

---

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

---

ROBERTO PIONTELLI

**Sulle applicazioni della termodinamica agli equilibri  
elettrodi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 49 (1970), n.1-2, p. 92-99.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1970\\_8\\_49\\_1-2\\_92\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_49_1-2_92_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.** — *Sulle applicazioni della termodinamica agli equilibri elettrodici.* Nota (\*) del Socio ROBERTO PIONTELLI (\*\*).

SUMMARY. — Some aspects of the application of phase rule to electrode equilibria are discussed. Examples are given.

Lo studio termodinamico macroscopico degli equilibri eterogenei, il quale conduce alla « regola delle fasi », è basato su di una serie di ipotesi semplificative (1), che possono metterne in questione l'applicabilità, in casi come quello dei sistemi elettrodici.

Infatti, le ipotesi:

1) di trascurabilità: dei campi di forza a largo raggio e degli effetti superficiali;

2) di validità della condizione di neutralità elettrica delle fasi implicate negli equilibri eterogenei;

anche se generalmente accettabili ai fini dello studio degli equilibri « chimici », sono apparentemente in contrasto con le condizioni di funzionamento di un « sistema elettrodico ».

Questo è un sistema condensato comprendente, nel caso più semplice, un conduttore di tipo elettronico (o metallico)  $M$  ed uno di tipo ionico (od elettrolitico)  $\epsilon$ .

Il sistema elettrodico risulta così schematizzabile nella forma di insieme: di due « fasi volumiche »:  $M$  ed  $\epsilon$  (omogenee-isotrope, a tutti gli effetti, ed elettricamente neutre):

$\alpha$ ) limitate, lungo le porzioni di contorno non impegnate nel contatto, da regioni periferiche, che, viceversa, si devono ritenere: disuniformi e dotate di distribuzioni di cariche in forma: sia di doppi strati, sia di strati semplici;

$\beta$ ) separate tra loro da una « regione interfase »: pure disuniforme e sede di distribuzioni di cariche.

A causa della complessità di tali distribuzioni, appare preferibile parlare di « regione interfase », anziché di « doppio strato », come è consuetudine.

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

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

(1) L'insieme delle ipotesi stesse comprende anche quella per la quale lo stato di sollecitazione meccanica delle fasi è completamente definito da una pressione: uniforme in tutto il sistema.

Trascurando, come è praticamente lecito, l'intervento della gravità ed assimilando a piana la superficie di confine interfase, questa ipotesi è accettabile, nell'ordine di approssimazione che si propone la regola delle fasi. È forse pleonastico, al riguardo, ricordare che le ipotesi avanzate sono basate su quella conoscenza empirica dei sistemi elettrodici, che è premessa indispensabile per la risoluzione di qualsiasi problema di termodinamica chimica.

Un sistema elettrodico è caratterizzato dal fatto che: gli scambi interfasi ed i fenomeni di adsorbimento possono anche riguardare (selettivamente) costituenti dotati di carica, e sono influenzati dalle condizioni elettriche delle fasi (sia in conseguenza degli scambi stessi, sia per interventi esterni), dalle quali può dipendere: sia lo stabilirsi di un'eventuale condizione di equilibrio, sia la cinetica dei processi, che si producono nella regione interfase, quando, viceversa, l'equilibrio non sussista.

Non può quindi stupire il fatto che, ai fini dello studio dei sistemi elettrodici, anche limitatamente alle condizioni di equilibrio, si sia ritenuto da vari AA. (2) necessario considerare esplicitamente le speci chimiche « costituenti », compresi gli elettroni in fase metallica, e gli ioni: nella fase stessa ed in quella elettrolitica (3).

Nell'opinione dello scrivente, sempreché ci si limiti a considerare: condizioni di equilibrio di contatto (4), è possibile pervenire più semplicemente alla conclusione (implicitamente ben nota), su cui si fonda in sostanza la teoria degli equilibri elettrodici (5).

Per semplificare le considerazioni, ci riferiremo ad un sistema a superficie interfase assimilabile a piana, cosicché le proprietà geometriche ne siano completamente caratterizzabili con la sola area  $\mathcal{A}$ .

Le fasi volumiche devono avere masse: sufficientemente grandi (in particolare  $\epsilon$ , in cui si ha « partecipazione selettiva » nel caso di scambio di ioni  $M^+$ ) per rendere trascurabili le modificazioni di composizione chimica conseguenti ai processi di formazione della regione interfase di contatto (6).

In queste condizioni, consideriamo, da un punto di vista puramente fenomenologico, il processo di formazione del contatto.

(2) Vedi in particolare F. O. KOENING, « J. Physical Chem. », 38, III, 339 (1934), nonché i numerosissimi recenti studi sui fenomeni di adsorbimento di doppio strato.

(3) È da rilevare, al riguardo, che si tratta di speci « rappresentative » della composizione chimica attuale della fase, nel senso che la composizione stessa si può esprimere, anche quantitativamente, in termini di tali speci, pur dovendosi, in generale, riconoscere il loro carattere « convenzionale », in quanto ad esempio le speci ioniche si devono ritenere suscettibili nella soluzione di una gamma di stati di « solvatazione », ed anche la condizione di adsorbimento richiederebbe in generale una serie di precisazioni.

(4) Prescindendo cioè dalle indagini di « meccanismo cinetico », inerenti a condizioni discoste dall'equilibrio di elettrodi « sottocorrente ».

(5) La situazione è, cioè, in definitiva, analoga a quella che si verifica per equilibri bifasici quando intervengano, con peso non trascurabile, i fenomeni di superficie. Anche in questo caso, per determinare il numero dei gradi di libertà corrispondenti a valori di fattori d'equilibrio, è possibile astrarre da ogni particolarità: strutturale della regione interfase, a condizione che:

1) essa abbia proprietà di equilibrio: completamente determinate da quelle delle fasi volumiche;

2) la sua formazione, a partire dalle fasi stesse, e dati i rapporti di massa, non implichi apprezzabile variazione della composizione relativa delle fasi volumiche.

(6) Ipotesi inammissibile, ad esempio nel caso di particelle colloidali.

Un'analisi generale del problema mette in rilievo i seguenti aspetti essenziali della condizione di equilibrio:

1) la neutralità elettrica delle « fasi volumiche » deve essere rispettata, affinché si verifichi l'uniformità del potenziale elettrostatico (a definizione macroscopica <sup>(7)</sup>), a sua volta necessaria per l'uniformità del potenziale elettrochimico dei portatori di carica mobili in ciascuna fase volumica, in cui l'uniformità (macroscopica) di configurazione chimica e condizioni fisiche implica anche l'uniformità del potenziale chimico dei portatori stessi <sup>(8)</sup>.

Supponiamo che le fasi volumiche siano immiscibili, benché suscettibili di scambi di materia nei processi elettrochimici per circolazione di corrente <sup>(9)</sup>.

2) Il verificarsi di 1) implica che alla formazione della regione interfase contribuiscano masse di speci costituenti (trasferite dalle fasi volumiche alla regione interfase):

$\alpha$ ) in parte, equivalenti a speci elettricamente neutre, aventi il carattere: di dipoli orientati, oppure di speci dissociate ionicamente, ma nell'ambito della regione interfase stessa;

$\beta$ ) in parte, aventi il carattere di speci cariche, alla cui perdita, da parte di ciascuna delle fasi volumiche, corrisponde anche quella di cariche elettriche di pari valore assoluto, ma di segno opposto che si portano sul contorno « libero » della fase, dove esse concorrono a stabilire, nel dielettrico circostante, il « campo voltaico » <sup>(10)</sup>.

(7) Vedi in particolare: R. PIONTELLI, « Rend. Ist. Lombardo », (A) 99, 603 (1965) - « Electrochimica Metallorum », 4, 85 (1969).

(8) Nel sistema elettrodico isolato, troviamo rispettata l'elettroneutralità:

- 1) globale;
- 2) delle fasi volumiche;
- 3) della regione interfase.

Questo può, a prima vista, apparire in contrasto con l'esistenza, all'equilibrio, di distribuzioni di cariche « libere » sulle porzioni delle superfici di contorno delle fasi, le quali non sono impegnate nel contatto. Le condizioni stesse si trovano verificate, in quanto tali cariche hanno valori assoluti complessivi uguali per le due fasi e segno opposto.

(9) È da rilevare che la formazione della regione interfase, fino allo stabilirsi di un equilibrio, non costituisce un vero scambio di materia tra le fasi volumiche, ma un trasferimento: da queste alla regione interfase.

(10) La tensione elettrica interfase, accessibile alle misure dirette, è la differenza di potenziale tra punti: esterni alle fasi stesse immediatamente contigui al loro contorno. Tale tensione, detta « tensione Volta » (in quanto era quella determinata nelle classiche esperienze di A. Volta), dipende solo dalla natura e condizioni chimico-fisiche delle due fasi a contatto, ma non ad esempio dall'area della superficie di confine. Essa differisce dalla tensione tra punti interni alle fasi volumiche (con minor fondamento storico, detta « tensione Galvani », e di opinabile significato operativo) per i contributi delle tensioni periferiche delle due fasi conseguenti alla presenza di « doppi strati naturali ». Si può però fondatamente ritenere che lo stabilirsi dell'equilibrio di contatto non alteri i contributi stessi sulle porzioni di contorno non impegnate nel contatto e sulle quali si formano distribuzioni « semplici » di carica « libera ». (ved. *loc. cit.*, in nota (7)).

3) Ai fini dello stabilirsi dell'equilibrio di contatto, conta unicamente la differenza tra i potenziali elettrostatici macroscopici interni alle fasi volumiche, cioè la cosiddetta « tensione Galvani di contatto » <sup>(11)</sup>, la quale si può ritenere, a sua volta, funzione univoca delle variabili che definiscono lo stato chimico-fisico locale delle fasi volumiche (ed indipendente, con le riserve precisate, dalle dimensioni assolute delle fasi stesse).

Scegliendo, come tali variabili, oltre a T e P, variabili caratterizzanti la composizione relativa, cioè variabili aventi il carattere di « fattori di equilibrio termodinamico »; il numero, di quelle fra tali variabili, che sono indipendenti, esprime senz'altro il « grado di varianza »  $\nu$  del sistema, appunto definito quale: numero dei fattori di equilibrio: arbitrariamente variabili <sup>(12)</sup>, compatibilmente con il sussistere dell'equilibrio per la « configurazione fasica » considerata.

In base all'usuale forma di espressione:  $\nu = C_i + w_F - f$ , dove:  $C_i$  è il numero dei componenti indipendenti,  $w_F$  quello dei fattori fisici di equilibrio;  $f$  quello delle fasi;  $\nu + f = \nu + 2$  esprime:  $C_i + w_F$ , che può così risultare determinato indirettamente anziché costituire, come di consueto, un punto di partenza per valutare  $\nu$ .

Riferiamoci ad una condizione di equilibrio: termico, meccanico e di scambio tra le due fasi di un determinato costituente dotato di carica ( $M^+$  oppure  $e^-$ ).

Supponiamo che quest'ultima condizione sia caratterizzabile in base alla coincidenza di valori del potenziale elettrochimico del costituente considerato nelle regioni, tra le quali esso gode di trasferibilità.

Indicando con  $\varphi^{Me}$  la « tensione elettrostatica » tra punti interni alle fasi volumiche <sup>(13)</sup>, alla condizione di equilibrio di scambio possiamo attribuire una forma del tipo:

$$\varphi^{Me} = f(T, P, x^e)$$

(indicando genericamente con  $x^e$  l'insieme delle variabili, che si richiedono per caratterizzare la composizione relativa di  $\epsilon$ ).

I fattori fisici di equilibrio:  $T^M, T^e, P^M, P^e, \varphi^{Me}$ , risultano quindi legati tra loro (e, per quanto concerne  $\varphi^{Me}$ , anche ad  $x^e$ ) dalle:  $T^M = T^e$ ;  $P^M = P^e$  e dalla precedente; cosicché:  $w_F = 5 - 3 = 2$ ; cioè:  $\nu = C_i = 2 + \nu_{Ch}$ .

Con questo, il problema è ricondotto a quello del numero  $\nu_{Ch}$  di variabili necessarie e sufficienti a caratterizzare la composizione chimica relativa delle fasi volumiche <sup>(14)</sup>.

(11) La componente elettrica del lavoro di trasferimento dei componenti scambiabili tra le fasi essendo proporzionale alla tensione Galvani.

(12) Nel campo di condizioni contemplate dalla definizione del sistema.

(13) Definita in valore algebrico, assunto: convenzionalmente positivo quando il potenziale in M è più elevato di quello in  $\epsilon$ .

(14) Per un sistema bifasico, la cui superficie di confine interfase abbia curvatura trascurabile, per caratterizzare, anche dal punto di vista estensivo, il sistema, sono sufficienti:

a)  $\epsilon$  ed una grandezza estensiva ( $\mathcal{Q}$ ), U, H, S, F, G) per ciascuna fase;  
 b)  $\epsilon$ , una grandezza estensiva globale ed una per una sola delle fasi.

*Casi particolari*

α) Nel caso più semplice, in cui una fase metallica « pura » M è a contatto con la soluzione ε, in un determinato solvente A, di un sale MX del metallo M stesso; la composizione relativa di ε è caratterizzabile con la sola frazione molare  $x_{MX}^e$ .

Abbiamo cioè:

$$\nu_{Ch} = 1; \quad \nu = 2 + 1 = 3 = C_i.$$

Questo risultato corrisponde al fatto che le speci M, A, MX, sono atte a consentire sia di formulare una « ricetta di preparazione » del sistema elettrodico, sia di caratterizzare una generica sua « escursione di composizione » (15).

β) Se anche la fase metallica è una fase mista a due componenti M/N (ad esempio in forma di amalgama (16)), ma l'equilibrio di scambio è sempre limitato alla sola specie  $M^+$ ; possiamo assumere, quali variabili indipendenti di composizione relativa:  $x_M^M$ ;  $x_{MX}^e$ ; e si ha:

$$\nu_{Ch} = 2; \quad \nu = 2 + 2 = 4 = C_i(M, N, A, MX).$$

Le considerazioni precedenti sono agevolmente generalizzabili ai casi seguenti.

1) Due fasi fluide (ad esempio amalgama/soluzione) confinano lungo una superficie di separazione curva a raggio di curvatura medio uniforme. Come è ben noto dalla teoria dei fenomeni di superficie, in questo caso, la condizione di equilibrio meccanico non corrisponde più all'uguaglianza:  $P^M = P^e$ , ma viene sostituita dalle relazioni ben note in cui compare, accanto alle due pressioni, quale variabile di configurazione, il raggio medio di curvatura (17).

Il problema si può risolvere, per immediata generalizzazione del precedente, introducendo un nuovo fattore fisico di equilibrio. Abbiamo, cioè:  $\omega_F = 3$ :

$$\nu = 3 + \nu_{Ch} = C_i + 3 - 2 = C_i + 1.$$

2) È presente anche una fase « serbatoio », suscettibile di scambiare materia con le due fasi che costituiscono il sistema elettrodico propriamente detto, ma unicamente in forma equivalente allo scambio di speci elettricamente neutre e non direttamente partecipe all'eventuale circolazione di corrente.

(15) Il numero di componenti indipendenti è una proprietà di « classe di sistemi », così come  $\nu$  (per data configurazione fasica). Assegnando le masse dei componenti stessi, si caratterizza un determinato sistema particolare della classe, ed il passaggio da un sistema particolare ad un'altro, nell'ambito della classe, per variazione delle masse medesime, si indica con il nome di « escursione di composizione ».

(16) O di soluzione solida a struttura ideale.

(17) L'analogia tra la tensione elettrostatica di equilibrio interfase e la tensione superficiale consiste nel fatto che si tratta di grandezze entrambe determinate all'equilibrio dalle proprietà locali delle fasi volumiche a contatto.

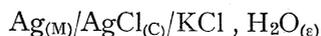
È questo il caso ben noto dei cosiddetti « elettrodi di seconda specie » (in cui la fase serbatoio è costituita dal composto presente quale corpo di fondo, ad esempio:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ , ossidi) e degli « elettrodi a gas » (in cui la fase serbatoio è costituita dalla fase gassosa che scambia materia con il sistema elettrodico).

In questo caso, abbiamo aumento di  $f$  da 2 a 3, cioè (ancora con riferimento al caso di superficie di confine assimilabile a piana, cioè a:  $w_F = 2$ ):

$$\nu = C_i + 2 - 3 = C_i - 1$$

risultato ancora una volta ovvio, se si considera l'intervento della condizione di equilibrio di scambio per il componente scambiato tra fase serbatoio e sistema elettrodico.

Ad esempio, quindi, per un sistema del tipo:



(dove  $\text{AgCl}_{(C)}$  è la fase serbatoio e provvede a saturare e rispetto ad  $\text{AgCl}$ ); abbiamo:  $C_i = 4$  ( $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) e:  $\nu = 3$  (come nel caso 1).

II) È forse superfluo insistere sul fatto che abbiamo finora considerato sistemi elettrodici *isolati* rispetto ad ogni altra fase.

È questa condizione necessaria affinché l'equilibrio di contatto sia completamente determinato, anche per quanto concerne la tensione di contatto, dalle proprietà locali delle fasi volumiche.

Consideriamo ora la condizione, in cui il sistema elettrodico faccia parte di una « catena galvanica », eventualmente collegata ad un circuito esterno: di misura, o di utilizzazione del lavoro elettrico erogabile da essa, o di alimentazione della catena quando essa funga da ricevitore.

Con questo, anche la tensione di contatto assume il carattere di variabile controllabile.

Supponiamo, per semplicità, che la catena:

- 1) sia omoterma-omobara;
- 2) comprenda, oltre al sistema elettrodico considerato, altri contatti interfasi: « perfettamente impolarizzabili » (cioè per i quali la tensione di contatto non dipenda dalle condizioni di lavoro delle catene);
- 3) abbia, quali estremi (o « poli »), due conduttori di tipo metallico: identici dal punto di vista chimico-fisico;
- 4) in occasione della circolazione di una corrente di intensità  $\mathfrak{J}$  (18) presenti cadute di tensione « di tipo ohmico », cioè esprimibile in una forma del tipo:  $R\mathfrak{J}$  (essendo  $R$  una funzione delle sole proprietà geometriche e chimico-fisiche del sistema).

(18)  $\mathfrak{J}$  (intensità della corrente « convenzionale », cioè supposta trasportata da portatori di carica positiva) è qui considerata in valore algebrico, con la convenzione di segno, secondo la quale si assume, come senso positivo di percorrenza interna della catena, quello che porta dal sistema elettrodico  $M/\varepsilon$  verso l'altro elettrodo.

La tensione elettrostatica tra gli estremi stessi <sup>(19)</sup> risulta allora esprimibile in una forma del tipo <sup>(20)</sup>:  $E = \varphi^{Me} + R\mathcal{J} + \text{cost}$ , dove la costante è somma delle tensioni (per ipotesi invariabili) agli altri contatti.

Per quanto riguarda il comportamento del sistema elettrodico in occasione dell'eventuale circolazione di corrente, supponiamo, per generalità, che la carica  $dq = \mathcal{J} dz$ , che attraversa in un tempo elementare  $dz$ , la regione interfase, in quanto trasportata dalla corrente circolante:

1) per una parte  $dq_F$  (cosiddetta componente faradica), venga scambiata tra le due fasi nel corso di una « reazione elettrodica », caratterizzata: da un grado di avanzamento  $\xi$  e da un valore assoluto  $z^{\mathcal{F}}$  della carica trasferita per variazione unitaria di  $\xi$  (per cui:  $dq_F = z^{\mathcal{F}} d\xi$ );

2) per una parte ( $dq_w$ ) resti accumulata nella regione interfase <sup>(21)</sup> come « carica capacitiva ».

Attribuiamo, almeno formalmente, alla regione interfase il carattere di « condensatore elettrodico », di capacità equivalente  $C$ . Avremo cioè:

$$dq = z^{\mathcal{F}} d\xi + C d\varphi^{Me}.$$

Potremo considerare i casi limiti seguenti:

1)  $d\xi = 0$ , cioè:  $dq = C d\varphi^{Me}$  (condizione di « perfetta polarizzabilità », con assenza di componente faradica e carattere « perfettamente capacitivo » della corrente circolante);

2)  $d\varphi^{Me} = 0$ , cioè:  $dq = z^{\mathcal{F}} d\xi$  (condizione di « perfetta impolarizzabilità » ed assenza di componente capacitiva).

Il comportamento usuale è intermedio. Naturalmente, si tratta ora di sistemi in condizioni discoste da quelle di equilibrio.

I problemi che si pongono sono, cioè, ora, in generale, di tipo: cinetico, o di termodinamica dei fenomeni irreversibili, ed esulano dal quadro degli aspetti macroscopici delle condizioni di equilibrio.

La considerazione dettagliata delle speci costituenti si richiede quando ci si proponga di precisare la struttura della regione interfase, nello stesso spirito, in cui questa viene studiata nel quadro delle teorie dell'adsorbimento, od a scopi come quello di stabilire il « meccanismo » delle reazioni elettrodiche.

È subito da rilevare, al riguardo:

1) che l'identità delle speci che si considerano, ha (come si è già ricordato) sempre carattere convenzionale; essendo le speci stesse « rappresentative »;

2) che ai fini: sia di caratterizzazione strutturale, sia soprattutto di precisazione di meccanismi reazionali, si deve tener conto: non solo della « presenza » delle speci stesse nella regione interfase, ma anche di condizioni

(19) La quale, in queste condizioni, è definibile senza ambiguità ed è espressa dai valori (coincidenti) delle tensioni « Galvani », o « Volta », tra gli estremi.

(20)  $E$  è qui considerata in valore algebrico con convenzione di segno identica a quella adottata per  $\mathcal{J}$ .

(21) Pure preso in valore algebrico con la convenzione di segno, per la quale le sue variazioni si assumono positive quando la carica convenzionale fluisce da  $M$  verso  $\epsilon$ .

di: posizione, orientamento, stato di interazione mutua e con le fasi, le quali non soltanto esulano da qualunque trattazione macroscopica, ma, allo stato attuale delle nostre conoscenze, possono soltanto assumere carattere largamente ipotetico.

Su questi aspetti del problema l'A. si riserva di ritornare dettagliatamente in altra sede.

Ci limiteremo, a titolo di esempio, a considerare brevemente il sistema elettrodo, che, per ipotesi, supporremo: perfettamente polarizzabile:  $M/H_2O$ ;  $NX$  cioè formato da un metallo  $M$  (solido o liquido) a contatto con la soluzione ( $\epsilon$ ) di un composto ionizzabile  $NX$  in acqua. Supporremo che la superficie di confine sia piana, e che il sistema stesso sia inserito in un circuito di polarizzazione, in modo da conferire alla tensione interfase  $\varphi^{Me}$  il carattere di variabile controllabile, ed insieme di fattore di equilibrio. Osserviamo, infatti, che in questo caso, la tensione stessa non deve soddisfare a condizioni inerenti ad equilibrio di scambio, e perché essa possa assumere un valore determinato, deve venire imposta dall'esterno. Si tratta cioè di un equilibrio: elettrochimico anziché inerente a processi chimici.

In assenza di restrizioni di definizione e di reazioni di mutua conversione delle speci:  $M, H_2O, NX$  (a partire dalle quali ogni sistema particolare è preparabile e che consentono qualsiasi escursione di composizione), alle tre speci stesse possiamo attribuire il carattere di componenti indipendenti.

Abbiamo cioè:  $C_i = 3$ ; mentre si ha:  $w_F = 3 (T, P, \varphi^{Me})$  ed  $f = 2$ .

Pertanto:

$$\nu = 3 + 3 - 2 = C_i + 1 = 4$$

Un insieme di arbitrarietà inerenti a fattori di equilibrio, e compatibili con l'equilibrio e la configurazione fasica, può pertanto riguardare:  $T, P, x_{NX}^e, \varphi^{Me}$ .

Per lo studio dello stesso problema, ricorriamo esplicitamente alle « speci costituenti » (rappresentative):



per un totale di 7, e per le quali dobbiamo considerare:

$\alpha$ ) due reazioni di dissociazione:  $M = M^+ + e^-$  (in fase metallica);  $NX = N^+ + X^-$  (in  $\epsilon$ ) e quindi due condizioni di equilibrio omogeneo;

$\beta$ ) le condizioni di neutralità elettrica (in questo caso esprimibili come condizioni di « equivalenza » per le speci ioniche di segno opposto) per le due fasi volumiche.

Ritroviamo:

$$C_i = 7 - (2 + 2) = 3.$$

L'indagine strutturale sulla regione interfase e sul suo comportamento richiederebbe ovviamente precisazioni sui processi individuali di adsorbimento delle speci stesse.

(22) Trascuriamo per semplicità la dissociazione ionica dell'acqua, anche considerando la quale, le conclusioni precedenti, restano invariate.