

## 2.4.2 Elettrodo pH di Ross

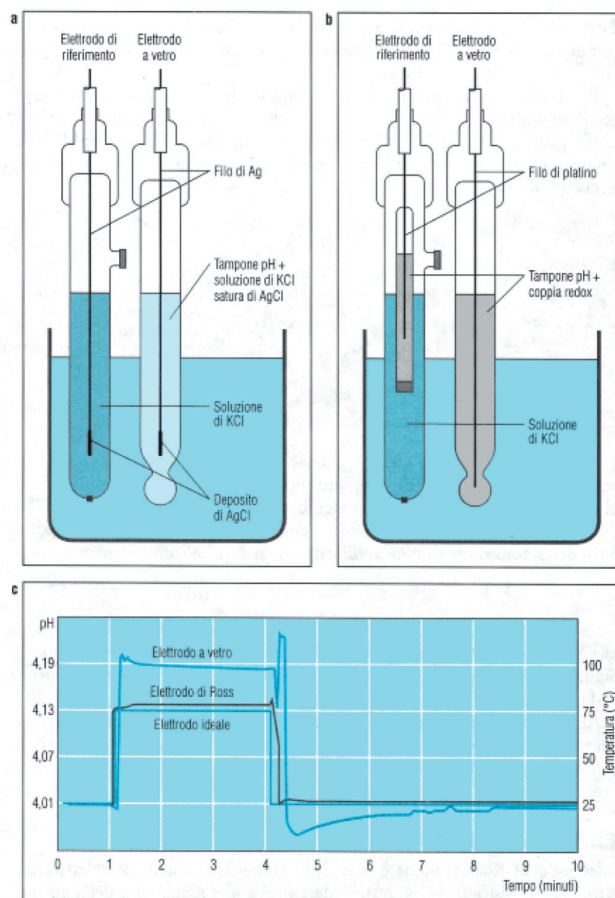
L'**elettrodo di Ross** (Orion) è una delle numerose varianti dell'elettrodo a vetro, che consistono perlopiù nell'adattamento dei materiali e della geometria di elettrodo per particolari esigenze d'impiego. In figura 1 sono posti a confronto gli schemi tipici di un elettrodo a vetro convenzionale e di un elettrodo pH di Ross. Anzitutto, il riferimento interno non esiste: il contatto elettrico è assicurato da un filo di platino. Il riferimento esterno, invece, non è un normale elettrodo ad Ag/AgCl o a calomelano, ma un filo di platino immerso nella soluzione di una coppia redox.

L'uso di un riferimento esterno di tipo redox rende il dispositivo abbastanza sensibile alle variazioni di temperatura; da qui nasce la grande rapidità di risposta dell'elettrodo di Ross, che in poche decine di secondi si adatta a brusche variazioni di temperatura della soluzione in esame.

L'elettrodo è anche molto stabile nel tempo: la deriva giornaliera non supera le 0,002 unità di pH.

## 2.4.3 Altri elettrodi per misure di pH

In passato sono stati realizzati e usati (e in parte lo sono ancora oggi) elettrodi per la misura del pH diversi da quelli oggi in uso; i più importanti sono l'*elettrodo a idrogeno* (per motivi teorici), l'*elettrodo a chinidrone* (per motivi storici) e l'*elettrodo ad antimonio* (che trova applicazioni industriali).



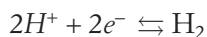
**Figura 1**

Catena elettrodica per la misura del pH:

(a) con un elettrodo a vetro convenzionale e (b) con un elettrodo pH di Ross (Orion). In (c) sono evidenziati i tempi di risposta alle variazioni di temperatura di un elettrodo pH di Ross e di un elettrodo a vetro convenzionale. Il grafico mostra anche la risposta (teorica) di un elettrodo ideale. Entrambi gli elettrodi vengono tolti da una soluzione tampone a 25 °C (pH 4,01) e successivamente immersi nello stesso tampone a 75 °C; a questa temperatura il pH è 4,13. L'elettrodo di Ross segnala quasi istantaneamente il nuovo valore, mentre l'elettrodo convenzionale richiede circa 3 minuti. Quando i due elettrodi vengono di nuovo immersi nel tampone a 25 °C, l'elettrodo di Ross indica immediatamente, in meno di 30 secondi, il pH 4,01, mentre l'elettrodo convenzionale è in errore e impiega circa 5 minuti per dare il valore previsto.

### ► Elettrodo a idrogeno

È usato come standard di riferimento primario; la reazione di elettrodo è:



E il potenziale di elettrodo:

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

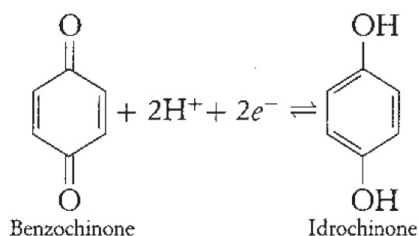
ovvero, operando in modo che  $p_{H_2}$  sia uguale a 1:

$$E = -S^* \cdot \text{pH}$$

Il potenziale è quindi direttamente correlato al pH della soluzione in cui si trova immersa la lamina di platino. Gli inconvenienti pratici legati all'uso di questo elettrodo sono numerosi; per esempio l'idrogeno deve essere purissimo e mantenuto alla pressione parziale di 1 bar con grande precisione. Inoltre l'elettrodo risente di tutte le impurezze che si trovano in soluzione; infine, il platino platinato, con l'uso, diventa via via meno sensibile. In compenso l'elettrodo a idrogeno può essere usato a qualsiasi pH e, a differenza degli elettrodi a vetro, non soffre della interferenza di ioni come  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  (errore alcalino).

### ► Elettrodo a chinidrone

Consiste di un filo di platino immerso in una soluzione contenente chinidrone, cioè una miscela equimolecolare di **chinone** (benzochinone) e **idrochinone**, che formano un sistema redox reversibile all'equilibrio:



Il potenziale di elettrodo è:

$$E = E^0 + \frac{S^*}{2} \log \frac{|benzochinone| \cdot |H^+|^2}{|idrochinone|}$$

Questa equazione può essere riscritta nella forma:

$$E = E^0 + \frac{S^*}{2} \log \frac{|benzochinone|}{|idrochinone|} + S^* \cdot \log |H^+|$$

L'elettrodo è congegnato in modo che benzochinone e idrochinone abbiano la stessa attività, per cui il quoziente delle rispettive attività è 1 e quindi:

$$E = E^0 + S^* \cdot \log |H^+|$$

cioè, a 25 °C:

$$E = 0,6992 - 0,05916 \cdot pH$$

Se si combina questo elettrodo con uno a calomelano, si ottiene la seguente catena galvanica:

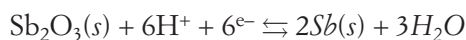


Poiché il potenziale dell'elettrodo a calomelano saturo (SCE) vale 0,244 V (a 25 °C), si può calcolare che a pH 7,72 diventa uguale a quello dell'elettrodo a chinidrone e che, a pH maggiore di 7,72, le polarità si invertono: il chinidrone diventa il polo negativo della catena galvanica.

L'elettrodo a chinidrone è semplice da costruire, raggiunge rapidamente l'equilibrio e, rispetto all'elettrodo a idrogeno, è meno sensibile agli agenti ossidanti e riducenti. Inoltre, può essere usato anche in alcuni solventi non acquosi. A concentrazioni saline elevate, le solubilità di benzochinone e idrochinone sono diverse fra loro e quindi cambia il rapporto delle attività; questo avviene anche a pH alcalini, perché l'idrochinone (che è un fenolo) si dissocia e, per di più, ne viene favorita l'ossidazione a chinone. Perciò l'elettrodo non può essere usato al di sopra di pH 8 e ha ormai un impiego molto limitato, più che altro in campo industriale.

### ► Elettrodo ad antimonio

È costituito da una semplice sbarretta di antimonio, che è sempre velata da un sottile film di ossido, immersa nella soluzione di cui si misura il pH. In effetti, dunque, si tratta di un elettrodo ad antimonio/triossido di antimonio, per il quale è stata stabilita la seguente reazione di elettrodo:



Questo è un elettrodo di seconda specie, il cui potenziale (a 25 °C) è:

$$E = E_{Sb_2O_3/Sb}^0 + \frac{0,05916S^*}{6} \log |H^+|^6$$

Ovvero, a 25 °C:

$$E = 0,152 - 0,05916 \cdot pH$$

In pratica, i limiti di validità di questa equazione sono piuttosto incerti. L'elettrodo ha anche numerose limitazioni d'uso: l'intervallo operativo di pH è compreso fra 2 e 8 e non può essere usato in presenza di forti ossidanti e riducenti, né in presenza di metalli più nobili dell'antimonio. In generale è poco accurato e riproducibile, è usato più che altro in campo industriale perché funziona anche in soluzioni contenenti i cosiddetti «veleni» degli elettrodi a vetro (solfuri, solfiti e cianuri).