

# **Tecniche elettroanalitiche**

# Chimica ed elettricità

L'**elettrochimica** è quella parte della chimica che studia i processi che, mediante reazioni chimiche, possono portare alla produzione di energia elettrica, come avviene nelle pile o batterie o che, viceversa, possono utilizzare l'energia elettrica per far avvenire reazioni chimiche (elettrolisi).

La **carica elettrica** ( $q$ ) si misura in **coulomb** (C).

La carica di un singolo elettrone (o protone) è, in valore assoluto,  $1.602 \times 10^{-19}$  C.

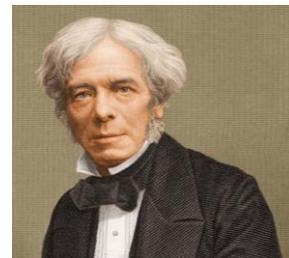
Una mole di elettroni ha una carica di  $9.65 \times 10^4$  C, quantità che è chiamata **costante di Faraday** ( $F$ , C/mole).

La carica totale  $q$  che viene scambiata in una reazione chimica è il prodotto tra il numero di moli ( $n$ ) di elettroni scambiati e la carica del singolo elettrone:

$$q = n \times F$$



Charles Augustin de Coulomb  
(1736 - 1806)



Michael Faraday (1791-1867)

# Chimica ed elettricità

Cariche dello stesso segno si respingono e cariche di segno opposto si attraggono.

Cariche che si muovono da un punto all'altro sotto l'influenza di un campo elettrico possono compiere un *lavoro*, misurato in **joule** (J), come l'energia.



James Prescott Joule  
(UK, 1818 - 1889)



Alessandro Volta  
(1745-1827)

La *differenza di potenziale* ( $E$ ) tra due punti corrisponde al lavoro che può compiere una carica unitaria  $q$  che si sposta tra i due punti e si misura in **volt** (V):

$$\textit{lavoro} (J) = E (V) \times q (C)$$

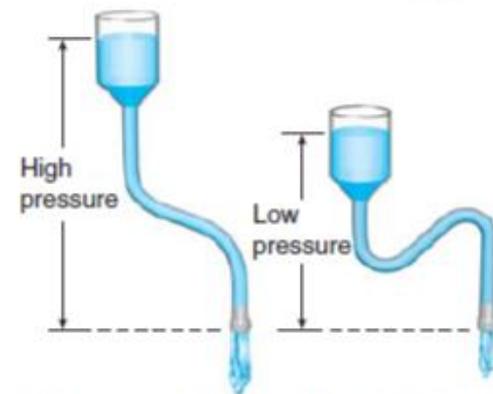
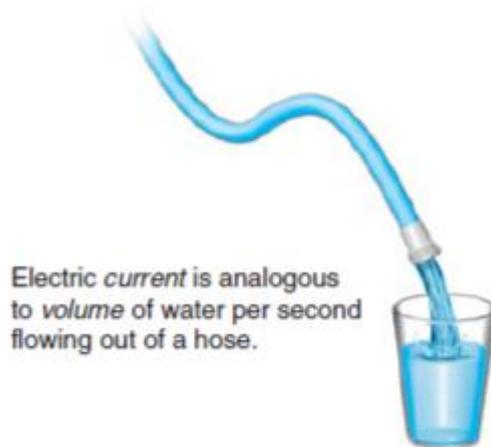
# Chimica ed elettricità

La *corrente elettrica* ( $i$ ) è la quantità di carica che scorre in un secondo in un circuito elettrico. Si misura in **ampère** (A): un A corrisponde a un C al secondo.

$$i = \frac{q}{t}$$



André-Marie Ampère  
(1775-1836)



Electric *potential difference* is analogous to the hydrostatic *pressure* pushing water through a hose. High pressure gives high flow.

# Chimica ed elettricità

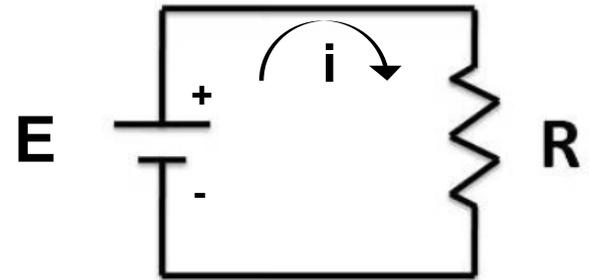


Georg Simon Ohm  
(1787-1854)

La **resistenza elettrica** ( $R$ ) è la grandezza che misura la tendenza di un componente elettrico ad opporsi al passaggio di una corrente elettrica, quando è sottoposto ad una differenza di potenziale. Si misura in **ohm** ( $\Omega$ ). Questa opposizione si manifesta con un riscaldamento del componente (*effetto Joule*)

In un circuito elettrico vale la prima **legge di Ohm**

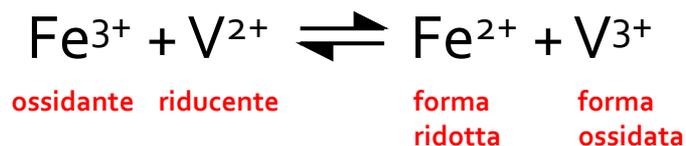
$$i = \frac{E}{R}$$



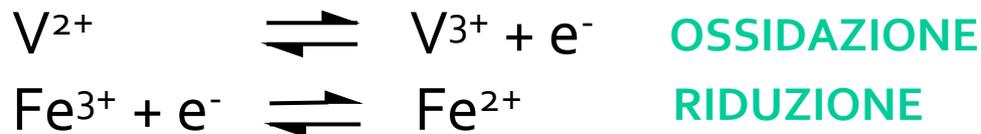
# Reazioni di ossido-riduzione

Una **reazione di ossido-riduzione** (redox) coinvolge un trasferimento di elettroni da una specie (**agente riducente**) ad un'altra (**agente ossidante**).

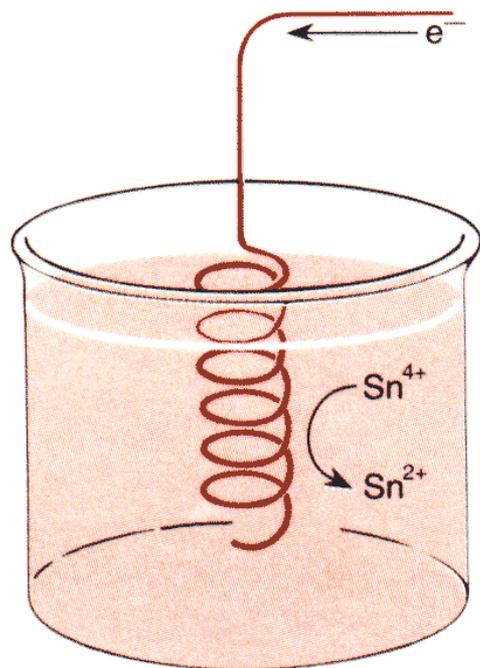
*Esempio:*



Ciò che avviene, in definitiva, è il trasferimento di un elettrone dal vanadio al ferro:



Può far parte di un circuito elettrico anche una soluzione...



**Figura 13.1** Elettroni che scorrono in un filamento di Pt sulla superficie del quale gli ioni  $\text{Sn}^{4+}$  in soluzione vengono ridotti a ioni  $\text{Sn}^{2+}$ . Questo processo non può essere l'unico ad avere luogo perché non c'è un circuito completo.

Il filamento di platino è un **elettrodo**, cioè uno strumento per portare (od estrarre) gli elettroni alle specie chimiche coinvolte nella reazione di ossidoriduzione.

Una molecola che può donare od accettare elettroni a un elettrodo si definisce **specie elettroattiva**.

L'insieme di un elettrodo e di una soluzione contenente una specie elettroattiva è detto **semicella**.

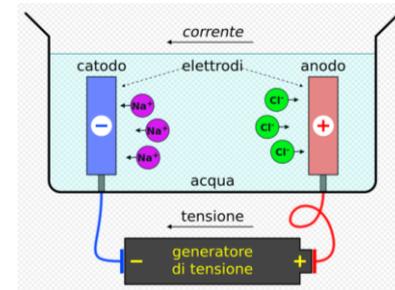
# Celle elettrochimiche

Un circuito completo si può ottenere unendo, in modo opportuno, due semicelle. Si forma in tal modo una **cella elettrochimica**, che può essere di due tipi.

Una **cella galvanica** sfrutta una reazione di ossido-riduzione spontanea per produrre corrente elettrica.



In una **cella elettrolitica**, si applica una d.d.p. opposta e maggiore di quella che si svilupperebbe spontaneamente ai due elettrodi, forzando così il sistema a reagire in senso opposto a quello spontaneo. Si usa cioè energia elettrica per ottenere prodotti chimici.



# Celle galvaniche

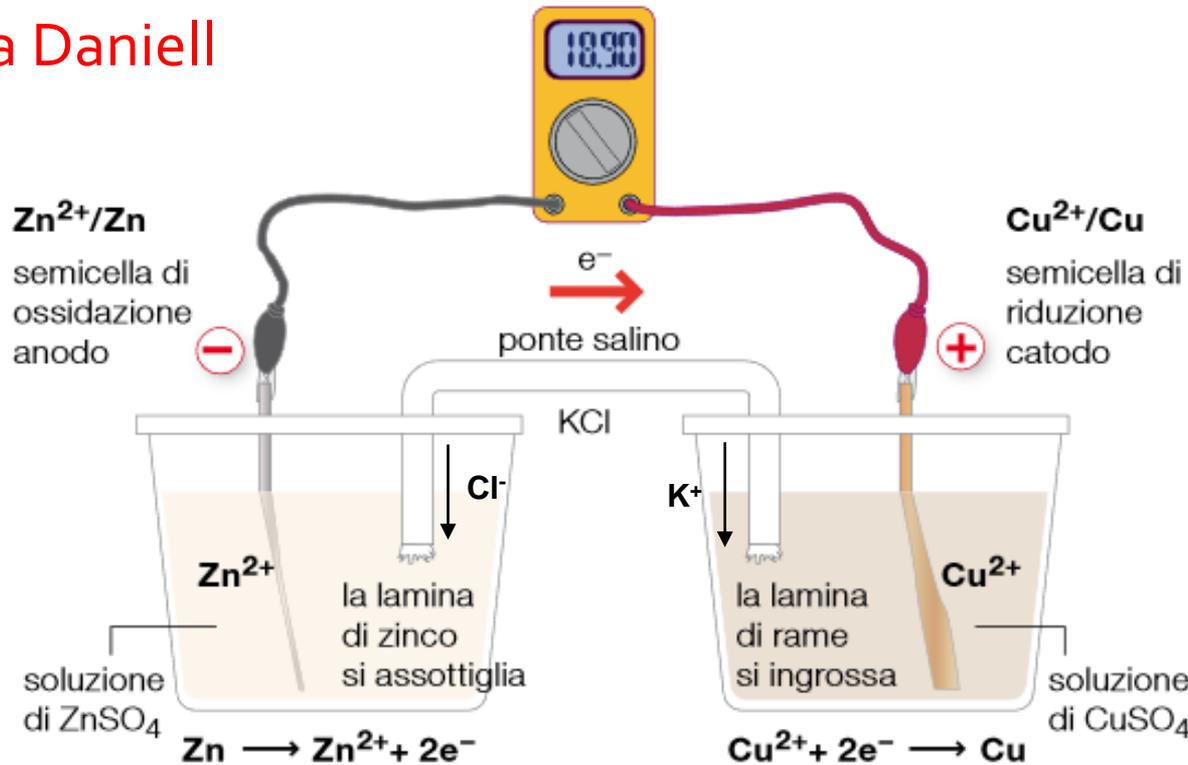
Una **cella galvanica** utilizza una reazione chimica spontanea per generare corrente elettrica. Per ottenere ciò, un reagente deve essere ossidato ed un altro deve essere ridotto

I due reagenti non possono venire a contatto direttamente, altrimenti gli elettroni fluirebbero dall'agente riducente all'agente ossidante senza passare attraverso il circuito esterno.

L'agente riducente e l'agente ossidante sono quindi  
fisicamente separati.

# Celle galvaniche

## Pila Daniell



Il ponte salino garantisce l'elettroneutralità della cella e il passaggio continuo di corrente.

Se non ci fosse, la corrente si esaurirebbe in breve tempo.

Le reazioni chimiche che avvengono in questa cella sono

semireazione di **riduzione**:



semireazione di **ossidazione**:



reazione netta:



# Celle galvaniche

**C**ATODO: ELETTRODO A CUI  
AVVIENE LA **R**IDUZIONE

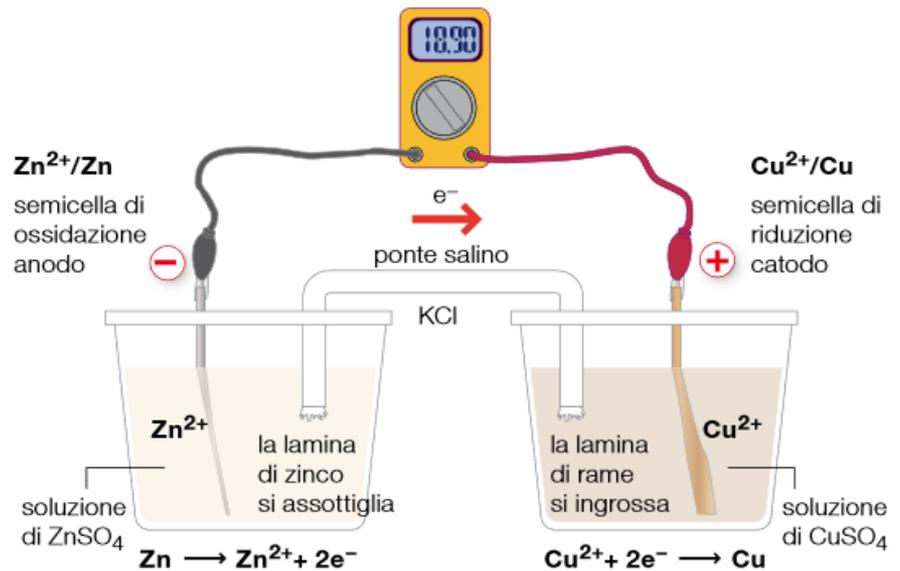
**A**NODO: ELETTRODO A CUI  
AVVIENE L'**O**SSIDAZIONE

Per convenzione il catodo viene rappresentato a destra e l'anodo a sinistra.

## Notazione simbolica a barre

| : separazione tra fasi

|| : ponte salino



# È possibile prevedere la d.d.p. (o f.e.m.) di una data cella galvanica?

Bisognerebbe poter misurare i potenziali dei singoli elettrodi, ma questo non è possibile!

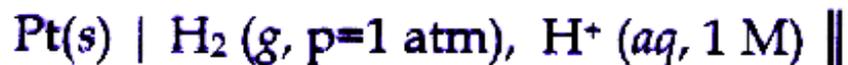
*Gli strumenti di misura permettono di misurare solo una d.d.p.*

Per risolvere questo problema sono stati definiti i **potenziali di riduzione standard**.

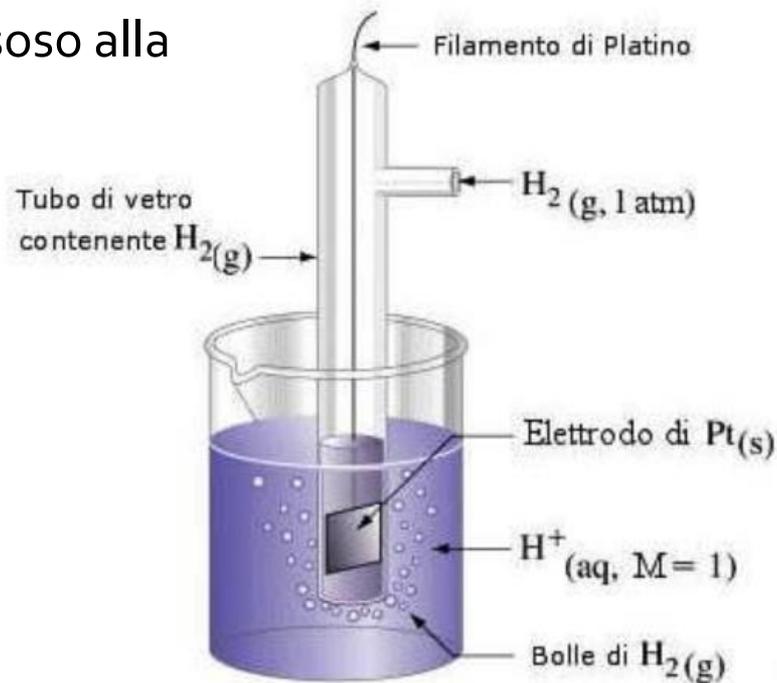
La misura del potenziale sarà quindi relativa, ponendo cioè a confronto l'elettrodo in esame con un **ELETTRODO DI RIFERIMENTO STANDARD** (elettrodo standard ad idrogeno, SHE)

# Elettrodo standard ad idrogeno

Questo elettrodo è formato da una lamina di platino immersa in una soluzione acquosa di ioni  $H^+$  1M (pH=0). Sulla lamina gorgoglia idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm.



SHE può funzionare sia da anodo che da catodo = è *reversibile*.



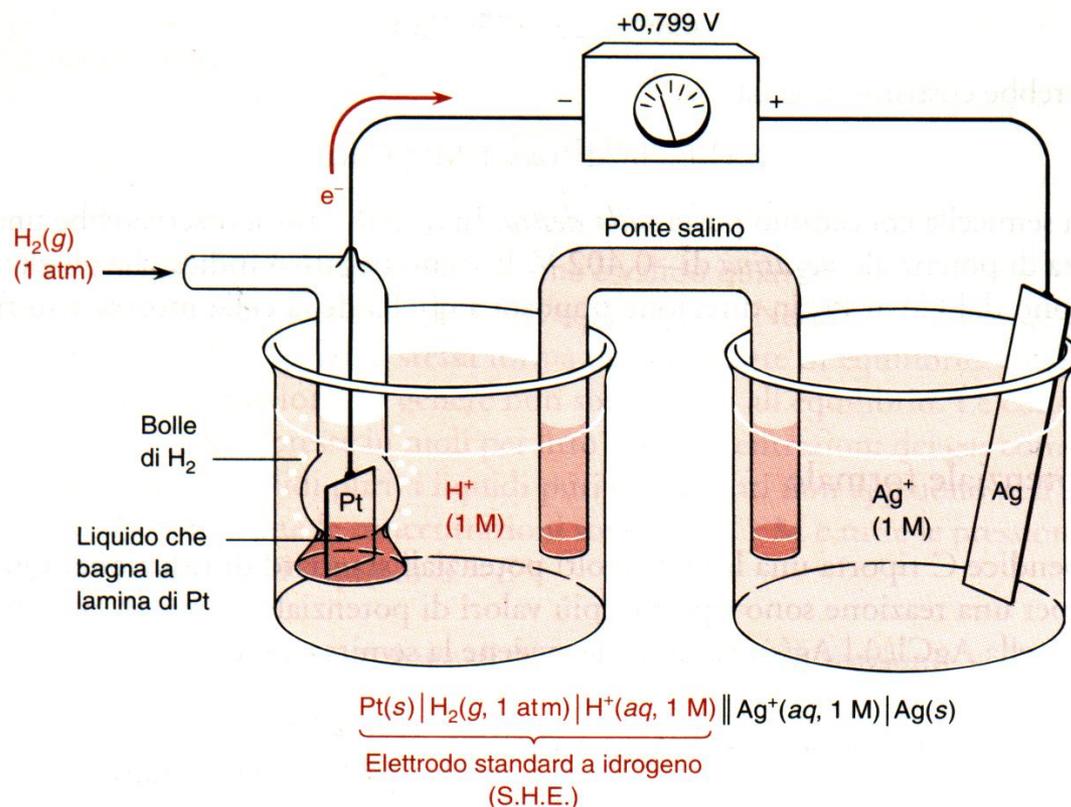
Elettrodo Standard ad Idrogeno

A questa semicella viene attribuito, in modo convenzionale, un valore di potenziale pari a ZERO.

$$E_{(SHE)} = 0 \text{ V}$$

# Potenziali standard

Il **potenziale di riduzione standard ( $E^\circ$ )** di una semicella è la differenza di potenziale della cella galvanica formata da quella semicella (in cui tutti i reagenti sono nel loro stato standard\*) al terminale positivo (destra) e dall'elettrodo standard a idrogeno (SHE) al terminale negativo (sinistra).



*\*ricavati cioè con concentrazioni pari a 1M e temperatura di 298K (25°C)*

**TABELLA 15-1** Potenziali elettrodi standard\*

Reazione	$E^0$ a 25°C, V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(\text{acq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0,779
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0,337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,017
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	-0,151
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,763

Tende a ridursi

Tendenza a ridursi

Tende a ossidarsi

# E se i reagenti nella semicella di destra non sono nel loro stato standard?

Molto spesso accade che le coppie redox non vengano sfruttate nelle loro condizioni standard...

In tal caso, il potenziale misurato verso l'elettrodo standard a idrogeno si chiama

**potenziale formale**

di quella coppia redox *nelle condizioni sperimentali specificate.*

## Esempio:

la semicella  $\text{AgCl}(s) | \text{Ag}(s)$ , nella quale avviene la semireazione:



Il valore 0,222 V è il potenziale standard che si misurerebbe nella cella



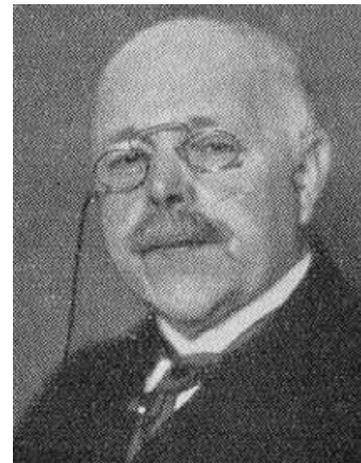
Il valore 0,197 V è invece il potenziale standard misurato in una cella contenente una soluzione satura di KCl invece che una soluzione 1 M di ione  $\text{Cl}^-$ :



È possibile calcolare il potenziale formale di una semicella, note le condizioni sperimentali?

**Walter Hermann NERNST  
(1864-1941)**

Chimico-fisico tedesco elaborò nel 1907 il III principio della termodinamica, che gli fruttò il Premio Nobel per la Chimica nel 1920.



Per una generica semireazione **di riduzione**:



di cui sia noto il potenziale standard  $E^\circ$ , il potenziale di semicella ( $E$ , Volt) segue **l'equazione di Nernst**:

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Il termine logaritmico è il quoziente di reazione,  $Q$ , e ha la stessa forma di una costante di equilibrio, dove:

- le concentrazioni dei soluti sono espresse in molarità;
- i solidi, liquidi puri e il solvente non appaiono nell'espressione di  $Q$ ;
- le concentrazioni dei gas sono espresse come pressioni parziali, in atm.

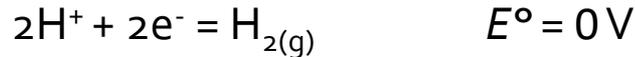
## Qualche esempio:

Calcolare il potenziale di una semicella contenente  $\text{Al}^{3+}$  a concentrazione 0.0010 M sapendo che il potenziale normale di riduzione relativo alla semireazione:



$$(E = -1.72 \text{ V})$$

Calcolare il potenziale di una semicella contenente un elettrodo di platino a contatto con idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm e ioni  $\text{H}^+$  a concentrazione 0.10 M sapendo che il potenziale normale relativo di riduzione relativo alla semireazione:



$$(E = -0.05916 \text{ V})$$

Calcolare il il potenziale di una semicella contenente  $\text{Fe}^{2+}$  a concentrazione 0.20 M e  $\text{Fe}^{3+}$  a concentrazione 0.10 M sapendo che il potenziale normale di riduzione relativo alla semireazione:



$$(E = 0.753 \text{ V})$$

*Equazione di Nernst per una cella completa:*

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

# Esempio: equazione di Nernst per una cella completa



$$E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.402\text{V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = +0.799\text{V}$$

**Step 1** Right electrode:  $2\text{Ag}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s)$   $E^{\circ}_{+} = 0.799\text{V}$   
 Left electrode:  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$   $E^{\circ}_{-} = -0.402\text{V}$

Nel senso della riduzione

**Step 2** Nernst equation for right electrode:

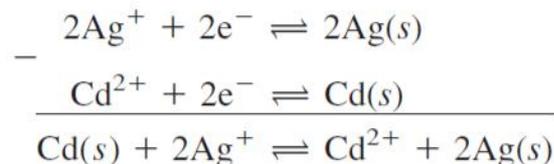
$$E_{+} = E^{\circ}_{+} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]^2} = 0.799 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[0.50]^2} = 0.781\text{V}$$

**Step 3** Nernst equation for left electrode:

$$E_{-} = E^{\circ}_{-} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]} = -0.402 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[0.010]} = -0.461\text{V}$$

**Step 4** Cell voltage:  $E = E_{+} - E_{-} = 0.781 - (-0.461) = +1.242\text{V}$

**Step 5** Net cell reaction:



REAZIONE NETTA DI CELLA

Se  $E > 0$  allora procede  $\rightarrow$

Se  $E < 0$  allora procede  $\leftarrow$

The voltage is positive, so the reaction is spontaneous in the forward direction.  $\text{Cd}(s)$  is oxidized and  $\text{Ag}^{+}$  is reduced. Electrons flow from the left-hand electrode to the right-hand electrode.

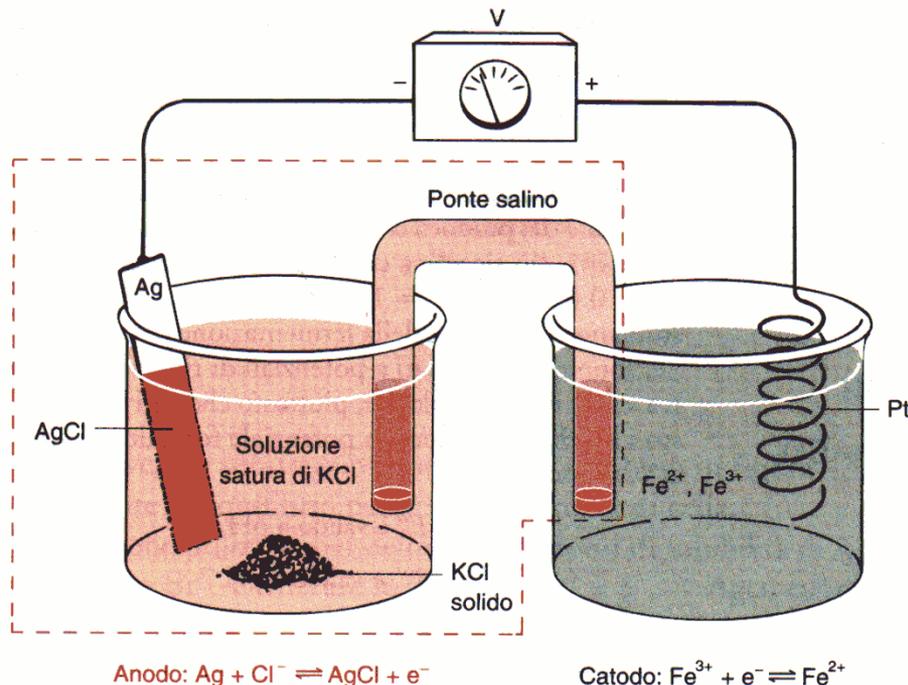
# Potenziometria

# Elettrodi indicatori e di riferimento

Elettrodo di riferimento



Mantiene un valore fisso di potenziale (riferimento)



Elettrodo indicatore



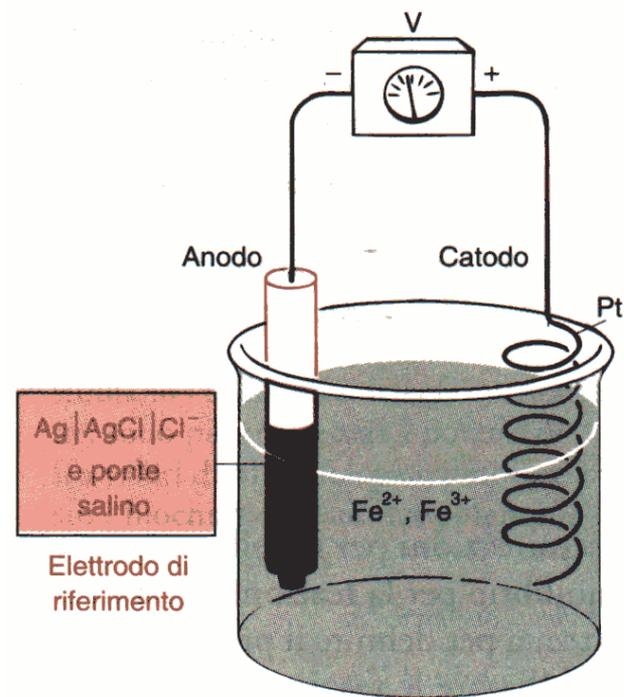
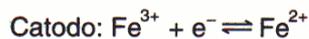
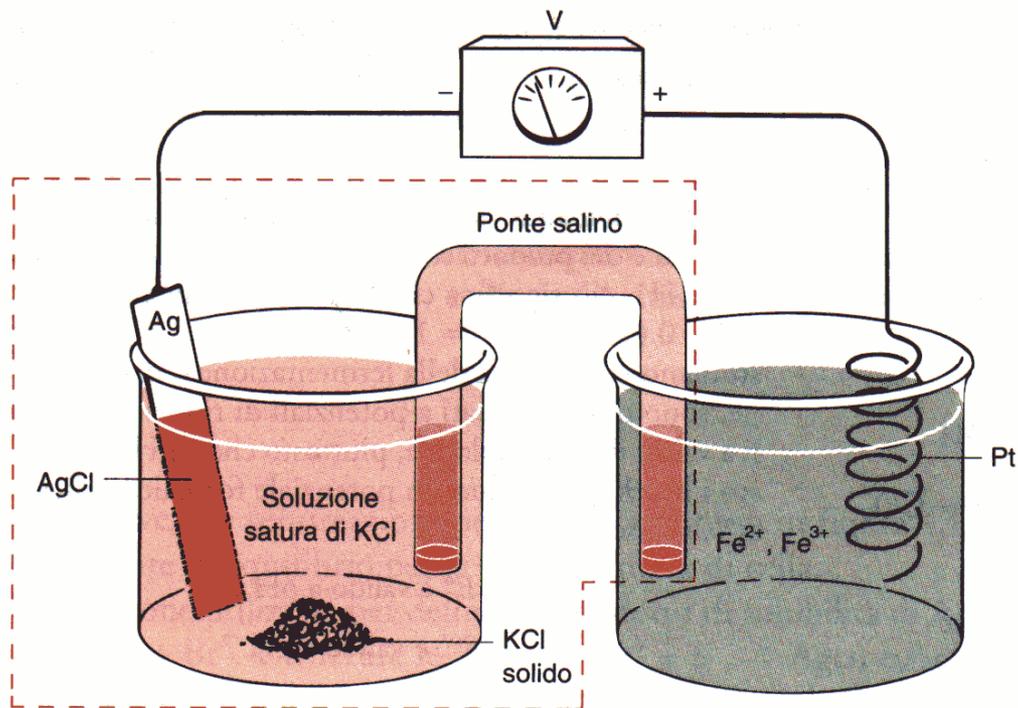
Risponde selettivamente all'analita



$$E = E_+ - E_- = \left\{ E_+^\circ - \frac{0,05916}{n} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right\} - \left\{ E_-^\circ - \frac{0,05916}{n} \log([\text{Cl}^-]) \right\}$$

↑ costante
 ↑ variabili
 ↑ costante
 ↑ costante poiché [Cl<sup>-</sup>] è costante

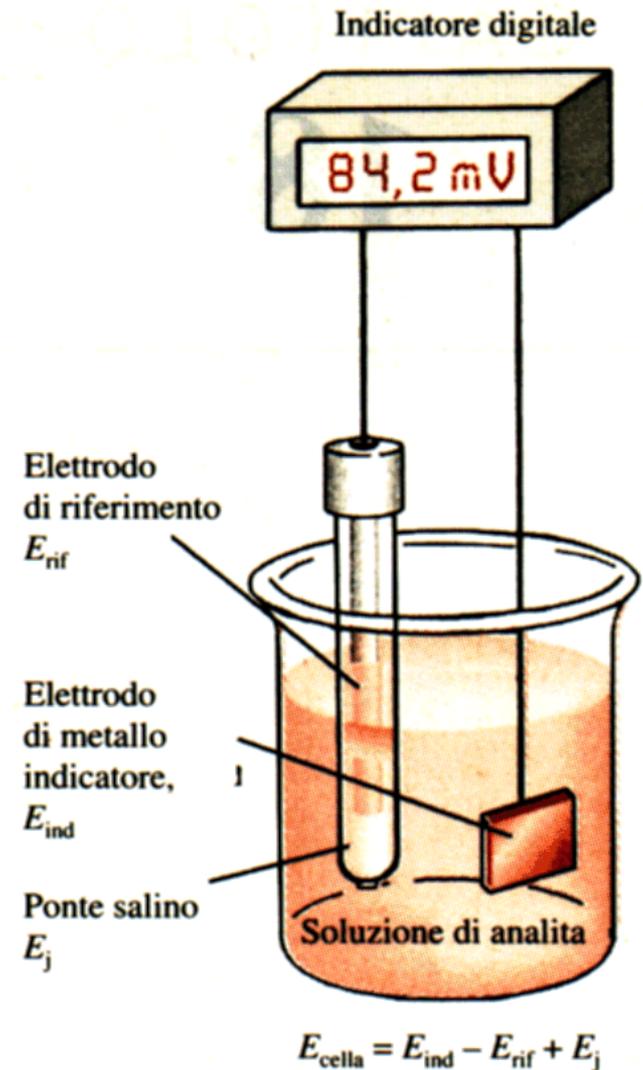
# Elettrodi indicatori e di riferimento



La **potenziometria** si basa sulla misura del potenziale elettrochimico di una cella (in assenza di corrente).

**Strumentazione:**

- un elettrodo di riferimento
- un elettrodo indicatore
- un dispositivo per la misura del segnale



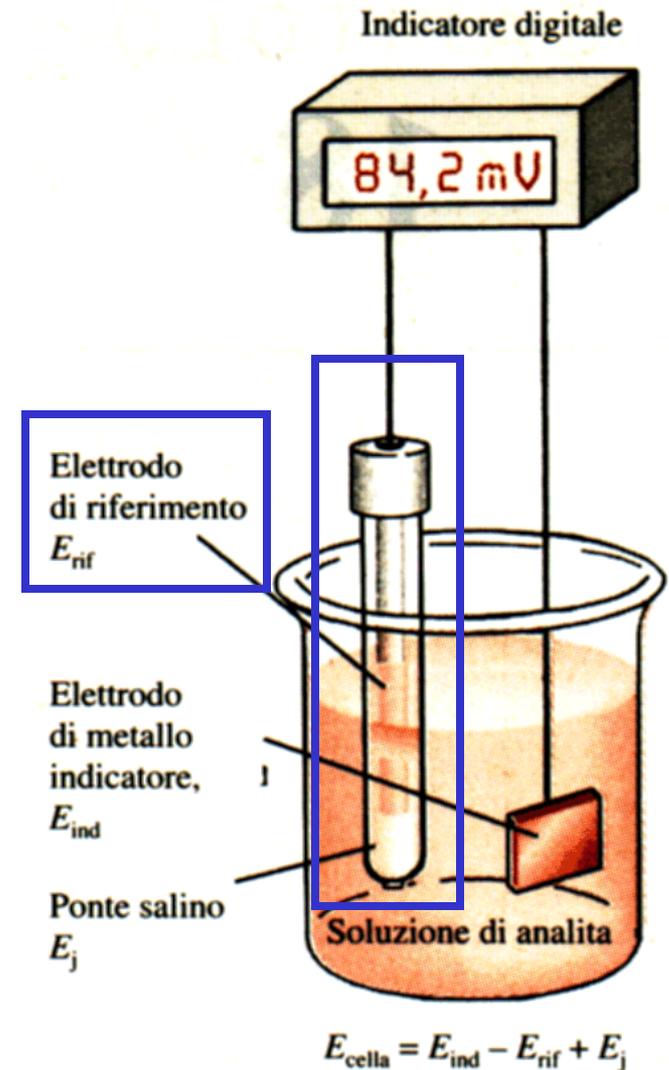
# Elettrodo di riferimento

## Strumentazione:

- un elettrodo di riferimento
- un elettrodo indicatore
- un dispositivo per la misura del segnale

Un buon **elettrodo di riferimento** deve possedere le seguenti caratteristiche:

1. *comportamento reversibile secondo l'equazione di Nernst;*
2. *potenziale noto e costante nel tempo;*
3. *dopo aver subito un passaggio di corrente deve ritornare al valore di potenziale originale.*



# Elettrodo indicatore

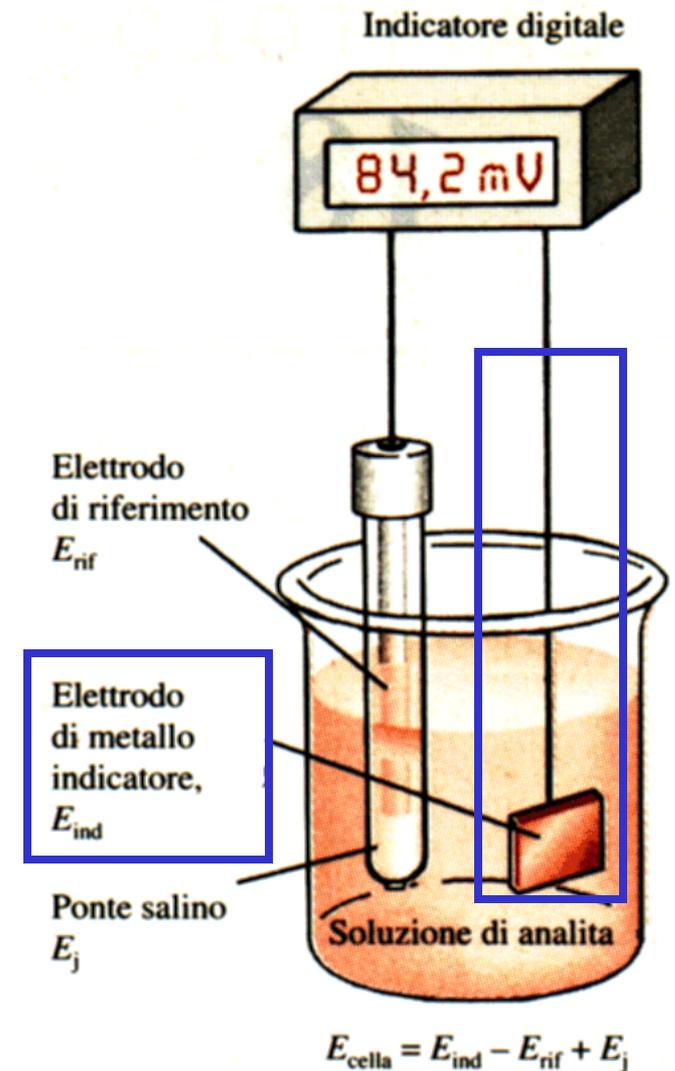
## Strumentazione:

- un elettrodo di riferimento
- un elettrodo indicatore
- un dispositivo per la misura del segnale

Il potenziale di un elettrodo indicatore varia al variare della concentrazione dell'analita.

Gli **elettrodi indicatori** sono di tre tipi:

1. *metallici (di prima o seconda specie);*
2. *metallici inerti per sistemi redox;*
3. *a membrana.*

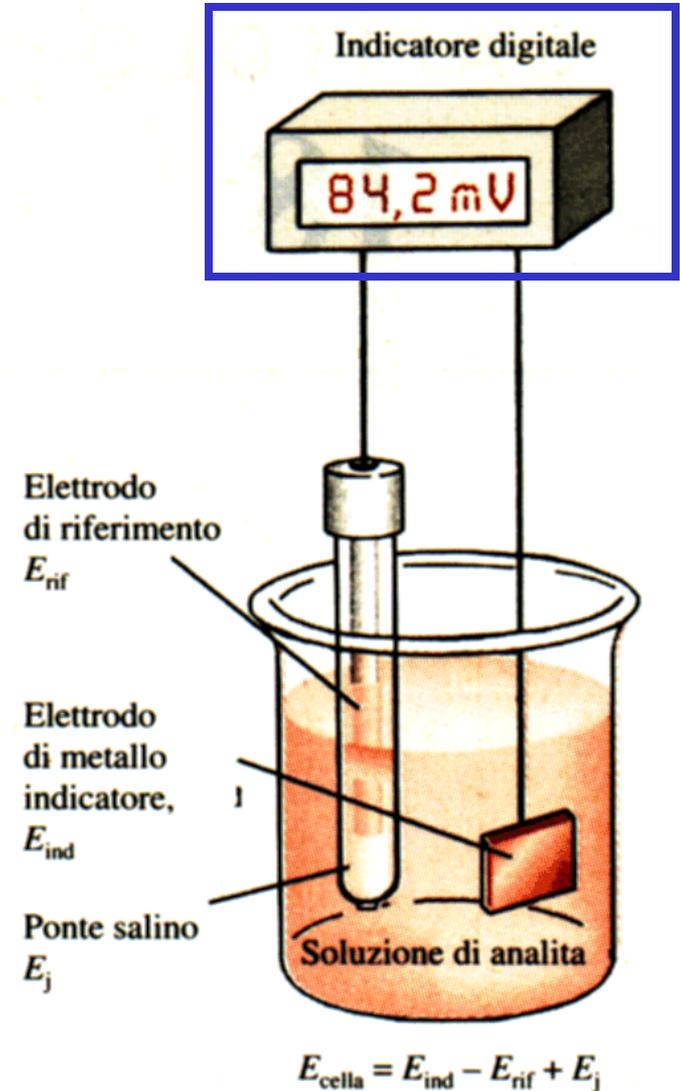


# Dispositivo per la misura del segnale

*Strumentazione:*

- un elettrodo di riferimento
- un elettrodo indicatore
- un dispositivo per la misura del segnale

Il **dispositivo per la misura del segnale** (pHmetro, potenziometro) deve avere una grande resistenza interna, in modo da impedire il passaggio di corrente (ed il consumo dei reagenti).



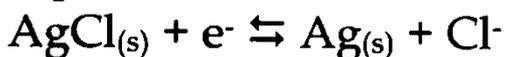
# Elettrodo di riferimento ad argento-cloruro d'argento

E' costituito da un elettrodo ad Ag immerso in una soluzione di KCl saturata con AgCl:



x = concentrazione molare di KCl.

Il potenziale è dato dalla reazione:

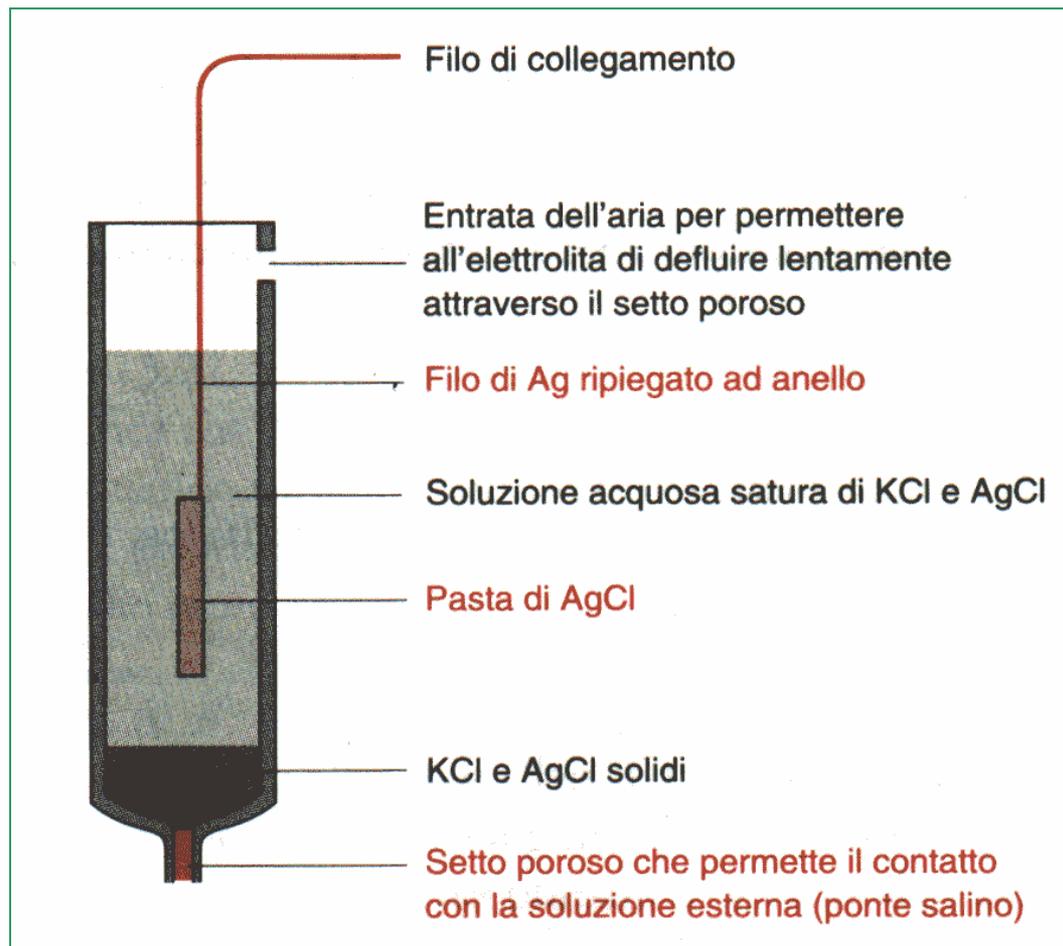


$$E^\circ = +0.222 \text{ V}$$

$$E (\text{KCl saturo}) = +0.197 \text{ V a } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$E = 0.197 - 0.05916 \log[\text{Cl}^-]$$

*Il potenziale dipende solo dalla concentrazione di  $\text{Cl}^-$ , che è costante.*

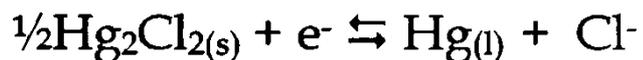


# Elettrodo di riferimento a calomelano

È costituito da mercurio (Hg, solido) in contatto con una soluzione satura di cloruro mercurioso (calomelano,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , solido + soluzione) e contenente KCl a concentrazione nota.



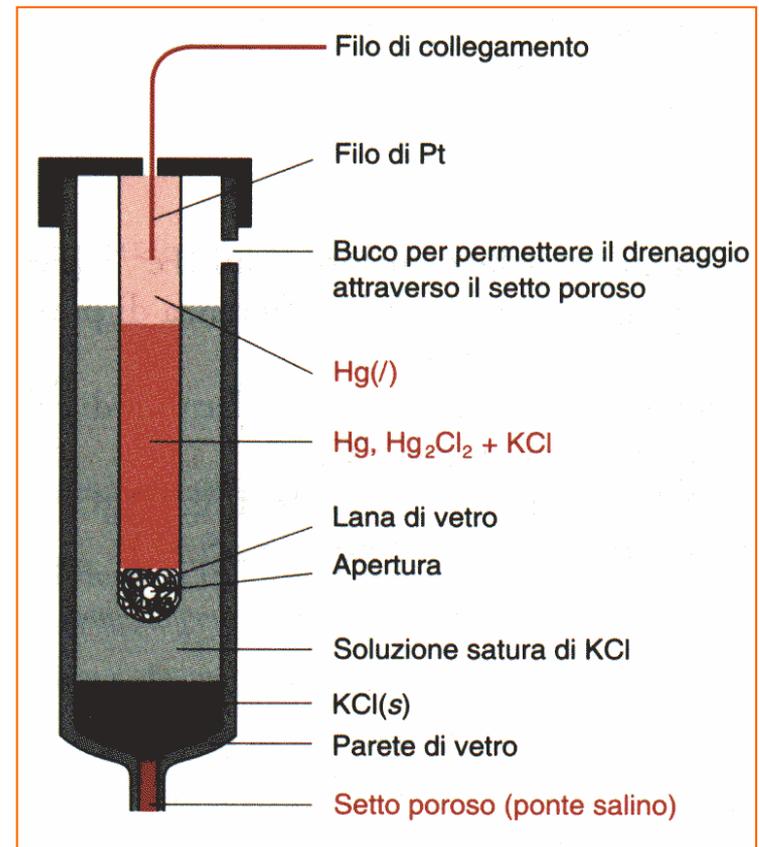
$x$  = concentrazione molare di KCl.



$$E^0 = + 0.268 \text{ V}$$

Se KCl è saturo,  
l'elettrodo è detto  
**a calomelano saturo (SCE)**  
e il suo potenziale è:

$$E (\text{KCl saturo}) = 0.241 \text{ V a } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$



$$E = 0.241 - 0.05916 \log[\text{Cl}^-]$$

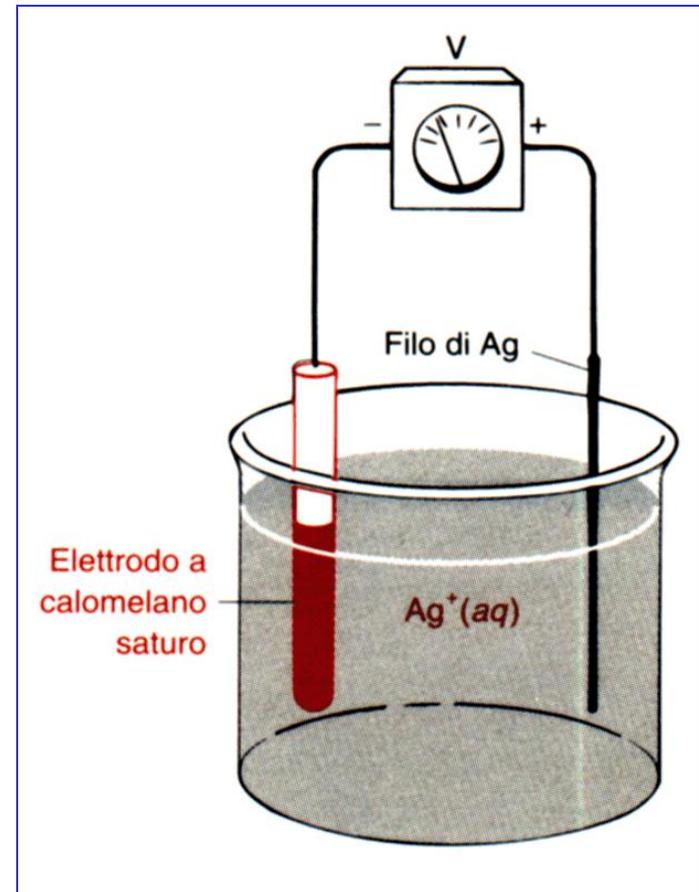
*Il potenziale dipende solo dalla concentrazione di Cl<sup>-</sup>, che è costante.*

# Elettrodi indicatori metallici di **prima** specie

L'elettrodo è in equilibrio con una soluzione del proprio catione. Si utilizzano per determinare la concentrazione del catione generato dal metallo dell'elettrodo stesso.

## Esempio:

Elettrodo d'argento per determinare la concentrazione degli ioni  $\text{Ag}^+$ .



# Elettrodi indicatori metallici di **prima** specie

La reazione elettrodica è:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$

Il potenziale dell'elettrodo è dato dall'equazione di Nernst:

$$E_+ = E_{\text{Ag}}^\circ - 0.05916 \log(1/[\text{Ag}^+]) \quad \text{dove: } E_{\text{Ag}}^\circ = +0.799 \text{ V}$$

Se l'elettrodo ad argento è abbinato ad un elettrodo di riferimento a calomelano saturo ( $E_- = +0.241 \text{ V}$ ), il potenziale di cella è:

$$E = E_+ - E_- = 0.799 - 0.05916 \log(1/[\text{Ag}^+]) - 0.241$$

$$E = 0.558 + 0.05916 \log [\text{Ag}^+]$$



# Elettrodi indicatori metallici di **prima** specie

Possono essere utilizzati come elettrodi di prima specie i metalli che presentano comportamento reversibile, quali:

**Ag, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn**

Periodic Table of the Elements

The periodic table shows the following elements circled in red: Ag (47), Cd (48), Cu (29), Hg (80), Pb (82), and Zn (30). These elements are located in the transition metal block, specifically in groups IB, IIB, and IIB.

Representative (main group) elements																			
IA																		VIIIA	
1	H																	2	He
3	Li																	10	Ne
11	Na																	18	Ar
19	K																	36	Kr
27	Co																	54	Xe
35	Br																	84	Rn
53	I																	118	

Transition metals																																			
21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn																
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		

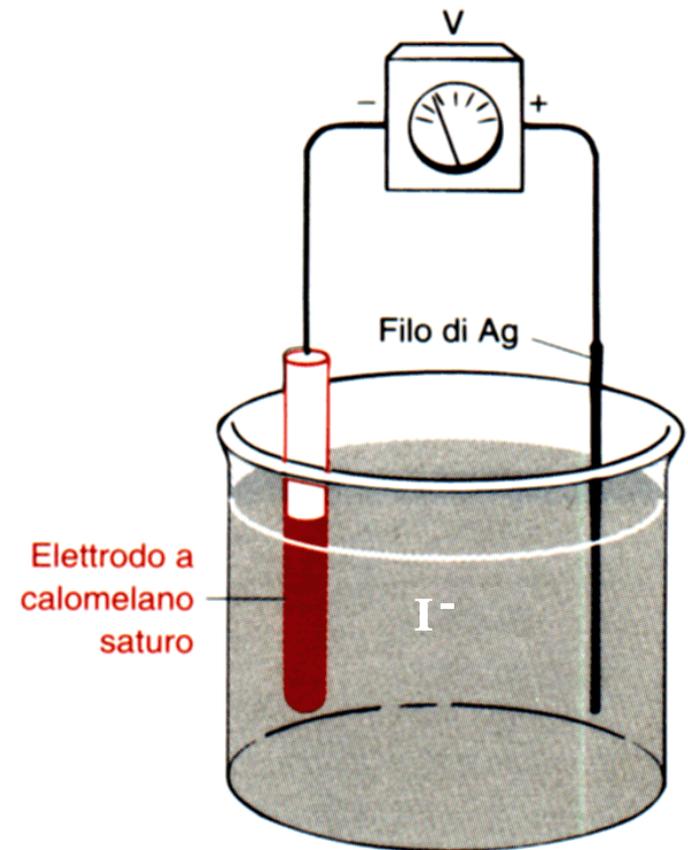
Rare earth elements																																	
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Uun	111	Uuu	112	Uub	113	Uut	114	Uuq	115	Uuq	116	Uuq	117	Uuq	118	Uuq	119	Uuq	120	Uuq

# Elettrodi indicatori metallici di **seconda** specie

Sono sensibili alla concentrazione di un anione che forma un precipitato o un complesso stabile col catione del metallo dell'elettrodo stesso.

## Esempio:

Elettrodo ad argento per la determinazione degli anioni alogenuro.



# Elettrodi indicatori metallici di **seconda** specie

La reazione elettrodica può essere scritta come:



Il potenziale dell'elettrodo è dato dall'equazione di Nernst:

$$E_+ = E^\circ_{\text{AgI}} - 0.05916 \log [\text{I}^-] \quad \text{dove: } E^\circ_{\text{AgI}} = -0.152 \text{ V}$$

Se l'elettrodo ad argento è abbinato ad un elettrodo di riferimento a calomelano saturo ( $E_- = +0.241 \text{ V}$ ), il potenziale di cella è:

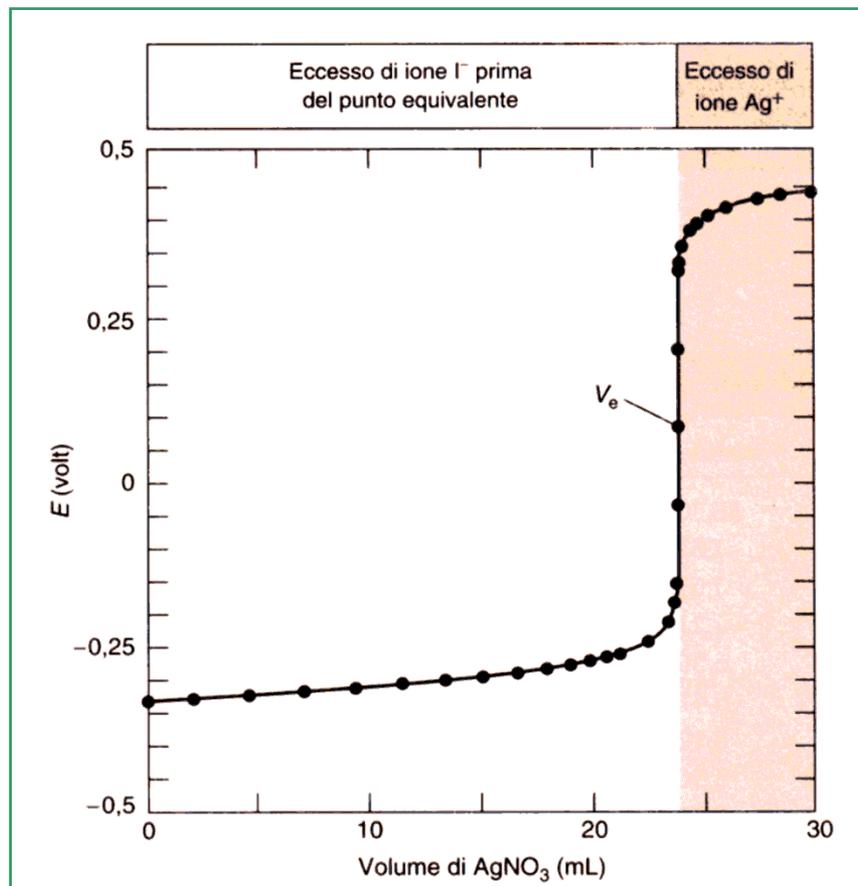
$$E = E_+ - E_- = -0.152 - 0.05916 \log [\text{I}^-] - 0.241$$

$$E = -0.393 - 0.05916 \log [\text{I}^-]$$



# Elettrodi indicatori metallici di **seconda** specie

L'elettrodo ad argento può essere usato per determinare  $[I^-]$  e anche per seguire la titolazione di una soluzione di  $I^-$  con  $Ag^+$ .



Curva calcolata per la titolazione di 20,00 mL di  $I^-$  0,1004 M con una soluzione di  $Ag^+$  0,0845 M.

# Elettrodi indicatori metallici inerti per sistemi redox

Sono costituiti da metalli inerti (Pt, Pd, Au) o grafite e agiscono da indicatori per un sistema ossidoriduttivo **reversibile**.

## Esempio:

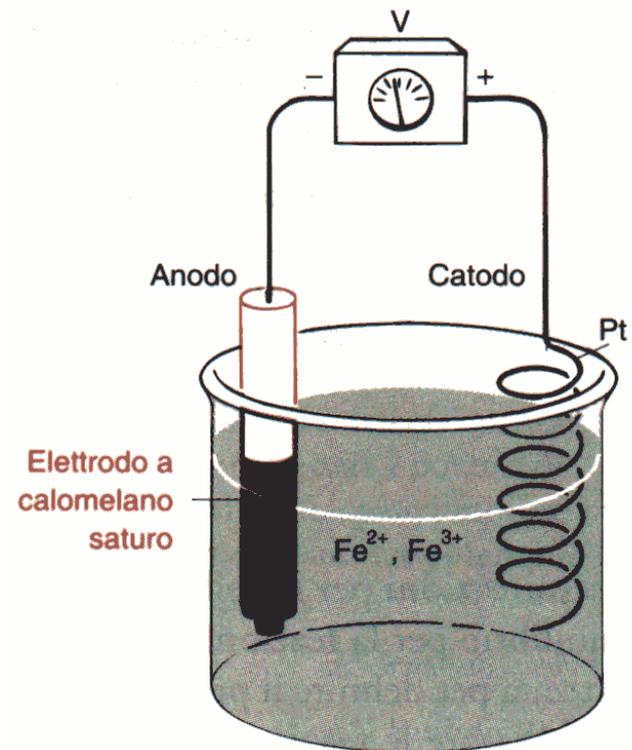


$$E_+ = 1.72 - 0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

## Esempio:



$$E_+ = 0.771 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

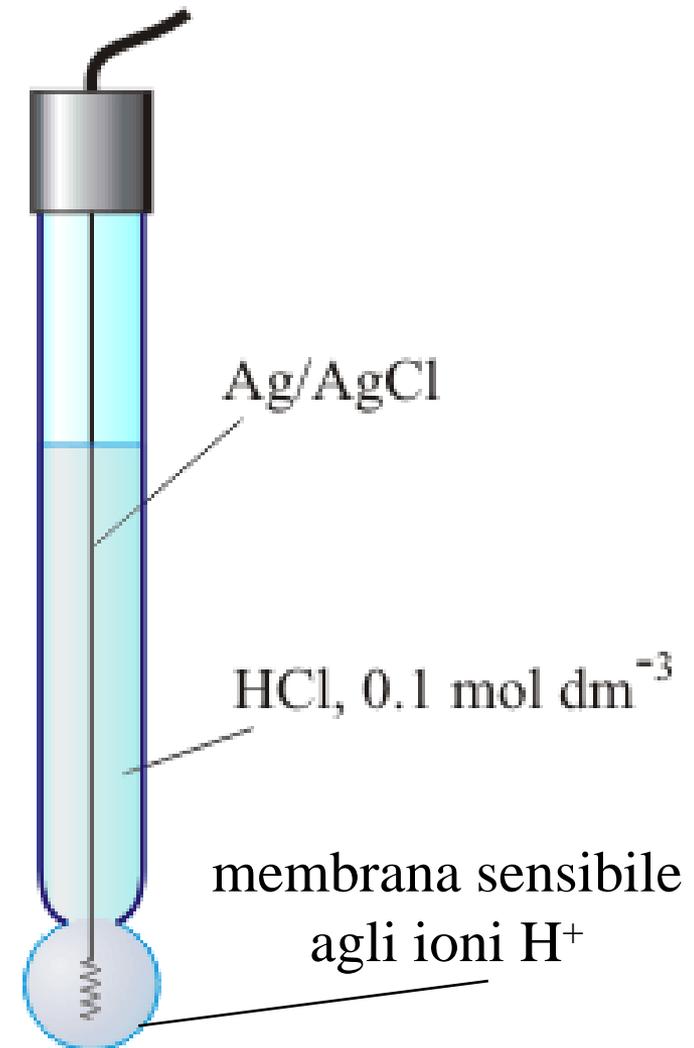


# **Elettrodi a membrana**

# Elettrodo a vetro

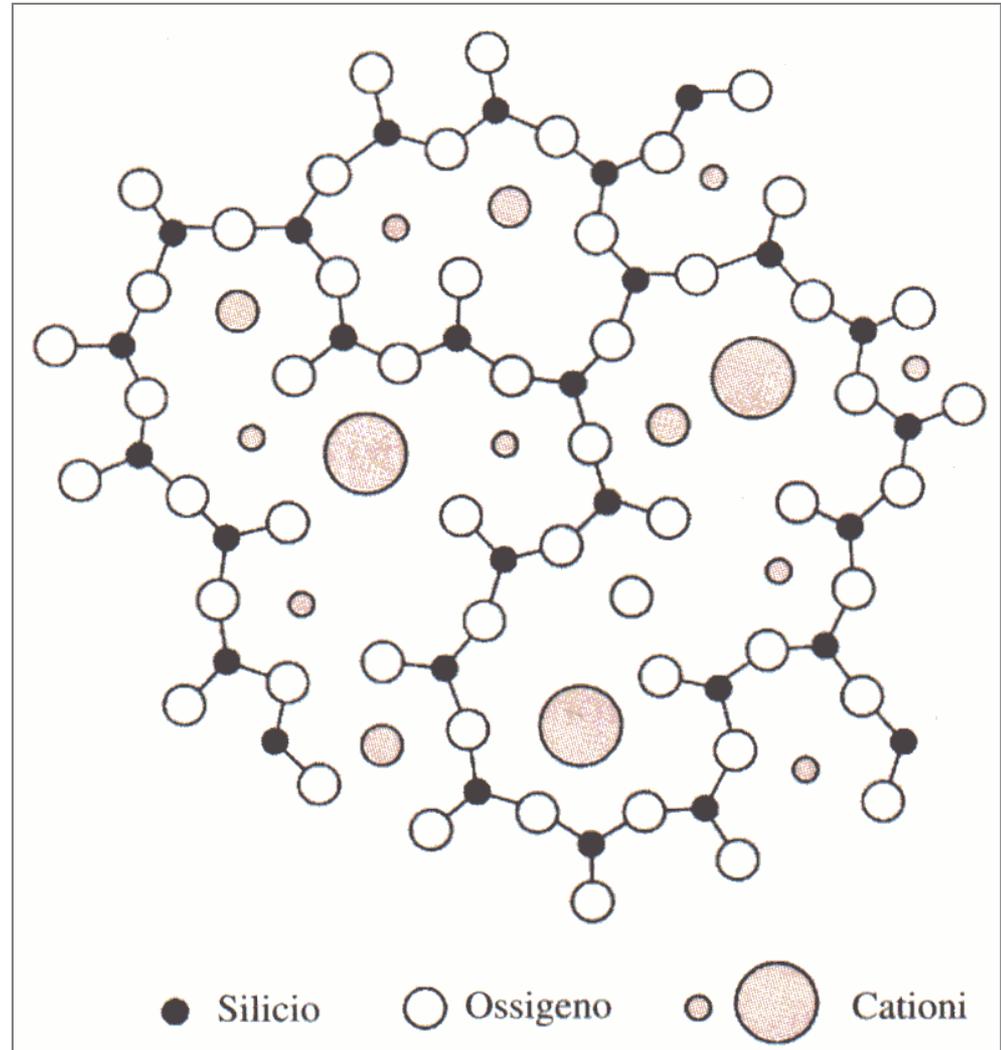
Il potenziale di questi elettrodi è dovuto alla differenza di potenziale che si genera tra le due superfici di una membrana che separa la soluzione da analizzare da una di riferimento.

Quello largamente più usato è l'**elettrodo a vetro**.



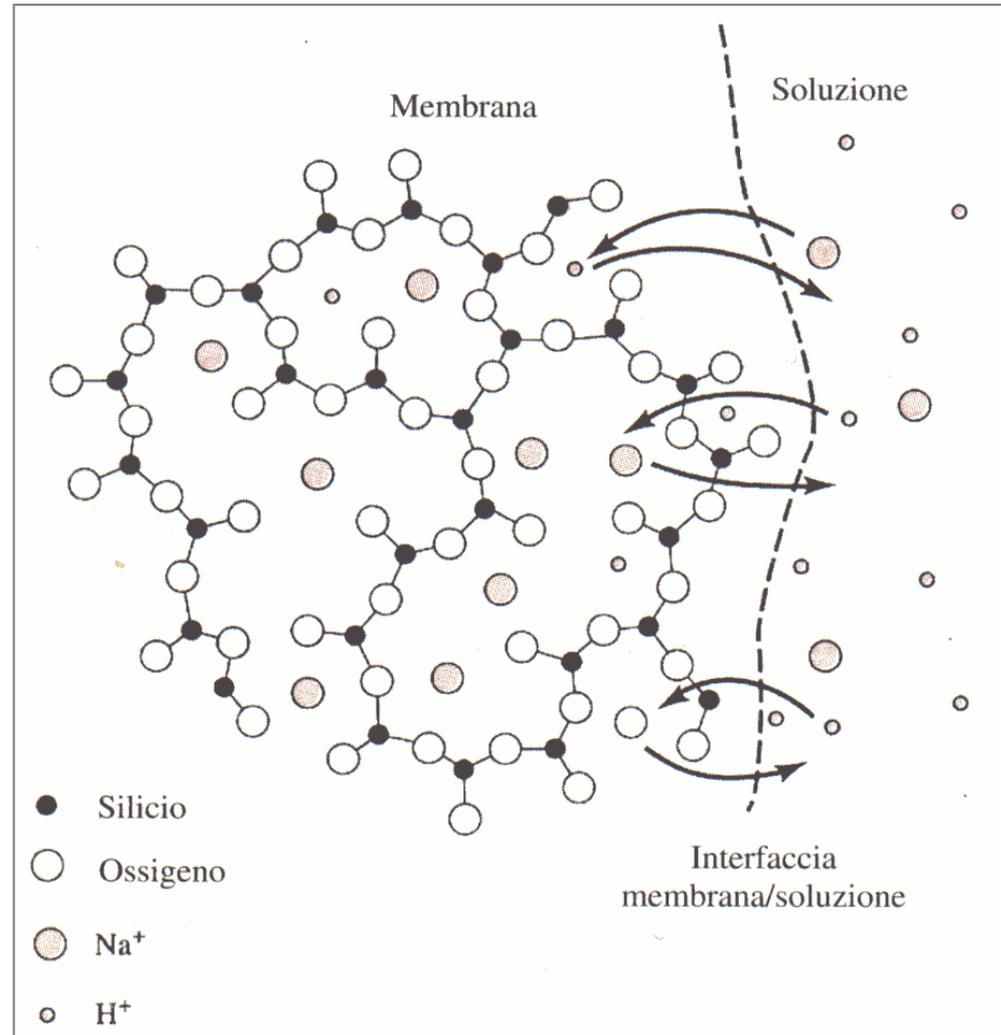
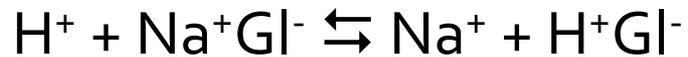
# Struttura della membrana di vetro

Il vetro è costituito da una catena tridimensionale di gruppi silicato  $\text{SiO}_4^{4-}$ . I cationi monovalenti ( $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) presenti negli interstizi sono mobili e conferiscono conducibilità alla membrana.

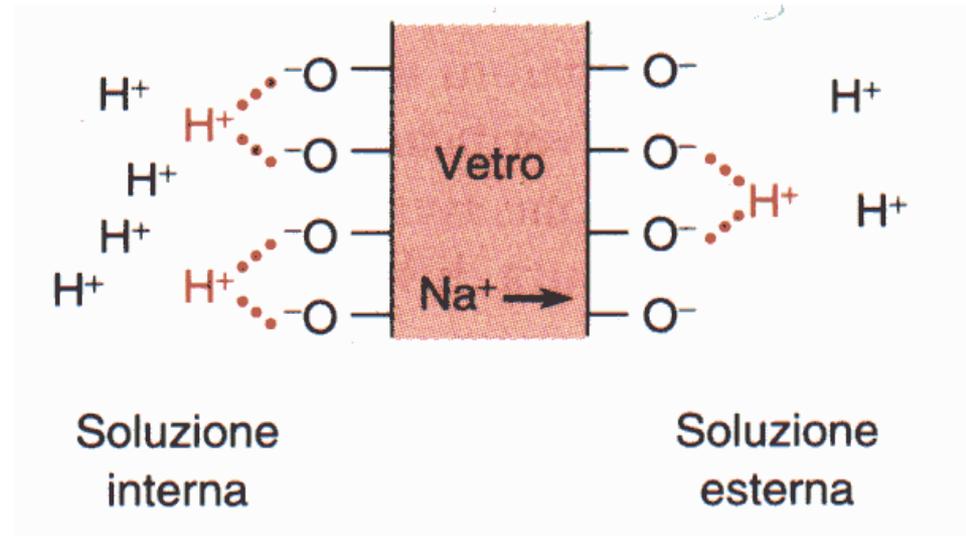


# Struttura della membrana di vetro

La membrana è igroscopica: il processo di idratazione coinvolge uno scambio tra i cationi monovalenti nel vetro e i protoni presenti in soluzione:



# Come funziona l'elettrodo a vetro



Equilibrio di scambio ionico sulle superfici interna ed esterna della membrana di vetro.

Il pH della soluzione interna è fisso.

Non appena il pH della soluzione esterna (che è il campione) varia, varia la differenza di potenziale elettrico attraverso la membrana di vetro.

Utilizzato nei pHmetri

# Risposta di un elettrodo a vetro

Un elettrodo a vetro reale è descritto dall'equazione seguente.

$$E = \text{costante} + \beta(0,059\ 16)\Delta\text{pH} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

dove:

$\Delta\text{pH}$  è la differenza di pH tra la soluzione dell'analita e la soluzione all'interno del bulbo di vetro.

Il coefficiente  $\beta$ , che idealmente deve valere 1, di solito è compreso tra 0,98 e 1,00.

Il termine costante, chiamato **potenziale di asimmetria**, deriva dal fatto che i due lati della membrana non sono esattamente identici.

Viene corretto tarando l'elettrodo con soluzioni a pH noto.

# Taratura di un elettrodo a vetro

L'elettrodo a vetro, accoppiato ad un adatto potenziometro (pHmetro), è lo strumento usato in pratica per misurare il pH.



L'elettrodo a vetro deve essere tarato per mezzo di tamponi a pH noto, scelti in modo da essere vicini al pH da misurare.

La procedura può essere automatica o manuale.

**Esistono in commercio altri tipi di elettrodi, quali:**

- **elettrodi iono-selettivi;**
- **elettrodi gas-selettivi;**
- **biosensori**