

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

ROBERTO PIONTELLI

**Sull'applicazione dei principi di simmetria ai sistemi  
elettrodici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 48 (1970), n.6, p. 625–629.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1970\\_8\\_48\\_6\\_625\\_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_48_6_625_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-fisica.** — *Sull'applicazione dei principi di simmetria ai sistemi elettrodici.* Nota (\*) del Socio ROBERTO PIONTELLI (\*\*).

SUMMARY. — The intervention of symmetry principles in the behaviour of electrode systems is shortly discussed.

Le applicazioni dei principi di simmetria (il cui fondamentale ruolo, assunto in larga parte della Fisica e della Chimico-Fisica molecolare e cristallografica, non ha certo bisogno d'esser richiamato in questa sede) allo studio dei sistemi elettrodici si sono finora limitate a sporadiche (ed, almeno in parte, opinabili) considerazioni.

Queste hanno riguardato (1):

1) da un lato, gli elementi di simmetria, di cui è prevedibile o riconoscibile l'intervento nel comportamento delle fasi monocristalline, per quanto concerne: sia le condizioni di equilibrio di contatto con soluzioni elettrolitiche; sia le leggi cinetiche e morfologiche del loro funzionamento elettrodico;

2) dall'altro, l'applicazione delle leggi di « accoppiamento » di flussi generalizzati di diversa natura tensoriale nel quadro della termodinamica dei fenomeni irreversibili a legge di dipendenza lineare tra flussi e forze generalizzate.

La presente nota ha lo scopo di esaminare brevemente gli aspetti di base dei due tipi di problemi.

Ritengo opportuno un richiamo dei punti essenziali, ancorché generalmente ben noti.

Consideriamo fenomeni chimico-fisici, per i quali si possa riconoscere il carattere di « cause »: anzitutto, a determinate « azioni, o sollecitazioni generalizzate » (cause attive), agenti su determinate « strutture » (che si possono assimilare a « cause passive »).

Secondo il principio di Neumann-Curie, gli elementi di simmetria: comuni alle cause (attive e passive), devono ritrovarsi nel fenomeno che ne risulta (effetto), il quale può anche risultare più ricco in elementi di simmetria: dell'insieme delle cause (2).

(\*) Presentata nella seduta del 13 giugno 1970.

(\*\*) Cattedra di Chimica-Fisica del Politecnico di Milano.

(1) Per cenni alla inerente situazione vedi R. PIONTELLI, « *Electrochimica Metallorum* », 1, 1 (1966).

(2) Cosicché dall'assenza di determinati elementi di simmetria negli effetti si può sempre dedurre l'assenza degli elementi stessi nell'insieme delle cause.

In particolare, gli elementi di simmetria di un mezzo, in presenza di una sollecitazione (in senso lato), non possono essere inferiori a quelli comuni:

α) al mezzo in assenza della sollecitazione;

β) alla sollecitazione presa a sé.

Gli eventuali effetti delle sollecitazioni sono proprietà: del « mezzo sollecitato » e devono possederne tutti gli elementi di simmetria.

Mentre, cioè, la mancanza, nell'insieme stesso, di alcuni elementi di simmetria può anche non tradursi nella loro mancanza negli effetti; affinché un determinato fenomeno chimico-fisico si manifesti; è condizione necessaria (generalmente non sufficiente) che, tra gli elementi di simmetria caratteristici dell'insieme delle cause (attive e passive) siano assenti determinati elementi incompatibili con il prodursi del fenomeno considerato.

Consideriamo ora un sistema elettrodo costituito da un disco metallico monocristallino M, di piccolo spessore assiale, in presenza di una fase liquida omogenea  $\epsilon$  (soluzione di un composto dissociabile MX in un solvente A). Supponiamo che il sistema stesso sia connesso ad un controlettrodo a formare una « cella » ed eventualmente ad un elettrodo di riferimento a formare una « pila tensiometrica ».

Il sistema elettrodo potrà ritenersi limitato:

- 1) verso il circuito esterno, da una faccia  $W'$  del disco;
- 2) verso l'interno di  $\epsilon$ , da un piano  $W''$  parallelo a  $W'$  e molto vicino alla superficie di confine; pur essendo  $W''$  situato in una regione in cui la fase liquida è: omogenea-isotropa (3).

Per quanto concerne l'influenza dell'orientamento cristallografico delle superfici elettrodiche sulle tensioni di elettrodo in condizioni di equilibrio; mi limiterò a ricordare i risultati dei nostri precedenti studi teorici e sperimentali (4). In base a questi, con riferimento a superfici elettrodiche presenti nelle forme di equilibrio di monocristalli vari (Cu, Ag, Pb, Cd, Sn), non è stato possibile rivelare un'influenza della natura cristallografica delle superfici stesse sulle tensioni di equilibrio (5).

Trascurando l'influenza dell'anisotropia di resistività sulla posizione delle superfici equipotenziali, all'interno del disco monocristallino, possiamo

(3) In contiguità immediata alla superficie di M, anche la struttura di  $\epsilon$  può risentire dell'anisotropia della superficie cristallina. La distanza di  $W''$  dalla superficie stessa deve quindi essere dell'ordine di grandezza di  $10^2/10^3 \mu$ .

(4) V. R. PIONTELLI, B. RIVOLTA, M. ROSSI, « Atti Acc. Scienze Torino », 99, 199 (1965-1965); *loc. cit.*, nota 1.

(5) È da ricordare che la presenza di: spigoli, vertici, difetti reticolari affioranti alla superficie o localizzati in essa, oppure la considerazione di facce ad indici cristallografici elevati (assenti nelle forme di equilibrio) possono modificare le conclusioni. Esperienze del tipo di quelle di Jenkins-Bertocci (6), effettuate su sfere monocristalline (Cu), cioè su strutture non di equilibrio, indicano che le eventuali anisotropie sono comunque di entità assai modesta, ed altrettanto può ritenersi per l'influenza delle dimensioni.

Viceversa, per superfici elettrodiche, sulle quali si possano svolgere processi elettrochimici locali (ad esempio dissoluzione con sviluppo di  $H_2$ ; processi di ossido-riduzione), le tensioni di elettrodo presentano una marcata anisotropia (da noi (4) verificata ad esempio per Zn), che è però indubbiamente correlata al loro carattere di tensioni: non di equilibrio (ma bensì « miste »), ed all'anisotropia cinetica più oltre discussa.

(6) L. H. JENKINS, U. BERTOCCHI, « J. Electrochem. Soc. », 112, 517, 1263 (1965).

ritenere:

$\alpha$ ) che  $W'$  e  $W''$  siano superfici equipotenziali per i potenziali:

a) elettrostatico;

b) chimico;

c) elettrochimico delle speci ( $M^+$ ,  $e^-$ ) interessate al trasporto di corrente ed agli scambi di carica alla superficie elettrodica;

$\beta$ ) che la densità di corrente sia uniformemente ripartita su di esse, essendo il vettore densità di corrente normale ad esse in ogni punto.

Insistiamo fin da ora sul fatto che questo non sarà, in generale, vero alla superficie elettrodica.

Se la « pila tensiometrica » è realizzata in modo da corrispondere, in via di approssimazione, ai requisiti di idealità; la tensione misurabile ai suoi estremi fornisce il lavoro motore disponibile per il trasferimento dell'unità di carica dall'una all'altra delle superfici che limitano il sistema elettrodico, cioè la « tensione elettrochimica » (od affinità elettrochimica per unità di carica) dell'inerente processo elettromotore.

Rileviamo che, quali effetti, noi dovremo, in generale, considerare:

1) il campo del vettore densità di corrente;

2) le modificazioni: chimiche e morfologiche del sistema elettrodico, in conseguenza: allo svolgimento delle reazioni elettrochimiche, alla circolazione di corrente, ed in relazione alla ripartizione: « spaziale » e « chimico-morfologica » della corrente stessa (7).

Per il primo punto, noi dobbiamo, in generale, preoccuparci della ripartizione alla superficie elettrodica.

Su questa, anche in assenza di: imperfezioni locali (dislocazioni, od altre) e difetti, noi dovremo, in generale, considerare l'esistenza anche di componenti tangenziali del vettore densità di corrente.

In queste condizioni, supponiamo che il processo elettrodico, in condizioni sia di equilibrio, sia di circolazione di corrente, corrisponda allo scambio di ioni  $M^+$  tra fase volumica  $M$  ed  $\epsilon$  ed unicamente ad esso (al quale attribuiamo, cioè, rendimento di corrente unitario).

Considerando ancora realizzate le condizioni:

1) di uniformità al confine interfase e nelle due fasi volumiche;

2) che il processo elettrodico non implichi modificazioni dei contributi superficiali al potenziale termodinamico del sistema (ma solo eventuale trasferimento di materia da una fase volumica all'altra).

(7) Mentre la « ripartizione spaziale » della corrente caratterizza: il campo del vettore densità di corrente (cioè gli aspetti quantitativi e direzionali della corrente); la « ripartizione chimico-morfologica » caratterizza: la natura chimica dei processi elettrochimici ed i loro effetti morfologici in senso strutturale.

Possiamo allora attribuire, nel caso di maggior semplicità <sup>(8)</sup>, al vettore gradiente del potenziale elettrochimico  $\vec{\mu}_{M+}$  (con segno cambiato, cioè a  $-\text{grad } \vec{\mu}_{M+}$ ), in ogni punto della superficie elettrodica, il carattere di « sollecitazione generalizzata », avente quale « effetto » lo scambio di corrente alla superficie elettrodica.

La sollecitazione generalizzata (cioè il campo « elettrochimico » risultante dai campi: chimico ed elettrico) presenta un asse di isotropia normale alla superficie elettrodica.

Per quanto concerne gli elementi di simmetria, recati all'insieme delle cause dalla struttura, sulla quale agisce la sollecitazione considerata, possiamo rilevare quanto segue:

1) la regione interfase è sempre anisotropa (anche se la fase metallica è policristallina) e non è neppure centrosimmetrica;

2) gli elementi di simmetria conferiti all'insieme delle cause sono soltanto i piani e gli assi normali alla superficie di contorno della fase metallica.

Se la superficie presenta un asse normale di simmetria di ordine  $n$ , l'insieme delle cause possiede tale asse (non più di isotropia), il quale dovrà ritrovarsi negli effetti (eventualmente, come vuole il principio di Neumann-Curie, ritrasformato in asse di isotropia).

Assumendo, per caratterizzare l'effetto stesso, in ogni punto della superficie elettrodica, il vettore densità di corrente, potremo formalmente caratterizzare il fenomeno mediante una relazione: vettore-vettore:  $J = \varphi (\text{grad } \vec{\mu}_{M+})$ , nella quale è subito da rilevare che il legame funzionale non è, in generale, lineare.

A questo fatto, che quando si verifica, sottrae lo studio del fenomeno al campo della termodinamica dei fenomeni irreversibili lineari, deve aggiungersi la considerazione seguente, che è in ogni caso applicabile e riguarda le possibilità di « accoppiamento » (nel senso termodinamico) di flussi e: velocità generalizzate <sup>(9)</sup>, di natura tensoriale diversa, in quanto influenzate da forze generalizzate comuni <sup>(10)</sup>.

Un sistema elettrodico non ha il carattere di struttura isotropa, per cui gli elementi di simmetria dell'insieme delle cause (attive e passive) sono quelli comuni: alle sollecitazioni generalizzate ed alla struttura.

(8) Che qui si considera per conferire la maggior possibile semplicità anche alle considerazioni. In generale, è da considerare che l'effetto degli scambi non si riduce a variare la massa delle « fasi volumiche », ma implica una modificazione della superficie interfase, e quindi del contributo da essa recato ai potenziali termodinamici del sistema.

Con questo  $-\text{grad } \vec{\mu}_{M+}$  non è più adeguata espressione del « lavoro motore » di trasformazione per unità di carica scambiata.

(9) Riserviamo (contrariamente all'uso corrente) la denominazione di « flussi » a grandezze avente il carattere di densità vettoriali e di « velocità generalizzate » alle velocità di variazione di proprietà scalari (come è il caso del valore locale della velocità di una reazione chimica).

(10) Vedi in particolare: S. R. DE GROOT e P. MAZUR, *Non equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam 1962, pp. 57 sgg.

Poiché, inoltre, anche nel campo dei fenomeni elettrodici a legge lineare, interviene l'anisotropia della struttura; non sono neppure applicabili le conclusioni, alle quali le proprietà di invarianza delle relazioni fenomenologiche rispetto alle trasformazioni di assi conducono nel caso dei mezzi isotropi <sup>(11)</sup>.

L'invarianza deve cioè sussistere solo rispetto alle trasformazioni conformi agli elementi di simmetria dell'insieme delle cause. A tale riguardo è essenziale rilevare:

1) che le modificazioni morfologiche della superficie <sup>(12)</sup> devono possedere: almeno tali elementi di simmetria <sup>(13)</sup>, ed (in base al principio di Neumann-Curie) eventualmente altri:

2) che (senza potersi, in generale, parlare di « accoppiamento » tra i vari flussi parziali e velocità generalizzate) è prevedibile un'influenza mutua tra il campo di densità di corrente e la velocità di reazione dei processi locali anche a carattere « chimico » <sup>(14)</sup>.

È inoltre da rilevare che alle modificazioni della configurazione della regione elettrodica corrispondono variazioni anche delle forze motrici; per cui, se si presuppone una determinata struttura di partenza, i sistemi elettrodici assumono il carattere di sistemi: affetti da ereditarietà.

Per questi motivi, sono, in generale, prevedibili (e l'esperienza lo conferma ampiamente) relazioni fenomenologiche di notevole complessità.

Con questo, risulta senz'altro legittimo:

1) prevedere teoricamente un'influenza « cinetica » dell'orientamento cristallografico della superficie elettrodica, anche per tensioni di equilibrio non influenzate dall'orientamento stesso, almeno per le forme e dimensioni di equilibrio;

2) giustificare il risultato che, mediante modificazioni adeguate della fase elettrolitica, si può avere anche inversione delle influenze per i vari orientamenti;

3) giustificare anche l'influenza, talora determinante (ai fini cinetici e morfologici), della presenza, della natura e della densità dei « difetti » alla superficie elettrodica.

Gli inerenti aspetti fenomenologici sono già stati richiamati <sup>(15)</sup>; mentre un più dettagliato studio è ora in preparazione.

(11) In una struttura isotropa, non può aversi « accoppiamento » tra flussi e forze generalizzate, rappresentabili con tensori, i cui ordini differiscano per un numero dispari.

(12) In particolare, le cosiddette: « figure di attacco » o « di accrescimento ».

(13) È da sottolineare che gli elementi di simmetria apportati dalla struttura sono gli eventuali assi e piani *normali* alla superficie elettrodica. Gli scostamenti da una rigorosa normalità (ad esempio per superfici ad orientamento artificiale) si riflettono immediatamente in dissimmetrie degli effetti morfologici.

(14) Ad esempio, nel caso di elettrodi ad idrogeno, la combinazione molecolare degli atomi H di formazione primaria.

(15) *Loc. cit.*, nota 6.