

L'elettrodo di riferimento

L'elettrodo di riferimento per la determinazione dei potenziali di riduzione, come sappiamo (si veda il paragrafo 4 di questo Percorso), è l'**elettrodo standard a idrogeno (SHE Standard Hydrogen Electrode)**.

Nel 1953 la **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) stabilì che, per convenzione, l'elettrodo standard a idrogeno avesse un potenziale di riduzione nullo ($\Delta E^\circ = 0,0000 \text{ V}$) a qualsiasi temperatura.

L'utilizzo dell'elettrodo a idrogeno è complicato perché la pressione di gorgogliamento dell'idrogeno (**H₂**) deve essere costante a 1 atmosfera, e la concentrazione dello ione idrogeno (**[H⁺]**) nella soluzione in cui gorgoglia l'idrogeno deve essere costantemente uno molare (**1M**).

Queste condizioni sono difficili da realizzare e da mantenere nel tempo, e per questo motivo sono stati realizzati elettrodi di riferimento molto più semplici da usare e che, allo stesso tempo, mantengono il loro potenziale costante nel tempo, in modo tale da poter essere impiegati molto più a lungo.

Faremo adesso due esempi di elettrodi di riferimento: l'**elettrodo a calomelano (Hg₂Cl₂)** e l'**elettrodo a cloruro d'argento (AgCl)**.

Il calomelano è un composto del mercurio con formula **Hg₂Cl₂**, nel quale il mercurio ha uno stato di ossidazione +1; è un sale poco solubile in acqua ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-18}$).

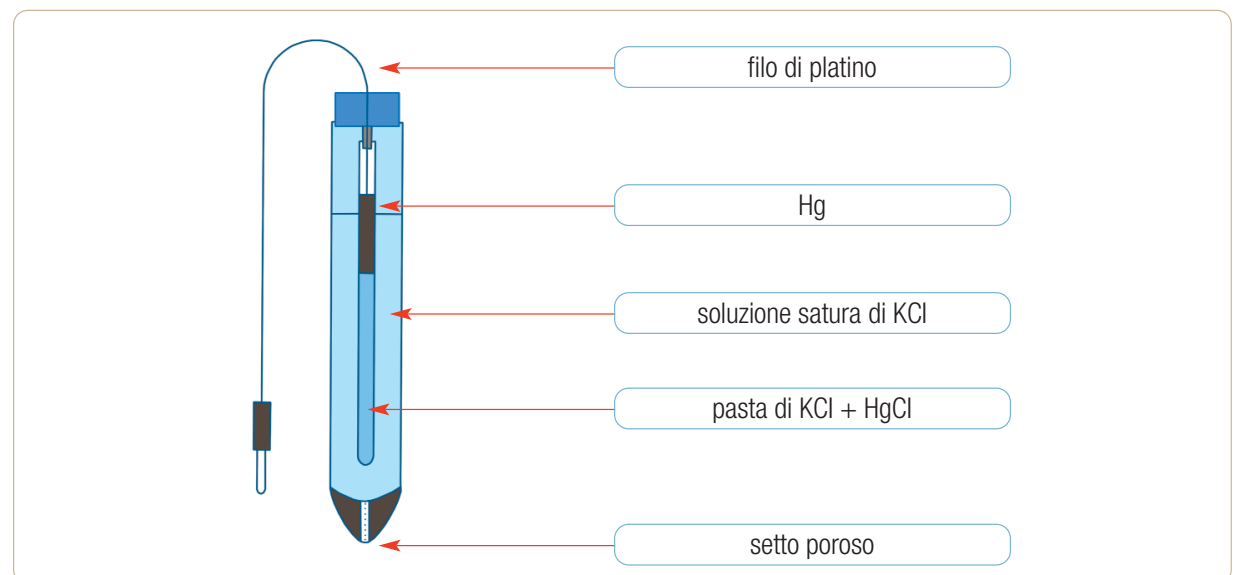


Figura 1
Schema dell'elettrodo a calomelano

L'elettrodo a calomelano (**figura 1**) è costituito da una provetta al cui fondo si trova un setto poroso. All'interno della provetta si trovano:

- una soluzione saturata di cloruro di potassio (**KCl**);
- un tubicino contenente del mercurio (**Hg**) e una pasta composta da cloruro di potassio (**KCl**) e mercurio (**Hg**);
- un filo di platino (**Pt**).

Il setto poroso svolge la stessa funzione del ponte salino della pila Daniell, mettendolo in contatto, quando lo si immerge, con un altro elettrodo per formare assieme una pila.

Il filo di platino mette in contatto l'elettrodo con l'apparecchio di misura (un voltmetro o un amperometro).

La reazione di riduzione che avviene nell'elettrodo a calomelano è la seguente:



Questo elettrodo, alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm, ha un potenziale standard pari a $\Delta E^\circ = +0,242 \text{ V}$.

L'elettrodo a calomelano non viene più impiegato come elettrodo di riferimento per via della estrema tossicità del mercurio e dei suoi sali, quindi attualmente, in molteplici applicazioni, viene impiegato l'**elettrodo a cloruro d'argento**.

Il cloruro d'argento è un composto dell'argento con formula **AgCl**, nel quale l'argento ha uno stato di ossidazione +1; è un sale poco solubile in acqua ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$).

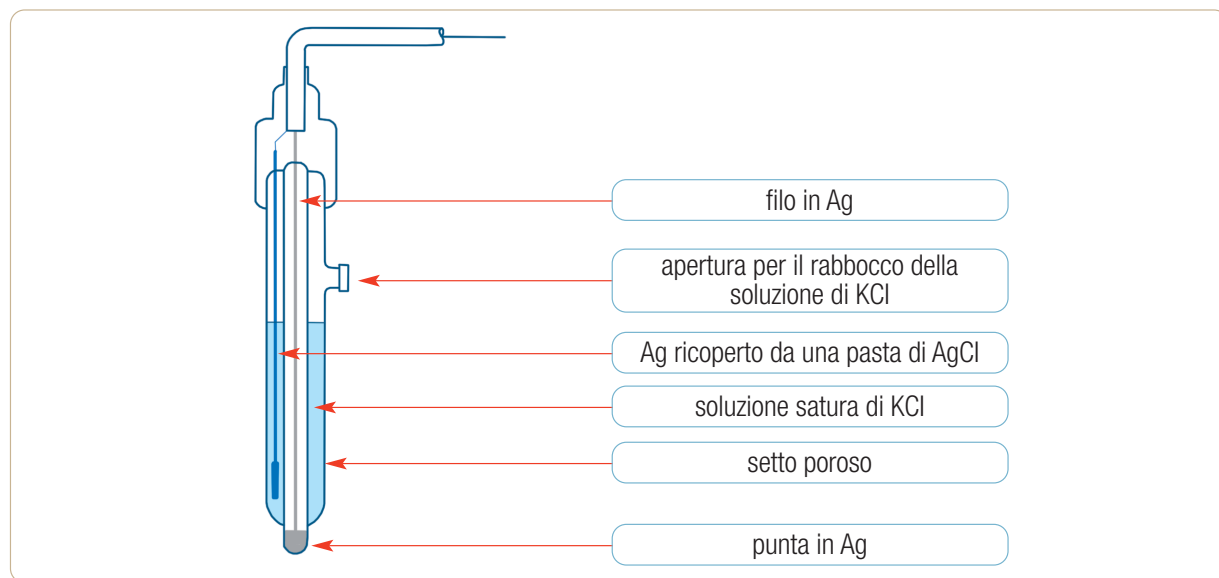


Figura 2
Schema dell'elettrodo a cloruro d'argento

L'elettrodo a cloruro d'argento (figura 2) è costituito da un involucro di vetro opportunamente foggiato al cui fondo si trova un setto poroso e una punta in argento. All'interno dell'involucro si trovano:

- una soluzione satura di cloruro di potassio (**KCl**);
- un tubicino contenente dell'argento (**Ag**) ricoperto da cloruro d'argento (**AgCl**) e mercurio (**Hg**);
- un filo d'argento (**Ag**).

Il setto poroso svolge la stessa funzione del ponte salino della pila Daniell, mettendolo in contatto, quando lo si immerge, con un altro elettrodo per formare assieme una pila.

Il filo d'argento (**Ag**) mette in contatto l'elettrodo con l'apparecchio di misura (un voltmetro o un amperometro). La reazione di riduzione che avviene nell'elettrodo a cloruro d'argento è la seguente:



Questo elettrodo, alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm, ha un potenziale pari a $\Delta E^\circ = +0,198 \text{ V}$.

L'utilizzo di questi due elettrodi di riferimento è molto semplice, basta infatti immergerli in un becher contenete un'altra coppia redox come una bacchetta di rame (**Cu**) immersa in una soluzione a concentrazione nota di solfato di rame (**CuSO₄**) e collegando le estremità metalliche dei due elettrodi (o semielementi) all'apparecchio di misura (un voltmetro o un amperometro).