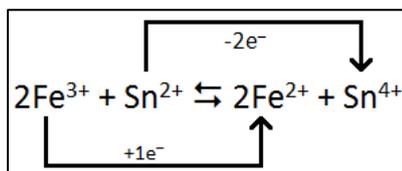


Elettrochimica (parte I)

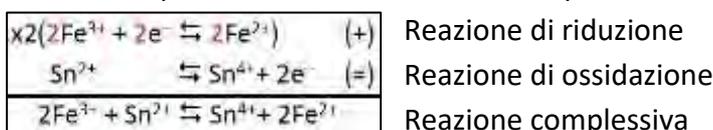
Reazioni redox

Le reazioni di ossidazione e di riduzione sono anche dette reazioni di ossidoriduzione e reazioni redox. In queste reazioni avviene uno scambio di elettroni tra una specie chimica che li dona, chiamata donatore, e una specie chimica che gli acquista, chiamata accettore.



Nel caso riportata qui affianco il ferro cede un elettrone e lo stagno ne acquista 2; saranno rispettivamente il donatore e l'accettore.

La reazione può anche essere scritta come prodotto di due *semireazioni*:

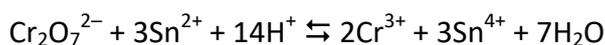


Fe^{3+} (donatore) prende il nome di **ossidante** e ossida Sn^{2+} (accettore) che prende il nome di **riducente**, così facendo Fe^{3+} si riduce. Sn^{2+} è il riducente che riduce l'ossidante Fe^{3+} ossidandosi.

In una reazione, per determinare il numero di elettroni che vengono scambiati si fa riferimento al **numero di ossidazione**.

I più comuni ossidanti e riducenti:

Ossidanti	Riducenti
O_2 (H_2O ; H^+)	I^- (I_2)
MnO_4^- (Mn^{2+} , H^+)	Sn^{2+} (Sn^{4+})
$Cr_2O_7^{2-}$ (Cr^{3+} , H^+)	Fe^{2+} (Fe^{3+})
H_2O_2 (H_2O , H^+)	SO_3^{2-} (SO_4^{2-} , OH^-)
Cl_2 (Cl^-)	NO_2^- (NO_3^- , OH^-)



Per bilanciare una reazione redox bisogna per prima cosa *bilanciare gli elettroni e le specie redox direttamente coinvolte* ($Cr +6 \rightarrow +3$: $3e^-$ per ogni atomo, $Sn +2 \rightarrow +4$: $2e^-$ per ogni atomo), *poi le cariche con H^+ o OH^-* (a sinistra e a destra ci devono essere lo stesso numero di cariche positive o negative) *e infine gli idrogeni e gli ossigeni con H_2O* .

Reazione di disproporzionamento: sono reazioni in cui un elemento si ossida e si riduce. Nel caso che segue, il cloro (n° ox=0) disproporziona a cloruro (n° ox=-1) e ipoclorito (n° ox=+1).

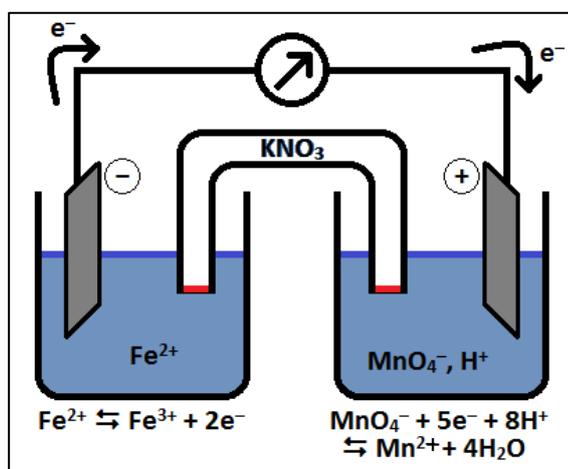
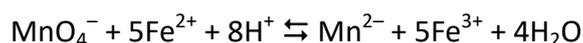


Reazione di comporzionamento: sono reazioni in cui si ottiene un elemento dall'ossidazione e dalla riduzione di due sostanze differenti. Nel caso che segue, lo si ottiene I^0 partendo da I^{+5} e I^- .



Celle elettrolitiche e potenziale dell'elettrodo

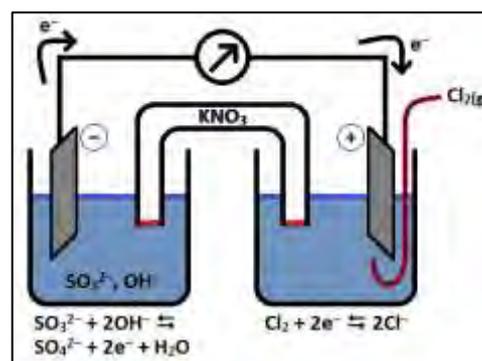
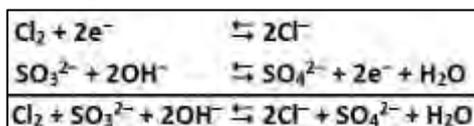
È possibile pensare di far avvenire una reazione redox in un opportuno sistema che sia in grado di produrre corrente elettrica. Questo sistema viene chiamato **cella elettrolitica**. Essa è costituita da due **semi-celle elettriche** in cui avvengono rispettivamente le reazioni di ossidazione e di riduzione. Perché ciò avvenga è necessario che le due semi-celle contengano entrambe un **elettrodo** collegato tra loro attraverso un filo metallico. È infine indispensabile l'utilizzo di un **ponte salino** che contiene un sale inerte che non partecipa alla reazione e serve esclusivamente per bilanciare le cariche positive e negative. Consideriamo per esempio la reazione:



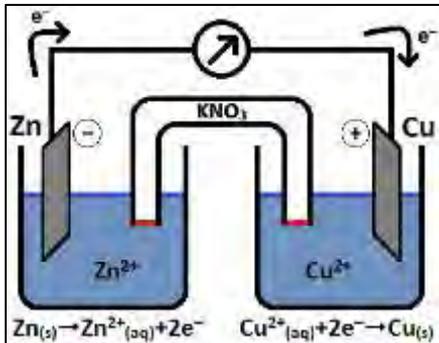
Nella prima semi-cella ci sarà la coppia redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ e nella seconda semi-cella la coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Nella prima avviene una riduzione e nella seconda un'ossidazione. *Potremo quindi associare una semi-cella ad una semi-reazione.* Il ponte salino contiene come elettrolita KNO_3 ; per ogni Fe^{2+} che cede un elettrone arriva uno ione NO_3^- e per ogni MnO_4^- che acquista un elettrone arriva un K^+ . Per quanto riguarda gli elettrodi, sono costituiti da un metallo inerte come per esempio il platino (Pt). *L'elettrodo della semi-cella in cui avviene la semi-reazione di*

*ossidazione viene chiamato **anodo** e l'elettrodo della semi-cella in cui avviene la semi-reazione di riduzione prende il nome di **catodo**.* Gli elettroni passano quindi dall'anodo (-) al catodo (+). L'amperometro, il cerchio con all'interno una freccia, misura l'intensità della corrente (d.d.p.). Se sul filo metallico mettessimo una lampadina, si accenderebbe.

Supponiamo che la reazione coinvolga un gas come per esempio Cl_2 . Allora tale gas viene fatto gorgogliare sulle pareti dell'elettrodo rese rugose per aumentare la superficie di contatto (per esempio: platino platinato). Una possibile reazione potrebbe essere:



A volte può capitare che **gli elettrodi partecipino al processo redox**. È il caso della pila di Volta (1799): costituita da due semi-celle contenenti rispettivamente una soluzione di rame(II), in cui è immerso un elettrodo di rame metallico, e una soluzione di zinco(II), in cui è immerso un elettrodo di zinco metallico. È poi indispensabile il ponte salino (per esempio KNO₃).



Lo zinco metallico dell'elettrodo passa in soluzione come ione di zinco(II) e trasferisce due elettroni all'elettrodo di rame. Quest'ultimo attira su di sé un ione di rame(II) che passa allo stato solido. L'elettrodo di zinco si assottiglia sempre di più mentre quello di rame aumenta man mano. La differenza di potenziale che si misura in condizioni normali è di 1.10V.

Per condizioni NORMALI si intende che le semi-celle contengono entrambe delle specie nelle medesime condizioni di concentrazione 1M, alla temperatura di 25°C e alla pressione atmosferica (1atm). Anche la semi-cella viene definita **semi-cella normale**.

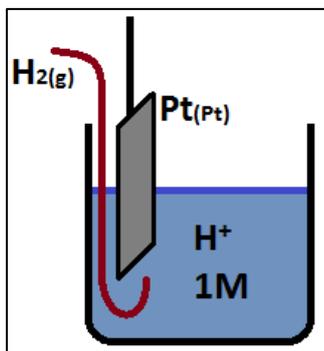
La differenza di potenziale che viene letta viene chiamata **potenziale normale** e si indica con ΔE^0 (lo 0 indica le condizioni normali). La differenza di potenziale corrisponde alla differenza del potenziale normale della coppia redox che si ossida meno quella della coppia redox che si riduce; nel caso della pila di Volta avremo:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

generalizzata:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red}) \quad \textcircled{1}$$

Conoscere il potenziale standard (o normale), E^0 , è importante per determinare la tendenza di una coppia redox ad accettare o donare elettroni; in particolare, più è elevato il potenziale e più la coppia redox tende ad acquistare elettroni e quindi a ridursi. Conoscendo solo il ΔE non è però possibile risalire al potenziale di un elettrodo in quanto, nell'equazione $\textcircled{1}$, compaiono 2 incognite. È possibile aggiungere altre n semi-celle ma le incognite sarebbero sempre $n+1$. Di conseguenza

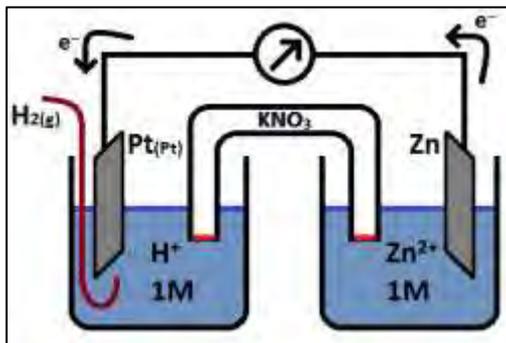


viene assegnato ad un elettrodo un **valore di riferimento standard**; è l'elettrodo a idrogeno a cui viene assegnato come potenziale normale il valore di 0.00V ($E^0=0.00\text{V}$). H₂ gassoso gorgoglia su una lamina di platino platinato (Pt_(Pt)) avente una grande superficie di contatto. Viene quindi posizionata una semi-cella di confronto contenente una coppia redox che si riduce (tutte le coppie redox messe in opposizione a H₂/H⁺ vengono scritte nella forma di riduzione: **Ox + ne⁻ + pH⁺ ⇌ Red**); per esempio: Fe³⁺ + e⁻ ⇌ Fe²⁺. Viene quindi letto il ΔE e per mezzo della formula $\textcircled{1}$ troviamo il potenziale standard del ferro. $\Delta E = 0.77\text{V}$ quindi: $0.77 = E^0\text{Ox} - E^0\text{Red}$, $0.77 = E^0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - E^0\text{H}_2/\text{H}^+$, $0.77 = E^0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - 0.00$, $E^0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77\text{V}$.

NB: la coppia redox che si ossida e che si riduce viene determinata sperimentalmente. Per convenzione le semi-reazioni vengono scritte nel verso della riduzione. E^0 assume un valore positivo

se prende elettroni dalla semi-cella normale di idrogeno (**NHE**), ha quindi una maggiore tendenza a ridursi; E^0 assume un valore negativo se cede elettroni a NHE, ha quindi una maggiore tendenza ad ossidarsi.

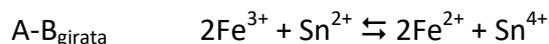
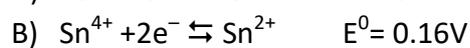
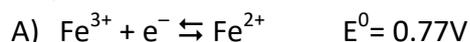
$E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ è quindi **+0.77V**. Possiamo quindi affermare che Fe^{3+} è un ossidante più forte di H^+ .



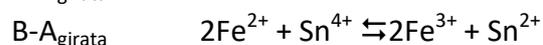
Consideriamo ora la cella elettrolitica costituita dalla semi-cella normale dell'idrogeno e dalla semi-cella normale dello zinco. L'amperometro segna una ddp pari a -0.763V. Applicando la formula ① si ricava che il potenziale standard dello zinco è: $E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.763\text{V}$. Ha un potenziale negativo in quanto la semi-cella dello zinco cede elettroni a quella dell'idrogeno. Possiamo quindi affermare che lo zinco ha una *minore tendenza a ridursi*

rispetto all'idrogeno o anche che ha una *maggiore tendenza ad ossidarsi* rispetto all'idrogeno.

Tutte le reazioni delle coppie redox vengono riportate in una tabella in ordine di E^0 decrescente. Andando verso l'alto cresce quindi la forza dell'ossidante, andando verso il basso cresce la forza del riducente. In linea di massima una qualunque coppia redox ossida un'altra coppia redox che, in tabella, si trova sotto ad essa. Per esempio si ha:



$$\Delta E^0 = E^0_A - E^0_B = 0.77\text{V} - 0.16\text{V} = 0.61\text{V}$$



$$\Delta E^0 = E^0_B - E^0_A = 0.16\text{V} - 0.77\text{V} = -0.61\text{V}$$

NB: sono spontanee le reazioni che hanno un ΔG negativo. Se $\Delta G = -nF\Delta E$ vuol dire che il processo è spontaneo se ΔE è positivo; in più avverrà quel processo il cui ΔE è maggiore. È da qui che deriva "la regoletta": *chi sta sopra ossida quello sotto*.

Spesso si trova **E vs NHE** perché ciò che leggiamo non è un potenziale assoluto bensì un potenziale che deriva dal confronto col potenziale a idrogeno che convenzionalmente è stato uguagliato a 0.00V.

Problema 11.1

Si scrivano le semi-reazioni di riduzione e di ossidazione che avvengono rispettivamente al catodo e all'anodo nell'elettrolisi delle seguenti soluzioni acquose, indicando il potenziale corrispondente:

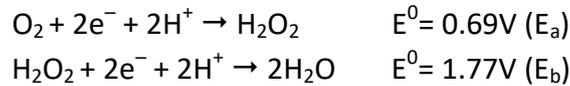
- nitrato di oro(III)
- idrossido di potassio 1M
- acido bromidrico 1M
- nitrato di mercurio(II)

Ove non siano presenti acidi o basi forti, si intenda la soluzione neutra. Si assuma per gli elettrodi un comportamento ideale, non affetto da sovratensioni.

Reazioni di disproporzionamento e di comproporzionamento: consideriamo un elemento con tre stati di ossidazione e li poniamo in ordine decrescente, per esempio l'ossigeno n° ox: 0, -1, -2.

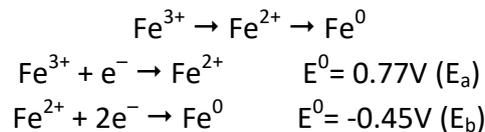


Per passare da uno all'altro avvengono delle reazioni di riduzione:



In questo caso $E_a < E_b$ quindi vi è un **disproporzionamento**: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Consideriamo ora il caso del ferro; n° ox: 3+, 2+, 0.



In questo $E_a > E_b$ quindi vi è **comproporzionamento**: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$.

L'equazione di Nernst

Non è sempre possibile lavorare nelle condizioni normali, di conseguenza il potenziale di ogni elettrodo cambia al variare della concentrazione e della temperatura. Il potenziale reale di una coppia redox, indicata con E (senza lo 0), viene determinato dall'equazione di Nernst. Consideriamo quindi una generica reazione di riduzione: **Ox + ne⁻ + pH⁺ ⇌ Red**. Il potenziale è:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^p}{[\text{Red}]}$$

F è la costante di Faraday, 1F corrisponde alla carica di una mole di elettroni che corrisponde a 96500C (Coulombe); n sono il numero di elettroni scambiati; T la temperatura; R la costante universale dei gas (0.082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹). Se la T=25°C la formula viene semplificata:

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^p}{[\text{Red}]}$$

Se il log è uguale a 0 allora il potenziale dell'elettrodo è uguale al potenziale standard.

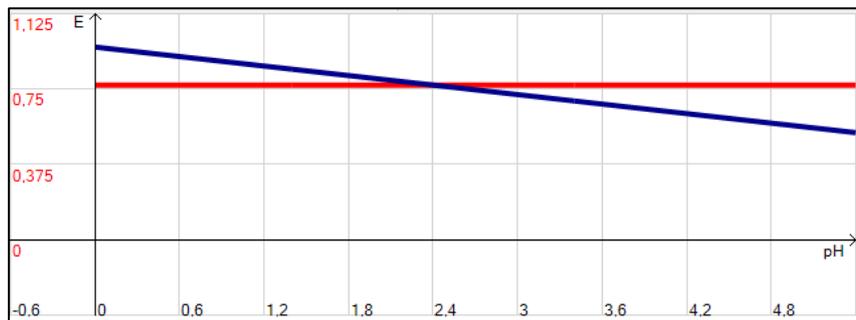
L'effetto del pH sul potenziale attuale

Considerando la reazione di riduzione: $\text{NO}_3^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$; Il suo potenziale di riduzione alla temperatura di 25°C è:

$$E = 0.96\text{V} + \frac{0.05916}{3} \cdot \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{[\text{NO}]}$$

Considerando $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}]$, avremo:

$$E = 0.96V + \frac{0.05916}{3} \cdot \log[H^+]^4 = 0.96V + 0.05916 \cdot \frac{4}{3} \cdot \log[H^+] = 0.96V - 0.05916 \cdot \frac{4}{3} \cdot pH$$

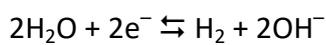


Facendo variare il pH possiamo descrivere il comportamento ossidante di NO_3^- attraverso il grafico riportato affianco (linea blu). Si nota che all'aumentare del pH il potenziale diminuisce, quindi diminuisce il suo potere ossidante. Confrontandolo col

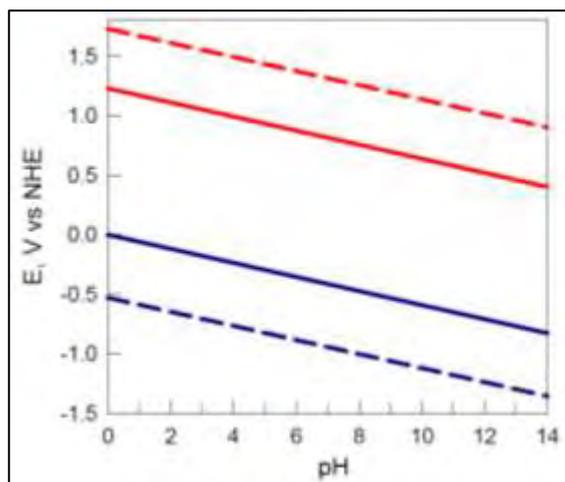
ferro, linea rossa sul grafico, il cui potenziale non varia al variare del pH (perché nella reazione non sono coinvolti H^+ : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), si può notare che la retta blu sta sopra a quella rossa fino ad un certo valore, dopodiché sta sotto. Nella prima parte avremo infatti che NO_3^- ossida Fe^{2+} a Fe^{3+} , nella seconda parte sarà invece Fe^{3+} a ossidare NO_3^- a NO . Per determinare il punto in cui le due rette si incrociano, ovvero il pH:

$$0.96V - 0.05916 \cdot \frac{4}{3} \cdot pH = 0.77 \quad \rightarrow \quad pH = \frac{-(0.77 - 0.96) \cdot 3}{0.05916 \cdot 4} = 2.41$$

Consideriamo ora l'acqua, prima come riducente e poi come ossidante; otterremo le due reazioni:



Da queste due equazioni si ricavano due rette che riportiamo nel grafico che segue:

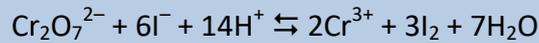


L'acqua riduce tutte le specie chimiche le cui rette di riduzione stanno sopra alla retta rossa (piena) e ossida tutte le specie chimiche le cui rette di riduzione stanno sotto alla retta blu (piena). Ciò vuol dire che nell'intervallo tra le due rette, rossa e blu (piene), l'acqua né ossida e né riduce alcuna specie chimica. Questa zona prende il nome di **fascia di stabilità termodinamica delle specie redox in acqua**. Se introduco, per esempio, dello zinco metallico in acqua pura ($\text{pH} = 7$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.77\text{V}$) dovrebbe ossidarsi in quanto si la sua retta si troverebbe sotto

alla retta blu; ciò però non accade. Allo stesso modo, introducendo KMnO_4 in acqua pura ($\text{pH} = 7$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1.51\text{V}$) dovrebbe ridursi in quanto la sua retta si troverebbe sopra alla retta rossa; ciò però non accade. Questi due esempi dimostrano che la fascia di stabilità delle specie redox è leggermente più ampia rispetto alla zona tra la retta rossa e quella blu; in particolare tale zona corrisponde alla fascia tra la retta rossa tratteggiata e la retta blu tratteggiata. Questa variazione è

da associare, nel primo caso (dello zinco), ad una sovratensione dovuta alla difficoltà cinetica della formazione di H₂ gassoso e, nel secondo caso (del permanganato), ad una sovratensione dovuta alla difficoltà cinetica della formazione di O₂ gassoso. **La fascia si allarga di circa ±0.5V a causa della sovratensione dovuta alla difficoltà cinetica della formazione di gas da soluzioni liquide.**

Problema 11.2 (risolto)



La reazione scritta sopra avviene in ambiente acido; ma quanto acido?

Scriviamo quindi le semi-reazioni e vediamo come varia il loro potenziale al variare del pH.



$$1.33\text{V} - (0.05916 \cdot 14 / 6) \cdot \text{pH} = 0.54 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = -(0.54 - 1.33) \cdot 6 / (0.05916 \cdot 14) = 5.7$$

Ciò significa che a pH inferiore a 5.7 la reazione scritta sopra procede, cioè Cr₂O₇²⁻ ossida I⁻ a I₂.

Problema 11.3 (risolto)

Anche le reazioni di disproporzionamento e di comproporzionamento sono influenzate dal pH.

Prendiamo in considerazione lo iodio: IO₃⁻ → I₂ → I⁻.



$$1.19\text{V} - 0.05916 \cdot 6 / 5 \cdot \text{pH} = 0.54$$

$$\text{pH} = (1.19 - 0.54) \cdot 5 / (6 \cdot 0.05916) = 9.2$$

Il potenziale della specie chimica IO₃⁻/I₂ varia al variare del pH. Ad un pH inferiore a 9.2 E_a > E_b quindi vi è un comproporzionamento; ad un pH superiore di 9.2 E_a < E_b quindi vi è un disproporzionamento.

Problema 11.4

lo ione clorato ossida lo ione bromuro in soluzione acida. Si scriva e si bilanci la reazione. Si calcoli il pH fino al quale l'ossidazione va avanti. Tale valore di pH venga anche indicato nel diagramma E vs pH (da disegnare).

(pH=6.08)

Problema 11.5

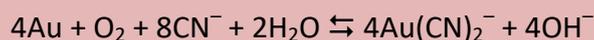
Il perossido di idrogeno ossida lo ione bromuro in soluzione acida. Si scriva e si bilanci la reazione. Si calcoli il pH fino al quale l'ossidazione va avanti. Tale valore di pH venga anche indicato nel diagramma E vs pH (da disegnare).

(pH=11.66)

Approfondimenti

La formazione di complessi influenza il potenziale attuale

Si dice che l'oro sia un metallo nobile in quanto non viene ossidato da acidi (H^+): $Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au^0$ $E^0 = 1.68V$. Il potenziale di riduzione dell'oro è molto elevato. Viene però ossidato in particolari condizioni: in una soluzione di cianuro in presenza O_2 :



Consideriamo solo la formazione del complesso:



La reazione scritta sopra in termini di riduzione, sarebbe: $[Au(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Au + 2CN^-$.

$$E = 1.68 + 0.05916 \cdot \log[Au^+] = 1.68 + 0.05916 \cdot \log\left(\frac{[Au(CN)_2]^-}{[Au^+][CN^-]^2} \cdot \frac{1}{\beta_2}\right)$$

Consideriamo la $[Au(CN)_2]^- : [Au^+] = 1M$, $[CN^-] = 1M$. quindi otteniamo:

$$E = 1.68 + 0.05916 \cdot \log\frac{1}{\beta_2} = 1.68 + 0.05916 \cdot \log\frac{1}{10^{39}} = 1.68 + 0.05916 \cdot 39 = 1.69 - 2.5 = -0.63V$$

L'oro, in soluzione di cianuro, ha un potenziale talmente basso che l'ossigeno riuscirebbe ad ossidarlo anche a pH 14, in cui il suo potenziale varrebbe 0.40V. *Da ciò si dimostra che la formazione di complessi influenza il potenziale.*

La formazione di precipitati influenza il potenziale attuale

Consideriamo la reazione $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$, il potenziale, se la soluzione è 1M, è $E = E^0 = 0.80V$. se aggiungessi un cloruro solubile in acqua come NaCl, precipiterebbe AgCl: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow$. Supponendo di aver aggiunto insieme a NaCl 2 equivalenti di Cl^- , la concentrazione risulterebbe 1M.

$$E = 0.80V + 0.05916 \cdot \log[Ag^+]$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

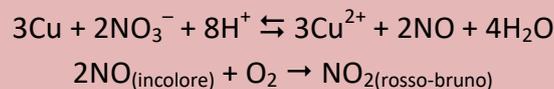
$$E = 0.80 + 0.05916 \cdot \log \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = 0.80 + 0.05916 \cdot \log \frac{10^{-10}}{1} = 0.80 - 0.5916 = 0.21$$

Da ciò si dimostra che il potenziale è influenzato dalla formazione di precipitati.

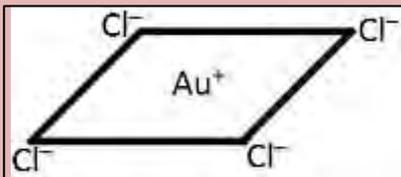
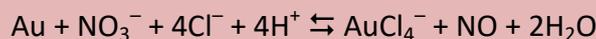
L'attacco dei metalli

Vengono definiti **metalli nobili** quei metalli il cui potenziale è maggiore di zero e **metalli non nobili** quei metalli il cui potenziale è minore di zero. Si dice quindi che i metalli nobili non vengono attaccati dagli acidi, mentre i metalli non nobili sì. Per acidi si intendono quei composti in cui vi è **H⁺ ossidante** ($E^0 \text{ H}^+/\text{H}_2 = 0.00\text{V}$). I metalli nobili possono però essere attaccati da acidi ossidanti come NO_3^- , che lavora in ambiente basico ($E^0 = 0.96\text{V}$).

Il rame, per esempio, è un metallo nobile con $E^0 = 0.34\text{V}$ e viene ossidato dallo ione NO_3^- ; in soluzione acquosa il rame è presente come aquaione che reagisce con NO_3^- sviluppando un gas rossiccio:



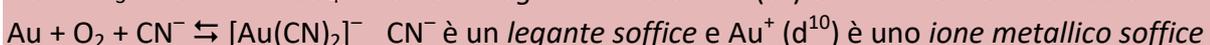
H^+ non può ossidare l'oro metallico ma ci riesce **l'acqua regia**, composta da 3 molecole di acido cloridrico e una di acido nitrico ($3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$):



NO_3^- funge da ossidante mentre lo ione cloruro funge da legante. La soluzione finale arriva ad avere una colorazione gialla intensa dovuta al complesso AuCl_4^- che possiede una geometria quadrata. L'acqua regia è in grado di ossidare anche il platino; l'unico metallo che non riesce ad ossidare, e per questo viene chiamato **metallo supernobile**, è l'iridio.

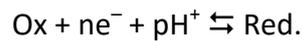
$$E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1.52\text{V} + \frac{0.05916}{3} \log[\text{Au}^{3+}] = 1.52\text{V} + \frac{0.05916}{3} \log \left(\frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Cl}^-]^4} \cdot \frac{1}{\beta_4} \right)$$

Lo zinco, con potenziale pari a -0.763V , in acqua, a pH 7, non viene ossidato; la sua retta sta sopra a quella della sovratensione dell'acqua. A pH 1 però lo zinco viene ossidato a Zn^{2+} e si produce idrogeno gassoso. Questo è il modo per produrre H_2 in laboratorio; lo zinco utilizzato è in trucioli e non in polvere per controllare meglio la reazione.



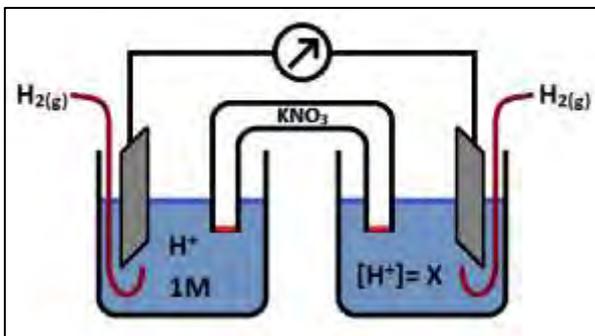
Applicazione del calcolo del potenziale

Dalla misura del potenziale di una cella elettrolitica e noti i potenziali standard delle specie redox presenti nelle semi-celle, è possibile determinare la concentrazione di ogni specie presente. Consideriamo una cella elettrolitica costituita da semi-celle della stessa natura ma con concentrazione differente. Conoscendo la ddp ($\Delta E = E_1 - E_2$), generata dalla cella, e il potenziale di una semi-cella, per esempio a condizioni normali ($E^0 = E$), è possibile determinare il potenziale della seconda cella e di conseguenza la concentrazione delle specie; può così essere determinato anche il pH. Teniamo presente che in ogni semi-cella la reazione generica, in forma di riduzione, è:



E il suo potenziale:

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^p}{[\text{Red}]}$$



Consideriamo la prima semi-cella come normale, la concentrazione degli ioni H^+ è quindi 1M. Viene quindi fornito un potenziale noto: $E^0 = E = 0.00\text{V}$. Tale semi-cella viene chiamata **semi-cella di riferimento** o anche **elettrodo di riferimento** (riferendosi sempre alla semi-cella). La seconda semi-cella viene chiamata **semi-cella di misura**. Il potenziale di quest'ultima deve essere sensibile

(deve dipendere) alla concentrazione della specie chimica d'interesse (analita); Nel nostro caso, deve dipendere da H^+ .

$$E_2 = 0.00\text{V} + \frac{0.05916}{2} \cdot \log[\text{H}^+]^2 \rightarrow E_2 = 0.05916 \cdot \log[\text{H}^+] \rightarrow E_2 = -0.05916 \cdot \text{p}[\text{H}^+]$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 \rightarrow \Delta E = 0.00\text{V} - (-0.05916 \cdot \text{p}[\text{H}^+]) \rightarrow \Delta E = 0.05916 \cdot \text{p}[\text{H}^+]$$

Nel calcolo del potenziale, bisognerebbe tener conto del **potenziale di giunzione**, una differenza di potenziale che si viene a creare tra la semi-cella e il ponte salino. Matematicamente però non se ne tiene conto perché, se in una semi-cella compare col segno positivo, nell'altra compare col segno negativo, essendo i valori identici, si semplificano. Questo vale se: $2 \leq \text{pH} \leq 12$.

Elettrodi di riferimento

Viene definito elettrodo, un sistema formato da un conduttore di prima specie (metallo, lega metallica, graffite...) immerso parzialmente in una fase a conduzione ionica e cioè in una soluzione contenente un conduttore di seconda classe (elettrolita). Gli elettrodi più comuni vengono classificati in:

- **Elettrodi di prima specie:** formati da una lamina di metallo immersa parzialmente in una soluzione contenente ioni dello stesso metallo (Ag/Ag^+).
- **Elettrodi di seconda specie:** formati da una lamina di metallo ricoperta con uno stato di un sale poco solubile del metallo, immersa parzialmente in una soluzione contenete gli anioni del sale ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$).

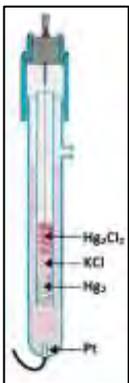
- **Elettrodi di terza specie:** detti anche *elettrodi redox*, sono formati da una lamina di un metallo inerte che è immersa parzialmente in una soluzione contenente sia la forma ossidata sia la forma ridotta di una sostanza (Pt/Fe³⁺; Fe²⁺).
- **Elettrodi a gas:** formati da una lamina di un metallo inerte (generalmente platino) in contatto sia con le molecole di un gas, sia con gli ioni del gas contenuti in una soluzione acquosa (Pt/H_{2(g)}/H⁺).

Gli elettrodi vengono inoltre classificati **elettrodi di riferimento** ed **elettrodi di misura**. Gli elettrodi di riferimento hanno la caratteristica peculiare di facile riproducibilità e di potenziale elettrodo perfettamente noto e costante; gli elettrodi di misura hanno la caratteristica che il loro potenziale, a temperatura costante, dipende dalla concentrazione di uno solo dei sistemi redox presenti in una soluzione. Gli elettrodi di riferimento più usati sono: l'**elettrodo standard a idrogeno**, l'**elettrodo a calomero** e l'**elettrodo a cloruro d'argento**; gli elettrodi di misura più utilizzati sono: l'**elettrodo a vetro** e l'**elettrodo a cloruro d'argento**.

Elettrodo standard a idrogeno

È un elettrodo a gas formato da una lamina di platino la cui superficie è ricoperta di platino spugnoso. Essa è immersa per i 2/3 in una soluzione acquosa contenente ioni H⁺ la cui concentrazione è 1M. Sulla superficie della lamina gorgoglia idrogeno gassoso purissimo la cui pressione è 1atm.

Elettrodo a calomero



L'elettrodo a calomero è un elettrodo di seconda specie costituito da un tubicino di vetro con all'interno tre diverse soluzioni: mercurio (Hg) liquido sul fondo, una soluzione di calomero (Hg₂Cl₂) al centro e in alto una soluzione satura di KCl (3.5M), per essere certi che la soluzione sia satura, devono essere presenti dei cristallini tra tale soluzione e quella di Hg₂Cl₂). Sul fondo dell'elettrodo è presente un conduttore di platino, metallo inerte. Il conduttore non poteva essere costituito da rame (per esempio) perché esso si scioglie nel mercurio a dare un amalgama (lo amalgama al singolare – le amalgame al plurale). Metalli che con il mercurio *non danno* luogo ad amalgame sono: Fe, Co, Ni, Rn, Kh, Pd, Os, Ir, Pt. L'elettrodo viene anche detto:

elettrodo a calomero saturo (SCE).

All'interno dell'elettrodo avremo:



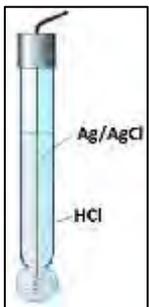
Il potenziale dell'elettrodo è noto e costante e vale:

$$E = 0.792V + \frac{0.05916}{2} \cdot \log[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.792V + \frac{0.05916}{2} \cdot \log \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]^2} = \mathbf{0.3260V}$$

Elettrodo a cloruro d'argento

È un elettrodo di seconda specie, costituito da una lamina di platino ricoperta da uno strato di argento metallico (Ag) e che a sua volta è ricoperto da uno strato di cloruro d'argento (insolubile); il tutto è immerso in una soluzione contenente ioni Cl^- . Viene indicato con: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$. L'elettrodo può essere impegnato come elettrodo di misura delle concentrazioni degli ioni Cl^- contenuti in una soluzione, in quanto il suo potenziale dipende dalla concentrazione di questi ioni; oppure può trovare applicazione come elettrodo di riferimento, quando la concentrazione degli ioni Cl^- contenuti nella semi-cella è nota e costante. In quest'ultimo caso è usato in particolare come *elettrodo interno* negli elettrodi a vetro.

Elettrodo a vetro



Questo elettrodo è il più diffuso per il **calcolo del pH** delle soluzioni. È costituito da un tubicino di vetro con un'estremità chiusa da una membrana o da un bulbo di vetro. Viene riempito con una soluzione acquosa tamponata, generalmente a pH 7. All'interno dell'elettrodo è presente un filo di argento ricoperto da un sale del metallo, cloruro di argento (Ag/AgCl), oppure un elettrodo a calomerano. Se l'elettrodo viene immerso in una soluzione a pH differente, da quello dell'elettrodo stesso, e collegandolo con un elettrodo di riferimento (per esempio quello a calomerano), si osserva che la forza elettromotrice della pila così formata varia linearmente al variare della concentrazione degli ioni H^+ della soluzione in cui è stata introdotta l'ampollina. Da tale interazione ne deriva che: $E_v = E_v^* - 0.05916\text{pH}$. Questo elettrodo è il più usato perché il suo potenziale non è influenzato dalla presenza di sostanze ossidanti o riducenti eventualmente presenti nella soluzione in esame. Si possono però effettuare misure solo nell'intervallo 1-9 perché oltre a pH 9 il vetro viene alterato dagli ioni OH^- ; con *vetri al litio* le misure di pH possono essere estese in un intervallo maggiore, anche oltre pH 13.