

Note di termodinamica Elettrochimica

L'elettrochimica si occupa della relazione esistente tra l'energia elettrica e l'energia chimica, interessandosi delle trasformazioni energetiche nei due sensi.

Nei processi elettrochimici sono implicate reazioni di ossidoriduzione, reazioni nelle quali si verificano dei trasferimenti elettronici che producono variazioni dello stato di ossidazione di alcune sostanze che partecipano alla reazione stessa.

Se mescoliamo in un unico recipiente un ossidante (sostanza presente ad uno stato ossidato, indicata con **ox**) e un riducente (sostanza presente ad uno stato ridotto, indicata con **rid**) si verificherà la seguente reazione:



La freccia curva intende indicare il trasferimento di elettroni da una specie all'altra. Il bilancio delle masse dipende dal numero di elettroni che una specie può perdere e l'altra accettare. La posizione dell'equilibrio dipenderà dal valore della costante di equilibrio. Ecco un esempio reale:



Il risultato della reazione, essendo il trasferimento degli elettroni del tutto disordinato all'interno del recipiente, avrà come conseguenza lo sviluppo di una certa quantità di calore e nessuna produzione di energia elettrica sfruttabile. Sia prima che dopo il raggiungimento dell'equilibrio, saranno presenti nel sistema le due **coppie redox coniugate** A(ox)/A(rid) e B(ox)/B(rid) (es. $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^{\circ}$ e $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{\circ}$) ed il rapporto delle attività tra forme ossidate e quelle ridotte varierà dal valore iniziale fino a quello compatibile con il sistema in equilibrio.

Per ottenere un flusso di elettroni ordinato in una certa direzione (corrente elettrica) è necessario assemblare un dispositivo che indichiamo con il nome di pila, elemento galvanico o cella galvanica (al termine galvanico si può sostituire il termine voltaico). Questo dispositivo, attraverso una opportuna organizzazione spaziale e le giuste connessioni, permette lo sfruttamento della diminuzione di

energia libera del sistema ossidoriduttivo con lo sviluppo di una forza elettromotrice. Uno dei primi studiosi dei fenomeni elettrici fu Giovanni Galvani, ma la prima pila venne descritta da un altro italiano: il conte Alessandro Antonio Volta (foto a destra).

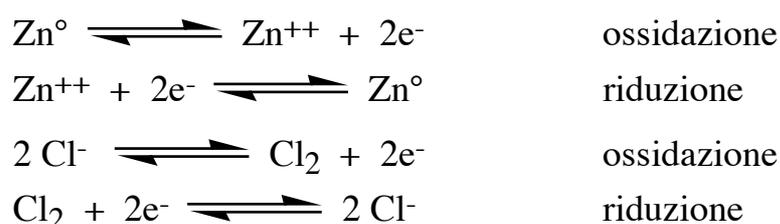


Lo scienziato, il 20 marzo del 1800 spedì al presidente della Royal Society, Sir Joseph Banks, una pubblicazione dal titolo: “**On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds**“, dove descriveva, per la prima volta nella storia, un metodo per ottenere corrente continua. Per merito della pila di Volta, Davy riuscì ad isolare il litio, il sodio, il potassio, il magnesio, lo stronzio e il bario. Durante la prova della pila di Volta, William Nicholson scoprì l'elettrolisi.

La differenza di potenziale elettrico (d.d.p.) che si può ottenere dopo il corretto assemblaggio della pila è, come vedremo, strettamente correlata alla differenza di energia libera e quindi alla costante di equilibrio della reazione redox che si prende in considerazione.

Convenzione per la scrittura delle semireazioni

Nel bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione avete notato che una semireazione può essere scritta nel verso della ossidazione o nel verso della riduzione. La scelta era definita in base allo schema di reazione fornito allo studente già nella corretta direzione prevista in conformità a determinate caratteristiche di forza ossidante o riducente dei composti interessati al processo.



Con lo scopo di ottenere confronti coerenti, il verso convenzionalmente adottato nella definizione e tabulazione dei potenziali elettrochimici è quello della **riduzione**.

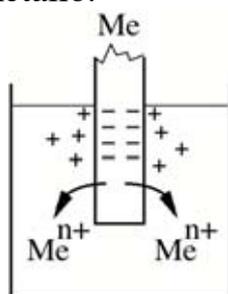
Vedremo come sia possibile prevedere la direzione di un processo redox in base ai valori tabulati del potenziale di **riduzione** di moltissimi soggetti chimici e biochimici. Noteremo che il verso della riduzione è coerente con il segno assunto dal potenziale elettrodo se misurato contro l'elettrodo standard a idrogeno: un segno positivo, infatti, indica che all'elettrodo avviene una riduzione e viceversa per un segno negativo.

LE PILE

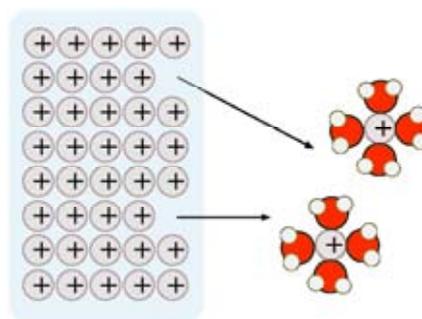
Consideriamo un *terminale* metallico (diamo questo nome alla barra metallica) immerso in acqua distillata. Il sistema proposto tende al raggiungimento dell'equilibrio:



mediante il passaggio di ioni metallici in soluzione, e ciò dovrebbe avvenire finché la carica assunta dalla soluzione impedirà l'ulteriore dissoluzione del metallo.



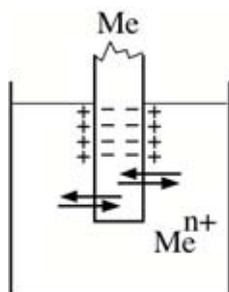
Modello a dimensioni atomiche --->



Il processo tende a diventare un equilibrio dinamico ma, se realizzato come appena descritto, presenta un certo carattere di instabilità a causa dei normali modi diffusivi dovuti alla scarsa quantità di ioni presenti in soluzione.

Per minimizzare gli effetti dei moti diffusivi è necessario che in soluzione siano

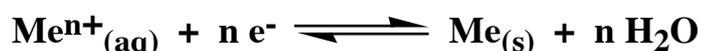
già presenti una buona quantità di ioni del metallo uniformemente distribuiti; ciò produrrà uno spostamento dell'equilibrio redox verso sinistra (si scioglierà meno metallo).



Si creerà in ogni modo un doppio strato elettrico a seguito del doppio movimento di ioni dal metallo verso la soluzione e dalla soluzione verso il metallo. Nel momento in cui la velocità nei

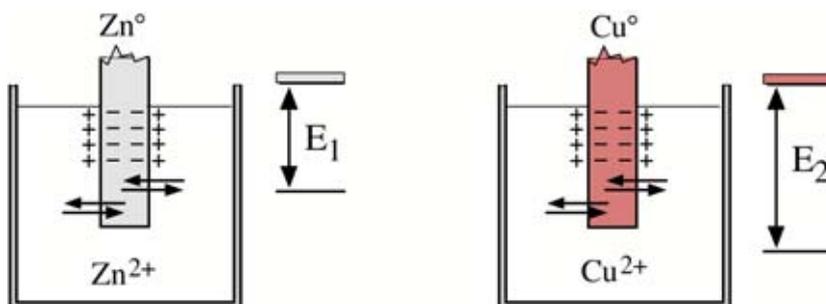
due sensi si uguaglierà si sarà raggiunto l'equilibrio. La

posizione dell'equilibrio dipenderà dal tipo di metallo utilizzato (maggiore o minore tendenza del metallo a passare in soluzione, ovvero a ossidarsi) e sarà anche funzione della concentrazione degli ioni metallici presenti in soluzione che, come già detto, spostano l'equilibrio verso sinistra. L'equilibrio della coppia redox coniugata "Meⁿ⁺_(ox)/Me_(rid)" è rappresentabile, secondo uno schema di consueta convenzione, nel senso della riduzione:

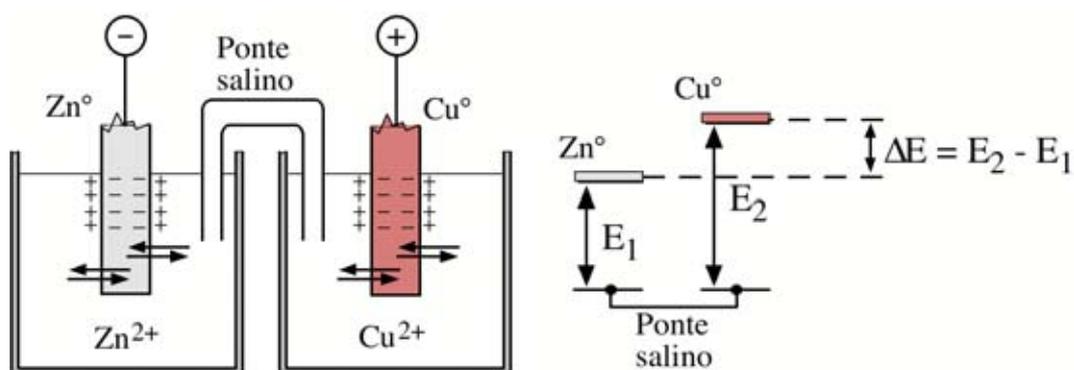


Se la concentrazione di Me^{n+} in soluzione è sufficientemente elevata potrebbe essere possibile un accumulo di carica positiva sul terminale metallico. Allo stato attuale non siamo in grado di misurare l'effettiva differenza di potenziale che si instaura fra la soluzione e la lastra metallica.

L'oggetto del nostro discorso fino a questo momento, costituito dalla coppia redox Me^{n+}/Me , si chiama **elettrodo** o **semielemento galvanico** o **semipila**. Il dispositivo a cui si dà il nome di pila o elemento galvanico è costituito da due semielementi galvanici. Il secondo semielemento deve essere costituito da una coppia redox che completi uno schema di reazione corretto. Come esempio consideriamo i due semielementi galvanici Zn^{2+}/Zn e Cu^{2+}/Cu e ipotizziamo, nelle condizioni di concentrazione definite, di conoscere la differenza di potenziale del doppio strato elettrico:



Affinché la pila che intendiamo costruire possa funzionare, e quindi fornire una differenza di potenziale elettrico misurabile tra i terminali elettrodici (forza elettromotrice della pila: f.e.m.), è necessario che le soluzioni dei due semielementi vengano poste allo stesso potenziale tramite un cortocircuito elettrolitico che in genere è costituito da un ponte salino. (Il termine *cortocircuito* ha come significato il fatto di mettere due parti di un circuito allo stesso potenziale. Si realizza mediante un collegamento elettrico con un materiale che ha la caratteristica di essere un buon conduttore. Il termine non va confuso con la scintilla provocata dall'eccessiva quantità di corrente nel tentativo di cortocircuitare due terminali di un generatore molto potente).



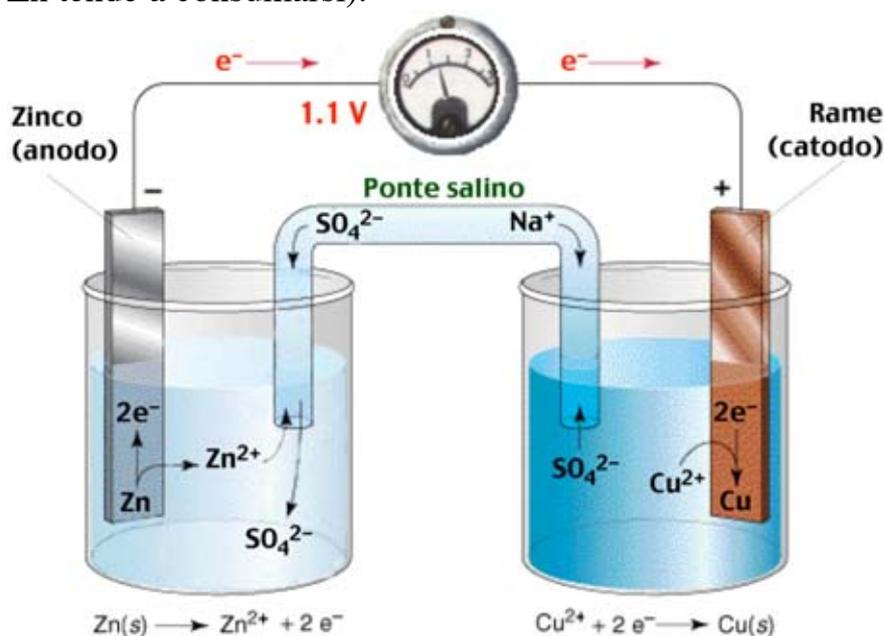
Nella parte destra della figura ho cercato di evidenziare che la differenza di potenziale ΔE che effettivamente si può misurare tra i terminali è dovuta alla differenza delle differenze di potenziale di ogni singolo elettrodo costituente la pila stessa. Se le concentrazioni delle soluzioni sono dello stesso ordine di grandezza, nella pila realizzata (detta pila Daniell) la differenza di potenziale (f.e.m.) assume segno positivo sull'elettrodo di rame.

Una pila viene rappresentata configurando schematicamente la sua composizione e, per convenzione, si usa porre il polo negativo a sinistra:



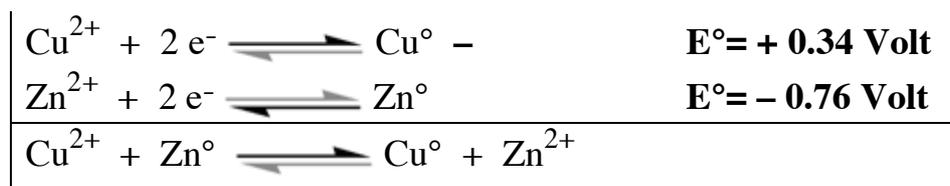
Sempre convenzionalmente si separano le coppie redox con una sola barra. Le due coppie redox, collegate tramite il ponte salino, con una doppia barra. La regola vuole ancora che vengano specificate le concentrazioni delle specie in soluzione

Quando si collegano i due terminali elettrodi ad un voltmetro con elevata impedenza, la pila entra in funzione erogando una minima quantità di corrente attraverso il misuratore di tensione. La d.d.p. misurata corrisponde in pratica alla forza elettromotrice generata dal sistema. Sostituendo il Voltmetro con un utilizzatore che assorbe una corrente consistentemente maggiore, si può osservare sperimentalmente che il processo evolve nel senso della riduzione del Rame (la lamina di Cu si ingrossa) e dell'ossidazione dello Zinco (la lamina di Zn tende a consumarsi).



La pila di John Frederic Daniell (Londra 1836)

La coppia di elettrodi Zn^{2+}/Zn e Cu^{2+}/Cu dà quindi luogo al seguente processo complessivo:



La reazione complessiva, nella direzione in cui è stata scritta, ha una elevata costante di equilibrio, talmente elevata che si potrebbe indicare con una sola freccia verso destra.

Se avessimo *scritto* il processo in direzione opposta (la seconda semireazione meno la prima) avremmo avuto una costante di equilibrio molto piccola. I valori di potenziale di riduzione tabulati accanto alle due semireazioni, *di cui daremo conto appresso*, indicano la tendenza dei semiprocessi verso la riduzione delle specie chimiche interessate. Questi valori permettono di predire la direzione preferita dal processo globale. Infatti, il semiprocesso che conduce alla riduzione del rame ha un valore di potenziale superiore a quello che conduce alla riduzione dello zinco; questo significa che è favorita la riduzione del rame e pertanto il secondo processo sarà costretto a procedere in senso inverso, cioè verso la ossidazione dello zinco.

Per quanto un processo sia spostato verso destra o verso sinistra, in linea teorica è sempre possibile descriverlo come un equilibrio la cui costante assume valore rispettivamente molto grande o molto piccolo. In seguito illustreremo la relazione esistente tra la d.d.p. e la costante di equilibrio di un processo redox.

Equazione di Nernst

A temperatura e pressione costanti il lavoro extrameccanico compiuto da un sistema è minore, o al limite uguale se il processo è condotto reversibilmente, alla diminuzione di energia libera del sistema stesso:

$$|(\Delta G_{\text{sistema}})_{T,P}| \geq \text{Lavoro Extrameccanico}$$

Il lavoro che si compie su una carica elettrica dq è pari al prodotto della carica per la differenza di potenziale tra il punto di partenza e quello di arrivo. Questo lavoro viene fatto dal sistema, e, secondo la convenzione egoistica sarà

negativo:

$$dG = dW' = - dq dV$$

Se si considera il movimento di un certo numero di moli n di elettroni, sottoposti alla differenza di potenziale finita ΔV , avremo:

$$\Delta G = - n F \Delta V \quad (\text{scritta anche } \Delta G = - n F \Delta E)$$

ove F è il **Faraday**, cioè la carica, espressa in Coulomb, corrispondente ad un numero di Avogadro di elettroni ($1 F = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ C}$).
Tenete bene in mente che il segno di ΔE è sempre opposto a quello di ΔG .

Consideriamo adesso una generica semireazione (una semireazione non può avvenire da sola), scritta ovviamente nel senso della riduzione:



per essa possiamo scrivere:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

Indicando le attività delle specie chimiche mediante la parentesi tonda:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{(A_{\text{RID}})}{(A_{\text{OX}})}$$

dividendo per $(- n F)$

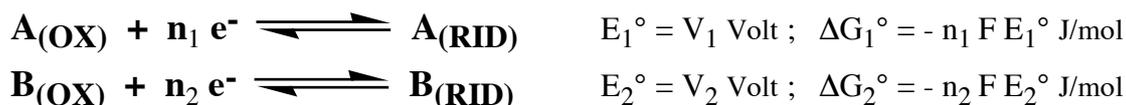
$$\frac{\Delta G}{-n F} = \frac{\Delta G^\circ}{-n F} + \frac{R T}{-n F} \ln \frac{(A_{\text{RID}})}{(A_{\text{OX}})}$$

$$E = E^\circ - \frac{R T}{n F} \ln \frac{(A_{\text{RID}})}{(A_{\text{OX}})}$$

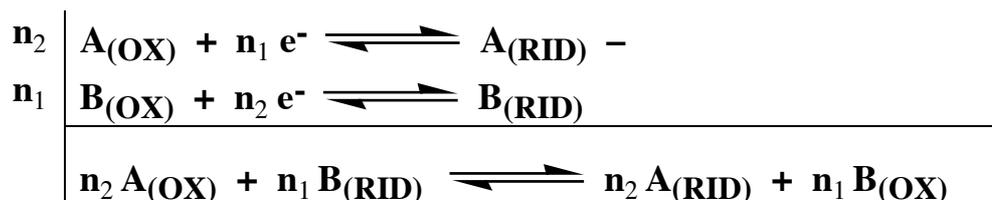
“E” rappresenta la differenza di potenziale di un singolo elettrodo (potenziale), mentre “E°” (potenziale standard) rappresenta la differenza di potenziale dell'elettrodo quando le attività sono tutte unitarie ($\log[1] = 0$).

Come già detto, il potenziale di un singolo elettrodo non è misurabile in quanto l'utilizzo del terminale metallico dello strumento di misura costituirebbe esso stesso un'ulteriore elettrodo sicché la misura risulta sempre una differenza dei potenziali dei due elettrodi così ottenuti.

Trattiamo ora il sistema “Pila” nel modo più generale supponendolo costituito dalle due seguenti coppie redox generiche:



Per questo sistema, con $n_1 \neq n_2$, si può scrivere una reazione globale sottraendo la seconda semireazione alla prima dopo avere moltiplicato le semireazioni stesse per i giusti coefficienti per realizzare il bilanciamento elettronico:



Per il processo globale vale ancora:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

cioè

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{(A_{RID})^{n_2} \cdot (B_{OX})^{n_1}}{(A_{OX})^{n_2} \cdot (B_{RID})^{n_1}}$$

nella quale

$$\Delta G^\circ = n_2 \Delta G_1^\circ - n_1 \Delta G_2^\circ$$

ΔG è una grandezza estensiva e segue il destino dei coefficienti moltiplicativi. Se $\Delta G < 0$ la reazione avviene realmente verso destra; se $\Delta G > 0$ la reazione avviene verso sinistra.

Dividendo la precedente relazione in riquadro per $(- n F)$, ove n è il numero di elettroni **globalmente** trasferito con la reazione perfettamente bilanciata, avremo:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R T}{n F} \ln \frac{(A_{RID})^{n_2} \cdot (B_{OX})^{n_1}}{(A_{OX})^{n_2} \cdot (B_{RID})^{n_1}}$$

nella quale

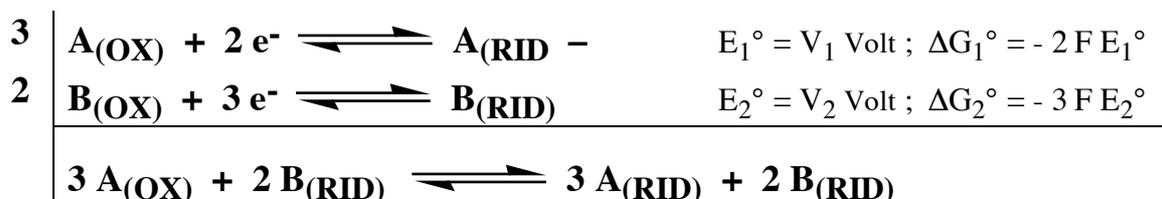
$$\Delta E = E_1 - E_2 \qquad \Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$$

La differenza di potenziale (standard o meno), come per il ΔG , segue il destino del verso con cui si scrive la reazione ma senza che si debba tenere conto dei coefficienti moltiplicativi. Ricordandoci che ΔE ha sempre segno opposto a ΔG possiamo dire che se $\Delta E > 0$ la reazione avviene realmente verso destra mentre

se $\Delta E < 0$ la reazione avviene verso sinistra.

Il seguente esempio numerico dovrebbe chiarire il motivo dell'assenza dei coefficienti nel calcolo della differenza di potenziale:

Si supponga che gli elettroni necessari nelle due semireazioni siano rispettivamente 2 e 3; allora per bilanciare la redox occorre moltiplicare la prima per 3 e la seconda per 2 prima di sottrarre la seconda reazione alla prima:



per essa il ΔG° sarà:

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ &= 3 \Delta G_1^\circ - 2 \Delta G_2^\circ = 3 (- 2 F E_1^\circ) - 2 (- 3 F E_2^\circ) \\
 &= - 6 F E_1^\circ + 6 F E_2^\circ = - 6 F (E_1^\circ - E_2^\circ)
 \end{aligned}$$

per ottenere il ΔE da un ΔG occorre dividere per $(- n F)$. Nel nostro caso specifico $n = 6$, pertanto si deve dividere per $(- 6 F)$. Risulterà quindi:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta G^\circ}{- 6 F} &= \frac{- 6 F (E_1^\circ - E_2^\circ)}{- 6 F} \\
 \Delta E^\circ &= E_1^\circ - E_2^\circ
 \end{aligned}$$

come volevasi dimostrare.

Relazione tra d.d.p. di una reazione e costante di equilibrio

Dalle due seguenti note relazioni:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \qquad \Delta G^\circ = -RT \ln(K_{eq})$$

uguagliando i secondi membri si ha:

$$nF\Delta E^\circ = RT \ln(K_{eq})$$

da cui

$$\ln(K_{eq}) = \frac{nF}{RT} \Delta E^\circ$$

ed infine:

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{nF}{RT} \Delta E^\circ\right)}$$

La relazione evidenzia che la costante di equilibrio di una reazione di ossidoriduzione dipende fortemente dal numero di elettroni trasferiti globalmente “n” e dalla differenza di potenziale standard “ ΔE° ”. Sia “n” che “ ΔE° ”, infatti, sono presenti come fattori esponenziali. Si deve pure notare che per differenze di potenziale dell’ordine di +0.2 volt, le costanti di equilibrio assumono valori molto elevati, mentre assumono valori molto bassi per valori negativi dello stesso ordine di grandezza.

In altri termini, ad una semireazione o reazione redox è associato un potenziale elettrico. Il valore del potenziale è correlato al valore della costante di equilibrio. Tanto più elevato è il valore del potenziale, tanto più grande è il valore della costante di equilibrio. Come abbiamo già detto, normalmente, e per uniformità di confronto tendiamo a riferirci al potenziale di riduzione, ma è ovvio che il potenziale della reazione vista come ossidazione è esattamente l’opposto al precedente, così come la costante di equilibrio assume il valore inverso.

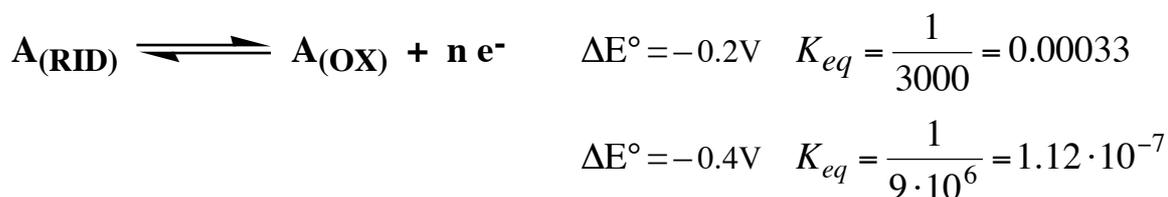
A 25°C il termine $F/(RT)$ risulta all’incirca: $96500/(8.314 \cdot 298) = 38.9 \approx 39$. La relazione tra K_{eq} e la differenza di potenziale diventa

$$K_{eq} = e^{(n \cdot 39 \cdot \Delta E^\circ)}$$

Per esempio, supponendo $n=1$:



Per la stessa reazione scritta in senso inverso



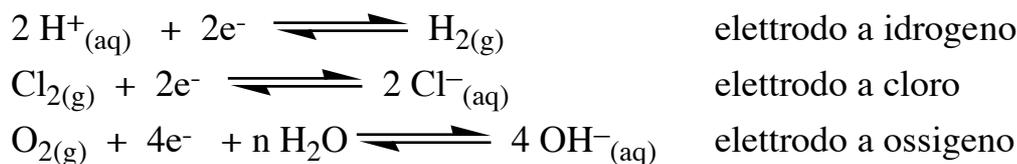
Attenzione: nel primo caso i potenziali sono di riduzione mentre nel secondo caso i potenziali sono di ossidazione. A mio avviso sarebbe utile, conveniente e forse più chiaro, specificare la tipologia del potenziale con un pedice tipo “ox.” o “rid.” se non è presente la reazione cui lo stesso si riferisce.

Un cenno sui diversi tipi di elettrodi

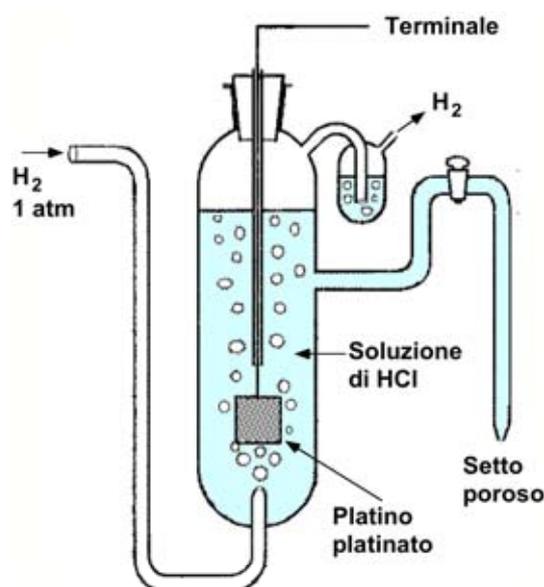
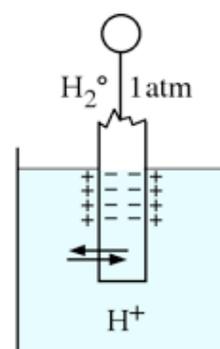
Il potenziale di un elettrodo differisce da quello standard come funzione delle attività di tutte le specie implicate nell'equilibrio, nel senso che una variazione della differenza di potenziale è legata alla variazione dell'attività di una qualunque delle specie chimiche in questione.

Gli elettrodi nei quali un metallo allo stato di ossidazione zero fa parte della coppia redox vengono detti *elettrodi di prima specie*. Per le coppie redox che non contengono metalli si ricorre a terminali conduttori inerti, di solito platino o grafite.

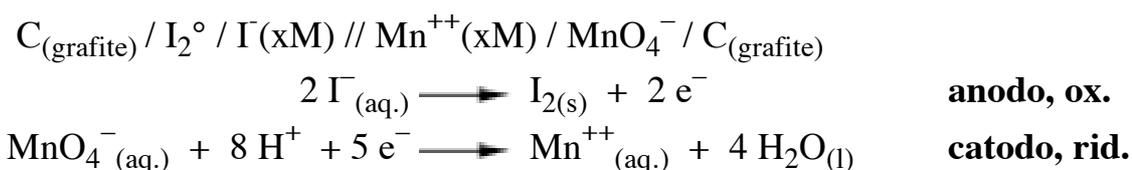
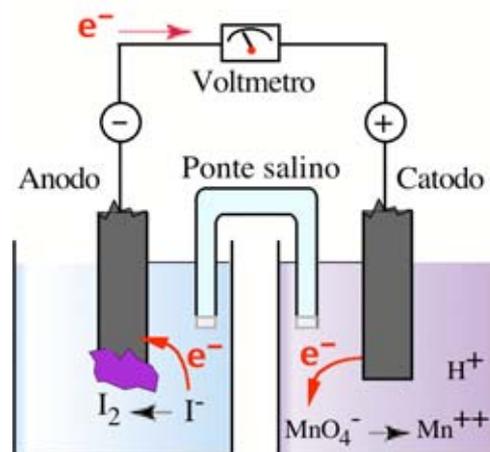
Le coppie redox che presentano un gas allo stato di ossidazione zero costituiscono i cosiddetti *elettrodi a gas*. Per assemblare un elettrodo a gas bisognerebbe avere una “barra di gas” immersa in una soluzione dei suoi ioni. Come realizzare, ad esempio, gli elettrodi per le seguenti coppie redox ?



Non è possibile realizzare una barra di gas ma è possibile, utilizzando un terminale metallico di platino platinato su cui si gorgoglia il gas, mimare una situazione nella quale un sottile strato di gas adsorbito sul metallo è a contatto con la soluzione. Il metallo ha la funzione di trasportatore di elettroni fungendo da terminale. Gli elettrodi a gas sono poco maneggevoli e utilizzabili in laboratori ben attrezzati (basti pensare alla necessità di mantenere rigorosamente costante la pressione del gas). Nella figura ho rappresentato un elettrodo a idrogeno.

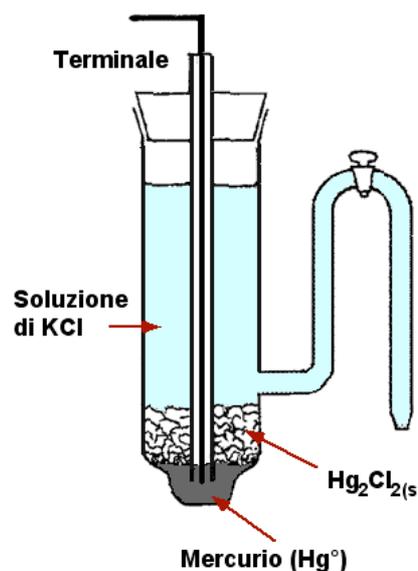


Un'altra tipologia di elettrodi nei quali si deve utilizzare un materiale conduttore inerte come terminale per trasportare gli elettroni sono quelli definiti “*semielementi redox*”. In questi elettrodi, le coppie redox sono due sostanze entrambe in soluzione o una di esse è un materiale non conduttore e pertanto non possono funzionare da terminali elettrodi. La pila illustrata nella figura accanto ne è un esempio. I due terminali elettrodi inerti sono di grafite. Durante il suo funzionamento, il permanganato si riduce a Mn^{2+} acquistando elettroni dal terminale e la soluzione si arricchisce di tali ioni, mentre lo ioduro si ossida a iodio cedendo elettroni e depositandosi sul terminale inerte. Ecco la schematizzazione della pila e le semireazioni principali agli elettrodi:



Per finire la rapida carrellata sui tipi di elettrodi esaminiamo quelli detti di *seconda specie*. Questi ultimi sono costituiti da un metallo ricoperto da un suo sale poco solubile a contatto con la soluzione contenente l'anione del sale medesimo. Il potenziale dell'elettrodo varia al variare dell'attività dell'anione. Un elettrodo molto utilizzato come riferimento appartiene proprio a questa categoria; si tratta dell'elettrodo a calomelano.

L'elettrodo a calomelano ha un terminale di connessione di metallo solido (Pt), ma il metallo in forma ridotta è il mercurio che è ricoperto da cloruro mercurioso (Hg_2Cl_2 detto calomelano) che è a contatto con una soluzione acquosa di KCl.



L'equilibrio relativo alla coppia redox è il seguente



L'unica specie ad attività variabile è l'anione cloruro mentre tutte le altre specie hanno attività unitaria, pertanto il potenziale dell'elettrodo sarà espresso come segue:

$$E_{\text{cal}} = E^\circ_{\text{cal}} - \frac{R T}{n F} \ln (\text{Cl}^-)^2$$

ma essendo $n = 2$

$$E_{\text{cal}} = E^\circ_{\text{cal}} - \frac{R T}{F} \ln (\text{Cl}^-)$$

A 25°C il potenziale dell'elettrodo a calomelano assume i seguenti valori:

E_{cal}	= + 0.2810 V	per $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$
E°_{cal}	= + 0.2681 V	attività tutte unitarie
$E_{\text{cal(sat)}}$	= + 0.2415 V	soluz. satura di KCl

Notate che il valore del potenziale standard differisce dal valore assunto quando la concentrazione è 1.0 molare di KCl, ciò è dovuto al fatto che in queste condizioni l'attività dell'anione $(\text{Cl}^-) = 0.606$.

Per eventuali approfondimenti e considerazioni di tipo analitico si consultino i libri di testo.

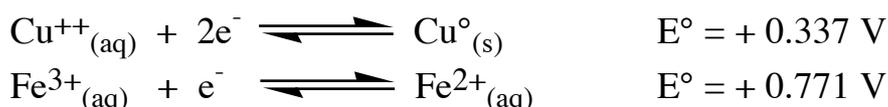
Note illustrative sulla direzione di un processo Redox

Consideriamo il semplice processo ossidoriduttivo:



e per semplicità supponiamo di trovarci nelle **condizioni standard**, cioè supponiamo che le attività di tutte le specie sia unitaria (certamente è così per Cu°). Quale sarà la direzione del processo nell'intento, da parte del sistema chimico, di raggiungere l'equilibrio?

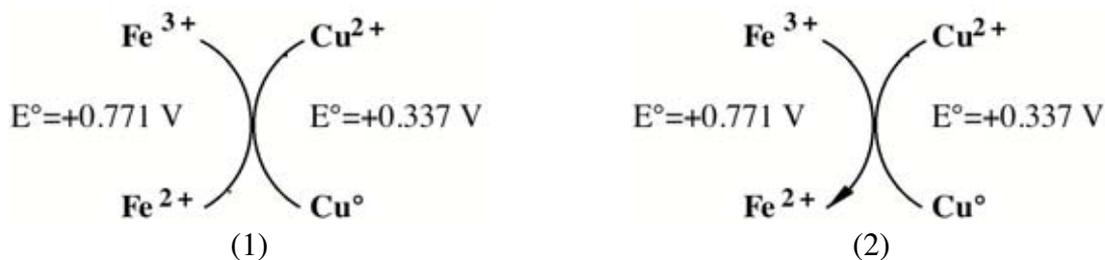
Ricordiamoci che i potenziali elettrodisci tabulati sono convenzionalmente intesi nel senso della riduzione, quindi, il loro valore espresso in Volt, indica la tendenza della specie a ridursi e cioè la sua capacità a comportandosi da agente ossidante.



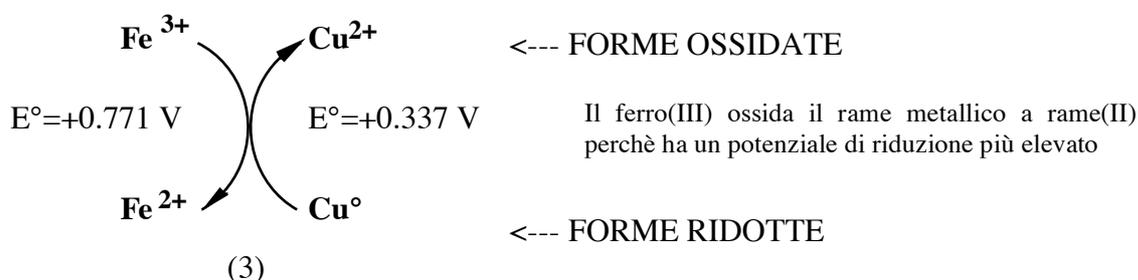
Dai valori di potenziale di riduzione di letteratura si capisce che il ferro(3) tende a ridursi meglio del rame(2), pertanto il processo evolverà in tal senso, con la riduzione del ferro e l'ossidazione del rame (direzione opposta a quella proposta inizialmente). Se poi la differenza di potenziale ha valori sufficientemente elevati, il processo tende ad assumere carattere di completezza.

Per visualizzare in modo coreografico il verso che può avere la reazione di ossidoriduzione occorre scrivere le forme ossidate in alto e le rispettive forme ridotte in basso (potrebbe andare bene anche sinistra e destra, l'importante è che le forme ridotte e ossidate stiano dalla stessa parte). **La miscela può avere come reagenti e prodotti i composti chimici in croce.**

A questo punto, per non doversi ricordare nulla a memoria, scrivete i rispettivi potenziali di riduzione e tracciate due linee curve che congiungano forme ossidate e ridotte (1).



Chi ha il potenziale più elevato vince, e in tal senso si individuerà la prima freccia (2): la seconda direzione sarà ovviamente opposta (3).



La pila equivalente sarà si schematizza nel modo seguente:



Potenziali normali e potenziali standard

I potenziali elettrodi, come abbiamo già detto, non sono direttamente misurabili. Ci chiediamo allora che cosa sono i valori tabulati su tutti i libri che sono dichiarati come potenziali di riduzione di una coppia redox ?

Si tratta in realtà di valori relativi e non assoluti, riferiti ad un elettrodo preso come riferimento, qualcosa di simile a quanto fatto da Pauling nel definire l'elettronegatività degli elementi. In pratica nessun valore è corretto, ma sono tutti sbagliati della stessa quantità pari al valore del potenziale dell'elettrodo di riferimento. L'assegnazione del valore 0.0 V al potenziale standard dell'elettrodo standard a idrogeno è arbitraria, ma consente di definire una serie elettrochimica di potenziali elettrodi standard relativi. Dato che l'errore è costante e che i dati sono sommabili, i valori sono correttamente utilizzabili per definire la **forza ossidante** di una coppia redox, necessaria per predire la forza elettromotrice di una pila e l'effettivo valore della costante di equilibrio della reazione che la determina.

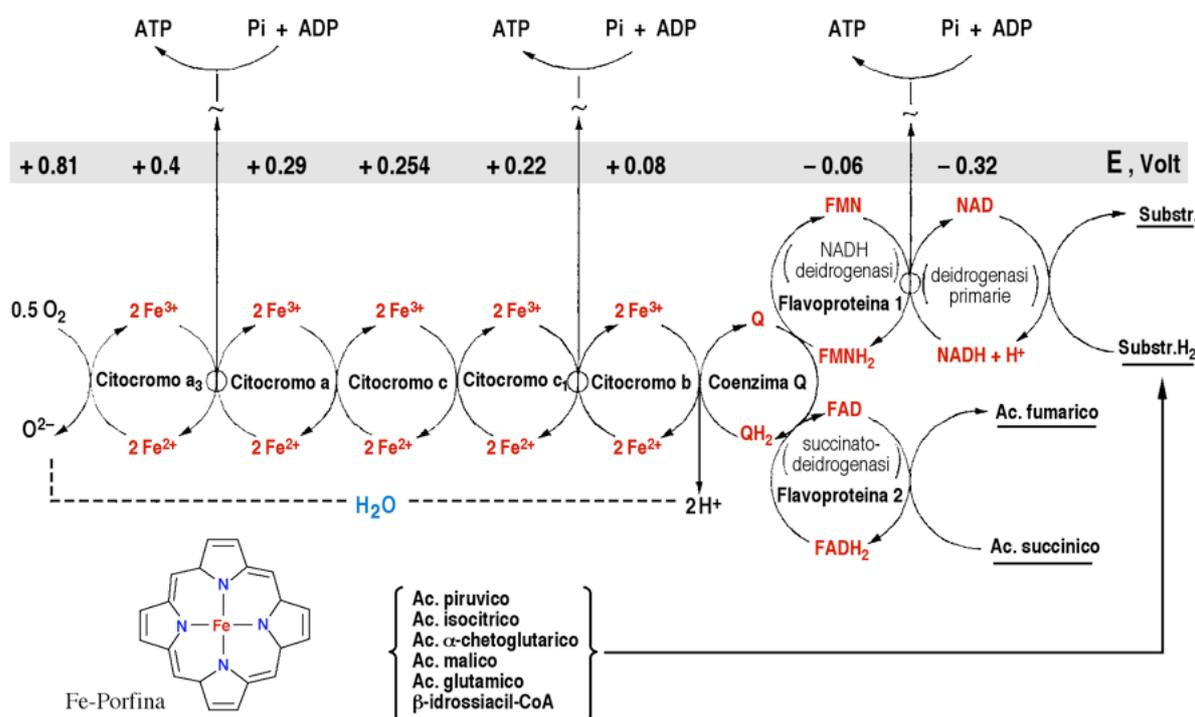
L'elettrodo che si prende come riferimento per la determinazione dei potenziali standard, anche in conseguenza di altre definizioni riguardanti i potenziali termodinamici dello ione H^+ , è l'elettrodo standard ad idrogeno: Standard Hydrogen Electrode (SHE).

I valori tabulati e definiti come standard (attività unitarie) non sono ottenuti per semplice misurazione rispetto all'elettrodo di riferimento, ma sono determinati mediante particolari estrapolazioni a concentrazione nulla dopo successive misurazioni effettuate a concentrazioni decrescenti. Questo argomento esula dalla nostra trattazione elementare.

Le misurazioni dirette di f.e.m. di pile con elettrodi non standard, ma con soluzioni con concentrazioni 1 M, forniscono dei risultati approssimati rispetto ai valori standard, ma permettono di costruire una scala di valori soddisfacente per scopi qualitativi. Facciamo ad esempio, un rapido calcolo con l'equazione di Nernst a 25°C. Per una coppia redox che scambia un elettrone, quando $[Z]=1M$ si ha $(Z) = 0.37$ (pertanto una differenza rilevante tra attività e concentrazione), si calcola un errore di 0.025V; l'errore scende a 0.013V per $(Z) = 0.6$ (caso reale per l'elettrodo a calomelano). Se poi gli elettroni raddoppiano, l'errore si dimezza in entrambi i casi.

Potenziali standard a pH=7 per alcune semireazioni di interesse biologico

Reazione	E°, Volt
$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O$	+ 0.815
$Fe^{3+}(cit a) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit a)$	+ 0.29
$Fe^{3+}(cit c) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit c)$	+ 0.254
$Fe^{3+}(cit c1) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit c1)$	+ 0.22
$Fe^{3+}(cit b) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit b)$	+ 0.08
$Fumarato^{--} + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Succinato^{--}$	+ 0.01
$Piruvato^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons lattato^-$	- 0.19
$NAD^+ + H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons NADH$	- 0.32
$Ac.\alpha\text{-chetoglutarico} + CO_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Ac.\text{Isocitrico}$	- 0.38
$Ac.\text{Acetico} + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Acetaldeide + H_2O$	- 0.60

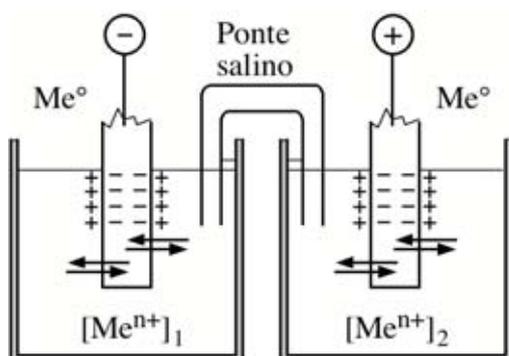


Nella catena respiratoria, come nelle normali pile, gli elettroni fluiscono dal punto potenziale minore verso il potenziale maggiore (la specie che ha il potenziale di riduzione maggiore tende a ridursi acquistando elettroni).

Un cenno sulle pile a concentrazione

Una pila a concentrazione è composta da due elettrodi costituiti dalla medesima coppia redox coniugata. La forza elettromotrice ottenibile da una tale pila è dovuta al diverso quoziente di semireazione per il semplice fatto che il potenziale standard è lo stesso.

Facciamo riferimento ad un elettrodo di prima specie per il quale, come sappiamo, il potenziale può variare al variare della concentrazione della specie presente in soluzione in forma ossidata. Il polo positivo della pila a concentrazione sarà il terminale dell'elettrodo avente la concentrazione della forma ossidata con valore maggiore ($[Me^{n+}]_2$ in figura) e la sua f.e.m. sarà funzione del rapporto delle due attività:



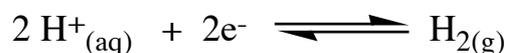
$$E_2 = E^\circ_{Me^{n+}/Me^\circ} - \frac{R T}{n F} \ln \frac{(Me^\circ)_2}{(Me^{n+})_2}$$

$$E_1 = E^\circ_{Me^{n+}/Me^\circ} - \frac{R T}{n F} \ln \frac{(Me^\circ)_1}{(Me^{n+})_1}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{R T}{n F} \ln \frac{(Me^{n+})_2}{(Me^{n+})_1}$$

Principio di base del piaccmetro

Un elettrodo a idrogeno realizza la seguente semireazione:



Per essa

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{(H_2^\circ)}{(H^+)^2}$$

se la pressione del gas è unitaria

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{1}{(H^+)^2}$$

per la proprietà dei logaritmi

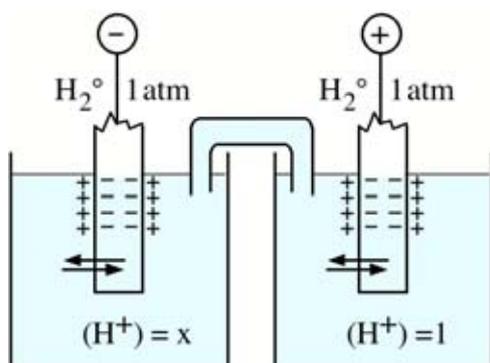
$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{R T}{2 F} \ln (H^+)^2$$

ed ancora

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{R T}{F} \ln (H^+)$$

Il risultato ottenuto conferma che il potenziale di un elettrodo ad idrogeno dipende ancora dalla concentrazione idrogenionica della soluzione.

Pensiamo una pila schematizzata nella figura seguente. L'elettrodo di destra (right) è quello standard a idrogeno, quello di sinistra (left) è un elettrodo a idrogeno con l'attività di H^+ incognita ma supposta minore di 1.



Schema di principio di un piaccametro.

L'elettrodo di sinistra è quello di misura, quello di destra è quello di riferimento per completare la pila.

Nell'ipotesi che l'attività incognita sia inferiore a 1, l'elettrodo positivo risulterà quello standard posto a destra e il valore della differenza di potenziale della pila sarà

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{right}} - E^{\circ}_{\text{left}}$$

ovvero

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_{\text{right}} - E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_{\text{left}}$$

semplificando il potenziale standard e mettendo in evidenza RT/F

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{H}^+)_{\text{right}}}{(\text{H}^+)_{\text{left}}}$$

se l'attività protonica del semielemento di destra è unitaria

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(\text{H}^+)_{\text{left}}}$$

per la ben nota proprietà dei logaritmi

$$\Delta E = - \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_{\text{left}}$$

trasformando in log decimale

$$\Delta E = - \frac{RT}{F} \cdot 2.303 \cdot \log (\text{H}^+)_{\text{left}}$$

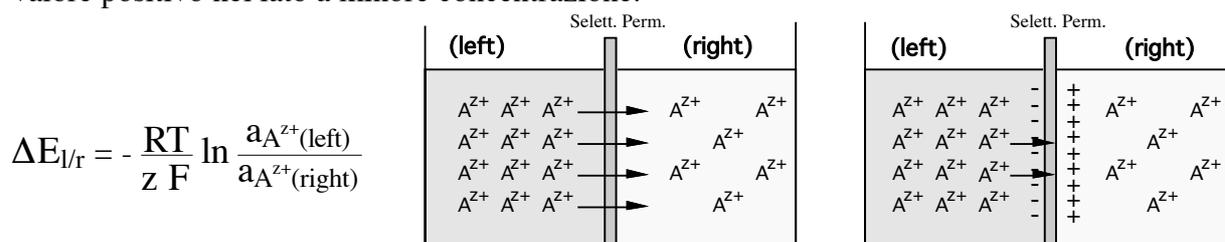
ovvero

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \cdot 2.303 \cdot \text{pH}$$

Dopo opportuna taratura di un Voltmetro elettronico, si può ottenere direttamente la lettura del pH su un display. Un moderno Piaccametro non utilizza l'elettrodo a idrogeno perchè troppo ingombrante, poco pratico (richiede molta attenzione da parte dell'operatore) e anche pericoloso (bombole di idrogeno). In pratica si utilizzano elettrodi sensibili alla concentrazione protonica (elettrodo a vetro) e la pila viene completata con altri elettrodi usati come riferimento (es. calomelano saturo); spetta al sistema elettronico con opportuni amplificatori e offset gestire la taratura ottenuta mediante tamponi di precisione preparati a particolari valori di pH (tra i più gettonati ci sono i valori 4.0, 7.0 e 10.0). Gli elettrodi moderni sono ormai piuttosto miniaturizzati e talvolta sono assemblati in un unico ditale da introdurre nella soluzione in esame.

Un cenno sui potenziali di membrana

Consideriamo un semplice sistema **ideale** costituito da due soluzioni di un soluto **ionico** poste a contatto attraverso una **membrana selettivamente permeabile**. Se supponiamo, per semplicità, che l'unico ione diffusibile sia quello con carica positiva, si innesca il processo di diffusione passiva dello ione verso lo scomparto in cui è presente a concentrazione minore. La diffusione tosto si arresta perchè contrastata da una differenza di potenziale elettrico che si viene a creare. Senza voler entrare nel dettaglio del processo, la differenza di potenziale sulle facce della membrana assumerà un valore dipendente dal rapporto di concentrazione e con il valore positivo nel lato a minore concentrazione.



Nelle reali membrane cellulari la formazione del potenziale di membrana deriva da un complesso sistema di diffusione attiva e passiva che in ogni modo induce una differente concentrazione ionica che, in modo simile a quanto detto, produce una differenza di potenziale elettrico. L'equazione utilizzata per calcolare la differenza di potenziale elettrico è la consueta equazione di Nernst opportunamente modificata.