

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

CLAUDIO FURLANI, ANITA FURLANI, ANNA MARIA  
GIULIANI

## Nuovi casi di processi cinetici e catalitici in crono-potenziometria. Nota II

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.5, p. 310–321.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_37\\_5\\_310\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_5_310_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

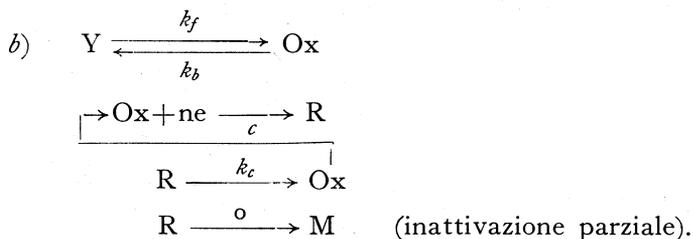
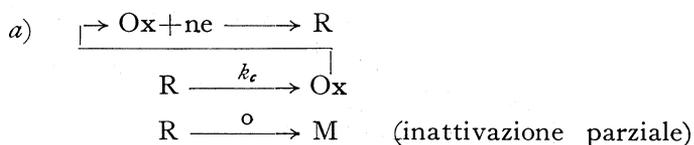
---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica.** — *Nuovi casi di processi cinetici e catalitici in cronopotenziometria* (\*). Nota II di CLAUDIO FURLANI, ANITA FURLANI e ANNA MARIA GIULIANI, presentata (\*\*) dal Corrisp. G. SARTORI.

Il trattamento teorico della relazione fra  $i_0$  e  $\tau$  per vari tipi di processi elettrodici in cronopotenziometria è stato sviluppato principalmente da Delahay e coll. [1, 2, 3, 4]. In una nostra Nota precedente [4] avevamo considerato alcuni casi di correnti catalitiche complicate da processi cinetici di primo ordine, non ancora trattati da altri Autori. Abbiamo ora considerato e riferiamo nella presente Nota due ulteriori casi di correnti catalitiche complesse, che corrispondono agli schemi:



Il caso *a)* corrisponde al tipo più semplice di reazione catalitica, complicato però dal fatto che il prodotto di riduzione R può trasformarsi parzialmente, attraverso ad una reazione di ordine zero, in un prodotto inattivo M, anziché ritrasformarsi nel prodotto ossidato Ox attraverso la reazione catalitica.

Nel secondo caso invece esiste anche una reazione precedente la reazione elettrodica di riduzione. La sostanza riducibile Ox viene ad originarsi attraverso ad una reazione di equilibrio dalla sostanza Y esistente in soluzione. Si ha quindi un sommarsi dell'effetto catalitico e dell'effetto cinetico (reazione lenta precedente la scarica).

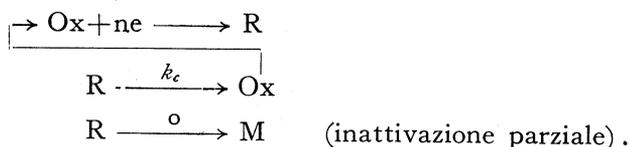
Nelle trattazioni teoriche dei processi elettrodici che qui riportiamo abbiamo fatto uso di alcune semplificazioni, assumendo, analogamente a quanto proposto da Delahay [3], che il trasferimento delle specie reagenti verso e

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della Università di Roma - Centro Nazionale di Chimica dei Composti di Coordinazione del C.N.R.

(\*\*) Nella seduta del 14 novembre 1964.

dall'elettrodo sia regolato dalla diffusione, essendo minimizzati gli effetti di migrazione e convezione, che il processo avvenga in condizioni di diffusione lineare semi infinita [3] e che l'elettrolisi sia condotta a corrente costante su un elettrodo piano.

Caso a):



La variazione delle concentrazioni delle sostanze R ed Ox nel tempo può essere espressa dalla II equazione di Fick, modificata per i termini cinetici:

$$(I) \quad \begin{cases} \frac{\partial C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x^2} + k_c C_{\text{R}} \\ \frac{\partial C_{\text{R}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{R}} \frac{\partial^2 C_{\text{R}}(x, t)}{\partial x^2} - k_c C_{\text{R}} \end{cases}$$

dove  $k_c$  è la costante di velocità formale della reazione catalitica. Per la risoluzione di questi sistemi di equazioni differenziali abbiamo posto le seguenti condizioni al limite:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} \right]_{x=0} &= \frac{i_0}{nFD_{\text{Ox}}} = \lambda \\ \left[ \frac{\partial C_{\text{R}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} &= -\frac{i_0}{nFD_{\text{R}}} + a = -\lambda + a. \end{aligned}$$

Queste condizioni esprimono che il flusso della sostanza Ox è costante alla superficie dell'elettrodo e che il flusso della sostanza R non è uguale e di segno contrario a quello della sostanza Ox, in modo che la somma sia zero; il flusso della sostanza R è diminuito di una quantità costante  $a$ , corrispondente alla quantità di R che viene inattivata sulla superficie elettrodica con una reazione di ordine zero.

Le condizioni iniziali sono:

$$\text{per } t = 0 \quad C_{\text{Ox}} = C^0 \quad C_{\text{R}} = 0.$$

Ponendo ora come variabili ausiliarie  $\chi(x, t) = C_{\text{Ox}} + C_{\text{R}}$   $\varphi(x, t) = C_{\text{R}}$  e considerando  $D_{\text{Ox}} = D_{\text{R}} = D$ , si potrà trasformare la (I)

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial \chi(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \chi(x, t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} - k_c \varphi. \end{cases}$$

Le nuove condizioni al limite saranno:

$$\left[ \frac{\partial \chi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = a \quad \left[ \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\lambda + a.$$

Operando le trasformazioni di Laplace rispetto alla variabile  $t$  avremo:

$$\left[ \frac{\partial \bar{\chi}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{a}{s} \quad \left[ \frac{\partial \bar{\varphi}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{-\lambda + a}{s}$$

da cui il sistema di equazioni differenziali ordinarie:

$$(3) \quad \begin{cases} D \frac{\partial^2 \bar{\chi}(x, s)}{\partial x^2} - s \bar{\chi}(x, s) + C^0 = 0 \\ D \frac{\partial^2 \bar{\varphi}(x, s)}{\partial x^2} - (s + k_c) \bar{\varphi}(x, s) = 0 \end{cases}$$

Le soluzioni a queste equazioni sono date da:

$$\bar{\chi}(x, s) = \frac{C^0}{s} + N \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right)$$

$$\bar{\varphi}(x, s) = M \exp\left(-\sqrt{\frac{s+k_c}{D}} x\right).$$

Le costanti di integrazione  $M$  ed  $N$  possono essere ottenute derivando  $\bar{\chi}$  e  $\bar{\varphi}$  rispetto ad  $x$ ; per  $x = 0$ :

$$(4) \quad \begin{cases} N = -\frac{a\sqrt{D}}{s^{3/2}} & M = \frac{(\lambda - a)\sqrt{D}}{s\sqrt{s+k_c}} \\ \bar{\chi}(x, s) = \frac{C^0}{s} - \frac{a\sqrt{D}}{s^{3/2}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \\ \bar{\varphi}(x, s) = \frac{(\lambda - a)\sqrt{D}}{s\sqrt{s+k_c}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s+k_c}{D}} x\right). \end{cases}$$

Operando le trasformazioni inverse di Laplace si riottengono  $\chi$  e  $\varphi$  come funzioni delle variabili  $x$  e  $t$ :

$$(5) \quad \begin{cases} \chi(x, t) = C^0 - 2a \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + ax \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ \varphi(x, t) = \frac{(\lambda - a)\sqrt{D}}{2\sqrt{k_c}} \left[ \exp\left(-x\sqrt{\frac{k_c}{D}}\right) + \exp\left(-x\sqrt{\frac{k_c}{D}}\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{k_c t} - \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \right. \\ \left. - \exp\left(x\sqrt{\frac{k_c}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{k_c t} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]. \end{cases}$$

Le equazioni risolutive sono dunque alquanto complicate; ricordiamo tuttavia che le grandezze realmente significative per lo studio di processi elettrodici sono le concentrazioni  $C_i(0, t)$ , calcolate alla superficie dell'elettrodo ( $x = 0$ ), e che per giungere a tale risultato si può più semplicemente porre  $x = 0$  nelle equazioni (4). Si ha allora:

$$(6) \quad \begin{cases} \bar{\chi}(0, s) = \frac{C^0}{s} - \frac{a\sqrt{D}}{s^{3/2}} \\ \bar{\varphi}(0, s) = \frac{(\lambda - a)\sqrt{D}}{s\sqrt{s+k_c}} \end{cases}$$

ed operando le trasformazioni inverse di Laplace sulle equazioni (6) si ha:

$$\chi(0, t) = C^0 - \frac{2a\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} = C_{Ox}(0, t) + C_R(0, t)$$

$$\varphi(0, t) = \frac{(\lambda - a)\sqrt{D}}{\sqrt{k_c t}} \sqrt{t} \operatorname{erf} \sqrt{k_c t} = C_R(0, t).$$

Isolando  $C_{Ox}(0, t)$ :

$$(7) \quad C_{Ox}(0, t) = \chi(0, t) - C_R = C^0 - \frac{2a\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} - \frac{(\lambda - a)}{\sqrt{k_c t}} \sqrt{t} \operatorname{erf} \sqrt{k_c t}.$$

Al tempo di transizione  $\tau$   $C_{Ox}(0, \tau) = 0$ . Eguagliando quindi la (7) a zero, ricordando che

$$\lambda = \frac{i_0}{nFD} \quad \text{e} \quad i_0 \tau_d^{1/2} = \frac{nFD^{1/2} \pi^{1/2} C^0}{2}$$

dove  $\tau_d$  è il tempo di transizione in assenza di effetti catalitici, e ponendo  $\gamma = \sqrt{k_c t_c}$  si ha:

$$\begin{aligned} C^0 - \frac{2a\sqrt{D}\tau_c}{\sqrt{\pi}} - \frac{2i_0\sqrt{\tau_c}}{nF\sqrt{\pi D}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\operatorname{erf} \gamma}{\gamma} + \frac{2a\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau_c} \left( \frac{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \gamma}{2\gamma} \right) = \\ = C^0 - \frac{2i_0\sqrt{\tau_c}}{nF\sqrt{\pi D}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\operatorname{erf} \gamma}{\gamma} - \frac{2a\sqrt{D}\tau_c}{\sqrt{\pi}} \left( 1 - \frac{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \gamma}{2\gamma} \right) = 0. \end{aligned}$$

Da questa relazione si può ricavare il rapporto:

$$(8) \quad \frac{i_0 \tau_c^{1/2}}{i_0 \tau_d^{1/2}} = \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \gamma} - \frac{2a\sqrt{D}}{\sqrt{\pi} C^0} \sqrt{\tau_c} \left( \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \gamma} - 1 \right).$$

Dando ad  $a$  le dimensioni di un flusso, cioè:  $a = a_0/nFD$  e sostituendo nella (8) si arriva alla seguente relazione finale.

$$(9) \quad \frac{i_0 \tau_c^{1/2}}{i_0 \tau_d^{1/2}} = \frac{\frac{2\gamma}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \gamma}}{1 + \frac{a_0}{i_0} \left( \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \gamma} - 1 \right)}.$$

Questa equazione mette in relazione il tempo di transizione  $\tau_c$  osservabile in presenza della reazione catalitica esposta nello schema *a*) con il tempo di transizione  $\tau_d$  che si avrebbe allo stesso valore di densità di corrente in assenza di effetti catalitici.

In assenza del processo di inattivazione si ha  $a_0 = 0$ . Il termine al denominatore della (9) diventa 1 e si ritrova la stessa espressione derivata da Delahay per processi catalitici semplici (2).

Riportiamo in fig. 1, a titolo di esempio, la variazione del rapporto  $i_0 \tau_c^{1/2}/i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$  per diversi valori di  $a_0$ , avendo posto  $k_c = 10 \text{ sec}^{-1}$  ed  $i_0 \tau_d = 5 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$ , ed in fig. 2 la variazione del rapporto  $i_0 \tau_c^{1/2}/i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$  per diversi valori di  $k_c$ , avendo posto  $a_0 = 0,5 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$  ed  $i_0 \tau_d^{1/2} = 5 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$ .

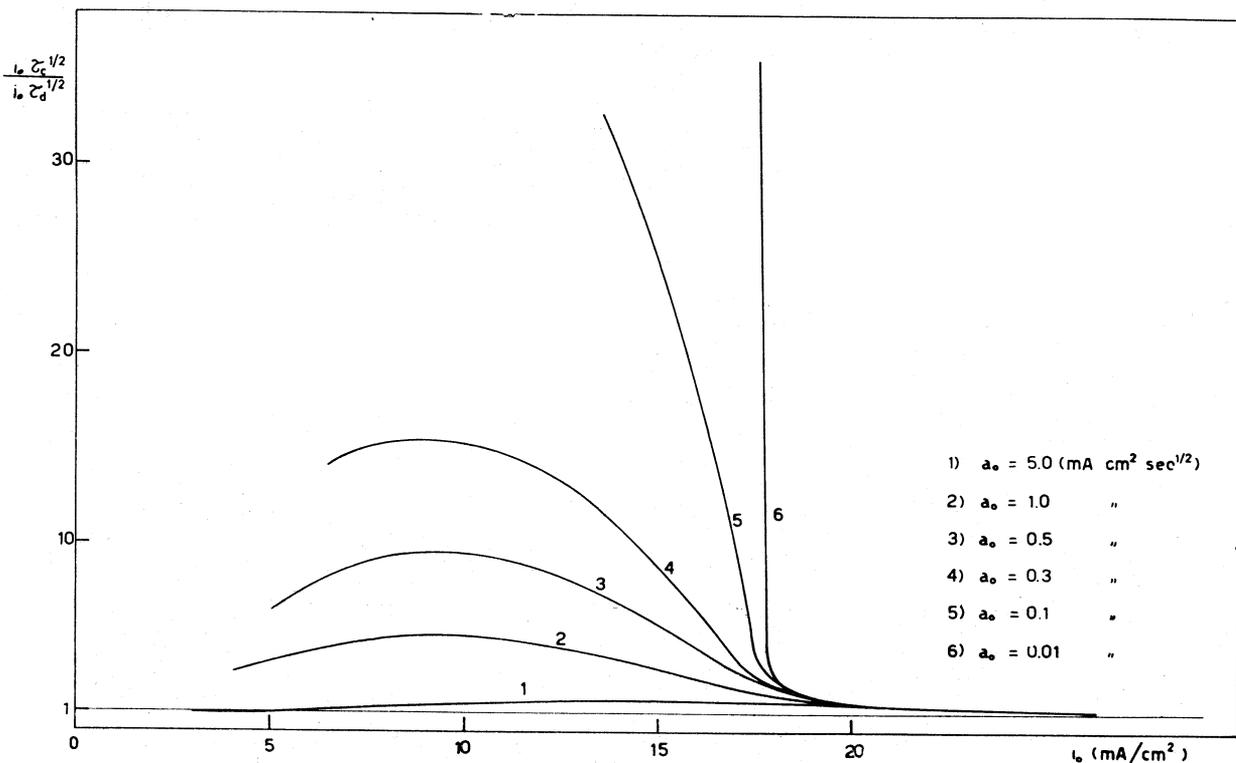
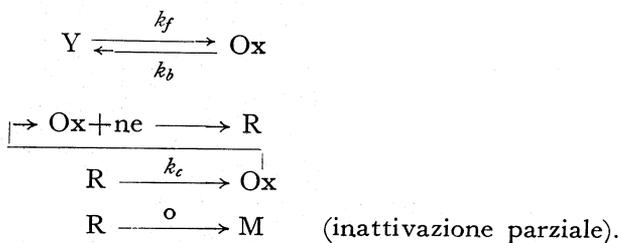


Fig. 1. - Caso a):  $i_0 \tau_c^{1/2} / i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$  per diversi valori di  $a_0$ .

$$i_0 \tau_d^{1/2} = 5 \text{ mA/cm}^2 \text{ sec}^{1/2}; \quad k_c = 10 \text{ sec}^{-1}.$$

Si può osservare che è questo un caso caratteristico di correnti catalitiche, in quanto il rapporto  $i_0 \tau_c^{1/2} / i_0 \tau_d^{1/2}$  non tende all'infinito, come negli altri casi di corrente catalitiche finora studiati [2-3-4-5], ma raggiunge un massimo e tende quindi a diminuire per basse densità di corrente, quando l'inattivazione, che avviene con reazione di ordine zero, e quindi con velocità costante, sottrae la maggior parte della forma ridotta R alla reazione di rigenerazione catalitica, che è di I ordine (o pseudo I ordine).

Caso b):



Per la trattazione matematica di questo processo elettrodico catalitico, complicato dal fatto che la sostanza Ox può formarsi in una reazione chimica

d'equilibrio da un'altra sostanza Y esistente in soluzione e non elettrochimicamente attiva, abbiamo seguito un procedimento analogo a quello trattato precedentemente.

Le equazioni della diffusione, corrette per i termini cinetici, in questo II caso sono:

$$(10) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + k_f C_Y(x,t) + k_c C_R(x,t) - k_b C_{Ox}(x,t) \\ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} - k_c C_R(x,t) \\ \frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 C_Y(x,t)}{\partial x^2} - k_f C_Y(x,t) + k_b C_{Ox}(x,t) \end{array} \right.$$

Le condizioni al limite sono:

$$\left[ \frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \lambda = \frac{i_0}{nFD} \quad \left[ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\lambda + a \quad \left[ \frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0.$$

E le condizioni iniziali:

$$\frac{C_{Ox}(x,0)}{C_Y(x,0)} = \frac{k_f}{k_b} \quad C_{Ox}(x,0) + C_R(x,0) = C^0.$$

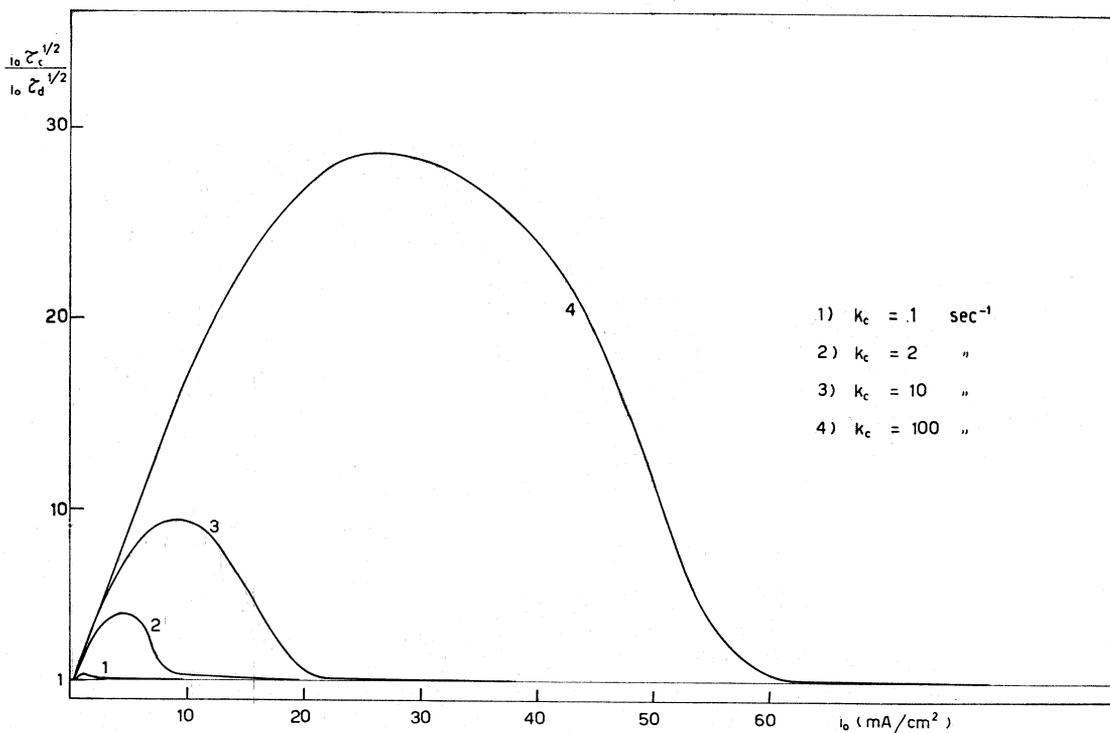


Fig. 2. - *Caso a*):  $i_0 \tau_c^{1/2} / i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$  per diversi valori di  $k_c$ .

$$i_0 \tau_d^{1/2} = 5 \text{ mA/cm}^2 \text{ sec}^{1/2}; \quad a_0 = 0,5 \text{ mA/cm}^2.$$

Introducendo le variabili ausiliarie:

$$\chi(x, t) = C_{Ox}(x, t) + C_Y(x, t) + C_R(x, t)$$

$$\varphi(x, t) = C_R(x, t)$$

$$\psi(x, t) = C_Y(x, t) - \frac{k_b}{k_f} C_{Ox}(x, t) + \frac{k_c k_b}{k_f(k_f + k_b - k_c)} C_R(x, t)$$

si può ottenere il seguente sistema di equazioni differenziali:

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 \chi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial \chi(x, t)}{\partial t} = 0 \\ D \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} - k_c \varphi(x, t) = 0 \\ D \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} - (k_f + k_b) \psi(x, t) = 0. \end{array} \right.$$

Le condizioni al limite diventano quindi:

$$\left. \begin{array}{l} \left[ \frac{\partial \chi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = a \quad \left[ \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\lambda + a \\ \left[ \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = (a - \lambda) \frac{k_c k_b}{k_f(k_f + k_b - k_c)} - \frac{k_b}{k_f} \lambda \end{array} \right\}$$

e dopo aver operato le trasformazioni di Laplace rispetto a  $t$ :

$$\left. \begin{array}{l} \left[ \frac{\partial \bar{\chi}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{a}{s} \quad \left[ \frac{\partial \bar{\varphi}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{-\lambda + a}{s} \\ \left[ \frac{\partial \bar{\psi}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{k_b}{k_f} \left( \frac{k_c \cdot a - \lambda(k_f + k_b)}{(k_f + k_b - k_c)} \right) \end{array} \right\}$$

possiamo scrivere il sistema di equazioni differenziali:

$$(I4) \quad \left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 \bar{\chi}(x, s)}{\partial x^2} - s \bar{\chi}(x, s) + C^0 = 0 \\ D \frac{\partial^2 \bar{\varphi}(x, s)}{\partial x^2} - (s + k_c) \bar{\varphi}(x, s) = 0 \\ D \frac{\partial^2 \bar{\psi}(x, s)}{\partial x^2} - (s + k_f + k_b) \bar{\psi}(x, s) = 0 \end{array} \right.$$

che ammette le seguenti soluzioni:

$$(I3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\chi}(x, s) = \frac{C^0}{s} + N \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \\ \bar{\varphi}(x, s) = M \exp\left(-\sqrt{\frac{s + k_c}{D}} x\right) \\ \bar{\psi}(x, s) = R \exp\left(-\sqrt{\frac{s + k_f + k_b}{D}} x\right). \end{array} \right.$$

Si possono quindi calcolare le costanti di integrazione dalle derivate delle trasformate per  $x = 0$ . Si ha:

$$N = -\frac{aD^{1/2}}{s^{3/2}} \quad M = \frac{(\lambda - a)D^{1/2}}{s(s + k_c)^{1/2}} \quad R = \frac{k_b[\lambda(k_f + k_b) - k_c a]D^{1/2}}{sk_f(k_f + k_b - k_c)(s + k_f + k_b)^{1/2}}.$$

Sostituendo nelle (13) i valori sopra riportati delle costanti di integrazione possiamo scrivere il seguente sistema di equazioni per  $x = 0$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\chi}(0, s) = \frac{C^0}{s} - \frac{aD^{1/2}}{s^{3/2}} \\ \bar{\varphi}(0, s) = \frac{(\lambda - a) D^{1/2}}{s(s + k_c)^{1/2}} \\ \bar{\psi}(0, s) = \frac{\left[ \frac{k_b}{k_f} \lambda - \frac{(a - \lambda) k_c k_b}{k_f (k_f + k_b - k_c)} \right] D^{1/2}}{s(s + k_f + k_b)^{1/2}} \end{array} \right.$$

Le trasformate inverse delle equazioni precedenti sono, limitandoci anche qui per semplicità solo a ciò che interessa elettrochimicamente, cioè per  $x = 0$ :

$$\chi(0, t) = C^0 - \frac{2aD^{1/2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} = C_{Ox}(0, t) + C_R(0, t) + C_Y(0, t)$$

$$\varphi(0, t) = \frac{(\lambda - a) D^{1/2}}{\sqrt{k_c t}} \sqrt{t} \operatorname{erf} \sqrt{k_c t} = C_R(0, t)$$

$$\begin{aligned} \psi(0, t) &= \frac{k_b [\lambda (k_f + k_b) - k_c a] D^{1/2}}{(k_f + k_b - k_c) k_f (k_f + k_b)^{1/2}} \operatorname{erf} \sqrt{(k_f + k_b) t} = \\ &= C_Y(0, t) + \frac{k_b}{k_f} C_{Ox}(0, t) + \frac{k_c k_b}{k_f (k_f + k_b - k_c)} C_R(0, t). \end{aligned}$$

Isolando  $C_{Ox}(0, t)$  da questo sistema di equazioni e considerando che al tempo  $t = \tau_c$   $C_{Ox} = 0$ , si può passare, analogamente a quanto riportato nel caso precedente alla formula finale che permette di calcolare le variazioni del rapporto  $i_0 \tau_c^{1/2} / i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$ .

La successione di passaggi matematici che porta alla relazione finale è lunga seppure non complessa. Riteniamo quindi superfluo descrivere qui in dettaglio tutti i passaggi matematici, ricordando tuttavia che anche in questo caso abbiamo posto:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{nFD}{i_0} & a &= \frac{a_0}{nFD} & C^0 &= \frac{2i_0 \tau_d^{1/2}}{nFD^{1/2} \pi^{1/2}} \\ \gamma &= \sqrt{k_c t} & \delta &= \sqrt{(k_f + k_b) t}. \end{aligned}$$

L'espressione finale è la seguente:

$$\frac{i_0 \tau_c^{1/2}}{i_0 \tau_d^{1/2}} = \frac{1}{\frac{a_0}{i_0} + \frac{\pi^{1/2} \operatorname{erf} \delta}{2 \delta} \cdot \frac{k_b}{(k_f + k_b - k_c) k_f} \cdot \left[ (k_f + k_b) - k_c \frac{a_0}{i_0} \right] + \left[ \frac{\pi^{1/2} \operatorname{erf} \gamma}{2 \gamma} \left( \frac{a_0}{i_0} - 1 \right) \left( \frac{k_c + k_b}{k_f (k_f + k_b - k_c)} - 1 \right) \right]}$$

Si può facilmente osservare che in assenza della reazione di equilibrio che precede la reazione elettrodica, ossia quando  $k_f \rightarrow \infty$ , l'equazione (14) diventa uguale alla (9).

Inoltre per  $k_c \rightarrow 0$ , cioè quando l'effetto catalitico diventa trascurabile, possiamo scrivere:

$$\frac{i_0 \tau_c^{1/2}}{i_0 \tau_d^{1/2}} = \frac{1}{\frac{a_0}{i_0} + \frac{\pi^{1/2} \operatorname{erf} \delta}{2 \delta} \frac{k_b}{k_f} + \lim_{k_c \rightarrow 0} \frac{\pi^{1/2} \operatorname{erf} \gamma}{2 \gamma} \left( \frac{a_0}{i_0} - 1 \right) \cdot (-1)}$$

ma il limite  $\frac{\pi^{1/2} \operatorname{erf} \gamma}{2 \gamma} = 1$  quindi avremo:

$$\frac{i_0 \tau_c^{1/2}}{i_0 \tau_d^{1/2}} = \frac{2 \delta}{\pi^{1/2} \operatorname{erf} \delta} \frac{k_f}{k_b}$$

che può essere posta nella forma:

$$i_0 \tau_c^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{2} nFC^0 D^{1/2} - \frac{\pi^{1/2}}{2} i_0 \frac{1}{K (k_f + k_b)^{1/2}} \operatorname{erf} [(k_f + k_b)^{1/2} \tau^{1/2}] \quad \text{dove } K = \frac{k_f}{k_b}$$

che è identica alla espressione ricavata da Delahay e coll. [1] per processi elettrolici preceduti da una reazione chimica, espressione che mette appunto in relazione il tempo di transizione  $\tau_c$  con le costanti  $K$ ,  $k_f$  e  $k_b$ .

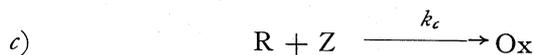
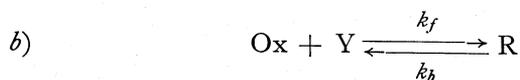
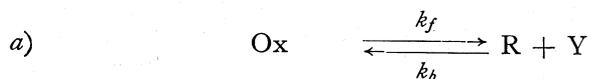
Nelle figg. 3 e 4 sono riportate alcune curve che danno la variazione di  $i_0 \tau_c^{1/2}/i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$  per diversi valori di  $a_0$  e di  $k_c$ ,  $k_f$  e  $k_b$ , avendo posto  $i_0 = 5 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$ .

#### DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

L'andamento delle curve riportate nelle figg. 3 e 4 è molto simile a quello delle curve riportate nelle figg. 1 e 2, tuttavia l'esistenza di un processo cinetico che precede la reazione elettrolica è messo in evidenza dal valore del limite a cui tendono le curve  $i_0 \tau_c^{1/2}/i_0 \tau_d^{1/2}$  per alte densità di corrente e quindi bassi tempi di transizione. Nel caso *a*) in assenza del processo cinetico preelettrolico di formazione della sostanza  $Ox$ , il limite di  $i_0 \tau_c^{1/2}/i_0 \tau_d^{1/2}$  a cui tendono le varie curve è 1, cioè  $\tau_c$  tende a diventare uguale a  $\tau_d$  quando, ad alte densità di corrente, il processo di riduzione è così rapido che la reazione catalitica non ha tempo di aver luogo. Si arriva cioè allo stesso valore limite che si avrebbe in un caso di reazione catalitica semplice [3], senza parziale inattivazione.

Nel caso *b*) invece il limite a cui tendono le varie curve è minore di 1, in quanto  $i_0 \tau_c^{1/2}$  tende ad essere uguale al valore di  $i_0 \tau_d^{1/2}$  che si avrebbe per un processo controllato dalla pura diffusione qualora la concentrazione della sostanza elettrochimicamente attiva fosse uguale a  $C_{Ox}$  ( $C_{Ox} = C^0 - C_Y$ ). Il tempo di transizione è cioè definito dalla concentrazione della sostanza  $Ox$  esistente in soluzione in equilibrio con la sostanza  $Y$ . Ricordiamo che, in un processo cinetico semplice [1],  $\lim_{i_0 \rightarrow 0} i_0 \tau_c^{1/2}/i_0 \tau_d^{1/2} = 1$ ; solo a basse densità di corrente e lunghi tempi di elettrolisi la sostanza  $Y$  ha tempo di trasformarsi totalmente nella sostanza  $Ox$  elettrochimicamente attiva.

Nei due casi di reazioni catalitiche trattati abbiamo considerato complicazioni cinetiche soltanto del I ordine. Tuttavia le relazioni ottenute possono essere facilmente estese a casi di reazioni bimolecolari del tipo:



qualora le sostanze Z ed Y non siano riducibili né ossidabili al potenziale a cui avviene la riduzione di Ox e sieno presenti in concentrazioni sufficientemente alte, per cui si possa supporre che la loro concentrazione non venga alterata nel corso delle reazioni sopra riportate. In tal caso il problema può essere risolto come per le reazioni del primo ordine purché le concentrazioni  $C_Z$  e  $C_Y$  sieno conglobate nelle costanti [1, 3] (reazioni di pseudo-I ordine).

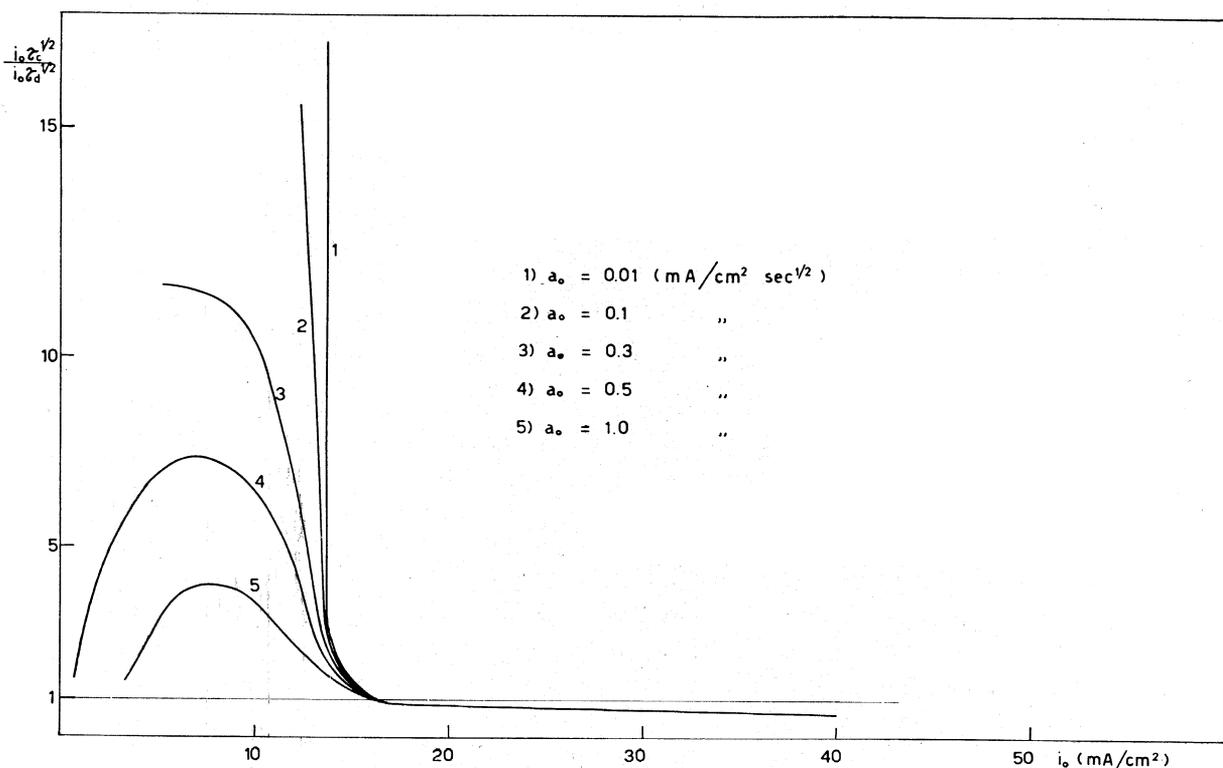


Fig. 3. - *Caso b*):  $i_0 \tau_c^{1/2} / i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$  a diversi valori di  $a_0$ .

$$k_f = 10^4 \text{ sec}^{-1}; \quad k_b = 10^8 \text{ sec}^{-1}; \quad k_c = 10 \text{ sec}^{-1}; \quad i_0 \tau_d^{1/2} = 5 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}.$$

Gli schemi di meccanismo qui trattati teoricamente trovano corrispondenza in casi sperimentalmente studiati. In particolare il II caso qui trattato si è rivelato un modello molto vicino al comportamento del sistema rame(II)-pirofosfato. I risultati sperimentalmente di nostre misure polarografiche, oscillopolarografiche e cronopotenzimetriche su tale sistema hanno mostrato infatti che il processo di riduzione della specie di complesso Cu-pirofosfato

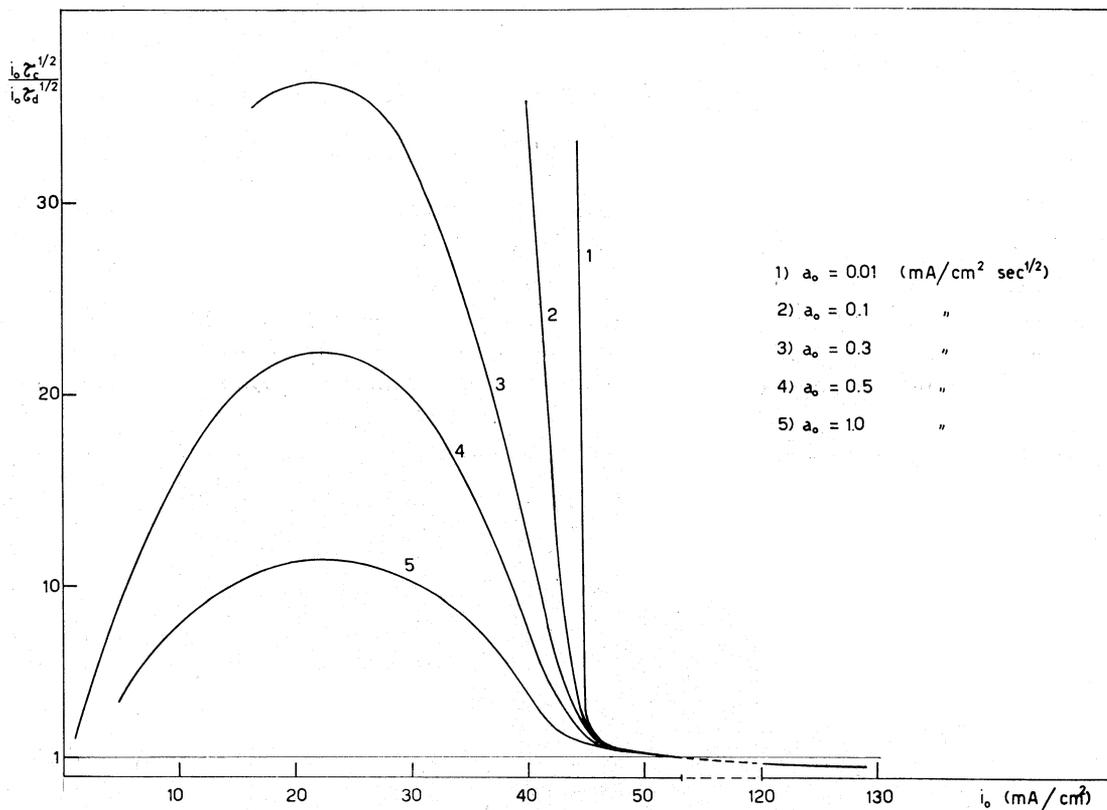


Fig. 4. - Caso b):  $i_0 \tau_c^{1/2} / i_0 \tau_d^{1/2}$  in funzione di  $i_0$  a diversi valori di  $a_0$ .

$$k_f = 10 \text{ sec}^{-1}; \quad k_b = 10^3 \text{ sec}^{-1}; \quad k_c = 100 \text{ sec}^{-1}; \quad i_0 \tau_d^{1/2} = 5 \text{ mA/cm}^2 \text{ sec}^{1/2}.$$

elettrochimicamente attiva è preceduta da un fatto cinetico lento e seguito da riossidazione catalitica del prodotto di riduzione primaria, il quale nel contempo subisce disattivazione di ordine zero. In una Nota successiva [5] riporteremo in dettaglio i risultati sperimentalmente di questo studio cronopotenzimetrico, mostrando quindi l'applicazione pratica della teoria sviluppata nella presente Nota.

Ringraziamento: Il presente lavoro è stato condotto nel quadro delle ricerche della Sezione di Roma del Centro Nazionale per la chimica dei com-

posti di coordinazione ed elemento-organici del C.N.R. ed è stato in parte finanziato dal N.A.T.O. Research Grant Programme (SCOM 5-2-05(60)/1940) che qui ringraziamo.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. DELAHAY e T. BERZINS, « J. Am. Chem. Soc. », 75, 2486 (1953).
- [2] P. DELAHAY, C. C. MATTAX e T. BERZINS, « J. Am. Chem. Soc. », 76, 5319 (1954).
- [3] P. DELAHAY, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience New York (1954).
- [4] C. FURLANI, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, suppl. a « Ric. Sci. », 4 (29), 127 (1959).
- [5] G. SARTORI, C. FURLANI, C. MORPURGO, « Z. Elektrochem. », 63, 588 (1959).
- [6] C. FURLANI, A. FURLANI e A. M. GIULIANI, in corso di pubblicazione.