
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI SERRAVALLE, GIULIANA COCCIA

Ricerche sul comportamento elettrochimico dei sistemi fusi: $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2 + \text{KCl}/\text{Zn}$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.2, p. 183–189.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_2_183_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/>

Elettrochimica. — *Ricerche sul comportamento elettrochimico dei sistemi fusi: Zn/ZnCl₂ + KCl/Zn* (*). Nota di GIOVANNI SERRAVALLE e GIULIANA COCCIA, presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

A seguito delle ricerche eseguite sui sistemi fusi costituiti da Cd, CdCl₂ e KCl (1) è apparso interessante condurre un analogo studio sui sistemi fusi costituiti da Zn, ZnCl₂ e KCl. Ambedue i sistemi erano stati oggetto di ricerche sperimentali di R. Piontelli e collaboratori (2) che avevano messo in evidenza come i processi elettrodici hanno luogo, in un ampio campo di condizioni sperimentali, in modo praticamente reversibile, sia dal lato anodico, sia dal lato catodico.

I sistemi ternari di Cd, CdCl₂ e KCl avevano inoltre presentato alcuni aspetti particolari, relativi alla modificazione di configurazione chimica dello elettrolita, per effetto della circolazione di corrente, che possono così essere riassunti:

- 1° esistenza di forti polarizzazioni di concentrazione (p.d.c.) anodiche;
- 2° forte persistenza delle p.d.c. nel tempo, quando il sistema sia abbandonato a circuito aperto;
- 3° possibilità di far funzionare il sistema perturbato da generatore, quando esso sia chiuso su una resistenza o in corto circuito.

Erano stati inoltre riscontrati fenomeni di passivazione anodica dovuta alla formazione di strati solidi sull'elettrodo e fenomeni oscillatori della tensione (nelle misure amperostatiche) o della corrente (nelle misure tensiostatiche) connesse con una pulsazione dell'elettrodo funzionante da catodo (effetto cuore).

La scelta dei sistemi costituiti da Zn, ZnCl₂ e KCl è stata dettata dalle seguenti particolarità, che non si riscontrano per il sistema precedentemente studiato:

- 1° il metallo ed il sale fusi sono molto poco miscibili (3). Si evita così la formazione delle cosiddette « nebbie metalliche » che complicavano notevolmente la fenomenologia nel caso del Cd;

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano - Laboratorio del gruppo di ricerca « Elettroliti e processi elettrochimici » del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 febbraio 1963.

(1) G. COCCIA, R. PIONTELLI, G. SERRAVALLE, L. SUSKY, « Atti Acc. Naz. Lincei », XXXII, 819 (1962); G. SERRAVALLE, G. COCCIA, XIII Congresso CITCE, Roma, Settembre 1962.

(2) R. PIONTELLI, « Ann. N. Y. Acad. Sci. », 79, II, 1025 (1960).

(3) Pur essendo i dati di solubilità di Zn in ZnCl₂ discordanti [G. VAN HEVESY, E. LÖWENSTEIN, « Z. Anorg. allgem. Chem. », 187, 266 (1930): $8,9 \times 10^{-5}$ moli % a 500° C; J. D. CORBETT, S. VAN WINBUSH, F. C. ALBERS, « J. Am. Chem. Soc. », 79, 3020 (1957): 0,182 moli % a 498° C] essa è comunque sempre molto piccola. La solubilità di ZnCl₂ in Zn è a 1000° C minore di 0,05 moli %. [S. J. YOSIM, E. B. LUCHSINGEN, « Ann. N. Y. Acad. Sci. », 79-II, 1079 (1960)].

2° la temperatura di fusione di ZnCl_2 è inferiore a quella di Zn, per cui è possibile:

a) evitare la formazione di strati solidi ricoprenti l'anodo, quando questo è allo stato fuso;

b) eseguire esperienze anche con elettrodi solidi.

I dati forniti dalla letteratura sui sistemi misti ZnCl_2 e KCl , riguardano:

1° il diagramma di stato (4);

2° i valori di densità e di conducibilità equivalente, in funzione della frazione molare di KCl , per varie temperature (5).

Si deve osservare che sia la viscosità, sia la resistività di ZnCl sono molto elevate, fortemente influenzate dalla temperatura e subiscono forti diminuzioni per piccole aggiunte di KCl (anche inferiori a 10 moli %).

PARTE SPERIMENTALE.

I prodotti chimici usati per la preparazione dell'elettrolita erano Merck per analisi. Essi venivano essiccati su P_2O_5 . Lo zinco era elettrolitico con purezza $> 99,99\%$.

Le celle di misura e le sonde erano in vetro Supremax o Pyrex, identiche a quelle impiegate nelle precedenti ricerche su Cd. Si è osservata una certa reattività del Supremax con l'elettrolita. Il fenomeno di corrosione diventa apprezzabile soltanto dopo tempi prolungati di contatto.

Talune esperienze sono state eseguite con vetro Pyrex, che è meno reattivo e può essere ottimamente impiegato fino a 500°C . I risultati hanno mostrato che non esiste influenza sensibile, da parte dei prodotti di corrosione del Supremax, sulle grandezze misurate, almeno per un periodo di alcune ore.

La disidratazione del sistema e la eliminazione di tracce di ossido presenti nel metallo, veniva fatta mediante gorgogliamento di HCl anidro nel sale fuso, seguito da un lavaggio con N_2 purissimo. La termostattizzazione era effettuata in bagno di stagno fuso.

Il sistema era sottoposto ad un treno di impulsi rettangolari di corrente, con periodo dell'ordine di qualche minuto e tempo a circuito aperto di pochi secondi. Per tutta la durata della misura si registravano le tensioni della pila tensiometrica PT (E_{PT}) e della cella (E_{cella}).

Sono state eseguite misure con elettroliti aventi: $\frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{ZnCl}_2}} = 0,5; 0,9; 1,0; 1,6; 2,0$.

Si è operato in ogni esperienza con una corrente di 400 mA, corrispondente a $0,8 \text{ A/cm}^2$ sull'elettrodo (piccolo) sotto misura. Talune prove sono state eseguite anche con correnti di 200 e 300 mA.

Dopo aver perturbato il sistema si è chiusa la cella su una resistenza di $0,1 \Omega$ (equivalente ad un corto circuito) facendola funzionare così da genera-

(4) J. A. UGAS, V. A. SATILLO, « Zrnal fiz. Chim. russ. », 23, 744 (1949).

(5) F. A. DUKE, R. A. FLEMING, « J. Electr. Soc. », 104, 251 (1957).

tore e registrando la corrente circolante nel sistema. Periodiche interruzioni del corto circuito consentivano la misura della tensione della PT e della cella, dopo l'erogazione di carica.

MISURE ANODICHE.

Si è osservata l'esistenza di una elevata p.d.c., che è fortemente influenzata dalla composizione del bagno e molto poco dalla d.d.c. imposta. Per valori di carica sufficientemente elevati (che dipendano dalle caratteristiche del sistema) essa tende a raggiungere valori quasi-stazionari.

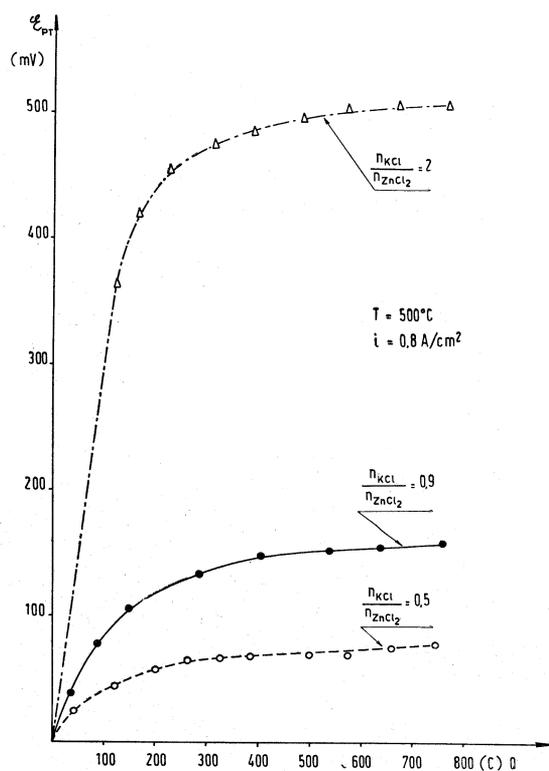


Fig. 1. — Polarizzazione di concentrazione in funzione della carica, per diverse composizioni di elettrolita.

In fig. 1 sono riportate alcune curve della p.d.c. in funzione della carica che ha percorso il sistema, per diverse composizioni del bagno.

Nel diagramma di fig. 2 si è assunto come zero il valore di E_{PT} , sotto corrente, all'istante iniziale, e si è riportata la variazione di E_{PT} con la carica, dopo aver sottratto i valori della p.d.c. Essendo trascurabile la polarizzazione di scambio ionico, ψ , e la caduta ohmica nei conduttori metallici, la curva rappresenta la variazione di resistenza nel tratto di conduttore che interessa la PT ⁽⁶⁾.

(6) Essa in prima approssimazione non dipende dalla distanza della sonda dall'elettrodo, purché questa sia esterna allo strato anodico.

Si nota che ciascuna curva può essere divisa in due tratti: il primo, con pendenza molto piccola o anche negativa, la cui lunghezza è fortemente influenzata dalla composizione dell'elettrolita. Il secondo tratto presenta una pendenza molto forte, che è scarsamente influenzata dalla composizione.

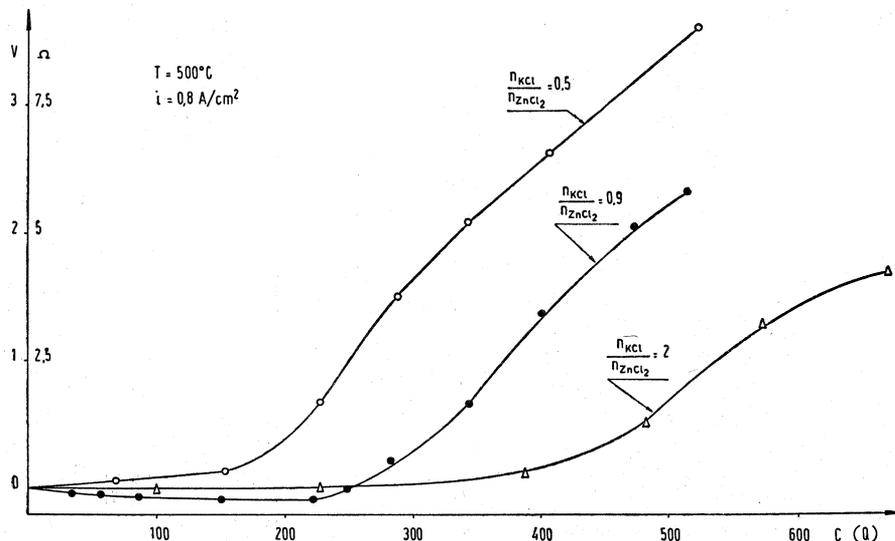


Fig. 2. - Misure anodiche. Variazione della tensione di caduta ohmica (e della resistenza) nella PT, in funzione della carica, per varie composizioni dell'elettrolita.

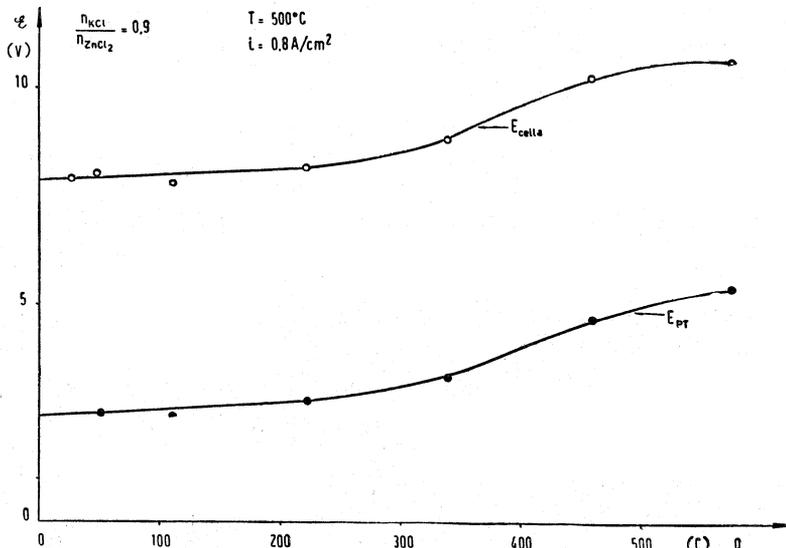


Fig. 3. - Misure anodiche. Tensione della PT e della cella in funzione della carica.

La tensione di caduta ohmica nella porzione rimanente di elettrolita (ricavabile analogamente) è leggermente decrescente al crescere di Q , in armonia con l'aumento in questa zona di x_{KCl} .

In fig. 3 sono riportate le tensioni, sotto corrente, della PT e della cella per un caso particolare.

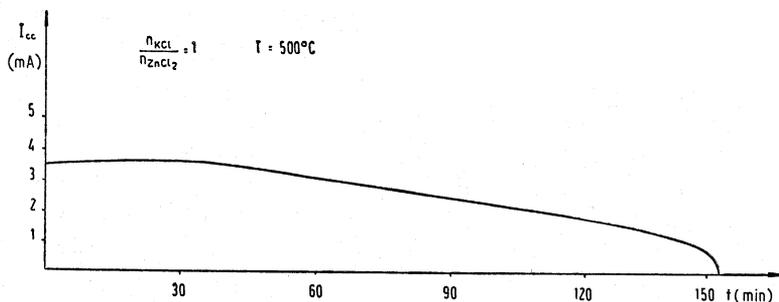


Fig. 4. - Esempio di c. c. Corrente di c. c. in funzione del tempo.

In fig. 4 è riportata, a titolo di esempio, la corrente di corto circuito in funzione del tempo, relativa ad una esperienza.

L'andamento delle curve $I_{cc} = I_{cc}(t)$ può essere molto diverso secondo le condizioni di funzionamento imposte al sistema, come utilizzatore.

MISURE CATODICHE.

La p.d.c. catodica è molto piccola, poco persistente nel tempo, e benché influenzata dalla composizione dell'elettrolita, non raggiunge, nelle condizioni di esperienza, valori superiori a qualche decina di mV.

In fig. 5 sono riportate, analogamente a quanto fatto per le misure anodiche, le variazioni della caduta ohmica (o della resistenza) nel tratto di elettrolita che interessa la PT, in funzione di Q .

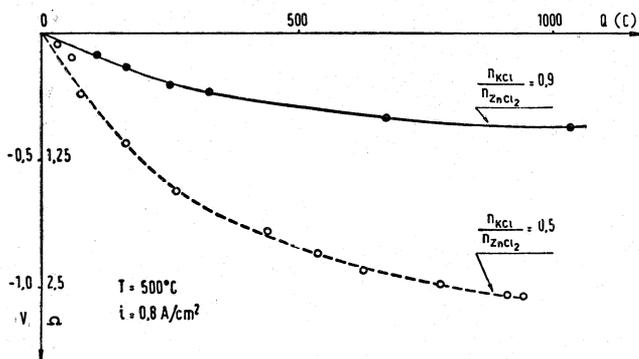


Fig. 5. - Misure catodiche. Variazione della tensione di caduta ohmica (e della resistenza) nella PT, in funzione della carica, per due composizioni dell'elettrolita.

Si osserva che in questo caso le tensioni (le resistenze) tendono a diminuire al crescere di Q e tali diminuzioni sono molto influenzate dalla composizione dell'elettrolita.

Si sono osservati fenomeni oscillatori di tensione, analoghi a quelli del Cd, associati, anche in questo caso ad una pulsazione dello elettrodo.

Il fenomeno si verifica meno facilmente che nel caso del Cd e solamente per elettroliti particolarmente ricchi di KCl, d.d.c. molto elevate, e dopo circolazione di forti cariche.

In qualche caso, a seguito di forti cariche, si è avuta separazione di una fase solida.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

I risultati sperimentali precedentemente presentati hanno messo in evidenza che la circolazione di corrente nei sistemi misti $ZnCl_2 + KCl$, operando con elettrodi di Zn, produce una modificazione della configurazione chimica dell'elettrolita che, nella regione anodica, si manifesta, in modo molto rilevante, con una p.d.c. e con una variazione di resistività dell'anolita.

La fenomenologia relativa alla p.d.c. presenta molte analogie con quella relativa ai sistemi costituiti da Cd e da $CdCl_2 + KCl$.

Nel caso dello Zn le p.d.c. sono più elevate rispetto a quelle del Cd mettendo in evidenza uno spostamento maggiore del livello termodinamico della specie che determina il potenziale.

Lo strato perturbato può raggiungere altezze abbastanza elevate (dell'ordine di qualche cm), nel caso in cui siano state fatte circolare cariche notevoli.

Si giunge alla configurazione prevista nel caso del Cd, cioè ad una regione più o meno estesa in prossimità dell'anodo ad attività molto alta di Zn, ed una regione catodica a bassa attività di Zn, ambedue uniformi, mentre la regione intermedia è ad attività variabile da punto a punto.

Le variazioni di resistenza nei due tronchi di elettrolita considerati, dovute alla circolazione di carica, sono un indice molto sensibile, nelle misure anodiche, del tipo e dell'entità della modificazione di configurazione.

Dette variazioni rendono difficilmente confrontabili i valori di carica resa in corto circuito, che rappresentano sempre una percentuale notevole della carica fornita, in quanto il fenomeno di omogeneizzazione del sistema ha luogo con resistenze fortemente variabili nel tempo.

L'effetto prevalente è in ogni caso quello che ha luogo nel tronco adiacente all'elettrodo sotto misura ove è massima la densità di corrente.

I forti aumenti di resistenza dell'anolita, considerando i dati di conducibilità citati sono spiegabili solo con l'ipotesi di formazione di strati di anolita, a spessore fortemente crescente con la carica, con frazione molare di KCl praticamente nulla (condizione perché si abbiano variazioni di conducibilità veramente decisive).

Anche per questa via si giunge quindi a risultati in accordo con quelli ottenuti mediante misure di tensione e si confermano le ipotesi fatte sulla variazione del rapporto $\frac{n_{KCl}}{n_{ZnCl_2}}$ lungo l'asse della cella.

Le variazioni di resistenza del catolita sono di entità molto minori perché, con le composizioni usate, un aumento di x_{KCl} è poco efficace sulla conducibilità.

In conclusione i risultati ottenuti mostrano una completa analogia tra i fenomeni di modificazione di configurazione relativi a questi sistemi, ed a quelli dei sistemi di Cd, CdCl₂, KCl.

Quest'ultimo caso è indubbiamente più complesso in quanto sono possibili oltre alle reazioni elettrodiche, altre reazioni eterogenee a meccanismo non necessariamente elettrochimico, e non si può scartare l'ipotesi di scostamenti dall'equilibrio per eventuali specie a valenza inferiore.

Nel caso di Zn l'esistenza di forti p.d.c. e i valori di carica resi in corto circuito non sono attribuibili, data la bassa solubilità dello zinco nel cloruro, alla presenza di « nebbie ».

I risultati perfettamente analoghi ottenuti per i due sistemi ci inducono a credere che l'influenza delle « nebbie metalliche » sui fenomeni studiati, è certamente di scarso rilievo.

Ci è gradito esprimere al prof. R. Piontelli, i più vivi ringraziamenti per i suggerimenti dati nel corso della presente ricerca.