel § 2: con la sola differenza che, qui, i diagrammi lineari di  $\eta$ , in funzione di  $t^{1/2}$ , si hanno per valori di  $t$  sufficientemente grandi.

Il limite superiore di  $K_a^\circ$ , perchè sia misurabile, è ancora dell'ordine di 0,2 cm/sec (Delahay (5)).

#### 5. - Metodo del doppio impulso di corrente.

I metodi di rilassamento finora visti ricorrono, in sostanza, a misure di corrente o di tensione, effettuate a tempi molto piccoli (corrispondenti, in corrente alternata, a frequenze molto grandi), prima, cioè, che si abbia un controllo cinetico prevalente da parte del processo di diffusione. Durante i primi momenti dell'elettrolisi, però, una parte cospicua della corrente totale è impiegata nel processo di carica del DS; e ciò impedisce l'osservazione diretta dei processi faradaici. Col metodo del doppio impulso di corrente ci si propone, appunto, di ovviare a queste difficoltà, in quanto il DS è rapidamente caricato, durante il primo impulso, di ampiezza  $I_1$ , alla tensione necessaria, perchè la reazione d'elettrodo possa procedere con velocità corrispondente all'ampiezza  $I_2$  del secondo impulso ( $I_2 < I_1$ ). Per ottenere questo, l'ampiezza  $I_1$  del primo impulso è regolata in modo che il transitorio di tensione, all'inizio del secondo impulso, presenti tangente orizzontale: Fig. 7.

In tal modo, per un breve intervallo di tempo, a partire dall'istante suddetto, la tensione rimane costante, e non ha, quindi, luogo nessuna ulteriore carica o scarica della capacità del DS; tutta la corrente  $I_2$  è, così, impiegata nel processo faradaico.

Gerischer e Krause (10) operano in condizioni, in cui la polarizzazione, legata al trasferimento di materia, sia trascurabile, ed impostano quindi la trattazione teorica sulle sole ipotesi: I, 1)<sup>(1)</sup>; I, 2)<sup>(1)</sup>; I, 3)<sup>(1)</sup> e I, 4)<sup>(1)</sup> (nelle [I, 1]<sup>(1)</sup> e [I, 2]<sup>(1)</sup> è ora:  $C_o^\circ = C_o$ ;  $C_R^\circ = C_R$ );

I, 7)<sup>(1)</sup>, che l'unico processo che abbia luogo sia quello elettrodico: trasferimento della carica; I, 8)<sup>(1)</sup>; I, 9)<sup>(1)</sup>; I, 12)<sup>(1)</sup>, che le caratteristiche del DS dipendano solo dall'elettrolita inerte in eccesso; I, 13)<sup>(1)</sup> e I, 14)<sup>(1)</sup>.

Si ha senz'altro:  $I_2 = I_a^\circ n F \eta / RT$ , con  $\eta$  valutato nell'istante  $t_1$ , in cui termina il primo impulso.

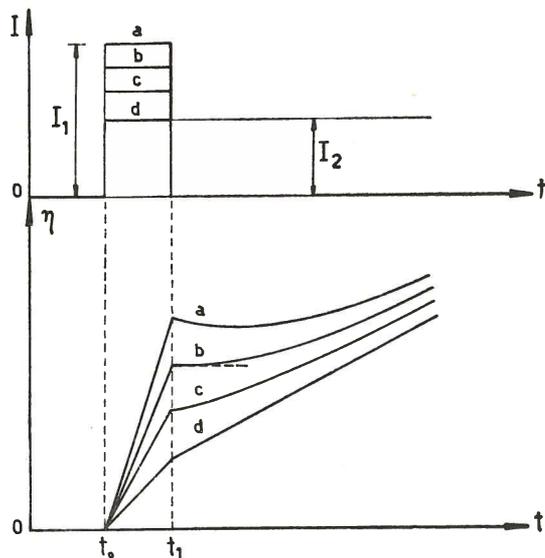


Fig. 7.

Matsuda, Oka e Delahay (11), (5), prendono in considerazione anche gli effetti della polarizzazione legata al trasferimento di materia, introducendo, quindi, le ulteriori ipotesi: I, 5)<sup>(1)</sup> e I, 6)<sup>(1)</sup>. Si perviene ad una relazione lineare fra  $\eta_{t_1}$  e  $t_1^{1/2}$  (per piccoli valori di  $t_1$ ). Poichè la sovratensione dovuta al trasferimento di materia, valutata all'istante  $t_1$ , svanisce al tendere di  $t_1$  a zero,  $I_a^\circ$  è ricavata direttamente dal valore di  $\eta_{t_1}$ , estrapolato a  $t_1 = 0$ . Il coefficiente di trasferimento è poi determinato dalle variazioni di  $I_a^\circ$  con  $C_o^\circ$  ed/od  $C_R^\circ$ .

Nel caso si abbia adsorbimento specifico all'elettrodo delle specie reagenti, vale sempre quanto già detto a proposito degli altri metodi: l'intercetta per  $t_1 = 0$  dà solo una densità di corrente di scambio formale, che dipende anche dai parametri cinetici del processo di adsorbimento.

Riprendendo quanto già detto nel § 2, a proposito della considerazione della struttura del DS nel porre le condizioni iniziali e dal contorno, associate all'equazione di Fick; facciamo osservare che la semplificazione, là introdotta, non è più accettabile nel caso del doppio impulso di corrente. Il problema è stato affrontato quantitativamente da Matsuda e Delahay (12), in condizioni di assenza di fenomeni di adsorbimento. Le concentrazioni  $C_o$  e  $C_R$ , che compaiono nella relazione linearizzata [I, 2]<sup>(1)</sup>, sono ricavate integrando un'equazione di Fick modificata, in cui si tenga conto del contributo al trasferimento di materia, dato dalla migrazione elettroforetica delle specie reagenti, oltrechè dalla loro diffusione; questo perchè il campo elettrico nel DS diffuso è molto più intenso che non all'interno della soluzione. Anche le condizioni iniziali ed al contorno, associate a tale equazione di Fick, sono modificate, in modo da includere gli effetti della ripartizione del potenziale elettrico nel DS diffuso (vedi: V, 2)<sup>(1)</sup>.

Si trova, così, che la densità di corrente di scambio  $I_m^o$ , ottenuta dall'estrapolazione a  $t_1 = 0$  del diagramma:  $\eta_{t_1}$  vs.  $t_1^{1/2}$ , può differire anche sensibilmente da  $I_a^o$ ; e similmente  $\alpha_m$ , determinato dalla variazione di  $I_m^o$  con la concentrazione delle sostanze reagenti, può differire da  $\alpha$ . Si ha:  $\alpha_m/\alpha \simeq I_m^o/I_a^o \geq 1$ , a seconda che la specie ionica, che si scarica all'elettrodo, è attratta o respinta nel DS diffuso.

Coi generatori di impulsi disponibili oggi (con tempi di salita dell'ordine di  $0,02 \mu$  sec), si potrebbero raggiungere, per  $t_1$ , valori di  $0,1 \mu$  sec; ma altre limitazioni (connesse, soprattutto, col sorgere di contributi spurii di tensione, dovuti all'induttanza del circuito ed agli elevati valori di  $di/dt$ ) fissano in  $1 \mu$  sec il più basso valore di  $t_1$ , presumibilmente ottenibile.

Prescrivendo che la sovratensione legata al trasferimento di materia non superi quella legata al trasferimento di carica, al tempo  $t_1 = 1 \mu$  sec, si ricava che il limite superiore di  $K_a^o$ , perchè sia misurabile, è di  $2 \text{ cm/sec}$  (Delahay (5)).

#### 6. - Metodo del treno di impulsi rettangolari di corrente.

Questo metodo, recentemente sviluppato da Haas e Harris (13), consente di tracciare le caratteristiche tensione-corrente di un qualsiasi elemento circuitale, alimentato da una serie di impulsi rettangolari di corrente, aventi ampiezza via via crescente, in corrispondenza di ogni istante, a partire dall'applicazione di ciascun impulso della serie. Lo

schema a blocchi dell'apparato sperimentale è rappresentato in Fig. 8, in cui: C è la cella, e G è un generatore di impulsi rettangolari di tensione, di ampiezza, durata e frequenza variabili. Se la resistenza della cella è trascurabile rispetto alla resistenza  $R_{\text{stand}}$ , la corrente di cella ha, essa pure, la forma di impulso rettangolare. Dato un certo impulso di corrente, e quindi un certo valore di I, per avere i valori di  $\eta$ , in corrispondenza dei vari istanti, a partire dall'applicazione dell'impulso stesso, occorre che l'oscillografo sia munito del dispositivo atto a realizzare il cosiddetto « delayed sweep » (orizzontale) (es.: Tektronix 535). È chiaro, allora, come, applicando un treno di impulsi ad I crescente (al limite, con continuità, per velocità di ripetizione sufficientemente alte), si ottengano varie curve  $\eta - I$ , ciascuna corrispondente, per l'appunto, ad un dato tempo, dall'inizio di ogni impulso.

A seconda dei valori di frequenza usati, si può fare in modo che, al termine di ogni impulso della serie, e prima dell'applicazione del successivo, il sistema ritorni ad assumere la tensione di equilibrio, oppure no; nel qual caso, la tensione registrata risente ancora degli effetti di polarizzazione, dovuti agli impulsi precedenti.

È superfluo notare che, coll'apparecchiatura descritta, si possono rilevare anche le risposte di tensione, in funzione del tempo, ad una serie di impulsi rettangolari di corrente, di ampiezza I successivamente crescente; (ciascuna curva  $\eta - t$  essendo caratterizzata da un certo valore di I).

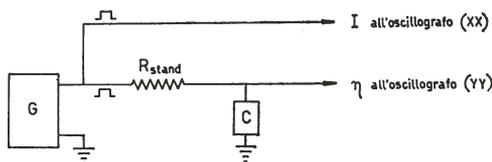


Fig. 8.

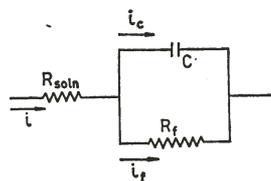


Fig. 9.

Presbrey e Schuldiner (14) hanno applicato questo metodo allo studio del processo di scarica dell'idrogeno su platino, in soluzione acida. Essi si pongono in condizioni di poter trascurare gli effetti dovuti alla diffusione, ed anche, limitando la durata degli impulsi di corrente a non oltre  $1000 \mu\text{se}$ , la reazione di combinazione e dissociazione:  $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ . (Si noti che, da precedenti studi in corrente continua, relativi alla sovratensione di idrogeno su platino, quest'ultima reazione

risulta essere molto più lenta di quella  $H^+ + \Theta \rightleftharpoons H$ ; Schuldiner (15)). Sono, quindi, prese in considerazione: 1) la caduta ohmica  $IR_{\text{soln}}$ , dovuta alla resistenza della soluzione compresa fra elettrodo e controlettrodo (non polarizzabile); 2) il processo di carica della capacità  $C$  del DS; 3) la reazione di scarica od ionizzazione:  $H^+ + \Theta \rightleftharpoons H$  (vedi Fig. 9, in cui  $R_f$  rappresenta la resistenza faradaica).

Valgono sempre le ipotesi: I, 2)<sup>(1)</sup>, che fissa, per la caratteristica: corrente faradaica-sovratensione, la forma:

$$i_f = i_0 \left[ \frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \exp(-\alpha \eta F/RT) - \frac{\theta}{\theta_0} \exp([1 - \alpha] \eta F/RT) \right]$$

ove:  $\theta_0$  rappresenta la frazione della superficie elettrodica ricoperta dall'idrogeno atomico adsorbito, in condizioni di equilibrio; mentre  $\theta$  è la stessa frazione, sotto passaggio di corrente; I, 8)<sup>(1)</sup> di unicità del processo faradaico; ed I, 9)<sup>(1)</sup> che la densità di corrente sia uniformemente distribuita; non si è invece, vincolati dal fatto che gli scostamenti dalla condizione di equilibrio debbano essere piccoli; anche se la densità di corrente di scambio e la capacità del DS sono ottenute dalla relazione fra sovratensione e corrente, in condizioni prossime a quelle di equilibrio ( $\eta \rightarrow 0$ ).

Riguardo al comportamento degli atomi di idrogeno adsorbiti, si suppone valida la teoria classica dell'adsorbimento isoterma, secondo Langmuir; ed infine, si ammette che la concentrazione degli idrogenioni nel DS, in soluzioni di solo acido, sia indipendente dalla densità di corrente (Frumkin (16)).

$R_{\text{soln}}$  è determinata dalla pendenza iniziale delle caratteristiche: tensione-corrente, corrispondenti a tempi di  $0,2 \div 0,5 \mu \text{ sec}$ , dall'inizio di ogni impulso di corrente. Il nascere della caduta ohmica  $IR_{\text{soln}}$  è, infatti, l'evento più rapido dei tre sopra considerati; a causa dei valori estremamente piccoli della capacità distribuita della soluzione, esso dipende solo dal tempo di salita del rettangolo di corrente.

Le curve: tensione-corrente, corrispondenti ai successivi istanti, sono poi corrette del termine:  $IR_{\text{soln}}$ , e rappresentano, allora, le caratteristiche:  $\eta - i$ .

Gli altri due eventi: carica del DS e reazione elettrodica, possono ulteriormente essere separati fra di loro. Infatti, entro i primi  $10 \mu \text{ sec}$ , dall'inizio di ogni impulso di corrente, si ha, approssimativamente:  $i \approx i_c$  (vedi Fig. 9); e, nei successivi istanti:  $i \approx i_f$ . Perciò, nei primi

10  $\mu$  sec, le caratteristiche  $\eta - i$  sono relative, soprattutto, al processo di carica del DS; e dalla loro pendenza, in prossimità della tensione di equilibrio:  $(i/\eta)_{\eta \rightarrow 0}$ , si risale alla capacità C del DS.

Negli istanti successivi, invece, le stesse caratteristiche rappresentano, essenzialmente, la relazione  $\eta - i_t$ , relativa al processo di scambio ionico (legge di Tafel). Ancora dalla pendenza  $(i/\eta)_{\eta \rightarrow 0}$ , oppure mediante estrapolazione ad  $\eta = 0$  delle rette di Tafel, si perviene alla densità di corrente di scambio  $i_0$ .

Presbrey e Schuldiner riportano i seguenti valori (alcuni dei quali riprodotti anche in Tab. I):

$$C \approx 100 \mu \text{ F/cm}^2.$$

$$i_0 = 0,13 \pm 0,02 \text{ A/cm}^2 \text{ (da } (i/\eta)_{\eta \rightarrow 0} \text{, unitamente a: } \eta = i_t RT/i_0 \cdot \text{F)}.$$

$i_{+0} = 0,07 \div 0,08 \text{ A/cm}^2 =$  densità di corrente di scambio anodica, determinata dalle rette di Tafel, corrispondenti a tempi di  $50 \div 200 \mu$  sec, dall'inizio di ogni impulso di corrente. Questi valori sono in accordo con quelli riportati da Dolin ed Ershler (17):  $i_{+0} = 0,088 \text{ A/cm}^2$ .

$i_{-0} = 0,09 \div 0,11 \text{ A/cm}^2 =$  densità di corrente di scambio catodica, determinata come  $i_{+0}$ , in corrispondenza a ritardi di  $30 \div 1000 \mu$ sec.

Quanto all'applicazione del metodo descritto allo studio di reazioni d'elettrodo molto rapide, tutto è legato alla possibilità di disporre di oscillografi, capaci di registrare le curve: corrente-sovratensione entro  $0,05 \mu$  sec, dall'inizio di ogni impulso rettangolare di corrente; e di generatori di impulsi più versatili di quelli attualmente in commercio. Sarebbe anche utile poter aumentare l'ampiezza massima ottenibile degli impulsi di corrente (che, nel caso specifico di Presbrey e Schuldiner, era di 180 mA, raggiungibili in circa 13 sec).

#### 7. - Metodo del raddrizzamento faradaico.

Questo metodo consiste, sostanzialmente, nel misurare l'effetto di raddrizzamento connesso con la non linearità dei processi elettrodiici, per cui anche le caratteristiche: tensione-corrente, non soddisfano più alle ipotesi: I, 3)<sup>(1)</sup> di andamento lineare ed I, 4)<sup>(1)</sup> di simmetria rispetto alla tensione di equilibrio  $E_e$ . (Doss (18); Barker (19); Oldham (20), e Delahay (5)). Se si fa percorrere la cella da una corrente alternata sinusoidale (avente, quindi, valor medio  $\bar{I} = 0$ ) la sovratensione  $E - E_e$  risulta dalla somma di una componente, pure alternata

sinusoidale, della stessa frequenza della corrente ed, in generale, non in fase con essa (corrente e sovratensione sono in fase solo nel caso limite di frequenza infinita), e di una componente periodica, di frequenza  $2f$ , conseguente, appunto, all'asimmetria della curva  $I - E$  attorno ad  $E_e$  (vedi già: III, 2)<sup>(1)</sup>. Il valor medio della sovratensione:  $\bar{E} - E_e$  è quindi diverso da zero; si ha, cioè, un effetto di raddrizzamento. Poichè  $\bar{I} = 0$ , nell'ipotesi che i processi: anodico e catodico siano esattamente opposti (e ciò è tanto più vero, quanto più si è prossimi alle condizioni di equilibrio) in definitiva non si svolge nessuna reazione chimica, e non vi è nessun fenomeno di polarizzazione, legata al trasferimento di materia, che alteri i valori medi delle concentrazioni. Ne segue che la tensione media di raddrizzamento faradaico è indipendente dal tempo, se si trascura la presenza del DS. Essa, inoltre, si annulla istantaneamente, all'interrompersi della corrente impressa (sempre trascurando la presenza del DS).

Oltre al caso dianzi considerato di:  $\bar{I} = 0$ , con controllo della corrente alternata, sono possibili i seguenti altri casi:

$\bar{I} = 0$ , con controllo della tensione alternata. Anche qui compare una tensione di raddrizzamento faradaico, esattamente come nel caso precedente.

$\bar{E} = E_e$ , con controllo della corrente alternata: compare una corrente di raddrizzamento faradaico  $I_r$ , che può essere compensata da una opposta corrente, impressa da una sorgente esterna, in modo che la tensione di equilibrio  $E_e$  resti inalterata.

$\bar{E} = E_e$ , con controllo della tensione alternata: vale quanto detto nel caso precedente.

Il fenomeno del raddrizzamento faradaico è spesso influenzato da importanti fattori, quali: l'adsorbimento specifico di una delle specie reagenti; l'intervento di una eventuale reazione omogenea non in equilibrio, che preceda il processo elettrodico di trasferimento della carica; la non linearità della capacità del DS; l'esistenza del DS diffuso. Tuttavia, queste complicazioni sono esaminate solo in un secondo tempo, ed i vari AA, si pongono, anzitutto, nelle condizioni espresse dalle ipotesi: I, 1)<sup>(1)</sup> di elettrodo inizialmente in condizioni di equilibrio elettrochimico; I, 5)<sup>(1)</sup> di contributo prevalente della diffusione al trasferimento di materia; I, 6)<sup>(1)</sup> di diffusione lineare; I, 7)<sup>(1)</sup> di considerare i soli processi di diffusione e di trasferimento della carica; I, 9)<sup>(1)</sup> di uniformità di distribuzione della densità di corrente; I, 13)<sup>(1)</sup> che non intervengano complicazioni, legate a fenomeni di superficie; I, 14)<sup>(1)</sup>

di equilibrio chimico locale in ogni punto della soluzione e rispetto a tutte le possibili reazioni omogenee; ed, infine, I, 2)<sup>(1)</sup> che postula il legame, espresso dalla: [I, 1]<sup>(1)</sup>, fra sovratensione e corrente faradaica. Si tiene conto, poi, della non linearità, della caratteristica:  $I - \eta$  (vengono meno le ipotesi: I, 3)<sup>(1)</sup> ed I, 4)<sup>(1)</sup>), introducendo i termini in  $\eta^2$  nello sviluppo in serie della [I, 1]<sup>(1)</sup>.

Barker (19), ad es., ponendosi implicitamente nella condizione:  $\bar{I} = 0$ , con controllo della corrente alternata ( $I = I_A \cdot \text{Sen } \omega t$ ), e trascurando, in un primo momento, la capacità del DS e la resistenza dell'elettrolita, assume che la risposta di tensione si possa esprimere come:  $E_e + \Delta \bar{E}_\infty - V_A \cdot \text{Sen } (\omega t - \vartheta_a)$ , ove:  $\Delta \bar{E}_\infty$  è la variazione di tensione media, prodotta dal fenomeno del raddrizzamento faradaico, quando il sistema è in equilibrio in assenza di corrente impressa; il segno — davanti a  $V_A$  corrisponde alla convenzione di considerare positive le correnti catodiche; ed, infine, per  $V_A$  e  $\vartheta_a$  si prendono i valori desunti dalla teoria classica dell'impedenza faradaica (trascurandone, cioè, la non linearità). Introducendo nella [I, 1]<sup>(1)</sup> questi valori di tensione e di corrente, assieme alle concentrazioni, anch'esse desunte dalla teoria dell'impedenza faradaica; ed arrestandosi, nello sviluppo in serie degli esponenziali, ai termini quadratici, Barker perviene ad esprimere analiticamente  $\Delta \bar{E}_\infty$  in funzione, fra l'altro, dei parametri cinetici:  $\alpha$  e  $K_f$  (costante di velocità alla tensione di equilibrio). Tale relazione, tuttavia, si può considerare esatta solo per  $V_A \rightarrow 0$ , a causa: (a) della non linearità dell'impedenza faradaica, per cui la componente alternata della risposta di tensione alla corrente impressa non è data, a rigore, da:  $V_A \cdot \text{Sen } (\omega t - \vartheta_a)$ ; (b) dell'aver trascurato, nello sviluppo in serie della [I, 1]<sup>(1)</sup>, i termini di ordine superiore al secondo. Il metodo è, quindi, applicabile solo per scostamenti molto piccoli dalla condizione di equilibrio.

Come già nel caso della teoria dell'impedenza faradaica (vedi Grahame: V, 5)<sup>(1)</sup> e Madden: V, 2)<sup>(1)</sup>), anziché procedere come Barker, si può, anche qui, partire dalla generica espressione  $I = f(E, C_o, C_r)$ , nel cui sviluppo ci si arresta ai termini del secondo ordine; introducendo la [I, 1]<sup>(1)</sup> (cioè una particolare forma della curva  $I - E$ ) solo in un secondo tempo. Questa è la via seguita da Delahay (5).

Si trova che:  $\Delta \bar{E}_\infty$  è proporzionale al quadrato di  $V_A$ ; per frequenze sufficientemente elevate (controllo cinetico da parte del processo di trasferimento della carica),  $\Delta \bar{E}_\infty / V_A^2$  varia linearmente con  $1/\sqrt{\omega}$ ; dall'intercetta a  $1/\sqrt{\omega} = 0$  e dalla pendenza di questo dia-

gramma si ottengono, rispettivamente,  $\alpha$  ed  $I_a^\circ$ ;  $\alpha$  può, altresì, essere determinato dalle variazioni di  $\Delta \bar{E}_\infty / V_A^2$  col rapporto  $C_o^\circ / C_R^\circ$ , cioè con la tensione di equilibrio  $E_e$ .

La considerazione della capacità  $C_1$  del DS, nel caso  $\bar{I}_{tot} = 0$ , e sotto l'ipotesi di poter ritenere  $C_1$ : indipendente dalla tensione, per piccoli scostamenti da  $E_e$ ; oltre che determinata soltanto dall'elettrolita inerte in eccesso (e, quindi, non influenzata dalle variazioni di  $C_o$  e  $C_R$ ; ipotesi: I, 12)<sup>(1)</sup>, porta alle conclusioni seguenti:  $\Delta \bar{E}$  risulta variabile nel tempo, e si ha:

$$\Delta \bar{E} = 0, \quad \text{per } t = 0; \quad \Delta \bar{E} \rightarrow \Delta \bar{E}_\infty, \quad \text{per } t \rightarrow \infty;$$

$$\Delta \bar{E} = \Delta \bar{E}_\infty \quad \text{per } t > 0, \quad \text{quando } C_1 = 0;$$

$$\Delta \bar{E} = 0 \quad \text{per } t \geq 0, \quad \text{quando } C_1 \rightarrow \infty.$$

Per valori di  $t$  sufficientemente grandi,  $\Delta \bar{E}$  varia linearmente con  $1/t^{1/2}$ ; il valore limite  $\Delta \bar{E}_\infty$  è praticamente raggiunto in pochi millisecondi, quando si tratti di processi elettrodici rapidi e di soluzioni sufficientemente concentrate.

La non linearità della caratteristica: volt-coulomb del DS dà luogo anch'essa, nel caso in cui il valor medio della corrente non faradaica sia uguale a zero, ad una variazione di tensione media  $\Delta \bar{E}_i$ : raddrizzamento non faradaico. In definitiva, la variazione totale di tensione media risulta dalla combinazione di  $\Delta \bar{E}$  e  $\Delta \bar{E}_i$ . Si ha:  $\Delta \bar{E}_{tot} = \Delta \bar{E}_i$  per  $t = 0$ ;  $\Delta \bar{E}_{tot} = \Delta \bar{E}_\infty$  per  $t \rightarrow \infty$ .

$\Delta \bar{E}_i$  e  $\Delta \bar{E}_\infty$  possono avere lo stesso segno oppure segno opposto (Fig. 10, rispettivamente: a) e b)).

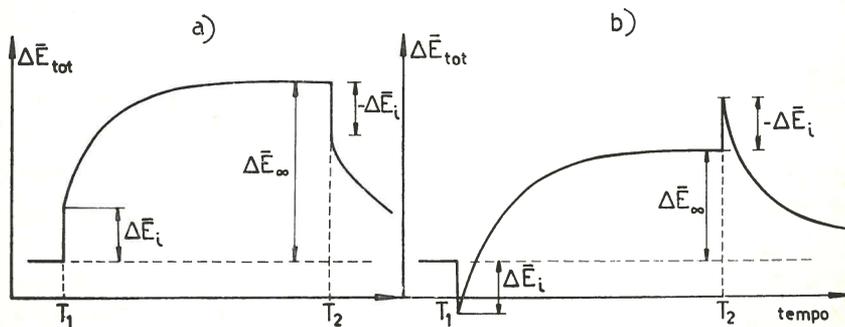


Fig. 10.

La corrente  $I = I_A \cdot \text{Sen } \omega t$  è inserita all'istante  $T_1$  ed interrotta in  $T_2$ .

Se si tien conto della resistenza di cella  $r$ , nel caso di  $\bar{E} = E_e$ , si trova che la corrente di raddrizzamento faradaico è principalmente determinata dalla stessa  $r$ , piuttosto che dai parametri cinetici della reazione elettrodica, quando la densità di corrente di scambio  $I_a^0$  sia molto elevata (vedi già: § 3).

Anche nel metodo del raddrizzamento faradaico, come già in quelli del doppio impulso e dell'impedenza faradaica (vedi: § 5 e V, 2)<sup>(1)</sup>, occorre introdurre una correzione alla teoria semplificata svolta, in modo da tener conto della struttura del DS, nel porre le condizioni iniziali ed al contorno, associate all'equazione di Fick. Tale correzione porta a concludere che, in assenza di adsorbimento specifico, il coefficiente di trasferimento misurato  $\alpha_m$  può essere maggiore o minore di quello effettivo  $\alpha$ , a seconda che la specie ionica, che si scarica all'elettrodo, sia attratta o respinta nel DS diffuso. Ciò può render conto, in qualche caso, di valori di  $\alpha$  insolitamente elevati, riportati da Barker (19); quantunque: l'adsorbimento specifico sia quasi sempre sufficiente a spiegare queste anomalie di comportamento.

Abbiamo già visto come si modifichi, secondo Barker (19), il circuito equivalente per l'impedenza faradaica, valido a tutte le frequenze, in presenza di adsorbimento specifico delle sostanze reagenti (vedi: Fig. II, 3<sup>(1)</sup> in II)<sup>(1)</sup>, e V, 3)<sup>(1)</sup>). Aggiungiamo qui che esso va ulteriormente modificato, se l'ipotesi che i processi di adsorbimento e desorbimento siano molto rapidi non è verificata; e che il coefficiente di trasferimento, misurato col metodo del raddrizzamento faradaico, risulta circa uguale all'unità.

Se il processo di trasferimento della carica è preceduto da una reazione chimica non in equilibrio (reazione omogenea nella soluzione, oppure eterogenea alla superficie di separazione: elettrodo-soluzione), il valore di  $\alpha$ , ottenuto dall'estrapolazione di  $\Delta \bar{E}_\infty / V_A^2$  a  $1/\sqrt{\omega} = 0$ , può essere affetto da errore. In particolare, nel caso che la resistenza  $r_{ct}$ , legata al processo di trasferimento della carica, sia trascurabile, alle alte frequenze usate, rispetto alla resistenza di polarizzazione di reazione  $(r_{rp})_0$ , si trova che  $\alpha$  tende apparentemente a zero. Bassi valori di  $\alpha$  sono ottenuti da Barker (19) nei processi:

di riduzione dello ione cadmio in soluzioni di fluoruri, solfati, perchlorati e nitrati;

di riduzione degli ioni: ferro, cobalto, manganese e nichel in soluzioni di  $\text{NaClO}_4$ ;

di riduzione degli ioni: rame, indio e bismuto in soluzione  $1\text{M HClO}_4$ .

Come conclusione, secondo Delahay (5), i metodi che impiegano il gradino di tensione e di corrente, oppure la corrente alternata, si possono ritenere equivalenti. I metodi in corrente alternata hanno il vantaggio di una maggior accuratezza intrinseca, rispetto ai metodi che richiedono la registrazione oscillografica dei transitori. In compenso, questi ultimi danno direttamente la dipendenza dal tempo di  $\eta$  e di  $I$ , mentre, in corrente alternata, a ciò si può giungere solo indirettamente, studiando la dipendenza dalla frequenza.

Il metodo del raddrizzamento faradaico sembra offrire le maggiori possibilità (determinazione di costanti di velocità fino a  $10 \div 100$  cm/sec), in quanto elimina le difficoltà connesse con la capacità del DS e la resistenza di cella. Infatti, le condizioni, in cui la corrente alternata di cella è determinata principalmente dalla capacità del DS, sono proprio quelle relative al caso:  $\bar{I} = 0$ , con controllo della tensione alternata; ed inoltre, l'uso di un filtro passa-basso nella misura di  $\Delta \bar{E}_\infty$  permette di ottenere  $I_a^\circ$  ed  $\alpha$ , anche quando la resistenza di cella è molto maggiore della resistenza  $r_{ct}$ , legata al processo di trasferimento della carica. Tuttavia, nel caso di processi così rapidi, manca ancora un sufficiente corredo sperimentale, per cui anche i limiti effettivi di questo metodo non sono noti.

Ecco, infine, un quadro comparativo dei risultati cinetici ottenuti coi vari metodi, in soluzioni acquose ed in sali fusi: Tab. I.

TABELLA I

Sperimentatori	Elettrodo	Condizioni sperimentali e riferimenti al testo	Metodo di misura	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	K (cm/sec)	$\alpha$	$\Delta H^*$ (Kcal)
Randles (7) (1)	Tl (Hg) — Tl <sup>+</sup>	vedi III, 1) (1) e IV, 1) (1); elettrolita inerte: 1 M KNO <sub>3</sub>	corrente alternata				—
»	Pb (Hg) — Pb <sup>2+</sup>	»	»				—
»	Zn (Hg) — Zn <sup>2+</sup>	»	»		3,5.10 <sup>-3</sup>		8,8
»	»	»	»		4,0.10 <sup>-3</sup>		8,6
»	»	»	»		8,0.10 <sup>-3</sup>		9,3
»	»	»	»		1,7.10 <sup>-2</sup>		7,0
»	»	»	»		7,0.10 <sup>-2</sup>		5,6
»	Cu (Hg) — Cu <sup>2+</sup>	»	»		4,5.10 <sup>-2</sup>		9,0
»	Bi (Hg) — Bi <sup>3+</sup>	»	»		3,0.10 <sup>-4</sup>		10,0
»	»	»	»		> 1		—
»	Hg — FeOx <sup>4-</sup> / FeOx <sup>3-</sup>	»	»		> 1		—

I riferimenti alla nota precedente sono contrassegnati col simbolo (1).  
 (\*) Entalpia di attivazione, dedotta dai diagrammi di log K in funzione di 1/T.

(segue Tabella I)

Sperimentatori	Elettrodo	Condizioni sperimentali e riferimenti al testo	Metodo di misura	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	K (cm/sec)	$\alpha$	$\Delta H^*$ (Kcal)
Randles (7) (1)	Hg — V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup>	vedi III, 1) (1) e IV, 1) (1); elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub>	corrente alternata		4,0.10 <sup>-3</sup>	6,5	
»	Hg — Cr <sup>2+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	»	»		1,0.10 <sup>-5</sup>	—	
»	Hg — Cr(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> / Cr(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	»	»		2,5.10 <sup>-1</sup>	piccolo	
»	Pt — FeOx <sub>3</sub> <sup>4-</sup> / FeOx <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	»	»		9.10 <sup>-3</sup>	3	
»	Pt — Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> / Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	»	»		9.10 <sup>-2</sup>	4	
Sluyters(10)(1)	Zn (Hg) — Zn <sup>2+</sup>	vedi III, 3) (1) e IV, 3) (1); elettrolita inerte: 1M NaClO <sub>4</sub> + 10 <sup>-3</sup> M HClO <sub>4</sub>	»		3,26.10 <sup>-3</sup>	0,696	
Gerischer (9) (1)	»	elettrolita inerte: 0,9 M NaClO <sub>4</sub> ; i valori qui ri- portati sono stati calcolati da Sluyters dai dati di Gerischer	»		5,29.10 <sup>-3</sup>	0,72	9,1
Vielstich- Gerischer (4)	»	elettrolita inerte: 1 M NaClO <sub>4</sub>	gradino di ten- sione applicato all' elettrodo	2,1		0,70	
Gerischer (32) (1)	Cd (Hg) — Cd <sup>2+</sup>	»	corrente alternata		4,2.10 <sup>-2</sup>	0,17	
Berzins- Delahay (9)	»	»	gradino di corrente		4,5.10 <sup>-2</sup>	0,22	

(segue Tabella I)

Sperimentatori	Elettrodo	Condizioni sperimentali e riferimenti al testo	Metodo di misura	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	K (cm/sec)	$\alpha$	$\Delta H$ (*) (Kcal)
Gerischer-Krause (10)	Cd(Hg) — Cd <sup>2+</sup>	elettrolita inerte: 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 25°C	doppio impulso di corrente			0,11	
Vielstich Delahay (6)	»	» 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 25°C	gradino di tensione applicato alla cella		2,6.10 <sup>-2</sup>	0,25	
Gerischer-Krause (10)	Hg — Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 25°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 35. 10 <sup>-4</sup> M	doppio impulso di corrente	320 ÷ 350		0,7	2 ± 0,5
»	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 25°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 5,9. 10 <sup>-4</sup> M	»	80 ÷ 90		0,7	»
»	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 25°C; condizioni standard	»	16,5.10 <sup>3</sup>		0,7	»
»	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 0°C; condizioni normali	»	14.10 <sup>3</sup>		0,7	»
»	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; — 38, 8°C; elettrodo liquido; condizioni normali	»	10.10 <sup>3</sup>		0,7	»
»	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; — 38, 9°C; elettrodo solido; condizioni normali	»	8,5.10 <sup>3</sup>		0,7	»
Gerischer-Staubach (21)	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 0°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 4. 10 <sup>-3</sup> M	corrente alternata	400 ÷ 500		0,6	10 ± 1
»	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 0°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 4. 10 <sup>-3</sup> M	gradino di tensione applicato all'elettrodo	∞ 150		0,6	»
»	»	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 0°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 20. 10 <sup>-3</sup> M	»	∞ 500		0,6	»

(segue Tabella I)

Spesimentatori	Elettrodo	Condizioni sperimentali e riferimenti al testo	Metodo di misura	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	K (cm/sec)	$\alpha$	$\Delta H$ (*) (Kcal)
Gerischer-Krause (10)	Hg — Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 25°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 10 · 10 <sup>-4</sup> M	doppio impulso di corrente	124- 140		0,7	
Delahay e coll. (11)	»	elettrolita inerte: 0,98 M HClO <sub>4</sub> ; 25°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 10 · 10 <sup>-4</sup> M	doppio impulso di corrente	250			
Randles (7) (1)	Cd (Hg) — Cd <sub>aq</sub> <sup>2+</sup>	elettrolita inerte: 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 25°C	corrente alternata		0,085	0,12	
Barker (22)	»	elettrolita inerte: 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 25°C	raddrizzamento faradaico		0,08	0,08	
Randles (7) (1)	»	elettrolita inerte: 1 M KCl; 25°C	corrente alternata		≈ 5	≈ 0,7	
Barker (22)	»	elettrolita inerte: 1 M KCl; 25°C	raddrizzamento faradaico		2,9	0,78	
Randles (7) (1)	Tl (Hg) — Tl <sup>+</sup>	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 25°C	corrente alternata		1,8	0,52	
Barker (22)	»	»	raddrizzamento faradaico		1,2	0,69	
Randles (7) (1)	Pb (Hg) — Pb <sup>2+</sup>	»	corrente alternata		2,0	0,5	
Barker (22)	»	»	raddrizzamento faradaico		3,3	0,6	
Barker (19)	Cd (Hg) — Cd <sup>2+</sup>	elettrolita inerte: 1 M KNO <sub>3</sub> ; 22°C; C <sub>Cd<sup>2+</sup></sub> = 5 · 10 <sup>-5</sup> mol/cm <sup>3</sup> ; C <sub>Cd(Hg)}</sub> = 10 <sup>-3</sup> mol/cm <sup>3</sup>	»		1,2	0,12	
»	Hg — Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	elettrolita inerte: 1 M HClO <sub>4</sub> ; 22°C; C <sub>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub> = 5 · 10 <sup>-5</sup> M	»		≈ 5	0,25- 0,75	

(segue Tabella I)

Sperimentatori	Elettrodo	Condizioni sperimentali e riferimenti al testo	Metodo di misura	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	K (cm/sec)	$\alpha$	$\Delta H$ (*) (Kcal)
Piontelli e coll. (3)	Sovratensione di idrogeno su Sn policristallino	soluzione:: HClO <sub>4</sub> 0,03 M; Temp. $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 45^\circ\text{C} \\ 65^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	impulsi rettangolari di corrente	$\left. \begin{array}{l} 0,5 \cdot 10^{-5} \\ 1,10^{-5} \\ 0,317 \cdot 10^{-4} \end{array} \right\}$			9
»	»	» HCl 0,03 M; » $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 45^\circ\text{C} \\ 65^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	»	$\left. \begin{array}{l} 0,178 \cdot 10^{-5} \\ 0,355 \cdot 10^{-5} \\ 0,632 \cdot 10^{-5} \end{array} \right\}$			7
»	Sovratensione di idrogeno su Cd policristallino	» HClO <sub>4</sub> 0,005 M; » $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 40^\circ\text{C} \\ 55^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	»	$\left. \begin{array}{l} 1,10^{-5} \\ 0,632 \cdot 10^{-5} \\ 0,126 \cdot 10^{-4} \end{array} \right\}$			—
»	»	» HClO <sub>4</sub> 0,020 M; » $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 40^\circ\text{C} \\ 55^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	»	$\left. \begin{array}{l} 0,563 \cdot 10^{-5} \\ 0,159 \cdot 10^{-4} \\ 0,141 \cdot 10^{-4} \end{array} \right\}$			5
»	Sovratensione di idrogeno su Bi policristallino	» HClO <sub>4</sub> 0,1 M; » $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 55^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	»	$\left. \begin{array}{l} 0,892 \cdot 10^{-5} \\ 0,279 \cdot 10^{-4} \end{array} \right\}$			—
»	Sovratensione di idrogeno su monoerist. di Ni (100)	» » » $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 45^\circ\text{C} \\ 65^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	»	$\left. \begin{array}{l} 0,141 \cdot 10^{-1} \\ 0,224 \cdot 10^{-1} \\ 0,356 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$			5
»	Sovratensione di idrogeno su monoerist. di Ni (110)	» HClO <sub>4</sub> 0,15 M; » $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 45^\circ\text{C} \\ 65^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	»	$\left. \begin{array}{l} 0,633 \cdot 10^{-2} \\ 0,892 \cdot 10^{-2} \\ 0,183 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$			6
»	Sovratensione di idrogeno su monoerist. di Ni (111)	» HClO <sub>4</sub> 0,15 M; » $\left. \begin{array}{l} 25^\circ\text{C} \\ 45^\circ\text{C} \\ 65^\circ\text{C} \end{array} \right\}$	»	$\left. \begin{array}{l} 0,633 \cdot 10^{-2} \\ 0,141 \cdot 10^{-1} \\ 0,282 \cdot 10^{-1} \end{array} \right\}$			10
Schuldiner (14)	Sovratensione di idrogeno su Pt	vedi: § 6	treno di impulsi rettangolari di corrente	0,13 · 10 <sup>3</sup>			—

(segue Tabella I)

Sperimentatori	Elettrodo	Condizioni sperimentali e riferimenti al testo	Metodo di misura	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	K (cm/sec)	$\alpha$	$\Delta H^{(*)}$ (Kcal)
Laitinen e coll. (13) (1)	Cd — Cd <sup>2+</sup>	misura in bagno di cloruri fusi (eutettico KCl — LiCl) 450°C	gradino di tensione applicato alla cella	210.10 <sup>3</sup> (**)	0,4	0,13	
»	»	»	doppio impulso di corrente	210.10 <sup>3</sup> (**)	0,4	0,13	
»	Zn — Zn <sup>2+</sup>	»	»	150.10 <sup>3</sup> (**)	0,3	0,16	
»	Pb — Pb <sup>2+</sup>	»	»	30.10 <sup>3</sup> (**)	0,01	0,38	
»	Ag — Ag <sup>+</sup>	»	»	190.10 <sup>3</sup> (**)	0,65	0,16	
»	Zn — Zn <sup>2+</sup>	»	gradino di tensione applicato alla cella	150.10 <sup>3</sup> (**)	0,4	0,10	
»	Bi — Bi <sup>3+</sup>	»	»	8.10 <sup>3</sup> (**)	0,0009	0,5	
»	Ni — Ni <sup>2+</sup>	»	doppio impulso di corrente	110.10 <sup>3</sup> (**)	0,1	0,25	
Randles White (29) (1)	Ni (Hg) — Ni <sup>2+</sup>	misura in bagno di nitrati fusi; 140°C	corrente alternata		4,2.10 <sup>-3</sup>	0,41	

(\*\*) Densità di corrente di scambio « molare » (cioè: alla concentrazione di 1 mole/litro).

## BIBLIOGRAFIA

- (1) MAZZA, *Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett., (A), 95, 947 (1961).*
- (2) YEAGER, The measurement of polarization. Technical Report (1960).
- (3) PIONTELLI, BERTOCCI, TAMPLENIZZA, *Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett., (A), 91, 378 (1957).*  
PIONTELLI, PERALDO BICELLI, *Rend. Acc. Naz. Lincei, VIII, 27, 162 (1959).*  
PIONTELLI, PERALDO BICELLI, LA VECCHIA, *ibid., VIII, 27, 312 (1959).*  
PIONTELLI, PERALDO BICELLI, LA VECCHIA, *ibid., VIII, 28, 139 (1960).*  
PIONTELLI, PERALDO BICELLI, LA VECCHIA, *ibid., VIII, 28, 777 (1960).*  
PIONTELLI, PERALDO BICELLI, GRAZIANO, *ibid., VIII, 30, 149 (1961).*
- (4) GERISCHER and VIELSTICH, *Z. Physik. Chem., N. F., 3, 16 (1955).*  
VIELSTICH and GERISCHER, *Z. Physik. Chem., N. F., 4, 10 (1955).*
- (5) DELAHAY, The study of fast electrode processes by relaxation methods (1960).
- (6) VIELSTICH and DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc., 79, 1874 (1957).*
- (7) LAITINEN, TISCHER and ROE, *J. Electrochem. Soc., 107, 546 (1960).*
- (8) LORENZ, *Z. Elektrochem., 58, 912 (1954).*
- (9) BERZINS and DELAHAY, *J. Chem. Phys., 23, 972 (1955).*  
BERZINS and DELAHAY, *Z. Elektrochem., 59, 792 (1955).*  
BERZINS and DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc., 77, 6448 (1955).*
- (10) GERISCHER and KRAUSE, *Z. Physik. Chem. N. F., 10, 264 (1957).*  
GERISCHER and KRAUSE, *Z. Physik. Chem. N. F., 14, 184 (1958).*
- (11) MATSUDA, OKA and DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc., 81, 5077 (1959).*
- (12) MATSUDA and DELAHAY, *J. Phys. Chem., 64, 332 (1960).*
- (13) HAAS and HARRIS, *Rev. Scientific Instr., 30, 623 (1959).*
- (14) PRESBREY and SCHULDINER, The application of an X-Y pulsed measuring system to polarization studies, Part I: the hydrogen reaction on platinum. NRL Report 5616 (1961).
- (15) SCHULDINER, *J. Electrochem. Soc., 99, 488 (1952).*  
SCHULDINER, *J. Electrochem. Soc., 101, 426 (1954).*  
SCHULDINER, *J. Electrochem. Soc., 106, 691 (1959).*  
SCHULDINER, *J. Electrochem. Soc., 108, 384 (1961).*
- (16) FRUMKIN, *Acta Physicochimica USSR, 6, 502 (1937).*
- (17) DOLIN and ERSHLER, *Acta Physicochim., USSR, 13, 747 (1940).*
- (18) DOSS and AGARWAL, *J. Sci. Industr. Res. India, 9 B, 280 (1950).*  
DOSS and AGARWAL, *Proc. Indian Acad. Sci., 34 A, 263 (1951).*  
DOSS and AGARWAL, *Proc. Indian Acad. Sci., 35 A, 45 (1952).*
- (19) BARKER, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, May 1959, Yeager editor, Wiley, New York, pag. 325.*
- (20) OLDHAM, *Trans. Faraday Soc., 53, 80 (1957).*
- (21) GERISCHER und STAUBACH, *Z. Physik. Chem. N. F., 6, 118 (1956).*
- (22) BARKER, FAIRCLOTH and GARDNER, *Nature, 181, 247 (1958).*  
BARKER, *Anal. Chim. Acta, 18, 118 (1958).*