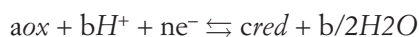


2.11 Misura del potenziale redox

Per **potenziale redox** (o di ossidoriduzione) di una soluzione si intende il potenziale assunto da un elettrodo inerte (in genere, d'oro o di platino) immerso nella soluzione. Qualunque sia il numero di coppie redox che si trovano all'equilibrio in soluzione, il potenziale ha sempre un solo valore che, in genere, dipende anche dalla temperatura e dal pH.

Consideriamo un generico sistema redox:



Se si usa come riferimento un elettrodo standard a idrogeno, il potenziale E_h misurato dallo strumento è, in base alla legge di Nernst:

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{ox}|^a \cdot |\text{H}^+|^b}{|\text{red}|^c \cdot |\text{H}_2\text{O}|^{b/2}}$$

Il pedice b indica che il potenziale è riferito all'elettrodo standard a idrogeno. L'attività di H_2O in una soluzione acquosa diluita è costante, perciò, sostituendo le concentrazioni alle attività, inserendo i valori noti (R e F), passando ai logaritmi decimali, e ponendo $0,1984 \cdot 10^{-3} \cdot T = S^*$, si ottiene:

$$E_h = E^0 + \frac{S^*}{n} \log \frac{|\text{ox}|^a}{|\text{red}|^c} - b \frac{S^*}{n} \text{pH}$$

Se nella semireazione non sono coinvolti protoni, l'equazione si semplifica (scompare l'ultimo termine) e quindi il potenziale della relativa coppia redox non dipende dal pH.

■ 2.11.1 Come si misura E_h

Un elettrodo inerte assume rapidamente il potenziale della soluzione in cui è immerso solo in sistemi redox reversibili e che abbiano avuto il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio. Se l'ossigeno interferisce con il sistema, deve essere eliminato prima della misura facendo gorgogliare un gas inerte (in genere azoto) nella soluzione in esame. Inoltre, anche la misura deve essere effettuata in atmosfera di gas inerte, perché anche l'aria al di sopra della soluzione deve essere priva di ossigeno. Per misurare il potenziale redox di una soluzione occorrono:

- un potenziometro o un millivoltmetro;
- un elettrodo metallico inerte (di platino o d'oro) combinato con un elettrodo di riferimento.

Una volta eseguiti i collegamenti secondo le indicazioni del costruttore e immersi gli elettrodi in soluzione, il potenziale misurato rappresenta la differenza fra il potenziale del platino (E_h) e quello di riferimento (E_{rif}):

$$E_{\text{misurato}} = E_h - E_{\text{rif}}$$

Quindi il potenziale redox della soluzione è:

$$E_h = E_{\text{misurato}} + E_{\text{rif}}$$

Il segno di E_{misurato} dipende dalla polarità dell'elettrodo indicatore rispetto al riferimento e viene indicato, dallo strumento. Insieme al valore di E_h , espresso in volt (o mV), devono essere precisati la temperatura e il pH della soluzione sulla quale si effettua la misura. Il valore del potenziale dell'elettrodo di riferimento è riportato nella tabella 1 Lab 2.1 e va sommato a quello misurato (con il suo segno) per ottenere il potenziale riferito all'elettrodo standard a idrogeno. Per esempio, se con un sistema di misura: elettrodo di platino + elettrodo ad Ag/AgCl, KCl 3 M, a 20 °C, si legge sullo strumento un valore di 180 mV, il potenziale riferito all'idrogeno vale:

$$E_h = 180 + 211,5 = 391,5 \text{ mV.}$$

Se invece si legge -75 mV:

$$E_h = -75 + 211,5 = 136,5 \text{ mV.}$$

Talvolta è utile riportare i valori misurati a pH 7. A questo scopo, indicando con E_x il potenziale (in mV) misurato a un generico valore di pH, si applica l'**equazione di Mortimer**:

$$E_7 = E_x + 0,1984 \cdot T \cdot (x - 7)$$

che a 25 °C diventa:

$$E_7 = E_x + 59,16 \cdot (x - 7)$$

e a 20 °C:

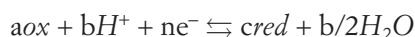
$$E_7 = E_x + 58,16 \cdot (x - 7)$$

Questa relazione, arbitraria dal punto di vista teorico, è molto utile sul piano pratico, soprattutto in campo biologico e per lo studio di acque stagnanti.

■ 2.11.2 Definizione e misura di rH

In molti sistemi chimico-fisici, come le acque naturali e le acque inquinate, sono presenti diverse, coppie redox; di conseguenza, il potenziale E_h misurato da una coppia di elettrodi (platino + elettrodo di riferimento) non ha completo significato se non si conosce anche il pH del sistema alla temperatura in cui si effettua la misura. Infatti in condizioni di equilibrio il potenziale della soluzione è uno solo e i potenziali di tutte le coppie redox presenti devono necessariamente coincidere con esso. In altri termini, tutte le specie (compresi i protoni) concorrono, sia pure in modo diverso, a definire il valore del potenziale.

Consideriamo la semireazione relativa a una generica coppia redox del tipo:



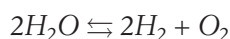
Il potenziale redox del sistema, E_h (riferito all'elettrodo standard a idrogeno), dipenderà anche dal pH della soluzione. Applicando la legge di Nernst, ma senza approssimare le attività alle concentrazioni, si ottiene infatti:

$$E_h = E^0 + \frac{S^*}{n} \left[a \log | \text{ox} | - c \log | \text{red} | - \frac{b}{2} \log | \text{H}_2\text{O} | \right] - b \frac{S^*}{n} \text{pH}$$

In analogia con il pH (che esprime l'attività acida o alcalina di una soluzione), W. Mansfield Clark ha introdotto una grandezza, detta rH , che esprime lo stato ossidante o riducente di un sistema. Questa grandezza è definita come il logaritmo negativo (in base 10) della pressione parziale dell'idrogeno presente in soluzione:

$$rH = -\log p_{H_2}$$

Per comprendere l'origine e il significato di questa definizione osserviamo che, così come studiando gli equilibri acido-base delle soluzioni acquose si fa riferimento all'equilibrio di dissociazione dell'acqua, in questo caso invece si prende in considerazione l'equilibrio di dissociazione gassosa dell'acqua:



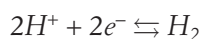
La costante di equilibrio (a 25 °C) è:

$$K_w = p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2} = 7,94 \cdot 10^{-84}$$

In forma logaritmica l'equazione diventa:

$$pK_w = 2rH + rO = 83,1$$

La definizione di rH acquista significato se si considera che a qualunque equilibrio redox si può far corrispondere, almeno virtualmente, un *equilibrio equivalente* fra gli ioni H^+ e l'idrogeno gassoso H_2 , il cui potenziale di equilibrio coincide con quello della soluzione. Più precisamente, tutti i processi di riduzione vengono ricondotti alla riduzione dell'idrogeno:



Per questa semireazione la legge di Nernst assume la forma:

$$E_{H^+/H_2} = 0,0000 + \frac{S^*}{2} \log \frac{|H^+|^2}{p_{H_2}}$$

ovvero:

$$E_{H^+/H_2} = \frac{S^*}{2} rH - S^* pH$$

Il valore di rH , dunque, permette di risalire alla pressione di H_2 a cui il potenziale dell'elettrodo a idrogeno sarebbe uguale al potenziale del sistema redox analizzato, nelle stesse condizioni di pH. In altre parole, assumendo $E_{H^+/H_2} = E_h$, risulta:

$$E_h = \frac{S^*}{2} rH - S^* pH$$

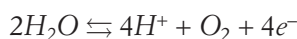
Da cui:

$$rH = \frac{2}{S^*} E_h - 2pH$$

Il fattore $2 / S^*$ vale: **34,4** a 20 °C; **33,8** a 25 °C e **33,3** a 30 °C. Quindi, a 25 °C:

$$rH = 33,8 E_b + 2pH$$

D'altra parte, tutti i processi di ossidazione possono essere assimilati alla ossidazione dell'acqua:



La legge di Nernst per questa semireazione può essere scritta nella forma:

$$E_{H_2O/O_2} = E_{H_2O/O_2}^0 + S^* pH + \frac{S^*}{4} rO$$

In analogia con quanto appena detto, si può dire che rO fornisce la pressione di O_2 a cui il potenziale dell'elettrodo a ossigeno sarebbe uguale al potenziale del sistema redox analizzato, nelle stesse condizioni di pH.

Così come il pH varia in un intervallo di valori compresi tra 0 e 14, anche rH (e rO) varia in un intervallo di valori la cui ampiezza può essere ricavata dall'espressione della costante di equilibrio della reazione di dissociazione gassosa dell'acqua:

$$pK_w = 2 rH + rO = 83,1$$

Il *limite inferiore* della scala, cioè il valore più basso, corrisponde a **$rH = 0$** ($rO = 83,1$) e si riferisce a un elettrodo a idrogeno che lavora a $pH_2 = 1$ bar, cioè in condizioni completamente riducenti.

Il *punto di neutralità redox* corrisponde alla situazione in cui il potere ossidante della soluzione equivale al suo potere riducente, cioè in cui gli equivalenti di idrogeno disponibili in soluzione sono pari agli equivalenti di ossigeno. Per calcolare il valore di rH (e rO) in queste condizioni occorre tenere presente anzitutto l'equilibrio di dissociazione gassosa dell'acqua; nel punto di neutralità redox deve essere:

$$p_{H_2} = 2p_{O_2}$$

ovvero:

$$rH = rO - \log 2$$

Quindi:

$$rO = rH - 0,30$$

Se si inserisce questa espressione nella costante di equilibrio si ottiene:

$$2rH + rH - 0,30 = 83,1$$

da cui:

$$rH = 27,6 \text{ (e } rO = 27,9)$$

Il *limite superiore* della scala, cioè il valore massimo, corrisponde a $rO = 0$ (cioè $rH = 41,55 \sim 42$) e si riferisce a un elettrodo a ossigeno che lavora a $P_{O_2} = 1$ bar, cioè in condizioni completamente ossidanti.

Nel **diagramma di Pourbaix** (v. fig. 3) il campo di stabilità termodinamica dell'acqua è compreso fra le rette corrispondenti a $rH = 0$ e $rH = 42$. Al di sotto della retta per $rH = 0$ l'acqua è instabile e, in presenza di un sistema redox caratterizzato da valori negativi di rH , tende a ridursi liberando idrogeno. Al di sopra di $rH = 42$, l'acqua tende invece a ossidarsi liberando ossigeno.

La tabella 1 riporta i valori di rH (a $pH = 0$) e di E^0 per alcune coppie redox in soluzione acquosa. Si nota, dai valori della tabella, che a causa del basso fattore rH della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} la semplice aerazione di una soluzione acquosa che contiene questa coppia redox può portare alla completa ossidazione dello ione Fe^{2+} .

Tabella 1Valori di rH ed E^0 per alcune coppie redox in soluzione*

Coppia redox	rH (a $pH = 0$)	E^0 (mV)
$MnO_4^- \rightleftharpoons MnO_2$	54,4	1679
$ClO_3^- \rightleftharpoons Cl_2$	48,0	1470
$O_2 \rightleftharpoons H_2O$	41,0	1229
$NO_2 \rightleftharpoons NO$	31,6	950
$Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	25	771

2.11.3 Come si misura rH

Vi sono sostanzialmente due diversi metodi per misurare il valore di rH per una soluzione:

- un metodo indiretto;
- un metodo diretto.

Metodo indiretto. È il più preciso e viene comunemente usato quando non è necessaria una misura automatica e immediata di rH . In pratica, si applica l'equazione:

$$rH = \frac{2}{S^*} E_n - 2pH$$

o una di quelle che da essa derivano, riferite alle diverse temperature. In questo caso, dunque, è necessario determinare sperimentalmente il pH e il potenziale redox (E_n) della soluzione.

Metodo diretto. Si misura il valore di rH con un piaccmetro usando un elettrodo a vetro e uno di platino, che formano la seguente pila: elettrodo a vetro | soluzione campione | elettrodo di platino (o d'oro). Infatti, poiché $E_{\text{vetro}} = K - S^* \cdot pH$ e poiché:

$$E_{Pt} = E_n = E_{H^+/H_2} = \frac{S^*}{2} rH - S^* pH$$

la f.e.m. (E) misurata ai capi della pila è:

$$E = E_{\text{vetro}} - E_{\text{Pt}} = K - \frac{S^*}{2} rH - S^* pH$$

cioè:

$$E = K - \frac{S^*}{2} rH$$

Quando la soluzione è costituita dal campione incognito, si ha:

$$E = K - \frac{S^*}{2} rH_x$$

Quando invece la soluzione è costituita da un tampone standard redox a rH noto (rH_s), si ha:

$$E = K - \frac{S^*}{2} rH_s$$

Sottraendo la prima equazione dalla seconda si ottiene:

$$\Delta E = E_s - E_x = \frac{S^*}{2} (rH_x - rH_s)$$

da cui:

$$rH_x = rH_s + \frac{2}{S^*} \cdot \Delta E_s$$

Questa equazione è valida solo nel caso in cui la misura e la taratura vengano effettuate con soluzioni di forza ionica simile, alla stessa temperatura.

Se si dispone di uno strumento dotato di una scala suddivisa in unità rH , la lettura di rH_x è diretta; se invece si usa un normale piaccmetro, occorre tenere presente che la variazione di potenziale, per ogni unità rH , è uguale a metà della variazione di pH . Quindi, per esempio, un valore di 12,1 segnalato sul piaccmetro corrisponde a $(12,1 \cdot 2 =) 24,2$ unità rH .

Tabella 2

Soluzioni acquose standard, a pH definito, per la taratura di elettrodi destinati alla misura di potenziali redox (E_h)^{*} e di rH

Soluzione	E_h (mV)	pH	rH
Tetraossalato di potassio 0,05 <i>m</i> saturo di chinidrone	602,1	1,65	23,66
HCl 0,01 <i>M</i> + KCl 0,09 <i>M</i> saturo di chinidrone	583,1	2,07	23,66
Ftalato acido di potassio 0,05 <i>m</i> saturo di chinidrone	462,5	4,01	23,66
Na ₂ HPO ₄ 0,01442 <i>M</i> + NaH ₂ PO ₄ 0,02644 <i>M</i> saturo di chinidrone	285,6	7,00	23,66
K ₃ Fe(CN) ₆ 0,0125 <i>M</i> + K ₄ Fe(CN) ₆ 0,0125 <i>M</i> + KH ₂ PO ₄ 0,00786 <i>M</i> + Na ₂ HPO ₄ 0,01448 <i>M</i>	427,0	7,00	28,44

I valori di E_h sono riferiti all'elettrodo standard a idrogeno (a 25 °C)

2.11.4 Come si usano E_h e rH

Le applicazioni industriali e scientifiche dell'rH sono molto numerose e vanno dallo studio dei fenomeni cellulari al controllo dei processi di fermentazione nell'industria della birra, del latte e della panificazione; sono anche interessate le industrie tessili (per la standardizzazione dei coloranti), metallurgiche e fotografiche. Infine rH è un parametro di fondamentale importanza nello studio dei suoli e delle acque; infatti il potenziale redox dei terreni di coltura è un fattore importante per la crescita di molte piante e, insieme con il pH, costituisce un indice della qualità dei suoli.

Nel caso di acque naturali o inquinate o di qualsiasi matrice complessa (per esempio biologica), il potenziale redox assume un generico significato di indice dello stato di ossidazione o di riduzione della soluzione; E_h e rH descrivono il grado di ossidazione di riduzione dei complessi equilibri presenti negli scarichi e nei corsi d'acqua superficiali e forniscono indizi sulla tendenza ossidante o riducente delle sostanze presenti o che possono venire in contatto con essi. Il contenuto di ossigeno di queste acque, in particolare, ha una grande influenza su questi due parametri.

Lo sviluppo di microrganismi nelle acque dipende dallo stato redox dell'ambiente: i microrganismi aerobi richiedono valori di E_h elevati (circa 200 mV), quelli anaerobi, responsabili della formazione di prodotti maleodoranti, si sviluppano invece a potenziali

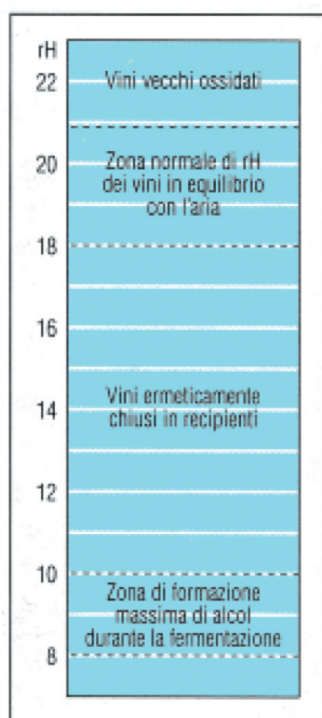


Figura 1

Valori di rH nei vini al normale pH (compreso fra 3 e 6). Le sostanze riducenti come SO_2 e il bisolfito provocano la diminuzione di rH.

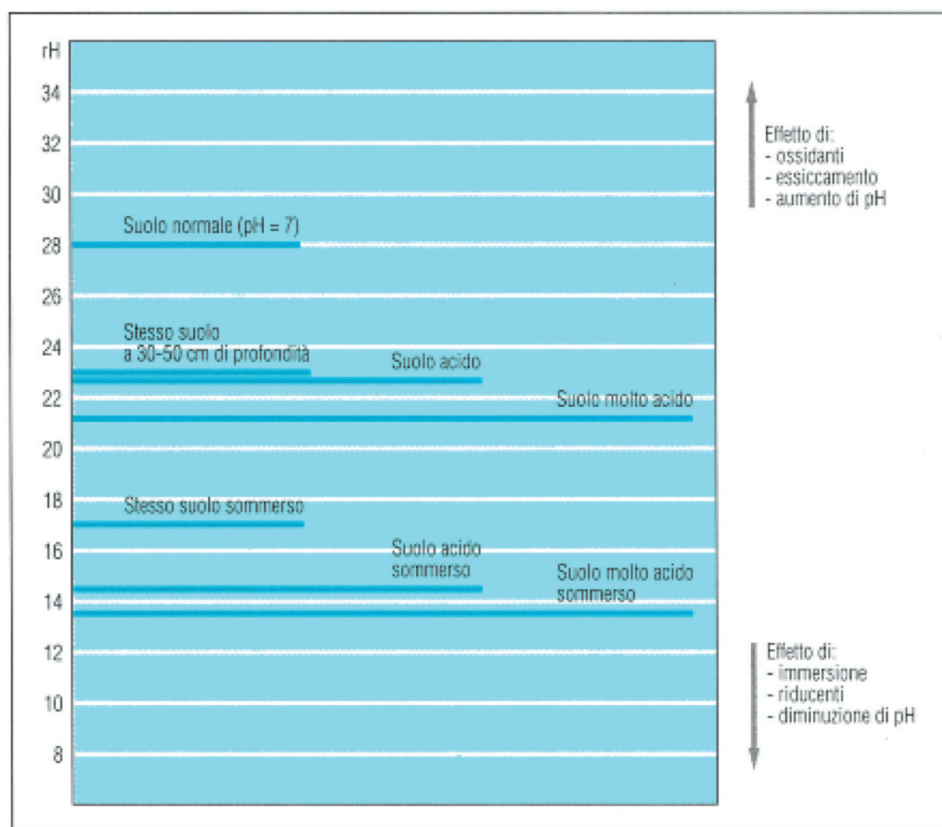


Figura 2

Rappresentazione schematica del ruolo dell'rH nei suoli.

bassi (< 50 mV) e quelli facoltativi (cioè sia aerobi sia anaerobi, secondo le condizioni) prediligono potenziali intermedi (fra 50 e 200 mV). Nelle acque, per valori di $rH > 25 \div 27$ si riscontrano ambienti ossidanti in cui i prodotti che derivano dalle demolizioni chimiche e biochimiche si trovano negli stati di ossidazione più elevati (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_2 , Fe^{3+} , $Mn(IV)$, e così via).

Le acque reflue in ambiente aerobico, sede di fermentazioni che usano l'ossigeno in esse disciolto, presentano valori di rH compresi fra 15 e 25 circa; acque settiche con processi di putrefazione in atto presentano $rH < 13$.

È possibile in certa misura correlare i valori di rH e E_h con alcuni fenomeni naturali che avvengono nelle acque superficiali e non, come i processi di solubilizzazione del fosforo nei sedimenti, la denitrificazione di questi ultimi, e così via.

Infine, rH e E_h sono parametri utili per il controllo degli impianti di depurazione delle acque biologiche e nei casi di trattamento chimico.

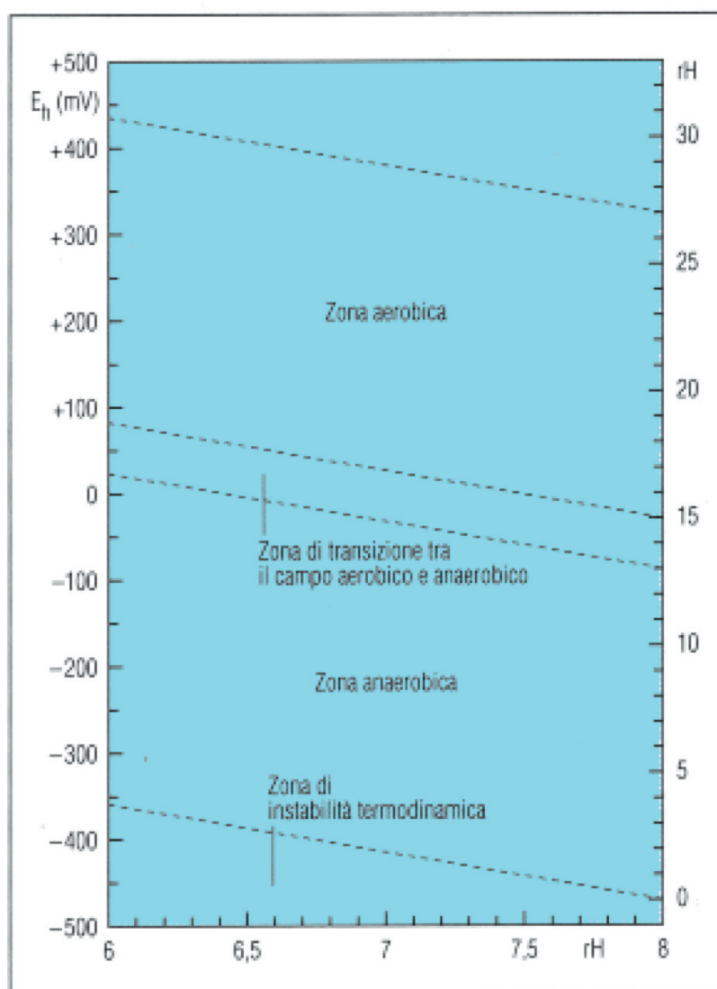


Figura 3

Caratterizzazione delle acque in base ai parametri E_h , pH e rH . Nella zona di instabilità termodinamica dell'acqua (in basso) l'idrogeno si libera spontaneamente. Nella zona anaerobica, l'acqua è priva di ossigeno e quindi sede di processi di putrefazione dovuti a batteri anaerobi (si sviluppano H_2S , NH_3 , CH_4 e così via). La zona di transizione fra il campo aerobico e anaerobico può essere individuata usando come rivelatore il blu di metilene, un indicatore il cui campo di viraggio è compreso nell'intervallo $13 < rH < 15$. Nella zona aerobica l'acqua contiene ossigeno disciolto, che consente la presenza di microrganismi aerobici, responsabili di degradazioni ossidative della materia organica. Al di sopra di rH 25-27 l'ambiente è ossidante e quindi le diverse specie chimiche si trovano negli stati di ossidazione più elevati.