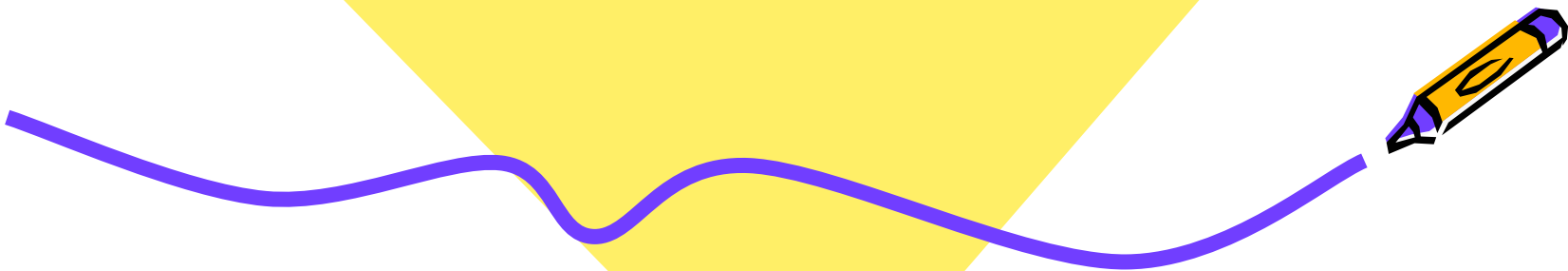




PILE

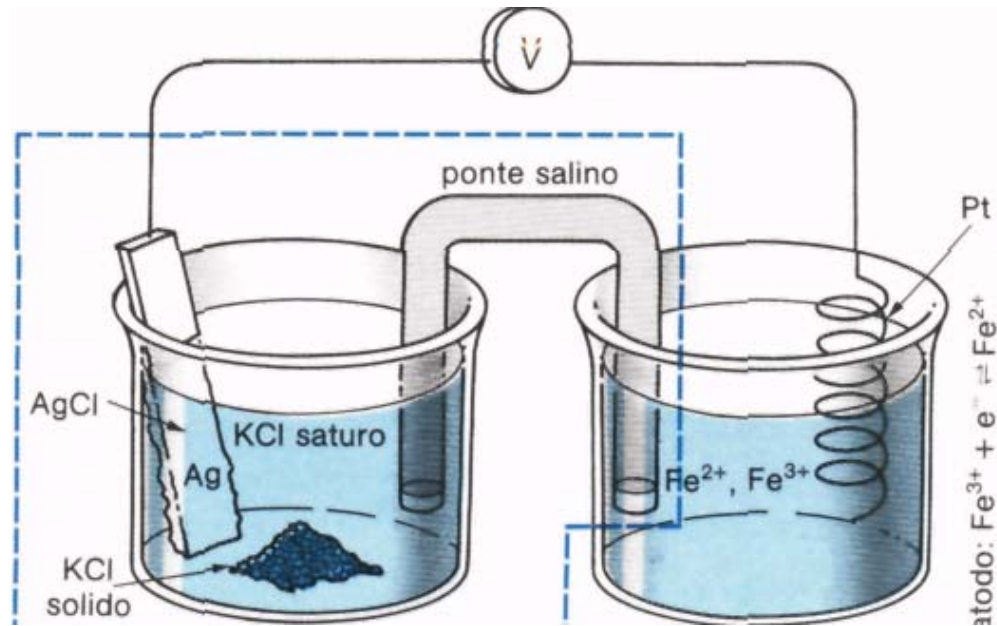


# PILE

- a. Una cella elettrodica è costituita dall'associazione di due elettrodi. Il contatto elettrico viene realizzato attraverso un ponte a sale o un setto poroso impedendo tuttavia il mescolamento delle soluzioni.
- b. La cella viene descritta mediante uno schema tale che :  
L'elettrodo a Dx si identifica con la sede della **RIDUZIONE** ;  
l'elettrodo a Sx si identifica con la sede della **OSSIDAZIONE** ;
- c. La f.e.m. ( ECELLA) della cella è data da

$$E_{Dx} - E_{Sx} = E^+ - E^-$$

1. **pile chimiche** in cui avviene una reazione redox spontanea e la  $\Delta G = - We$

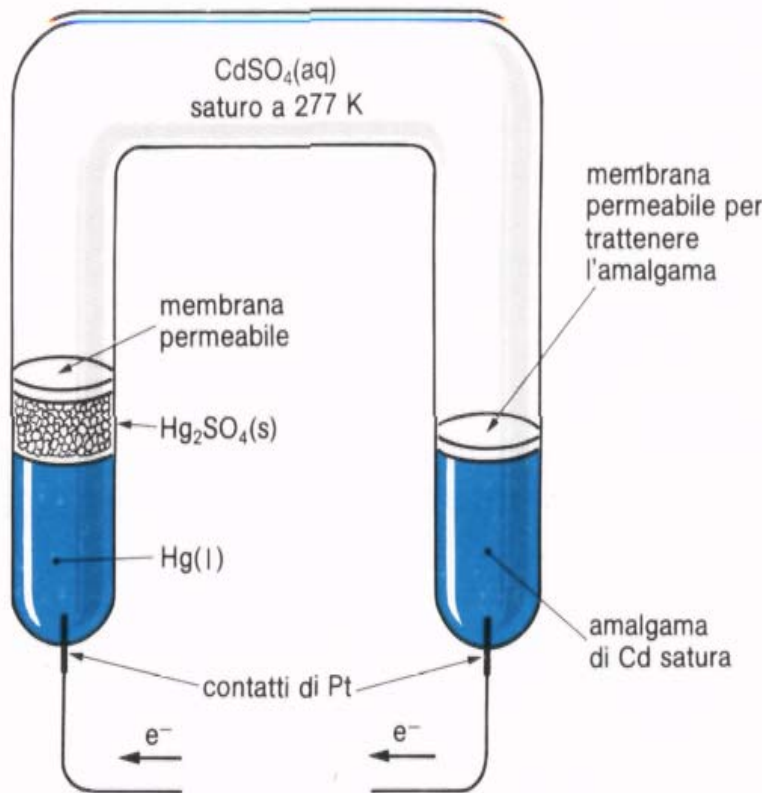


# Pila di Weston

E' la pila campione usata come riferimento per la misura di f.e.m..

E' costituita, ha la caratteristica di possedere un **potenziale molto stabile** e costante di 1,0183 V, ed è anche molto riproducibile. Per questa ragione viene usata per tarare i moderni strumenti.

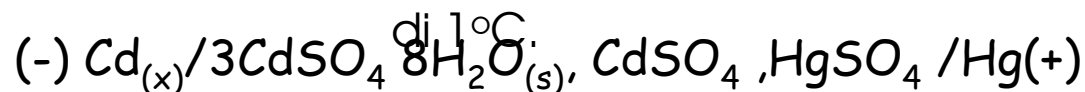
E' costituita da un dalla combinazione di due elettrodi di seconda specie a Cd e Hg collegati da una soluzione saturo di Cd SO<sub>4</sub>



**elettrodo ad amalgama di cadmio** (12,5% in peso di Cd) e da

**un elettrodo di mercurio** a contatto con un pasta di HgSO<sub>4</sub> (solfato mercurioso)

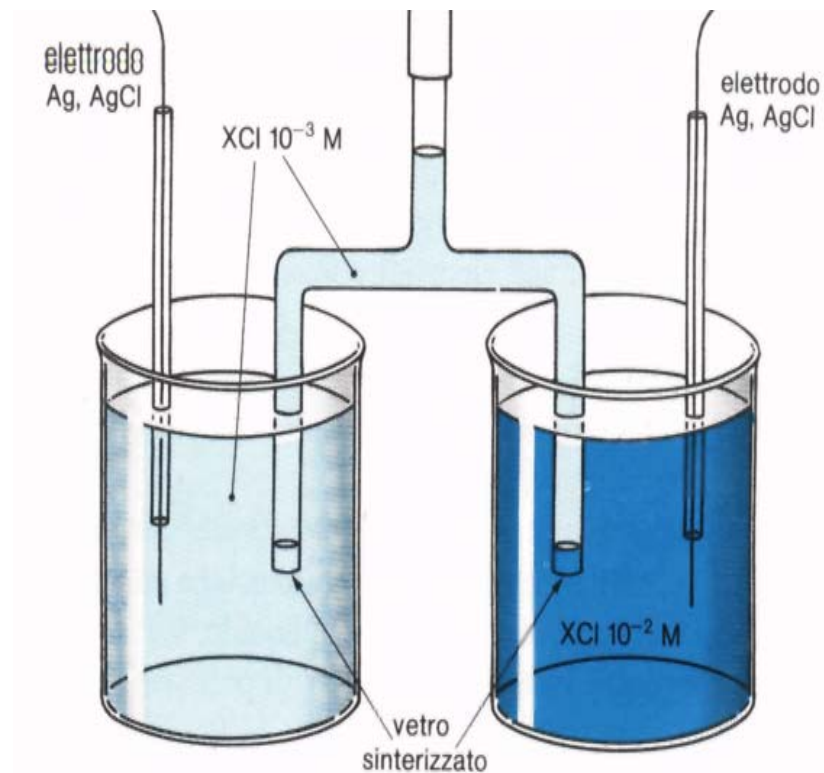
**La variazione del potenziale della pila Weston** è estremamente piccola ; in termini matematici,  $dE/dT = - 4 \times 10^{-5} \text{ V/K}$  cioè il potenziale diminuisce di 0,000040 Volt per ogni aumento della temperatura



# Pila a concentrazione

Due elettrodi inerti o dello stesso metallo vengono immersi in due soluzioni contenenti la stessa coppia redox, ma a concentrazioni diverse, unite da un setto poroso o tramite un ponte salino

Le due soluzioni sono in grado di scambiarsi elettroni attraverso il circuito esterno e ioni attraverso quello interno. Il sistema tende a raggiungere l'equilibrio termodinamico, che corrisponde ad uguale concentrazione ioniche nelle due semicelle.

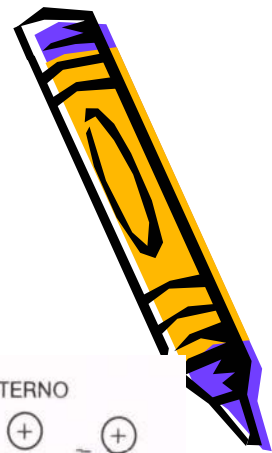
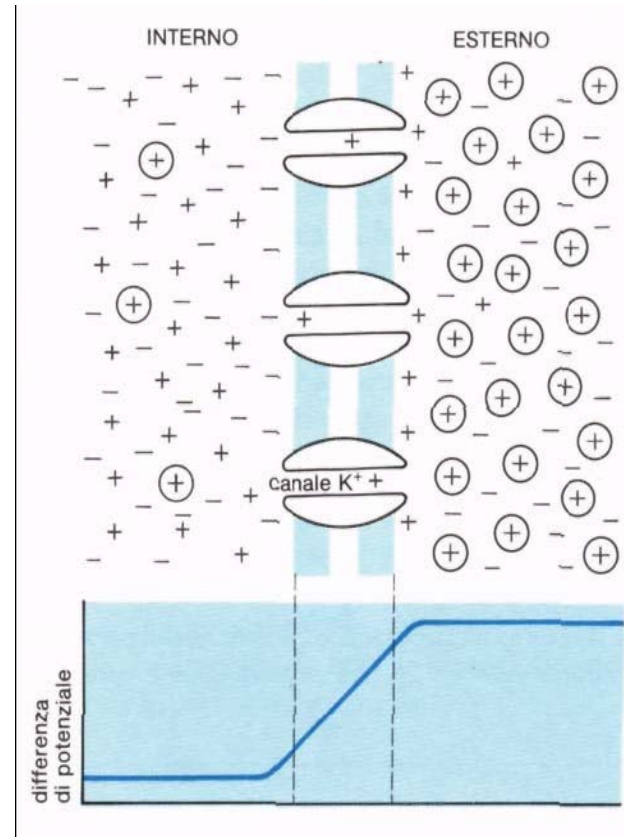


$$E_{\text{cella}} = \frac{0,059}{n} \log \frac{c_2}{c_1}$$



# Gradiente elettrochimico, pompe ioniche e potenziale di membrana

Discutendo le celle a concentrazione abbiamo rilevato che all'interfaccia con il contatto liquido gli ioni si muovono sia per effetto della differenza di concentrazione (diffusione) sia per effetto della differenza di potenziale. Se una membrana permeabile separa due regioni di una soluzione nelle quali il soluto presenta concentrazione differente diciamo che fra le due facce della membrana sussiste un gradiente di concentrazione. Qualunque tipo di particella, neutra o carica che sia, tenderà a portarsi nella regione meno concentrata, contribuendo a far diminuire la funzione di Gibbs del sistema complessivo. Se le cariche elettriche presentano distribuzione diversa dalle due parti della membrana, allora esiste anche un gradiente di potenziale,



Per effetto del quale ogni particella positiva tende a portarsi dalla regione di potenziale superiore (eccesso di carica positiva) a quella di potenziale inferiore. Anche questo favorisce la tendenza naturale del sistema complessivo a conseguire il minimo valore della funzione di Gibbs.

Se una membrana separa contemporaneamente regioni di diversa concentrazione e di diverso potenziale elettrico, allora essa è sede di un *gradiente elettrochimico*. Le particelle neutre non risentiranno della componente elettrica, ma ne risentiranno quelle cariche, che tenderanno a spostarsi nella regione nella quale è minore il loro potenziale elettrochimico

Solo quando il potenziale elettrochimico di una specie ionica acquista lo stesso valore ai due lati della membrana si stabilisce uno stato stazionario nel quale i flussi opposti si compensano esattamente.

La biologia molecolare insegna che per assolvere alcune importanti funzioni, quali il controllo del volume cellulare, l'assunzione di metaboliti o l'invio di segnali, le cellule viventi creano consistenti gradienti elettrochimici fra le facce della propria membrana plasmatica e, in generale, fra le facce di tutte le membrane presenti nella cellula stessa.



Particolarmente diffusa è la cosiddetta pompa sodio-potassio, un sistema proteinico che, utilizzando l'energia di idrolisi dell'ATP, pompa attivamente gli ioni  $K^+$  verso l'interno e gli ioni  $Na^+$  verso l'esterno della cellula. Di conseguenza  $K^+$  risulta 10-20 volte più concentrato nel citoplasma che fuori, e il contrario avviene per  $Na^+$ . Tuttavia la membrana è più permeabile agli ioni  $K^+$  che a quelli  $Na^+$ , sicché i primi tendono a sfuggire seguendo il proprio gradiente elettrochimico. Poiché basta un piccolissimo sbilanciamento di carica per generare una d.d.p. elevata la fuga degli ioni  $K^+$  pur non modificando apprezzabilmente la composizione del citoplasma - genera un eccesso di carica negativa sulla faccia interna (citoplasmatica) della membrana cui si contrappone uno strato positivo sulla faccia esterna. Gli ioni  $K^+$ , si trovano maggiormente concentrati all'interno della cellula, gli ioni  $Na^+$  all'esterno. Se la membrana è più permeabile ai primi, la loro fuoriuscita (promossa dal gradiente di concentrazione) genera un gradiente di potenziale elettrico che si oppone all'ulteriore fuga, fino al conseguimento di uno stato stazionario. A questo punto il gradiente elettrochimico, che riassume quelli di concentrazione e di potenziale elettrico, si è annullato, e la membrana manifesta il potenziale a riposo.



In altre parole, la membrana è *polarizzata*, con carica negativa all'interno. Il superiore potenziale elettrico generato sulla faccia esterna frena la fuga degli ioni  $K^+$ , sicché la membrana raggiunge uno stato stazionario (flussi opposti equivalenti a un valore di potenziale di membrana che si dice "a riposo, tale potenziale compensa l'impulso derivante dal gradiente di concentrazione. A questo punto

$$E \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ex}}{C_{int}}$$

Se il rapporto tra le concentrazioni è:  $\frac{C_{ex}}{C_{int}} = \frac{1}{20}$

Il potenziale di membrana a 310 K  $E = \frac{0,059}{298} * 310 * \log \frac{1}{20} \approx -80 \text{ mV}$

Ovviamente  $K^+$  non è l'unico ione che attraversa la membrana, il cui potenziale dipenderà, quindi, anche, dalla distribuzione di  $Na^+$   $Cl^-$ , etc. È vero, tuttavia, che i potenziali di membrana plasmatiche si collocano in genere tra i  $-70 \text{ mV}$  e i  $-100 \text{ mV}$ . Le misure sperimentali si eseguono infliggendo nella membrana un microelettrodo indicatore e un microelettrodo di riferimento.

