

BREVE RAPPORTO SUL LAVORO DEL GRUPPO DI RICERCA
DI ELETTROCHIMICA

presentato dal Prof. GIULIO MILAZZO il 18 aprile 1966

**Coefficienti di temperatura veri della tensione di elettrodo
di elettrodi individuali**

Hanno partecipato alla ricerca :

GIULIO MILAZZO (Laboratori di Chimica) ;

MICHELLE SOTTO (Borsista dei Laboratori di Chimica) ;

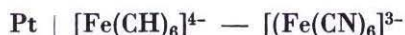
CLAUDE DEVILLEZ (Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées).

Le ricerche sono state svolte dal marzo 1964 al marzo 1966 presso i Laboratori di Chimica dell'Istituto Superiore di Sanità.

Il presente rapporto vuol dare un'idea d'insieme sotto forma di un ampio riassunto dei risultati, ottenuti durante i due anni trascorsi, di un gruppo di ricerche destinate ad approfondire alcuni aspetti termodinamici fondamentali riguardanti gli elettrodi e le tensioni di riferimento e di confronto, nonché i coefficienti di attività veri di specie ioniche individuali. Ciò costituisce una premessa fondamentale in vista di un più ampio lavoro avente per oggetto lo studio di sistemi elettrochimici organici di attuale o potenziale interesse biologico. I testi completi delle quattro note verranno pubblicati in lingua inglese nella rivista *Zeitschrift für physikalische Chemie (Frankfurt)*.

Uno degli autori (G.M.) ha già dimostrato in precedenza come, basandosi su misure su elementi galvanici non isotermi, sia possibile determinare il coefficiente di temperatura della tensione vera assoluta di singoli elettrodi. In questo gruppo di lavori viene descritta nella prima nota l'apparecchiatura elaborata a questo scopo, che consente di ottenere misure attendibili di tensioni elettriche di elementi galvanici dell'ordine di grandezza dei millivolts con una incertezza media di ± 10 microvolts, mantenendo una differenza di temperatura tra i due semielementi di $10^\circ \text{C} \pm 0,01 \%$.

Con questa apparecchiatura è stato studiato anzitutto l'elettrodo



allo scopo di mettere in evidenza l'entità degli errori che probabilmente possono inficiare le misure, qualora vengano trascurate le correzioni derivanti dai coefficienti di attività e da eventuali associazioni con ioni polivalenti.

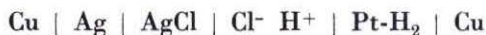
Le misure e le considerazioni teoriche riportate, dimostrano come tali correzioni siano tutt'altro che trascurabili, ma che, tenendone conto con un opportuno calcolo dei gradi di associazione, secondo Bjerrum, e dei coefficienti di attività, secondo Debye-Hückel, è possibile ottenere valori che seguono molto da vicino la teoria.

Successivamente è stato studiato l'elettrodo



con cloruro di litio come elettrolita. La scelta di questo elettrolita è stata dettata dalla considerazione che la correzione delle tensioni elettriche non isoterme derivanti dalla presenza dei calori di trasporto ionici nell'elettrolita sottoposto ad un gradiente di temperatura, si è dimostrata per questo particolare elettrolita di entità trascurabile a concentrazioni e temperature varie. Ciò permette di determinare il coefficiente di temperatura vero della tensione assoluta di questo elettrodo con un errore non maggiore di qualche $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

Sulla base di questo valore e dei valori dei coefficienti di temperatura isoterma dell'elemento galvanico



viene finalmente ricavato il valore del coefficiente di temperatura della tensione elettrica standard dell'elettrodo ad idrogeno. I valori ottenuti sono $240,6 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ per l'elettrodo



e $890 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ per l'elettrodo



Per entrambi gli elettrodi è stata inoltre calcolata la dipendenza dalla temperatura dei suddetti coefficienti di temperatura.

Sulla base delle ricerche suesposte si dimostra infine, la concreta realizzabilità della determinazione dei coefficienti di attività veri di specie ioniche individuali a qualsiasi concentrazione e temperatura.