



Sensori chimici

Sensori elettrochimici

- I sensori elettrochimici trasducono **una variabile chimica in un segnale elettrico misurabile**.
- Comprendono sensori di **ioni** e **gas disciolti in soluzione**, ma anche **biomolecole** quali glucosio e lattato.

SENSORI POTENZIOMETRICI

Si basano sulla misura della **differenza di potenziale di una cella elettrochimica** in condizione di equilibrio

SENSORI

VOLTAMMETRICI/AMPEROMETRICI

Approccio: si impone un potenziale e si associa la **lettura in corrente alla concentrazione dell'analita** d'interesse

Soluzioni – ripasso dei concetti di base

Si definisce **soluzione** una miscela omogenea di 2 o più componenti occupanti la stessa fase.

Una soluzione può essere in:

- Fase **solida** (leghe metalliche)
- Fase **liquida** (gas + liquido, liquido + liquido, solido + liquido)
- Fase **gassosa** (miscela gassosa)

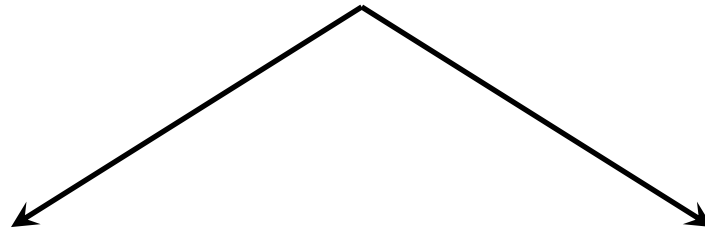
In una soluzione in fase liquida distinguiamo:

- Solvente (componente liquido più abbondante)
- **Soluto** (uno o più componenti minori)

Soluzioni – ripasso dei concetti di base

Le soluzioni acquose sono un caso particolare delle soluzioni in fase liquida:

- Il **solvente** è H_2O
- I **soluti** possono essere divisi in due classi:



Elettroliti (sostanze che **ionizzano in soluzione** acquosa): $NaCl$, HCl , H_2SO_4 ...

NON elettroliti (glucosio, amido, etanolo...)

Soluzioni – ripasso dei concetti di base

- Le proprietà delle soluzioni dipendono dalle **quantità relative** delle sostanze che le compongono.
- Bisogna specificare **quantitativamente** la composizione di una certa soluzione.
- La CONCENTRAZIONE di una soluzione esprime la **composizione quantitativa** di quella soluzione.

Le unità di concentrazione possono essere divise in due gruppi

- Basato sul rapporto tra **peso** del soluto e **peso** del solvente o della soluzione



- **Percentuale in peso**
- Frazione molare
- Molalità

- Basato sul rapporto tra **peso** del soluto e **volume** della soluzione



- **Molarità**
- Normalità
- Percentuale in Volume

Soluzioni – ripasso dei concetti di base

- **Composizione percentuale in volume**
(%)v = g di soluto in 100ml di soluzione

- **Molarità:**

Moli (n) di soluto contenute in 1 L di soluzione:

$$M = \frac{n}{V} = \frac{g}{MM * V_l}$$

- Es.:
- 1 mole di soluto in 1 L di soluzione → soluzione 1 M
- 0.5 moli di soluto in 1 L di soluzione → soluzione 0.5 M
- 0.5 moli di soluto in 0.5 L di soluzione → soluzione 1 M

Il **peso molecolare o massa molecolare (MM)** è l'equivalente in g di una mole di sostanza:

- HCl → 36.46 g/mol
- H₂O₂ → 34.02 g/mol
- NaOH → 40.01 g/mol
- ...

- **Normalità**

Numero di equivalenti (**n_{eq}**) di soluto contenuti in 1 L di soluzione:

$$N = \frac{n_{eq}}{V_l} = \frac{g}{PE * V_l}$$

Il **peso equivalente (P.E.)** di una sostanza dipende dalla reazione che si considera:

P.E. di un acido: PM/numero H⁺ dissociabili

P.E. di una base: PM/n. OH⁻ dissociabili

- HCl → 36.46 g/mol
- H₂O₂ → 17.01 g/mol
- NaOH → 40.01 g/mol
- ...

- **Composizione percentuale in peso**
(%)p = g di soluto in 100g di soluzione

Soluzioni – ripasso dei concetti di base

Attività. Il concetto di attività (o anche **massa attiva**) è legato ad ogni singolo ione presente in soluzione. In particolare, è una misura di **quanto effettivamente un certo ione è capace di comportarsi in modo ideale** (cioè come uno ione isolato) in una determinata soluzione. L'attività è in relazione con la concentrazione (molare) attraverso un coefficiente (γ) che assume valori tra 0 e 1:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i$$

Ad esempio, quando si misura il pH di una soluzione tramite un elettrodo a vetro si misura l'attività degli ioni H^+ e non la loro concentrazione. Lo stesso vale per un qualunque **elettrodo ionoselettivo: misura di attività, non di concentrazione.**

Esempio: l'aggiunta di un sale inerte in una soluzione porta a una variazione di pH (misurato con un elettrodo ionoselettivo) in quanto **l'attività degli ioni H^+ varia a causa della presenza di ioni positivi e negativi dovuti alla dissociazione del sale.**

Per soluzioni molto diluite **Attività \cong Concentrazione molare.** Questo è valido nella maggior parte dei casi pratici, ma **nei fluidi biologici costituisce spesso un'approssimazione poco accurata.**

Soluzioni – ripasso dei concetti di base

Forza ionica. Il concetto di forza ionica è invece **legato alle proprietà di una soluzione nel suo complesso**, e descrive **l'effetto del campo elettrico generato dalle particelle cariche presenti in una soluzione elettrolitica**. Si indica tipicamente con μ e ha la seguente forma:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

dove C_i è la concentrazione della specie i -esima e z_i la sua carica.

Legame tra forza ionica e attività: In soluzioni molto diluite, siamo in una situazione in cui la forza ionica è bassa e dunque il coefficiente di attività si può considerare uguale a 1. La relazione che descrive questo fenomeno è descritta dalla legge di Debye-Huckel (fuori dagli obbiettivi di questo corso).

In breve: tanto più una **soluzione è concentrata**, tanto più gli ioni in essa presenti sono soggetti ad **interazioni reciproche** ed hanno quindi minore libertà individuale.

Sensori chimici

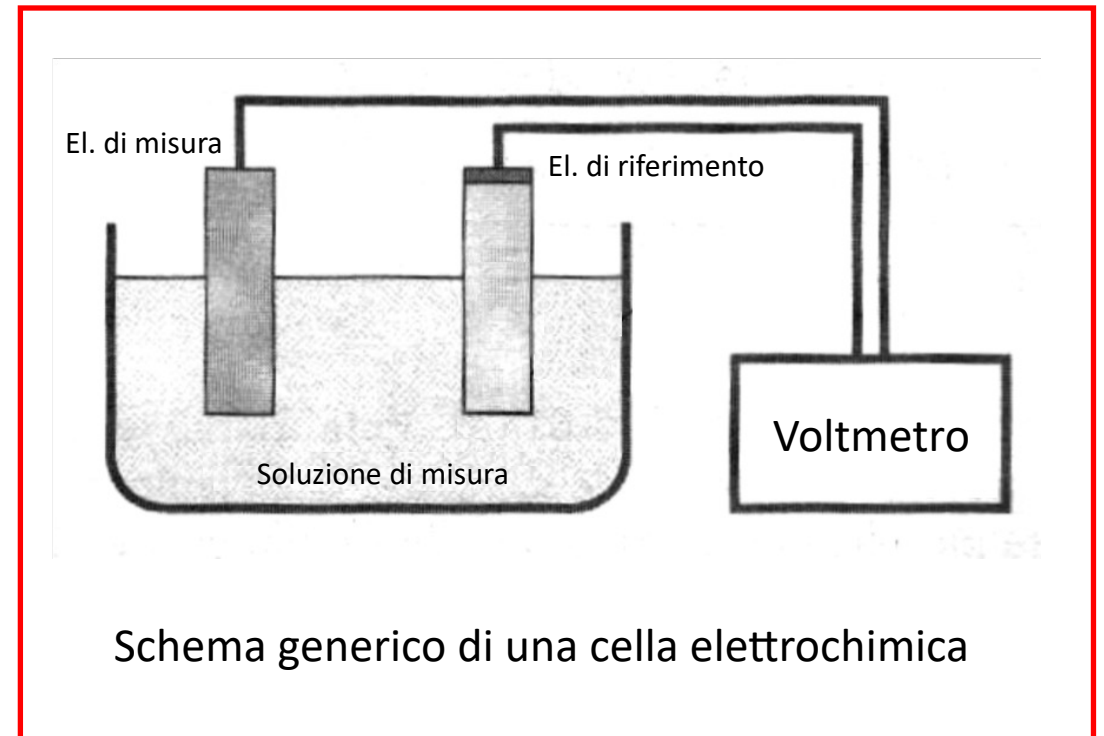
Approccio potenziometrico

Approccio potenziometrico (elettrochimico)

I metodi elettrochimici potenziometrici si basano sulla misura della ddp (differenza di potenziale) tra due **semicelle elettrochimiche**. Questa ddp viene messa in relazione alla concentrazione dell'analita d'interesse. Le celle sono composte da un elettrodo di misura, un elettrodo di riferimento e un voltmetro per la misura della ddp.

Elettrodi di riferimento: il loro potenziale di semicella è noto ed è mantenuto costante.

Elettrodo di misura: viene scelto in base all'analita d'interesse. Il suo potenziale varierà dunque in funzione della concentrazione del suo analita.



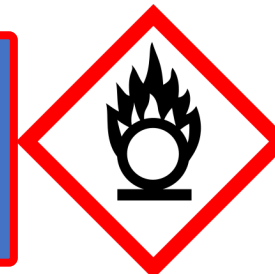
Sensori chimici

Per il calcolo del potenziale di semicella si ricorre all'utilizzo dell'equazione di Nernst, la quale esprime, per ogni specifico elettrodo, **il potenziale di riduzione (E) in funzione dell'attività delle specie coinvolte** nella **reazione di ossidoriduzione (redox)** che avviene all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

Reazione redox: Reazione chimica in cui avviene **scambio di elettroni** tra una specie riducente ed una ossidante:

Reazione di riduzione: Agente ossidante + e ⁻ → Prodotto	Acquisto di elettroni (diminuzione del numero di ossidazione - per convenzione avviene al catodo)
Reazione di ossidazione: Agente Riducente → e ⁻ + Prodotto	Perdita di elettroni (aumento del numero di ossidazione - per convenzione avviene all' anodo)

Più comuni agenti ossidanti:
O₂, H₂O₂, F₂, Cl₂, H₂SO₄...



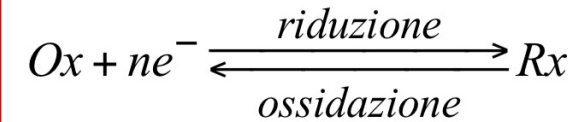
Sensori chimici

Il **potenziale di Nernst** per una semicella relativa a una generica reazione redox è:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\prod a_{i,ox}^{\nu_{ox}}}{\prod a_{i,red}^{\nu_{red}}} \right]$$

- R: costante universale dei gas ($8.3144 \frac{J}{K \cdot mol}$)
- T: temperatura in K
- F: costante di Faraday ($96485,309 \frac{C}{mol}$)
- $a_{i,red}$: attività della specie i-esima in forma ridotta
- $a_{i,ox}$: attività della specie i-esima in forma ossidata
- ν_{red} e ν_{ox} : coefficienti stechiometrici
- n: numero di elettroni trasferiti nella reazione

Generica reazione redox



In breve

Il potenziale **E** descrive il **comportamento dell'elettrodo in condizioni non standard**.

L'equazione di Nernst descrive la **dipendenza del potenziale di elettrodo all'equilibrio dall'attività degli ioni** presenti in soluzione. Rappresenta il principio fisico di base dei sensori di tipo potenziometrico: **misuriamo un potenziale e da questo ricaviamo la concentrazione della specie di interesse**.

Sensori chimici

E^0 è chiamato **potenziale standard dell'elettrodo** e rappresenta il potenziale assunto da un elettrodo in condizioni standard (temperatura 25 °C, pressione 1 atm, attività unitarie delle specie redox) rispetto ad un elettrodo standard (per esempio l'**elettrodo a idrogeno**), il quale ha per convenzione un potenziale nullo.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\prod a_{i,ox}^{v_{ox}}}{\prod a_{i,red}^{v_{red}}} \right]$$

Energia libera di Gibbs

- negativa: reazione spontanea

$$\Delta G = -nF\Delta E^0$$

Potenziali di riduzione a 25 °C

Agenti Ossidanti

Forti



Agenti Ossidanti

Deboli

$F_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 F(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^-$	$\longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^-$	$\longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	-3.04

Agenti Riducenti

Deboli

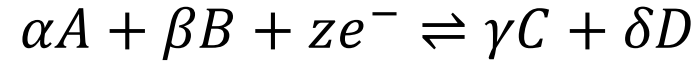


Agenti Riducenti

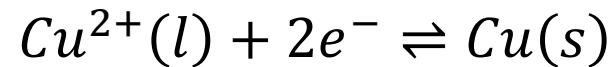
Forti

Sensori chimici

Una generica **reazione di semicella** può essere scritta nella seguente forma:



Considerando un elettrodo di rame ($\alpha = \gamma = 1$ e $\beta = \delta = 0$) avremo la reazione:



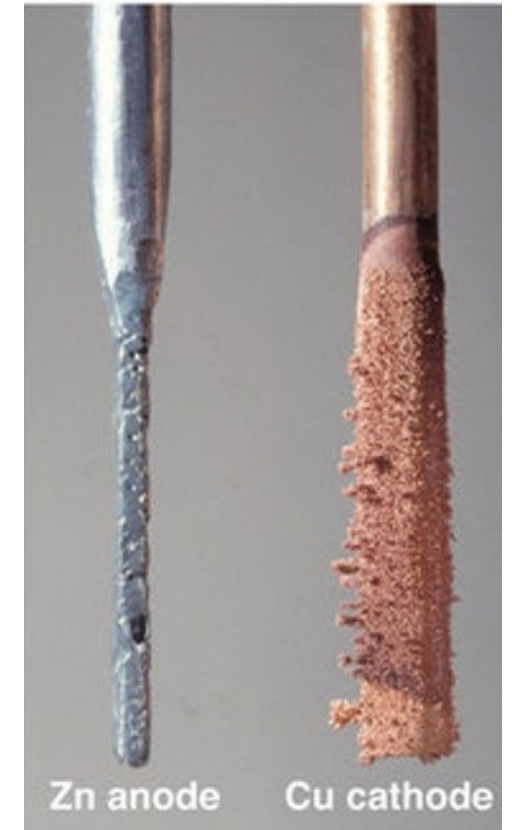
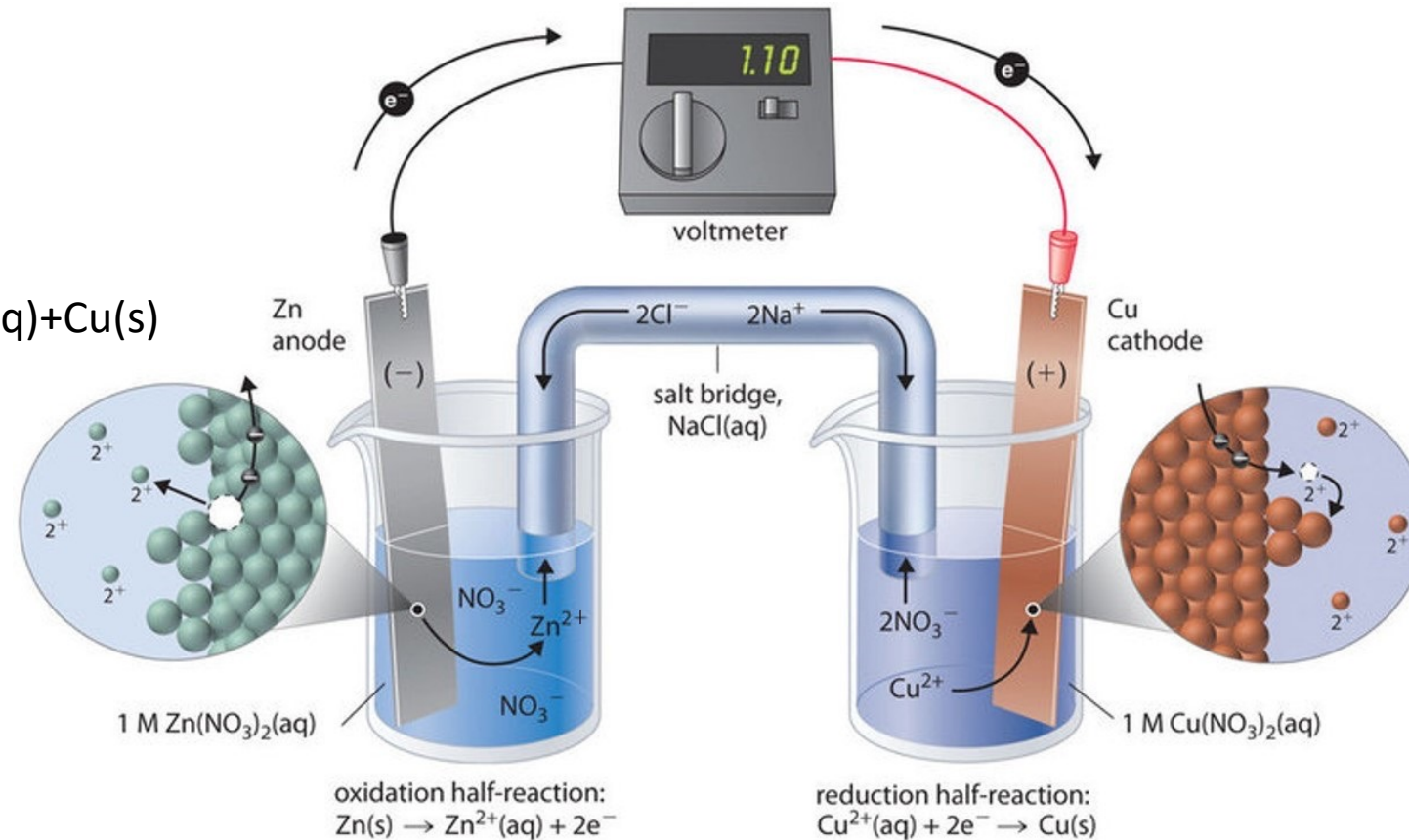
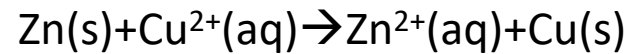
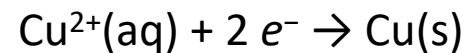
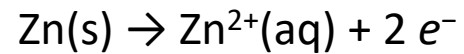
L'equazione di Nernst della reazione sarà dunque:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{Cu^{2+}}) = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log(a_{Cu^{2+}})$$

Considerando $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 340 \text{ mV}$, $RT/F \approx 26 \text{ mV}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e un'attività unitaria (dato che partiamo dal rame solido) otteniamo un potenziale di semicella $E = 0.34 + 0.013 \cdot \ln(a_{Cu^{2+}})$.

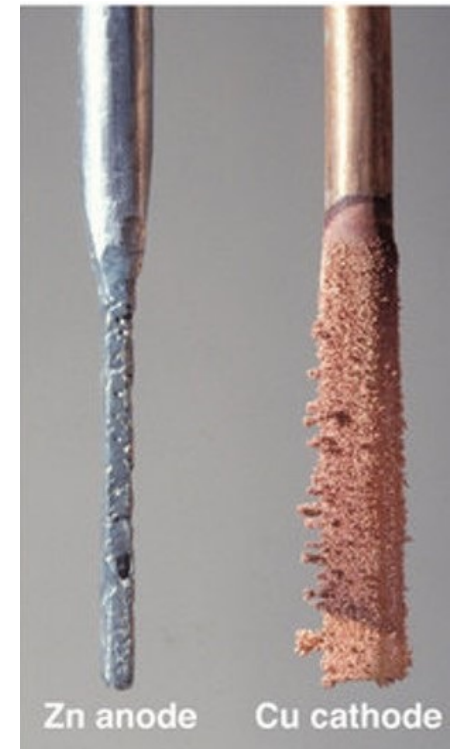
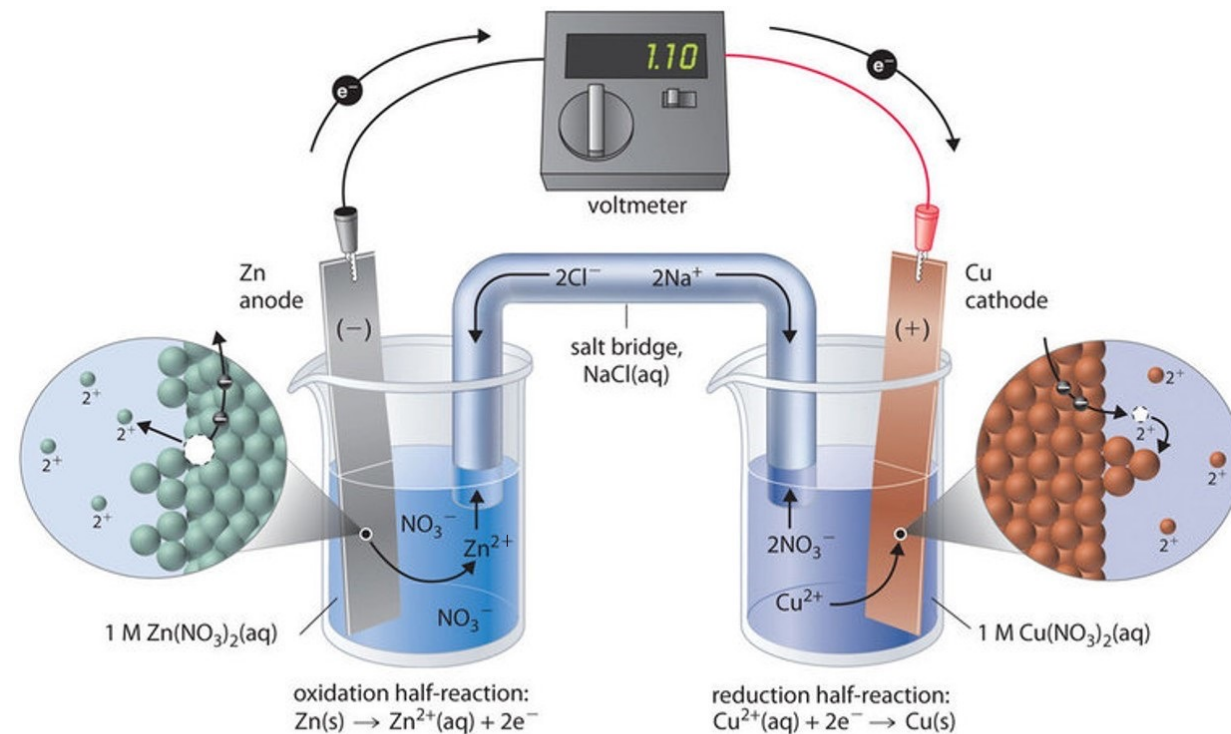
Sensori chimici

Esempio: pila Daniell. Cella galvanica realizzata inserendo una lastra di Zinco in una soluzione acquosa contenente una soluzione 1 M di ioni Zn^{2+} , una lastra di Rame in una soluzione acquosa contenente una soluzione 1 M di ioni Cu^{2+} . I due metalli sono connessi da un filo metallico mentre il circuito è chiuso con un ponte salino (gli ioni presenti nel ponte devono essere diversi da quelli contenuti nelle due soluzioni).



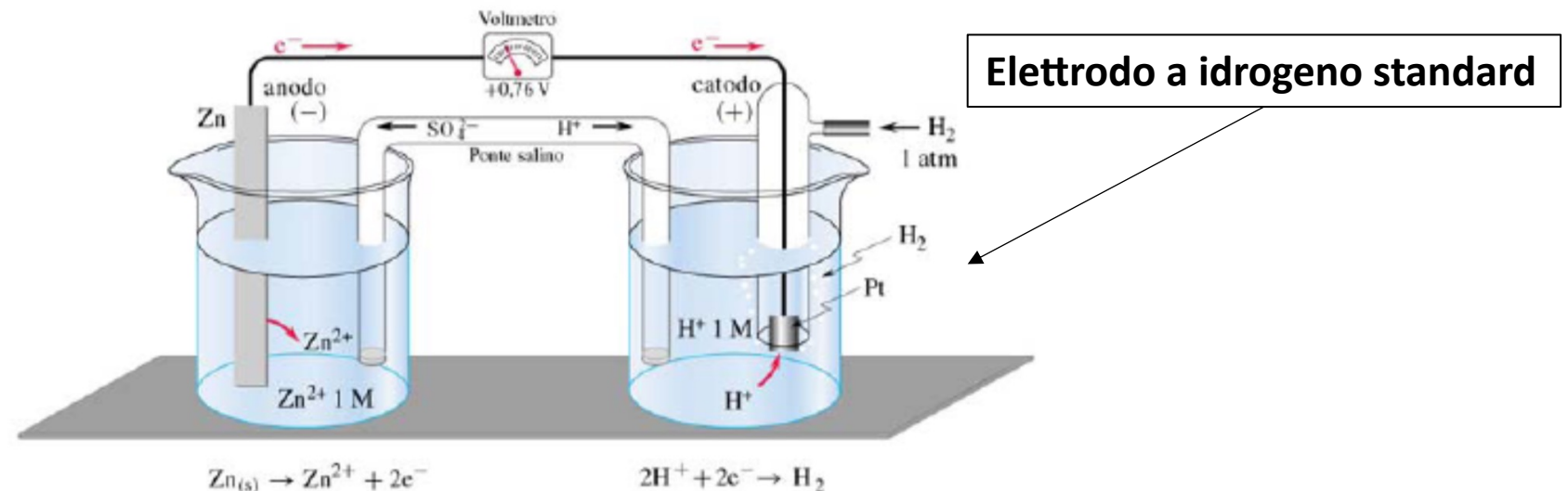
Sensori chimici

Nel momento in cui i due metalli connessi, lo zinco viene spontaneamente ossidato (anodo) in ioni Zn^{2+} , mentre simultaneamente ioni Cu^{2+} vengono ridotti sulla piastra di rame (catodo). (b) Man mano che la reazione va avanti, l'anodo perde massa a favore di un aumento di ioni Zn^{2+} in soluzione mentre il catodo acquista massa in virtù della formazione di Cu (s). Gli elettroni prodotti a livello dell'anodo scorrono lungo il filo producendo una corrente elettrica. Una cella galvanica dunque **trasforma energia chimica in energia elettrica**.



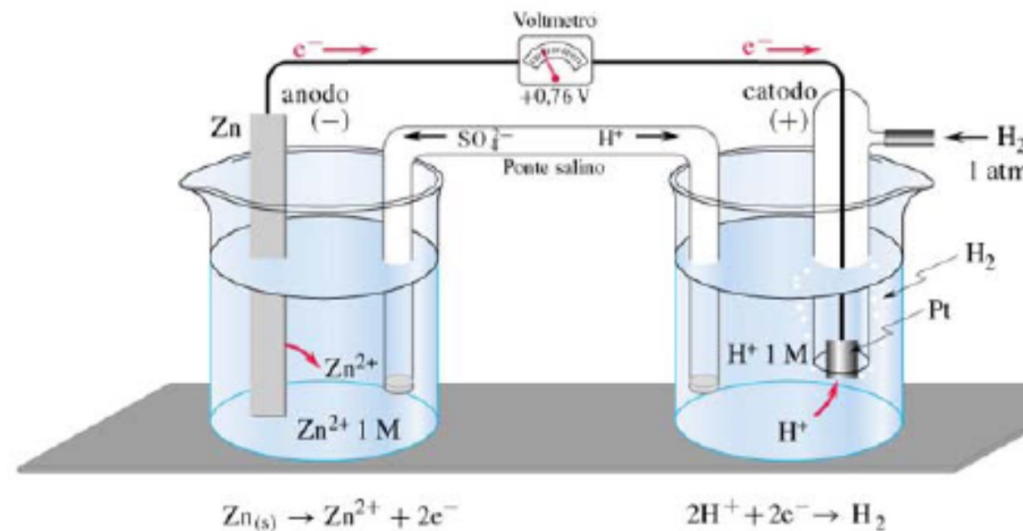
Sensori chimici

Una cella elettrochimica è formata da due semicelle distinte. In applicazioni sensoristiche ci troveremo sempre di fronte a **una soluzione di riferimento a composizione nota e costante**, e una **soluzione contenente l'analita di cui misurare la concentrazione**. Queste due soluzioni sono messe in comunicazione elettrica tramite un ponte salino. Il ponte salino **permette il passaggio di piccoli ioni** (impedendo però il mescolamento delle due soluzioni), chiudendo il circuito e garantendo l'elettroneutralità. Nella maggioranza delle applicazioni la composizione del ponte salino non è importante, basta che gli ioni in esso contenuti non reagiscano con ciò che è presente nelle due semicelle.



Sensori chimici

Dato che il potenziale degli elettrodi dipende dall'attività degli ioni nelle rispettive soluzioni, se si ingegnerizza una delle due facendo in modo di mantenerne costante il potenziale (semicella di riferimento), **la lettura del circuito** (ddp tra il potenziale dell'elettrodo di lavoro e quello dell'elettrodo di riferimento) **dipenderà dalla sola attività dello ione d'interesse.**

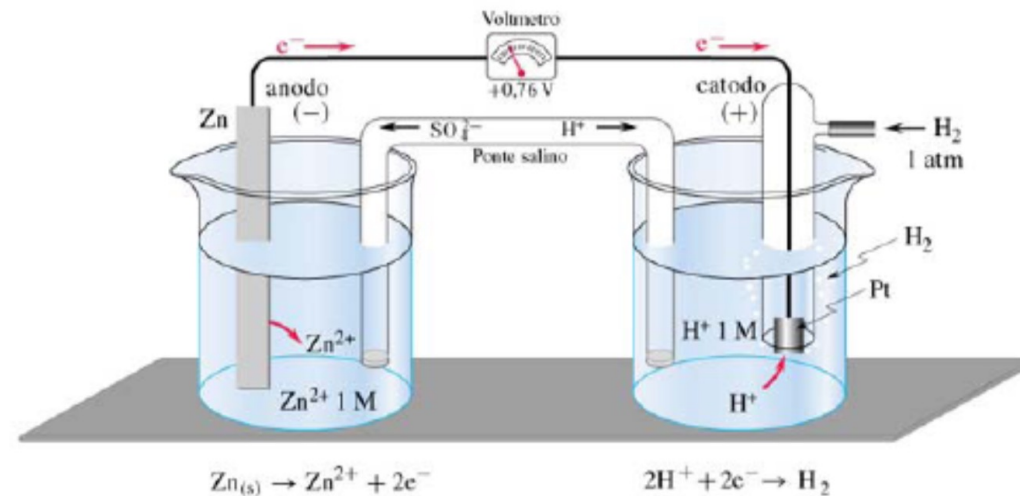


Elettrodo a idrogeno standard

Sensori chimici

Cosa accade al potenziale misurato se rimuoviamo il ponte salino?

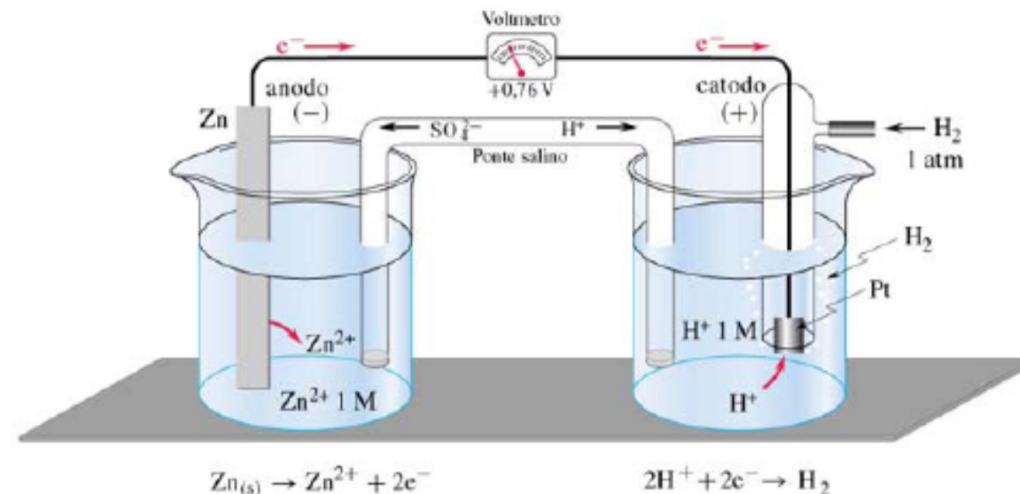
1. Torna a zero
2. Rimane invariato
3. Aumenta gradualmente
4. Aumenta rapidamente



Sensori chimici

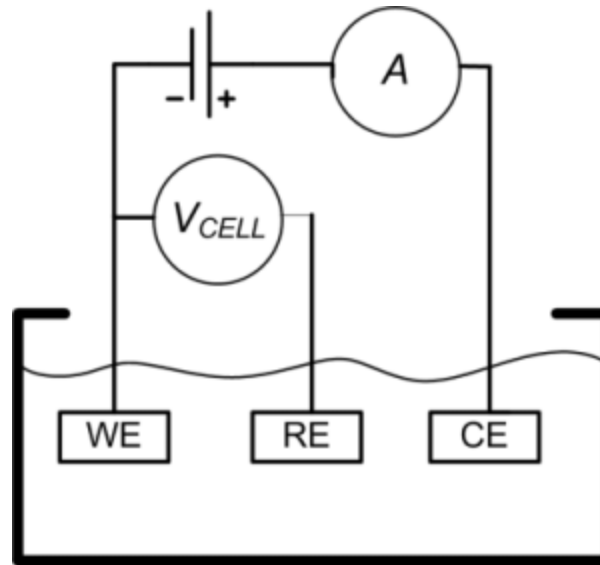
Cosa accade al potenziale misurato se rimuoviamo il ponte salino?

La funzione del ponte salino è quella di **garantire l'elettroneutralità bilanciando lo spostamento di elettroni** (gli elettroni si muovono dall'anodo al catodo) **da una semicella all'altra** grazie al flusso di ioni al suo interno. Se rimuoviamo il ponte le due reazioni di semicella si interrompono velocemente (la semicella anodica si caricherebbe negativamente mentre quella catodica positivamente, e questo impedirebbe agli elettroni di spostarsi dall'anodo al catodo) e **il potenziale misurato andrà a zero**.



Sensori chimici

Nell'ambito di questo corso vedremo principalmente due tipologie di elettrodi: quelli di **riferimento** e quelli di **misura**. In alcune configurazioni si può però trovare anche un terzo elettrodo, chiamato il **controelettrodo**; la sua funzione è quella di **garantire il passaggio di corrente nella cella** facendo in modo che questa **corrente non influenzi la misura tra elettrodo di riferimento ed elettrodo di misura**.



Sensori chimici

Gli elettrodi di riferimento, per poter mantenere costante il potenziale della loro semicella dovrebbero garantire **reversibilità, riproducibilità e stabilità**.

Reversibilità. I fenomeni che accadono all'interfaccia non dovrebbero pregiudicare il funzionamento dell'elettrodo. Il **passaggio di alte correnti dovuto a fenomeni come reazioni redox indesiderate possono indurre modifiche irreversibili nell'elettrodo**.

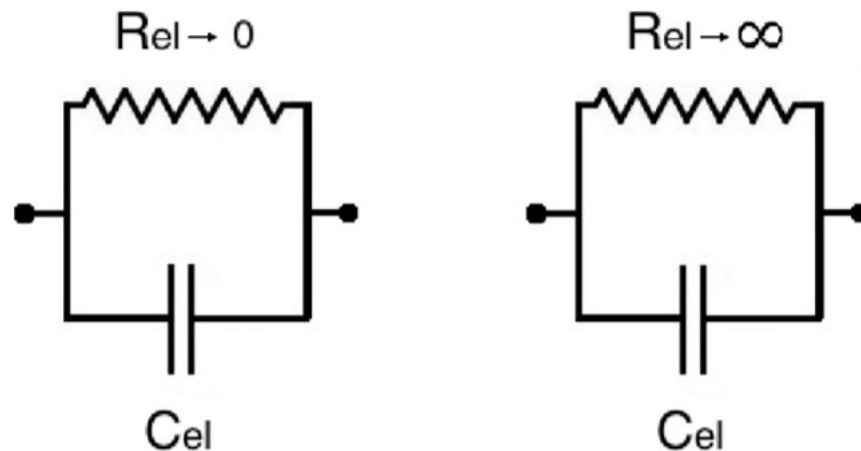
Riproducibilità. Concetto **legato principalmente al processo di fabbricazione**. Due elettrodi dello stesso tipo dovrebbero idealmente garantire caratteristiche identiche. Nella realtà le loro caratteristiche differiranno leggermente: minore è la differenza nella loro risposta, più riproducibile è la tipologia di elettrodo.

Stabilità. Durante una misura, un elettrodo di riferimento (ma in realtà ogni tipologia di elettrodo) dovrebbe idealmente dare la stessa risposta per ogni dato ingresso. In realtà fenomeni di inquinamento (detto anche avvelenamento) possono provocare un **drift della sua risposta** (adsorbimento di molecole sulla superficie, reazioni indesiderate sulla superficie...).

Sensori chimici

In genere, per applicazioni elettrochimiche, si utilizzano come elettrodi di riferimento elettrodi caratterizzati da una interfaccia cosiddetta **non polarizzabile**. Dire che un elettrodo non è polarizzabile significa dire che **il suo potenziale non dipende dalle condizioni di polarizzazione**, ma solo dalle proprietà dell'interfaccia elettrodo/elettrolita.

In generale si possono osservare **due diversi fenomeni all'interfaccia tra un elettrodo metallico e una soluzione contenente ioni**: connettendo un generatore di tensione all'elettrodo, può infatti accadere che la differenza di potenziale all'interfaccia **non vari** (a causa del **passaggio di carica tra i due mezzi**), oppure che **vari per qualunque valore di tensione** (in questo caso si manifesta una **netta separazione di carica tra i due mezzi**). Questi rappresentano due tipi di risposta ideale diametralmente opposti da cui è possibile attuare una distinzione di massima tra elettrodi **polarizzabili** e **non polarizzabili**.



Sensori chimici

Interfaccia. Superficie di separazione tra due fasi distinte che costituisce una condizione di discontinuità delle proprietà chimiche e/o fisiche del sistema.

- solido/liquido, solido/gas, liquido/gas
- Tra due liquidi immiscibili (liquido/liquido)

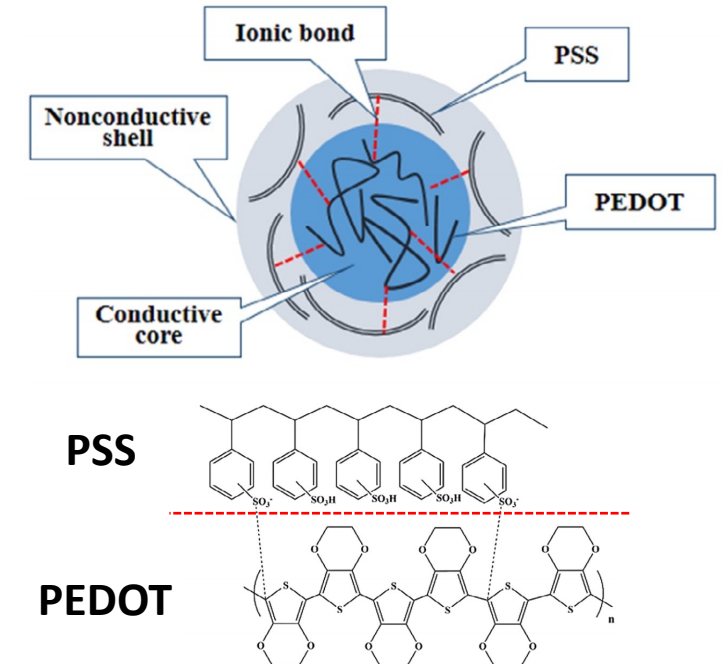
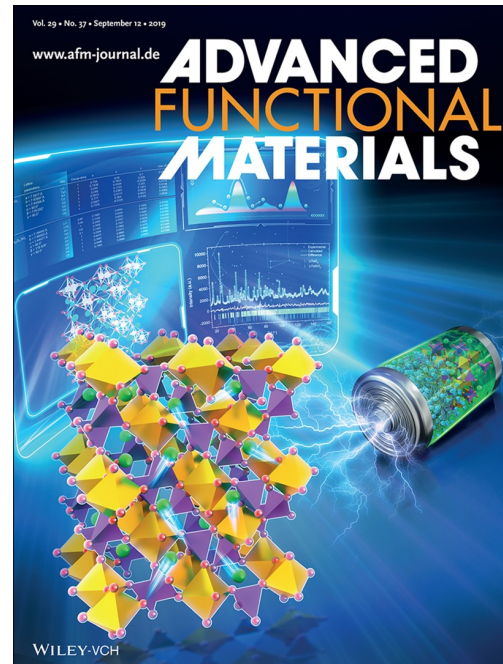
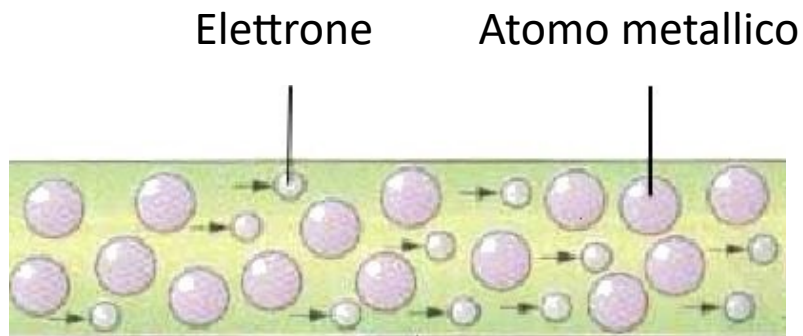
Nel caso in cui le due fasi abbiano proprietà elettriche differenti si produrrà una cosiddetta **interfaccia elettrificata**, cioè si stabilirà un eccesso di cariche elettriche da una parte dell'interfaccia ed un eccesso di segno opposto dall'altra parte dell'interfaccia.

La differenza di potenziale all'interfaccia è tipicamente dell'ordine delle decine di mV fino a qualche V. Il campo associato è tuttavia molto elevato in virtù dell'estremamente ridotto spessore di separazione tra le due fasi (fino a 10^9 V/m)

Sensori chimici

Troviamo due tipi di portatori relativi a tre differenti tipi di materiali conduttori:

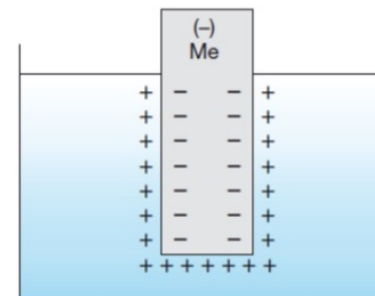
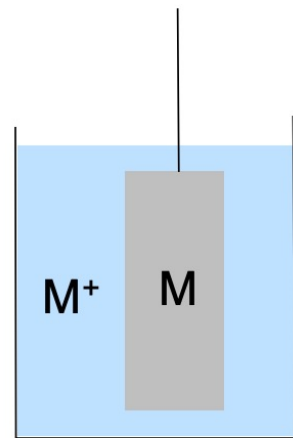
- **Conduttori elettrici (I specie):** la conduzione avviene attraverso **elettroni** (metalli, semiconduttori, alcuni materiali polimerici...).
- **Conduttori ionici (II specie):** in questo caso le cariche elettriche mobili sono gli **ioni** (soluzioni elettrolitiche, cristalli ionici...).
- **Conduttori misti (MIEC):** materiali che possono condurre **sia elettroni che ioni** (PEDOT:PSS).



Sensori chimici

Interfaccia elettrodo metallico/elettrolita. Consideriamo il caso in cui una lamina metallica M venga immersa in una soluzione del suo sale M^+ .

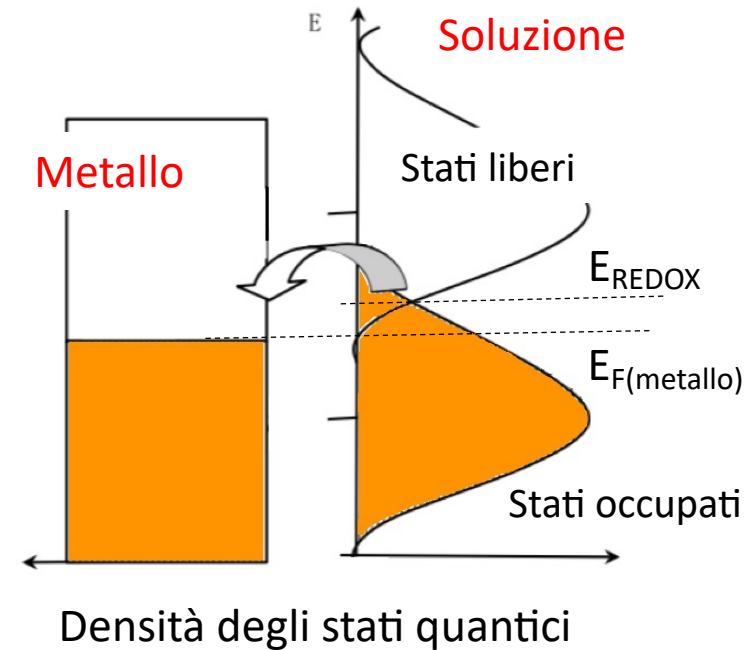
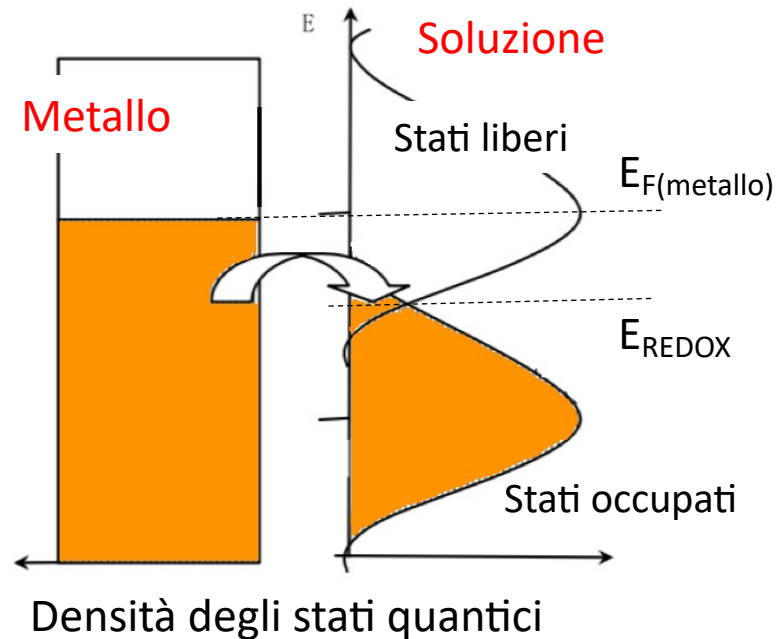
Inizialmente sia M che M^+ sono elettricamente neutri. Quando i due sistemi vengono messi a contatto, atomi metallici passano in soluzione come ioni M^+ . Questo spostamento in soluzione di ioni metallici lascia un eccesso di elettroni all'interfaccia (lato metallo) che a regime tenderanno bilanciare la carica della soluzione. All'equilibrio si ottiene una vera e propria **separazione di carica all'interfaccia** che determina una differenza di potenziale: sarà il già visto potenziale di semicella (o di elettrodo).



Sensori chimici

Si può ragionare in termini energetici. In particolare, prima di essere messi a contatto, metallo e soluzione sono caratterizzati dal loro livello di Fermi (in soluzione identificabile con il potenziale di ossidoriduzione). Nel momento in cui immergiamo il metallo nella soluzione, **i due livelli cominceranno ad allinearsi**, provocando un passaggio di carica:

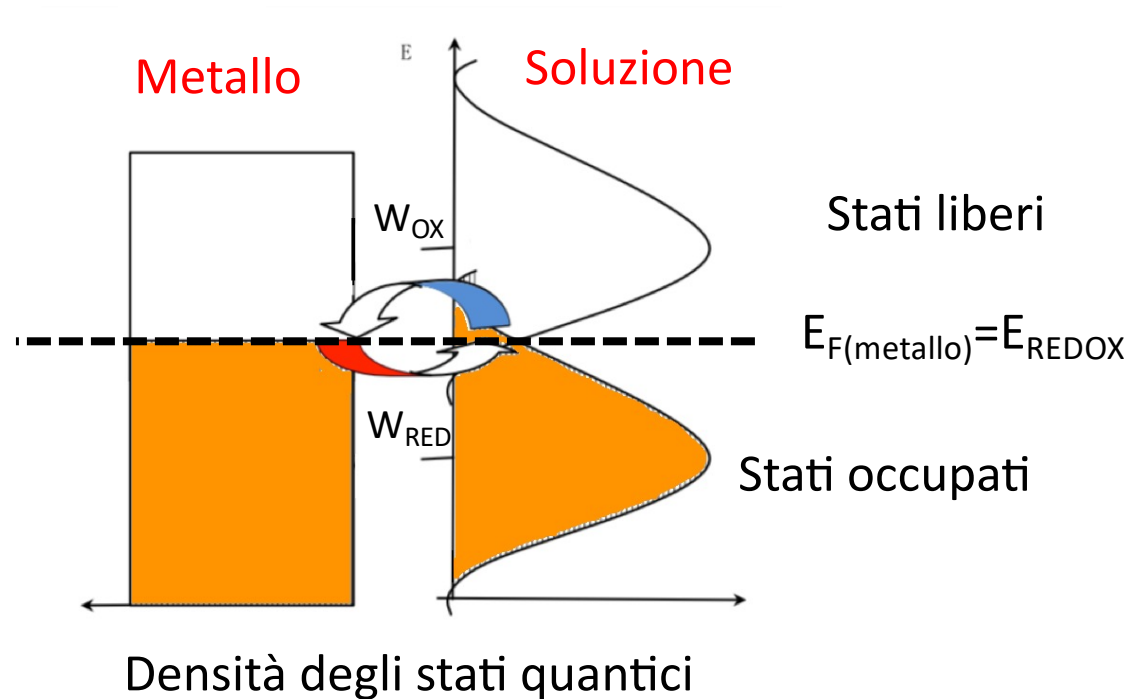
$E_{F(\text{metallo})} > E_{\text{REDOX}}$:
passaggio di cariche
dall'elettrodo alla
soluzione



$E_{F(\text{metallo})} < E_{\text{REDOX}}$:
passaggio di cariche
dalla soluzione
all'elettrodo.

Sensori chimici

All'equilibrio $E_{F(\text{metallo})} = E_{\text{REDOX}}$. Nella **zona interfascica** dunque avremo che la **carica sul metallo sarà uguale e opposta a quella della soluzione**.



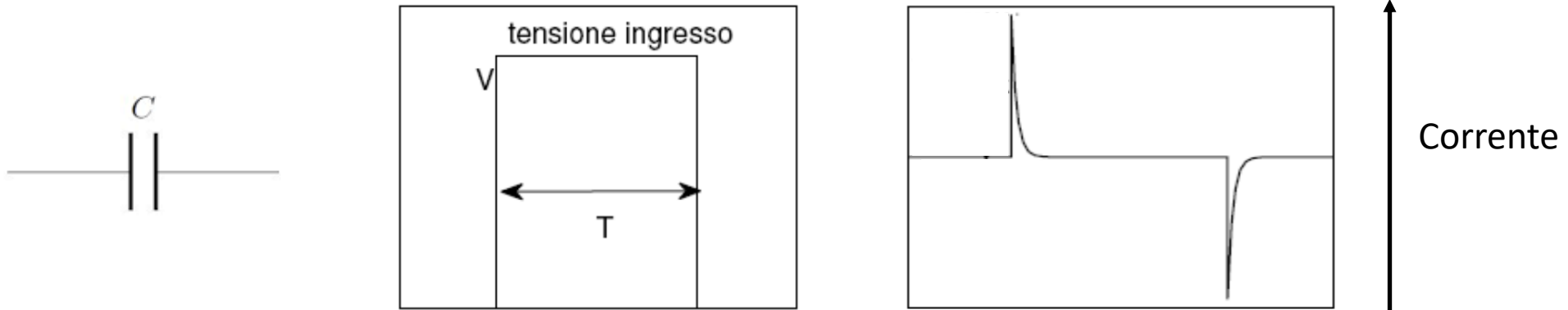
La distribuzione degli **stati liberi** è rappresentativa della concentrazione degli ioni con numero di ossidazione più alto (**stato 'ossidato'**) mentre gli **stati occupati** rappresentano la concentrazione degli ioni presenti con numero di ossidazione inferiore (**stato 'ridotto'**).

W_{OX} = energia necessaria per donare un elettrone alla specie ossidata

W_{RED} = energia necessaria a rimuovere un elettrone dalla specie ridotta

Sensori chimici

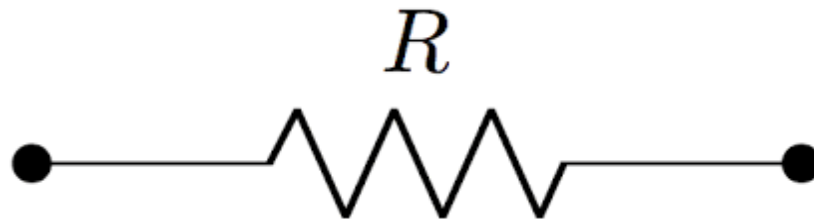
Elettrodi polarizzabili ideali. In questi elettrodi non si osserva alcun passaggio di corrente in continua, indipendentemente dalla polarizzazione applicata. L'equivalente elettrico di un elettrodo che si comporta in questo modo è una **condensatore**, e l'unica corrente che si può osservare è una corrente di tipo capacitivo.



Esempio: elettrodo di mercurio immerso in una soluzione acquosa di fluoruro di sodio. Un tale elettrodo non può instaurare un equilibrio elettrochimico e dunque non scambia cariche con la soluzione. Se applichiamo un potenziale dall'esterno, **gli elettroni si "bloccano" sul metallo caricandolo negativamente senza passare a specie presenti in soluzione**. Il suo potenziale può dunque essere variato a piacere dall'esterno e esso risponde solo alle **leggi dell'equilibrio elettrostatico**.

Sensori chimici

Elettrodi non polarizzabili ideali. In questi elettrodi la corrente può invece scorrere, e dipenderà dalla concentrazione degli ioni in soluzione e dalla polarizzazione applicata. L'equivalente elettrico di un elettrodo che si comporta in questo modo è una **resistenza**.



Sensori chimici

Dunque un elettrodo non polarizzabile è un qualunque **elettrodo immerso in una soluzione contenente una specie reattiva su cui si stabilisce un equilibrio elettrochimico**. Il potenziale di equilibrio di tale elettrodo è definito dal valore di ΔG (energia libera) della reazione chimica e quindi non può essere cambiato dall'esterno per polarizzazione. Esso può essere cambiato solo variando ΔG , cioè la concentrazione di almeno una delle specie reattive.

Un esempio di interfaccia non polarizzabile è l'**elettrodo Ag/AgCl**, il quale è caratterizzato da una cinetica di trasferimento elettronico estremamente rapida e dunque da una bassa R .

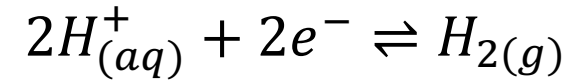
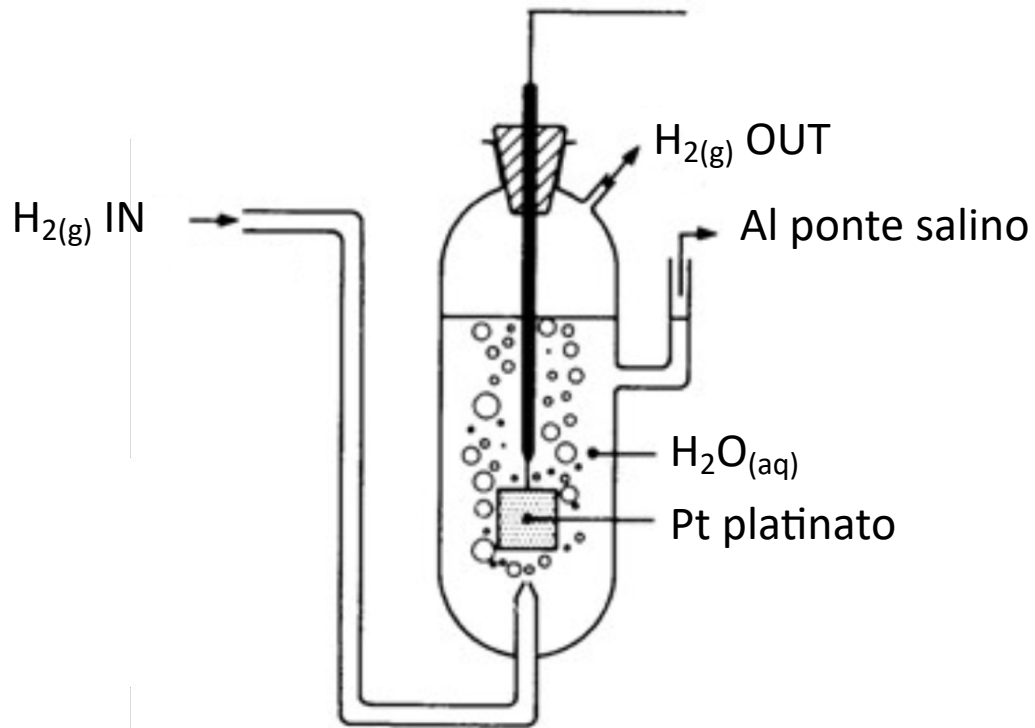
Relazione tra la variazione di energia libera e il potenziale di una cella elettrochimica:

$$\Delta G = -nF E_{cell}$$

Per ΔG negative abbiamo **reazioni redox spontanee**.

Sensori chimici – elettrodi di riferimento

L'**elettrodo a idrogeno** consiste in un elettrodo di platino immerso in una soluzione di H_3O^+ 1 M in cui viene fatto gorgogliare H_2 (1 bar).



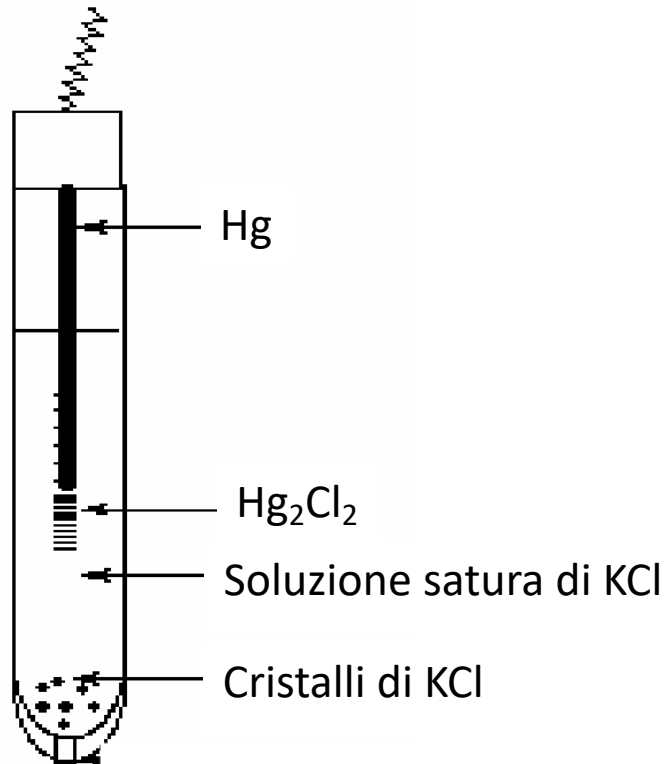
- Elettrodo di platino (resistente alla corrosione)
- Soluzione acquosa
- Idrogeno gassoso fatto gorgogliare in soluzione

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$$

L'attività dei reagenti è unitaria: non facile da ottenere in pratica per l' H_3O^+ .

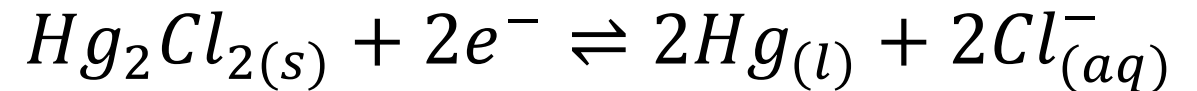
Sensori chimici – elettrodi di riferimento

L'elettrodo a calomelano. L'elettrodo a calomelano (Hg_2Cl_2) è molto utilizzato in quanto garantisce **performance migliori in termini di stabilità e riproducibilità.**



<http://everyscience.com/Chemistry>

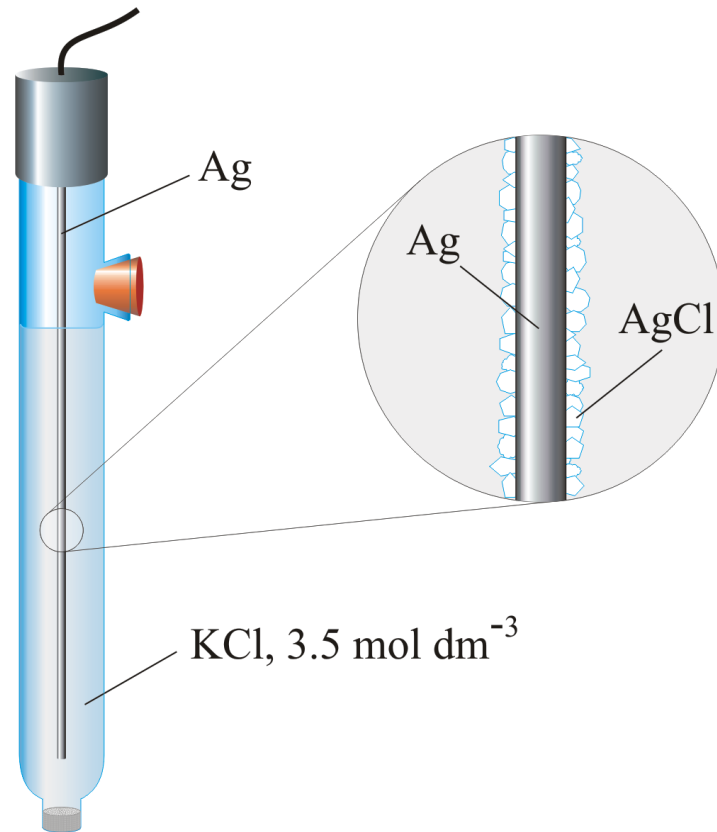
Cloruro mercurioso (sale)



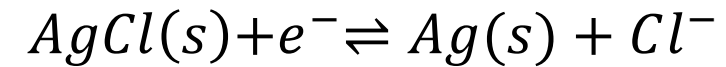
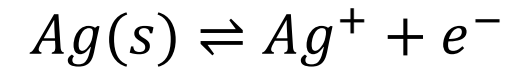
Contiene mercurio...(neuro)tossico e altamente inquinante...

Sensori chimici – elettrodi di riferimento

Elettrodo di **seconda specie**: metallo ricoperto da un sale poco solubile del metallo, immerso in una soluzione che manda in soluzione anioni del sale (Esempio: elettrodo Ag/AgCl).

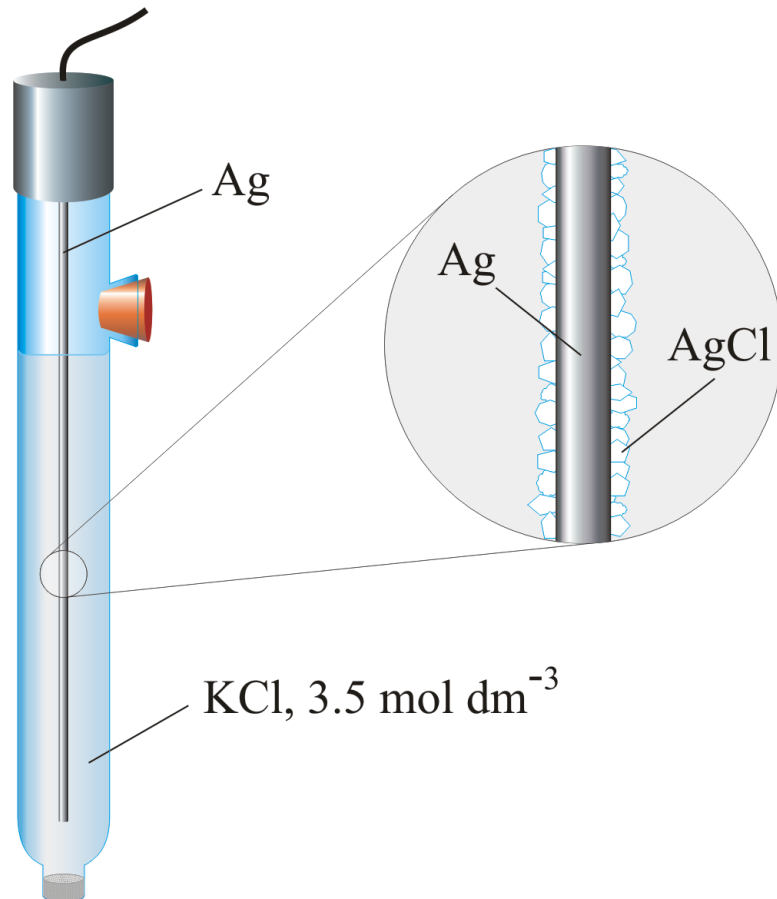


Caratterizzato da due semireazioni che all'equilibrio avvengono contemporaneamente:

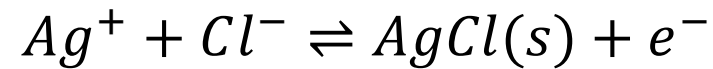


Sensori chimici – elettrodi di riferimento

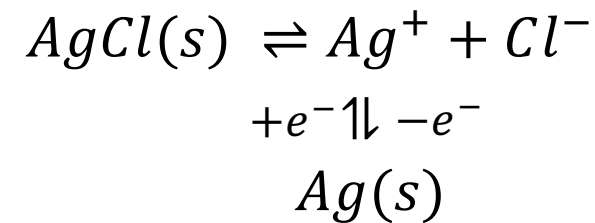
Elettrodo di **seconda specie**: metallo ricoperto da un sale poco solubile del metallo, immerso in una soluzione che manda in soluzione anioni del sale (Esempio: elettrodo Ag/AgCl).



La reazione globale può essere espressa nei seguenti modi:



O anche:



$$E \rightleftharpoons E_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[a_{Cl^-}] = 0,205 V \text{ (VS SHE)}$$

Se la **concentrazione di Cl⁻ è costante**, il **potenziale dell'elettrodo è costante** (a temperatura costante).

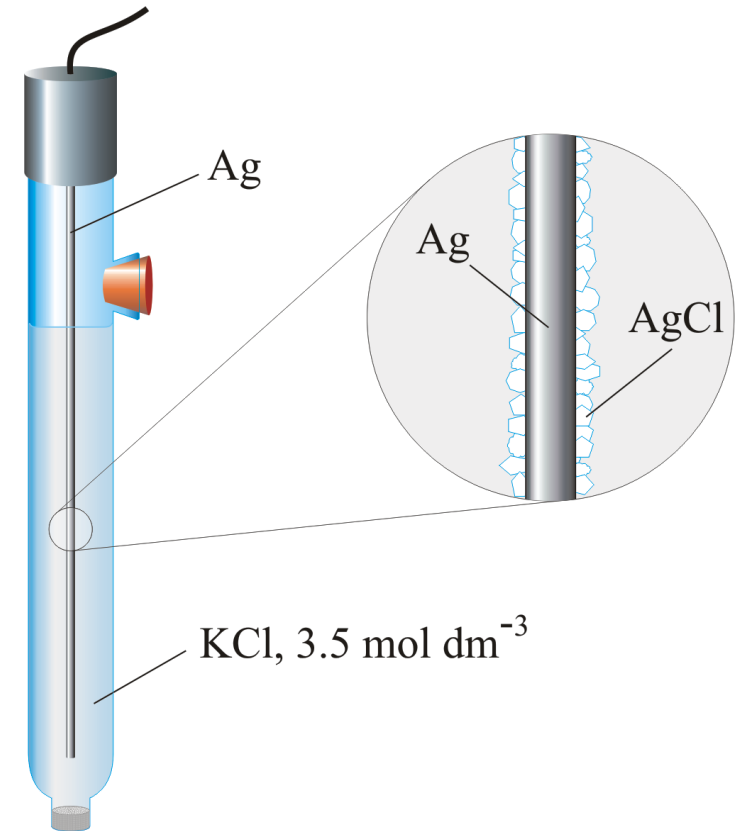
Sensori chimici – elettrodi di riferimento

L'elettrodo Ag/AgCl, è uno dei più utilizzati in ambito elettrochimico e biosensoristico:

- elettrodo di riferimento nei moderni **pH-meters**
- elettrodo di riferimento in **applicazioni cellulari in vitro**
- Utilizzato per la **rilevazione di biopotenziali**

Punti di forza:

- Facilità di fabbricazione
- Poco costoso
- Stabile
- Materiali non tossici
- Reversibile rispetto agli ioni Cloro



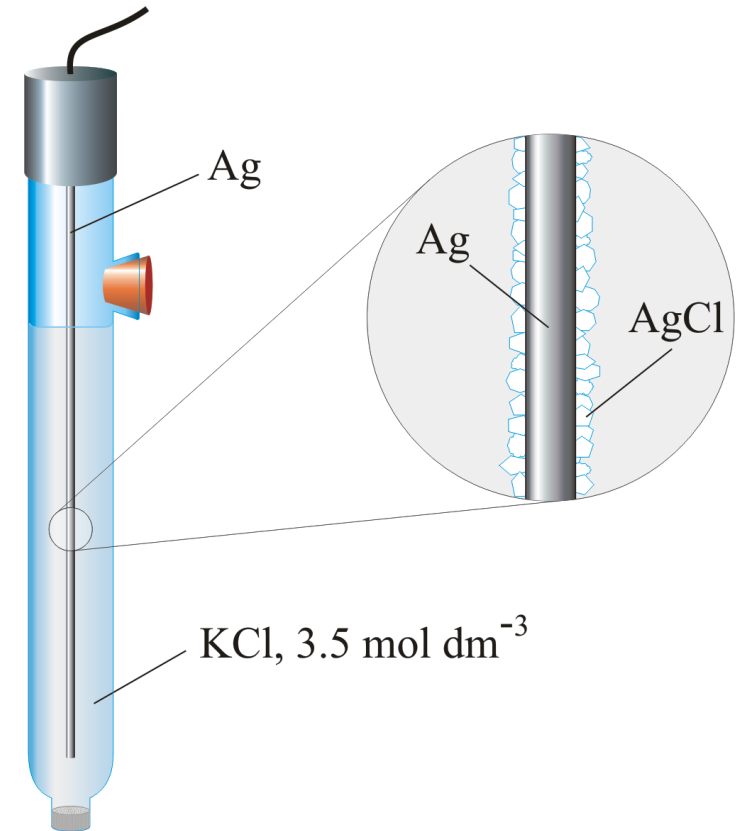
Sensori chimici – elettrodi di riferimento

L'elettrodo Ag/AgCl, è uno dei più utilizzati in ambito elettrochimico e biosensoristico:

- elettrodo di riferimento nei moderni **pH-meters**
- elettrodo di riferimento in **applicazioni cellulari in vitro**
- Utilizzato per la **rilevazione di biopotenziali**

Criticità:

- Sensibili agli UV (decomposizione dell'AgCl)
- Sensibilità alle basi
- Sensibili ai buffer contenenti ammoniaca



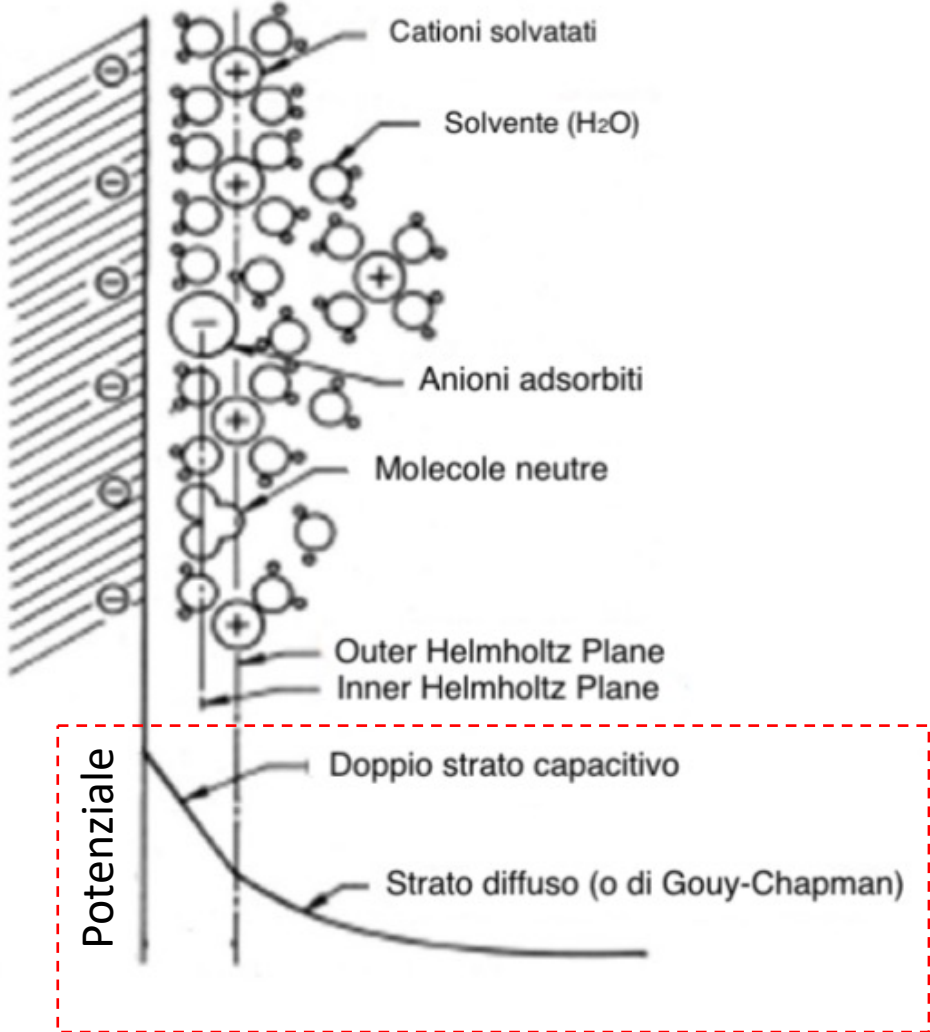
Sensori chimici

Si consideri il caso di una **interfaccia elettrodo/elettrolita** in cui **nessun portatore di carica possa passare dal metallo alla soluzione e viceversa (interazione puramente elettrostatica)**, determinando così una **netta separazione di carica tra i due materiali** (ovvero gli elettroni dalla parte del metallo e gli ioni e i dipoli d'acqua dalla parte della soluzione elettrolitica). Se per gli elettroni dalla parte dell'elettrodo la situazione è chiara in virtù del legame metallico che lega gli atomi del materiale, nella soluzione la situazione è ben più complessa.

La teoria più accreditata si basa sul **modello di Grahame** (il quale completa i modelli precedenti di Helmholtz e Gouy-Chapman), secondo cui, in virtù del campo elettrico che si instaura all'equilibrio tra i due mezzi, i portatori di carica nella soluzione si avvicinano alla superficie formando **tre differenti strati**, ognuno con diverse caratteristiche.

Sensori chimici

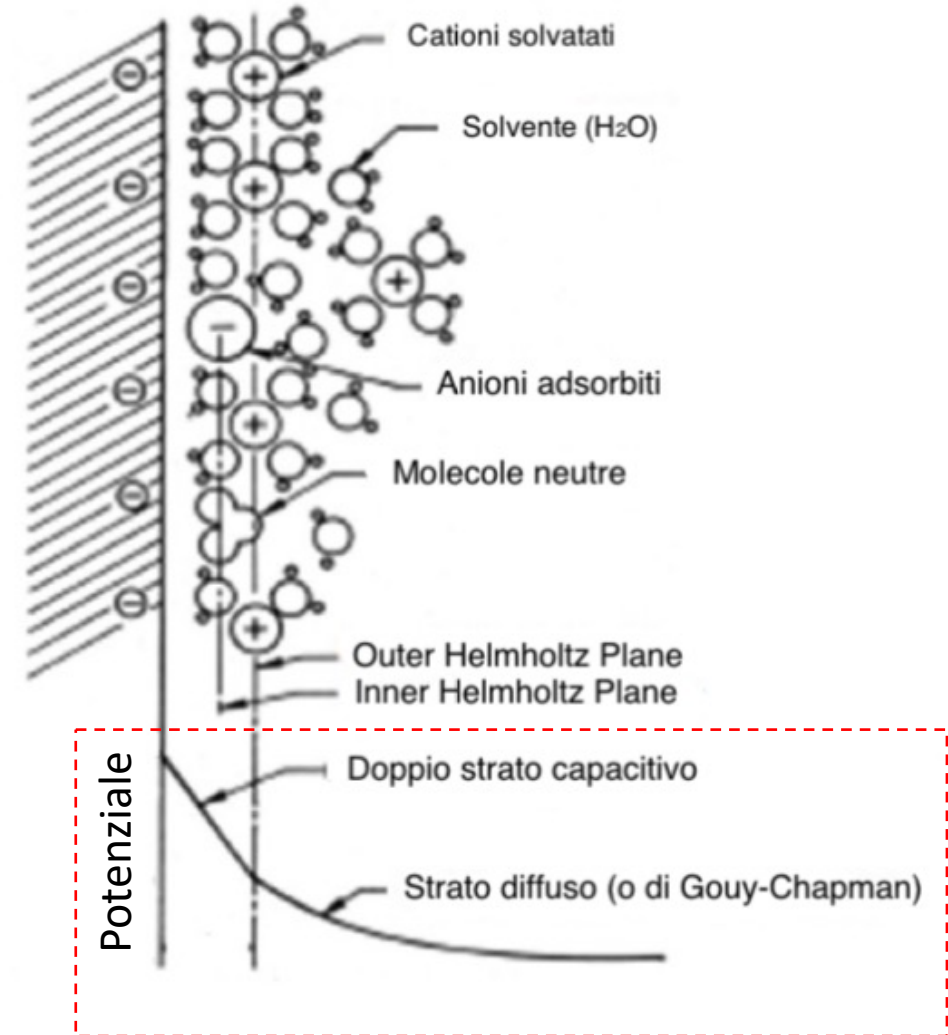
Ioni di piccole dimensioni e i dipoli d'acqua approssiano la superficie formando un **primo strato di carica** chiamato **piano di Helmholtz interno (IHP - Inner Helmholtz Plane)**



Sensori chimici

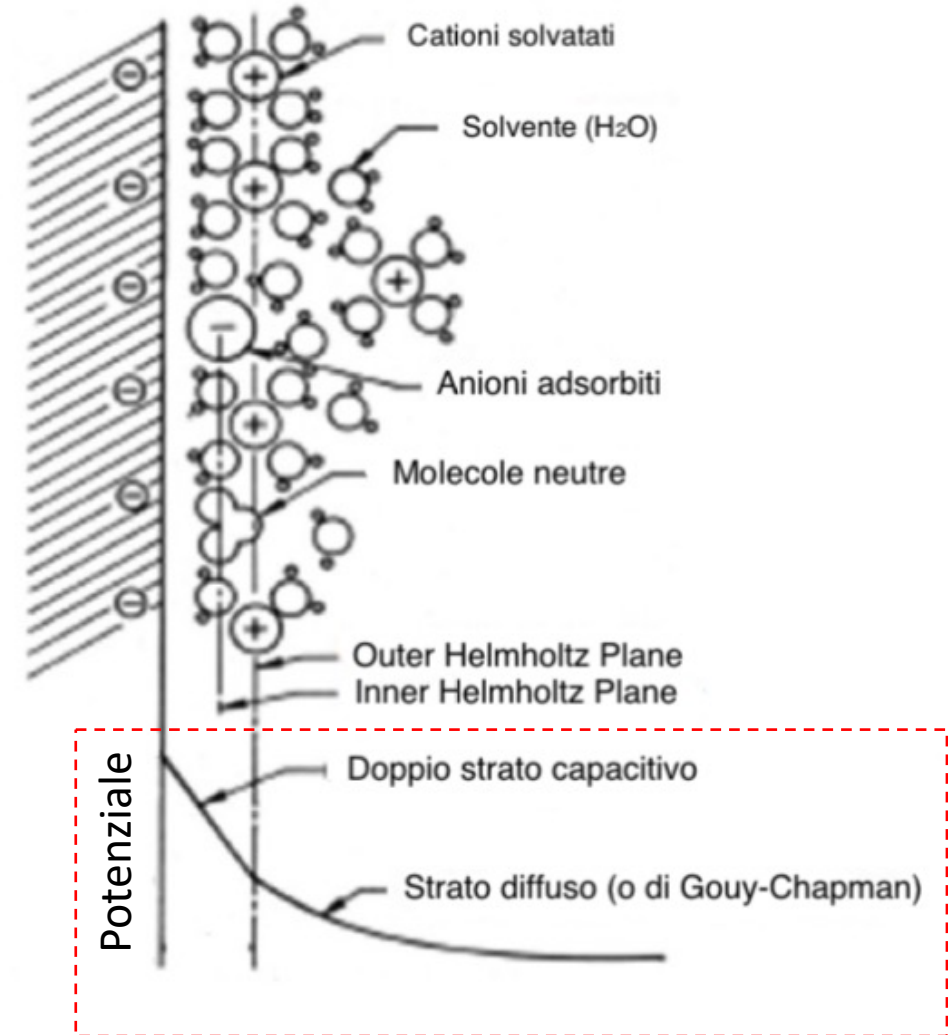
Gli ioni idratati, pur venendo anch'essi attratti, in virtù del maggiore ingombro sterico vanno a costituire un **secondo piano di carica chiamato piano di Helmholtz esterno (OHP - Outer Helmholtz Plane)**.

I primi due layer contribuiscono in massima parte al comportamento capacitivo dell'interfaccia.



Sensori chimici

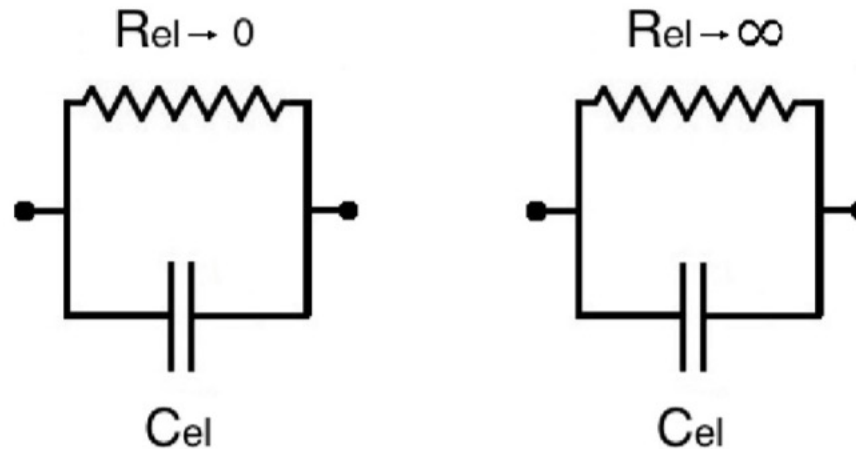
Oltre ai primi due strati (che da soli bilanciano quasi completamente la carica dell'elettrodo) si può identificare un ulteriore strato chiamato **strato diffuso o di Gouy-Chapman** il quale contiene la rimanente carica presente nel bulk della soluzione e **provvede al mantenimento dell'equilibrio dinamico permettendo il continuo ricambio ionico all'interfaccia.**



Sensori chimici

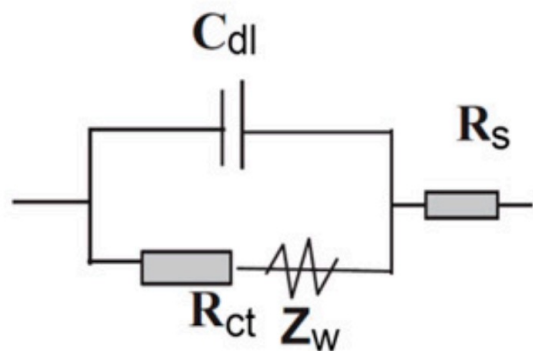
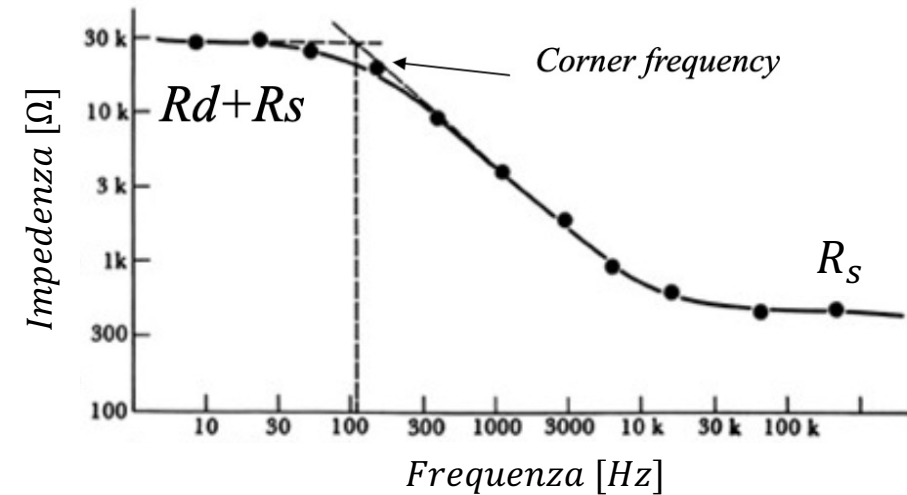
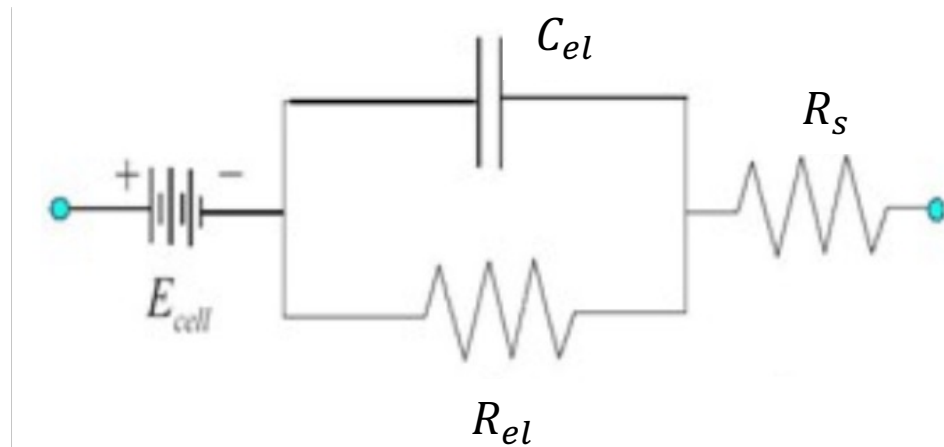
Nei sistemi reali, il comportamento di norma osservato è una via di mezzo tra i due. Nel caso più generale possibile si può, alla luce della duplice natura dell'interfaccia, modellare elettricamente la stessa con un **parallelo tra una resistenza** (che simula il passaggio di carica) e una **capacità** (che simula invece la separazione di carica).

$$Z_{\omega} = \frac{R_{el}}{j\omega R_{el}C_{el} + 1}$$



Sensori chimici

Una integrazione al modello precedente prevede l'aggiunta di una resistenza R_s in serie al parallelo $C_{el} || R_{el}$ che modella la resistenza della soluzione (E_{cell} modella il potenziale di cella dell'elettrodo):



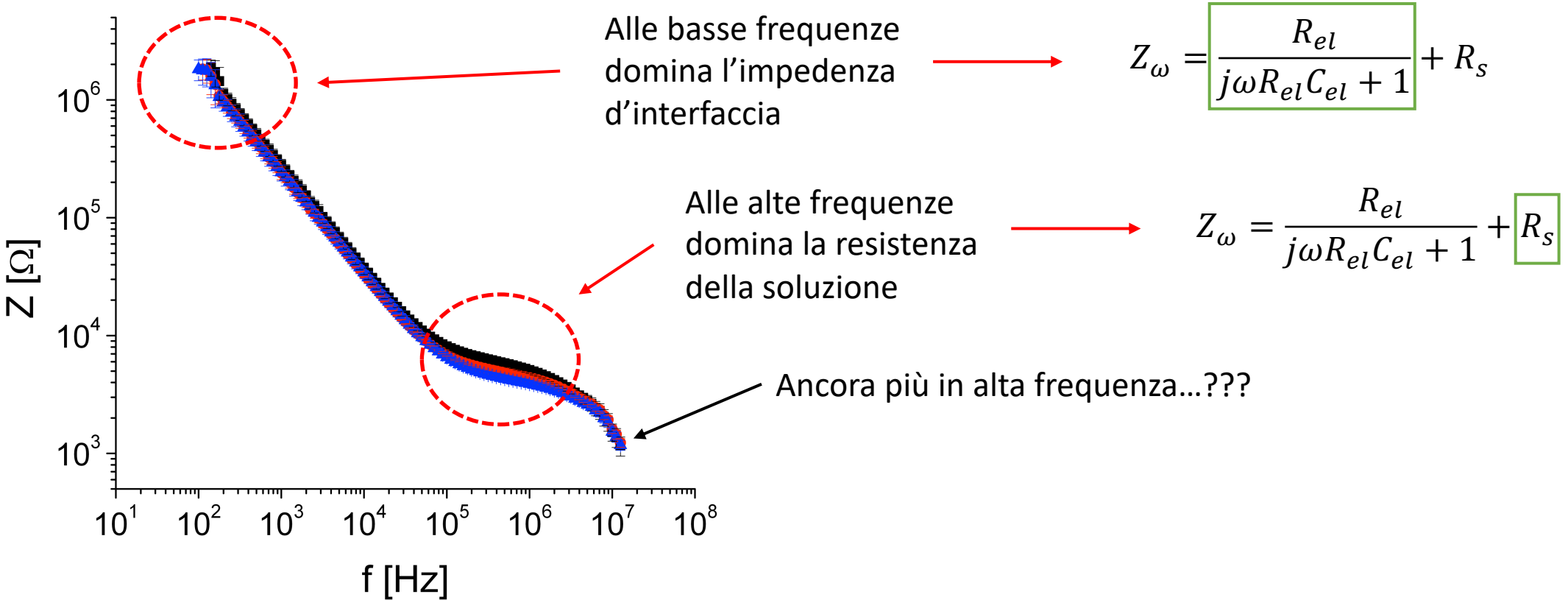
Un altro elemento che si può trovare in questo genere di modelli è la cosiddetta **impedenza di Warburg, la quale modella fenomeni diffusivi**. È difficile da misurare e nella maggior parte dei casi reali è inglobata dalla resistenza R_{el} che modella il trasporto di carica. Anche noi la ignoreremo.

$$Z_{\omega} = \frac{R_{el}}{j\omega R_{el} C_{el} + 1} + R_s$$

Sensori chimici

Esempio reale: misura di impedenza su microelettrodi d'oro per applicazioni elettrofisiologiche.

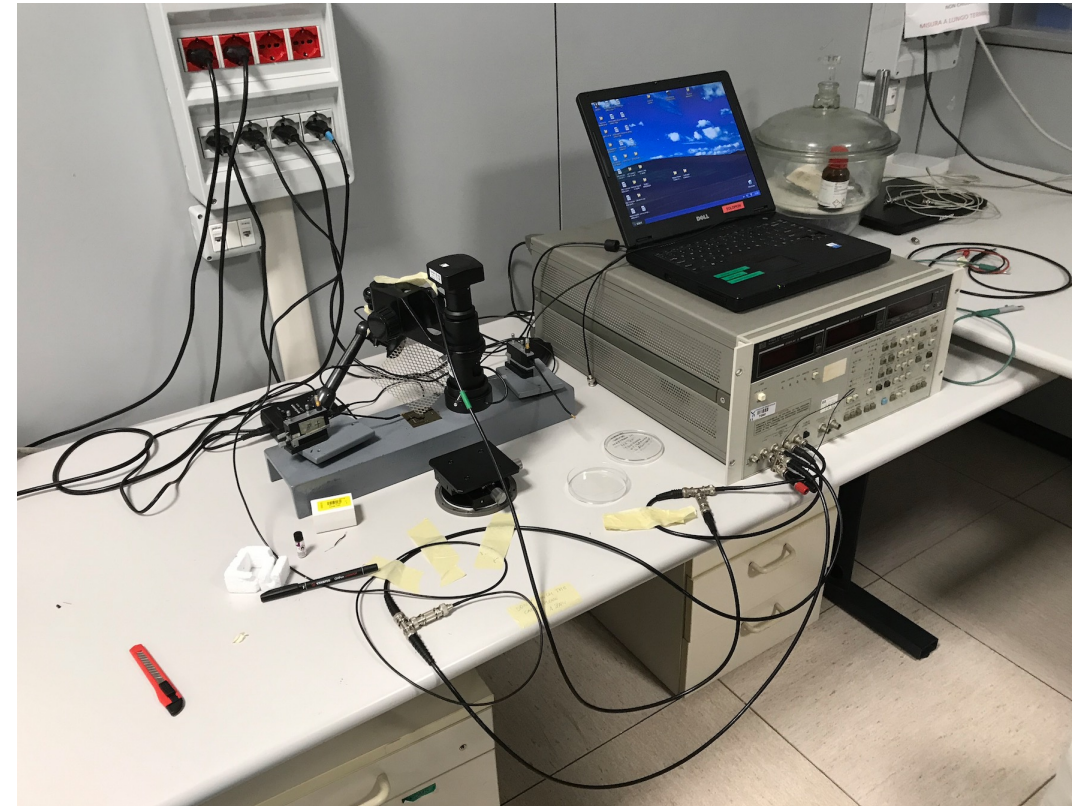
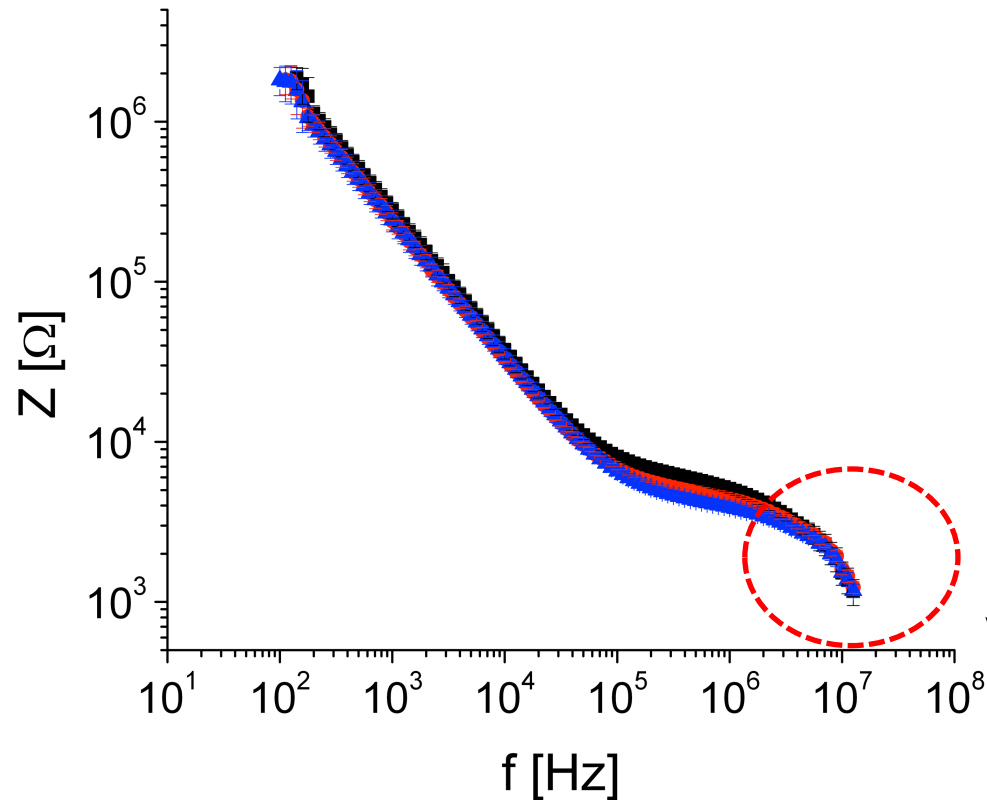
- Potenziale imposto con un elettrodo di Platino (polarizzabile o no?)
- Soluzione di misura: buffer salino a pH 7



Sensori chimici

Esempio reale: misura di impedenza su microelettrodi d'oro per applicazioni elettrofisiologiche.

- Potenziale imposto con un elettrodo di Platino
- Soluzione di misura: buffer salino a pH 7



Fenomeni parassiti legati al sistema di misura (impedenza dei cavi, non idealità dello strumento utilizzato, etc...)

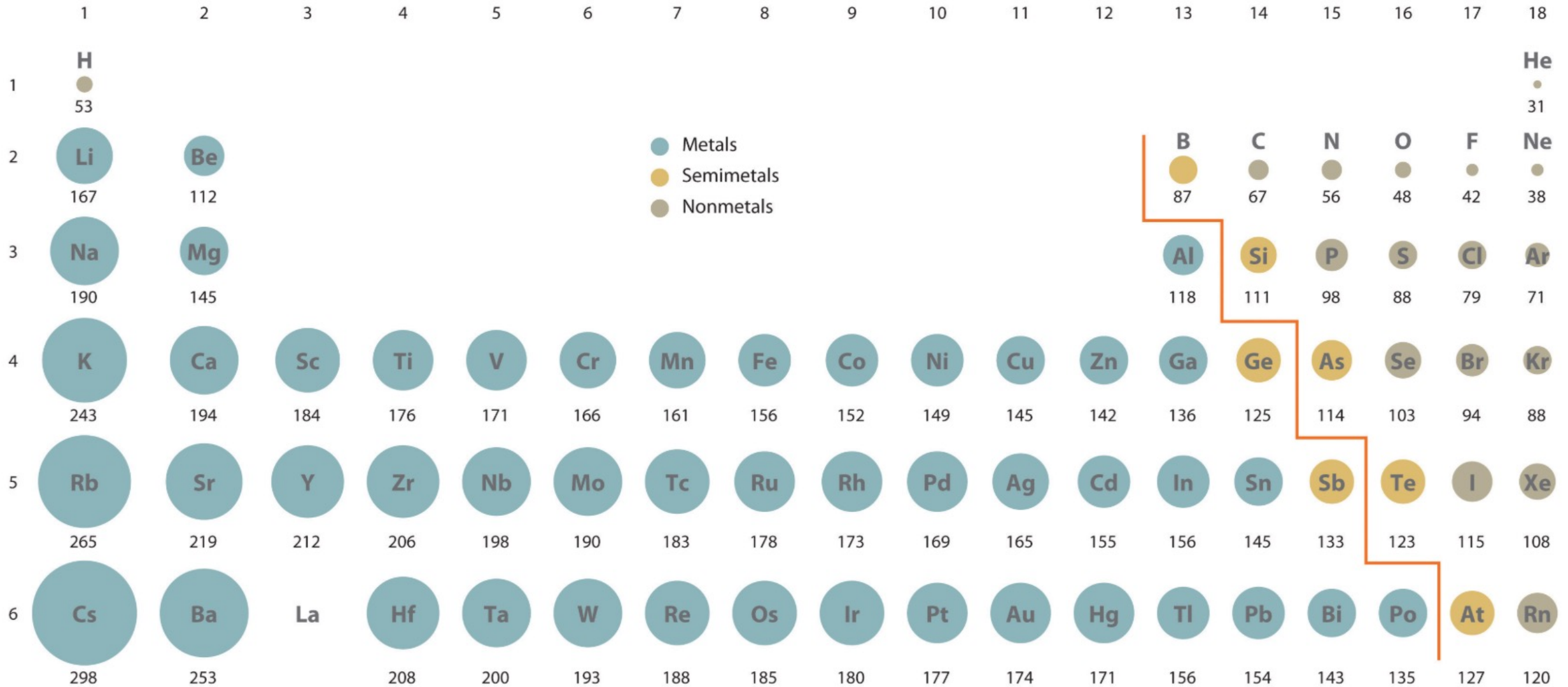
Sensori chimici

Tipo di interazioni che avvengono all'interfaccia elettrodo elettrolita

- Interazioni dovute al **campo elettrico**: ioni ed elettrodo sono dotati di carica netta, quindi tendono ad **attrarsi o respingersi** a seconda delle rispettive cariche;
- **Forze immagine**: a breve distanza dall'interfaccia una particella carica induce una **perturbazione nella distribuzione di carica sulla superficie** (dipoli istantanei), la corrispondente interazione è di carattere attrattivo;
- **Forze dispersive**: simili alle forze immagine, lo ione carico induce **perturbazioni nella distribuzione di carica elettronica degli atomi contigui**;
- Interazioni **chimiche**: quando lo ione appropria la superficie i suoi orbitali atomici tendono a sovrapporsi con quelli dell'atomo metallico originando **interazioni che possono essere di natura repulsiva** (interazioni tra le nuvole elettroniche) **ma anche attrattive** (interazioni tra nuvola elettronica e orbitali vuoti).

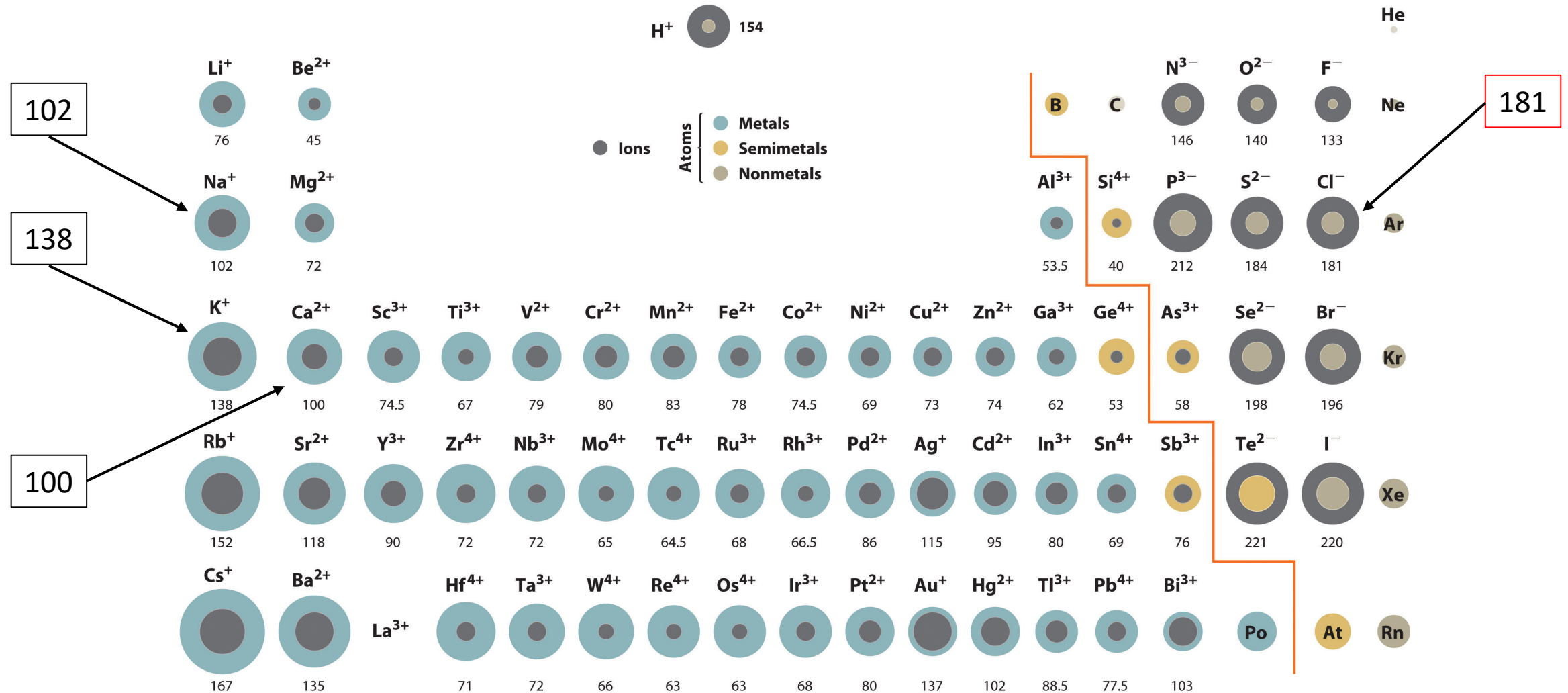
Sensori chimici

Raggio atomico (in pm)



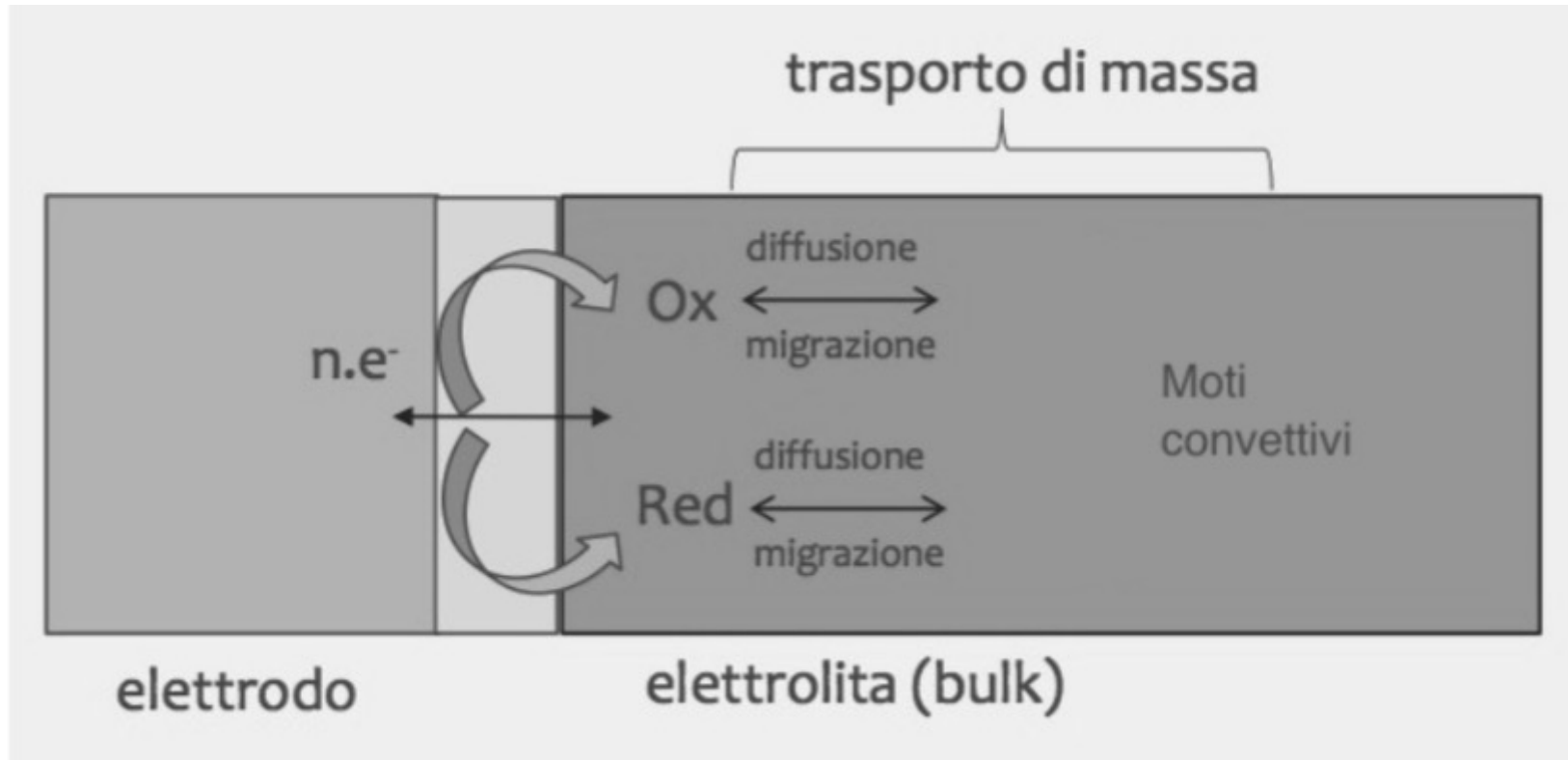
Sensori chimici

Raggio ionico (in pm)



Sensori chimici

Come visto in precedenza poche interfacce si possono considerare effettivamente polarizzabili (e comunque solitamente in un limitato range di tensioni). Nella maggior parte dei casi avvengono infatti fenomeni di passaggio di carica tra elettrodo ed elettrolita a causa della **corrente faradica** determinata da reazioni di ossidoriduzione all'interfaccia.



Sensori chimici

In assenza di potenziale applicato al metallo, la **corrente netta a regime risulta essere nulla** in quanto il **passaggio di carica avviene alla stessa velocità nelle due direzioni**.

Fuori equilibrio la relazione che lega la corrente elettrica circolante nell'elettrodo e il potenziale applicato è data dall'equazione di **Butler-Volmer**.

La densità di corrente che attraversa l'interfaccia sarà pari alla somma della **densità di corrente anodica e catodica**: $\mathbf{j = j_a + j_c}$. Le due densità di corrente dipendono esponenzialmente dal cosiddetto sovrapotenziale e hanno la seguente forma:

$$j_a = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right] \right\} \qquad j_c = -j_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right] \right\}$$

- j_a rappresenta il flusso di elettroni verso l'elettrodo dalla soluzione

- j_c rappresenta il flusso di elettroni dall'elettrodo alla soluzione

Con α_a e α_c **coefficienti di trasferimento di carica** anodica e catodica.

Sensori chimici

In assenza di potenziale applicato al metallo, la **corrente netta a regime risulta essere nulla** in quanto il **passaggio di carica avviene alla stessa velocità nelle due direzioni** e dipende esponenzialmente dalla differenza di potenziale *di equilibrio*.

Fuori equilibrio la relazione che lega la corrente elettrica circolante nell'elettrodo e il potenziale applicato è data **dall'equazione di Butler-Volmer**.

La densità di corrente che attraversa l'interfaccia sarà pari alla somma della **densità di corrente anodica e catodica**: $j = j_a + j_c$. Le due densità di corrente dipendono esponenzialmente dal cosiddetto sovrapotenziale e hanno la seguente forma:

$$j_a = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right] \right\} \qquad j_c = -j_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right] \right\}$$

Con α_a e α_c **coefficienti di trasferimento di carica** anodica e catodica. Per $\alpha_a = 1 - \alpha_c$ si può scrivere l'equazione completa in forma canonica:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha_c)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right] \right\}$$

Sensori chimici

Moltiplicando la densità di corrente per l'area dell'elettrodo (A) si ottiene l'equazione della **corrente netta** che scorre attraverso l'elettrodo:

$$Aj = Aj_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha_c)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta \right] \right\}$$

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha_c)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta \right] \right\}$$

All'equilibrio, cioè quando $E = E_{eq}$, la corrente netta è ovviamente nulla.

- j_0 è la cosiddetta *densità di corrente di scambio*, e rappresenta la densità di corrente in condizione di equilibrio (nessuna sovratensione);
- E rappresenta il potenziale applicato all'elettrodo;
- E_{eq} è il potenziale di equilibrio;
- T è la temperatura assoluta in Kelvin;
- n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di ossido-riduzione;
- F e R sono rispettivamente la costante di Faraday e la costante dei gas.

Sovrapotenziale:

$$\eta = (E - E_{eq})$$

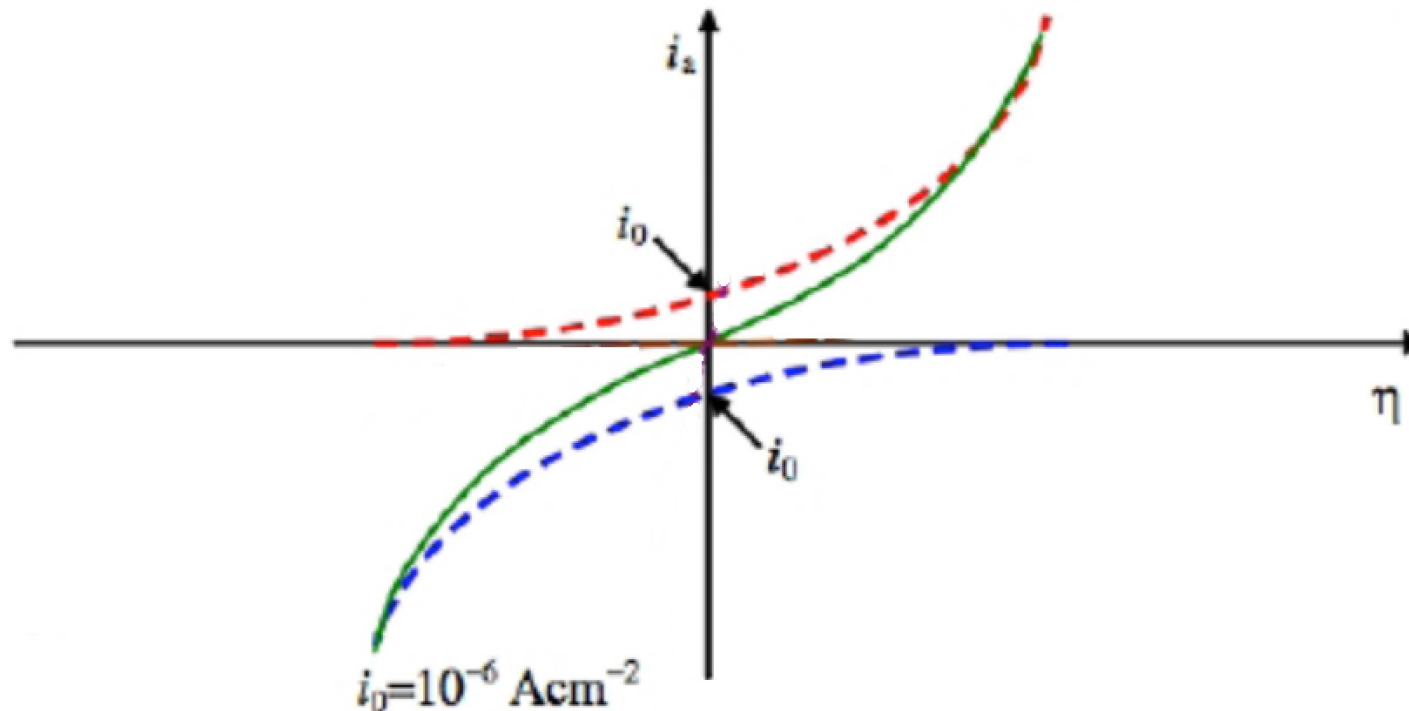
Dall'equazione di Nernst

Sensori chimici

La **curva di polarizzazione** è una rappresentazione del comportamento cinetico di un sistema elettrochimico; si traccia in un piano cartesiano, dove **l'ascissa corrisponde alla sovratensione (η) e l'ordinata corrisponde alla densità di corrente (i)**.

La curva di polarizzazione è divisa in due parti (o "rami"), ciascuna relativa ad una semireazione:

- il ramo anodico (primo quadrante - $\eta > 0$ e $i > 0$). In rosso la corrente anodica.
- il ramo catodico (terzo quadrante - $\eta < 0$ e $i < 0$). In blu la corrente catodica.



Sovrapotenziale:

$$\eta = (E - E_{eq})$$

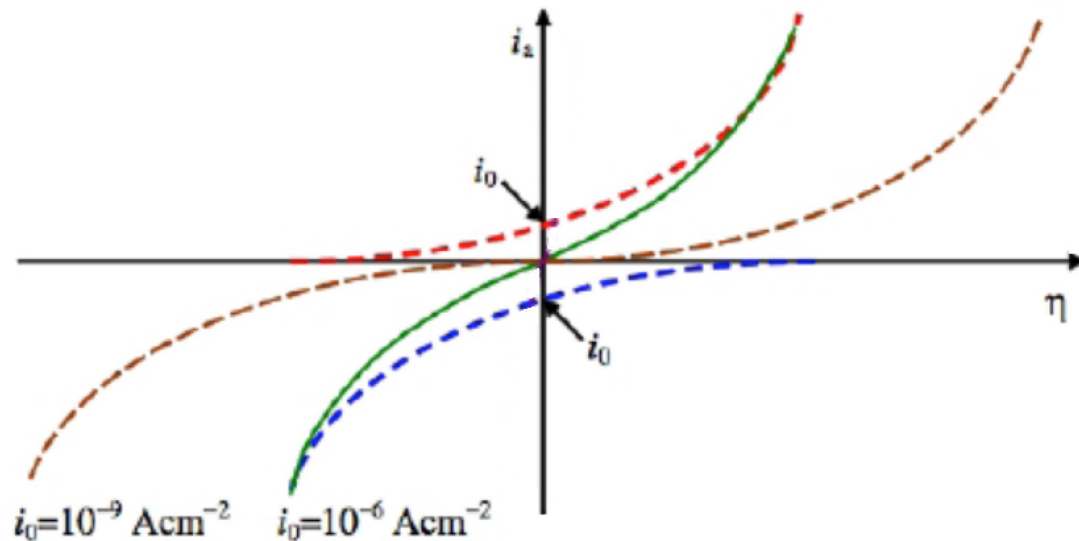
Sensori chimici

La **curva di polarizzazione** è una rappresentazione del comportamento cinetico di un sistema elettrochimico; si traccia in un piano cartesiano, dove **l'ascissa corrisponde alla sovratensione (η) e l'ordinata corrisponde alla densità di corrente (i)**.

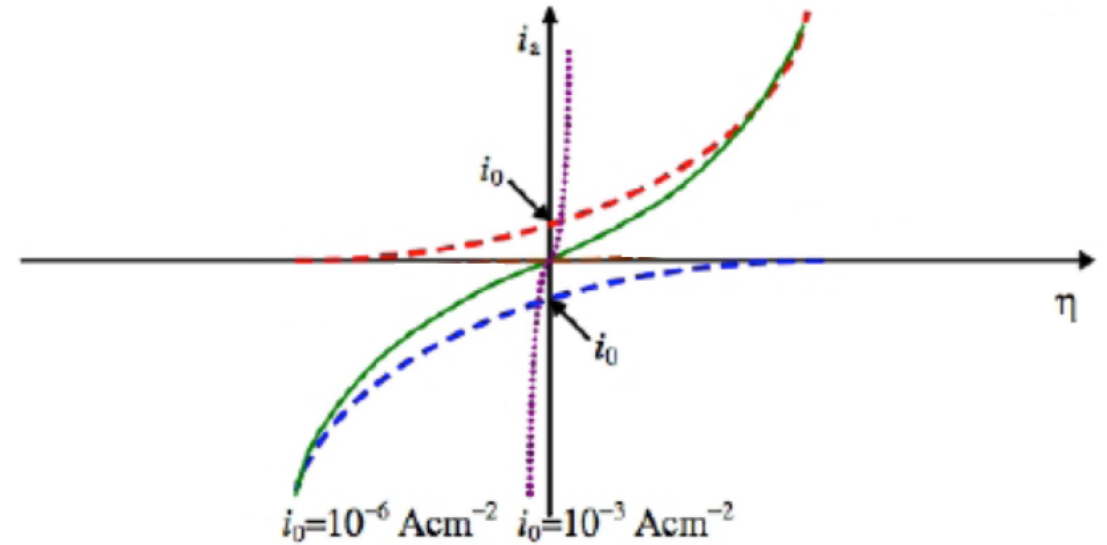
La curva di polarizzazione è divisa in due parti (o "rami"), ciascuna relativa ad una semireazione:

- il ramo anodico (primo quadrante - $\eta > 0$ e $i > 0$). In rosso la corrente anodica.
- il ramo catodico (terzo quadrante - $\eta < 0$ e $i < 0$). In blu la corrente catodica.

Basse i_0 --> elettrodi polarizzabili



Alte i_0 --> elettrodi non polarizzabili



Sensori chimici

Nella realtà, ci potrebbero essere dei casi in cui la reazione sia **limitata dalla diffusione** delle specie **dal bulk alla superficie**. In questo caso l'equazione della densità di corrente diventa:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha_c)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c nF}{RT} \eta \right] \right\}$$
$$= j_0 \left\{ \frac{C_O^{sup}(t)}{C_O^{Bulk}} \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha_c)nF}{RT} \eta \right] - \frac{C_r^{sup}(t)}{C_r^{Bulk}} \exp \left[- \frac{\alpha_c nF}{RT} \eta \right] \right\}$$

- C_O^{sup} e $C_r^{sup}(t)$ sono le concentrazioni tempo-dipendenti in prossimità della superficie (della specie da ossidare e di quella da ridurre rispettivamente).
- C_O^{Bulk} e C_r^{Bulk} sono, rispettivamente, le concentrazioni della specie da ossidare e da ridurre nel bulk della soluzione .

La densità di corrente di diffusione sarà $j_{diff} = \frac{nFD}{d} c^{Bulk}$ con **D** **coefficiente di diffusione** e **d** **spessore dello strato di diffusione**.

Sensori chimici

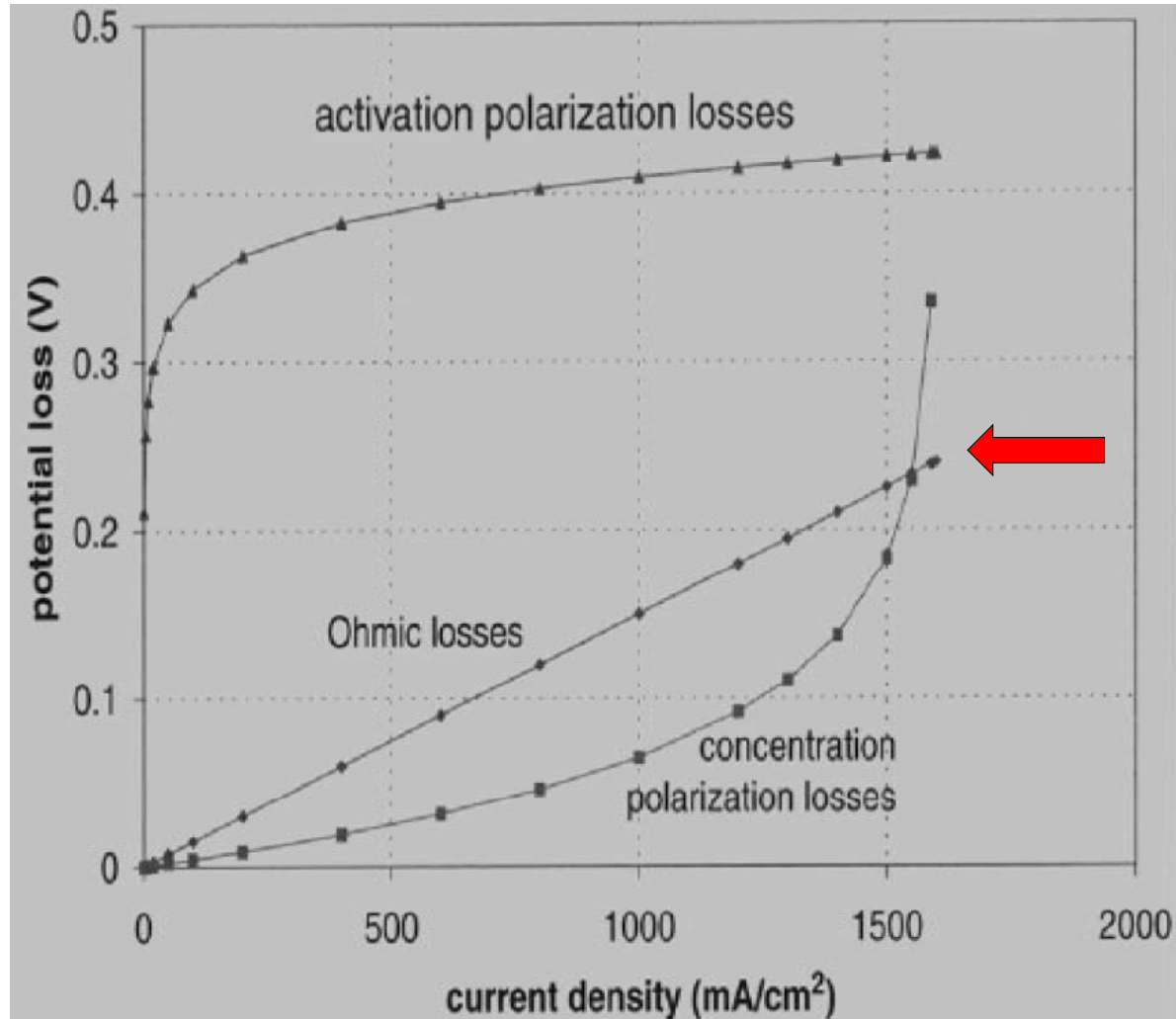
Effetti di polarizzazione. In presenza di una corrente netta tra elettrodo ed elettrolita (condizione di non equilibrio), il potenziale di semicella può andare incontro ad alterazioni e degradazione a causa di fenomeni **di polarizzazione**. La caduta totale dovuta a questi fenomeni è indicata con V_p .

Le principali manifestazioni del sovrapotenziale sono tre:

- **sovrapotenziale ohmico (V_R):** caduta di potenziale dovuta alla resistenza della cella.
- **sovrapotenziale di concentrazione (V_C):** dovuto alla **variazione di concentrazione in prossimità dell'interfaccia**.
- **sovrapotenziale di attivazione (V_A):** è legato all'energia di attivazione delle reazioni all'interfaccia.

$$V_P = V_R + V_C + V_A$$

Sensori chimici



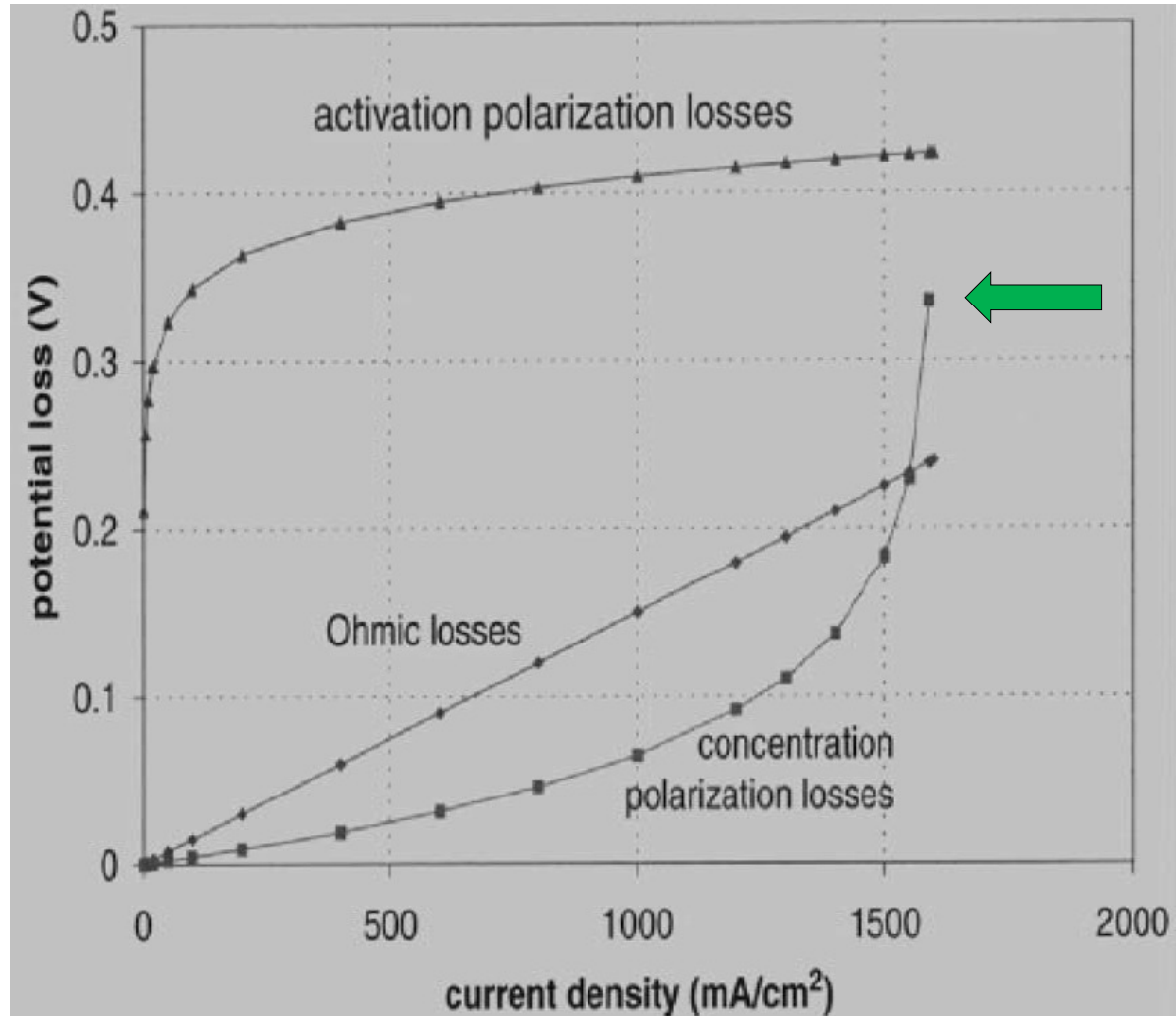
$$V_P = V_R + V_C + V_A$$

V_R è un termine lineare, che rappresenta la caduta ohmica dovuta alla resistenza totale delle celle R :

$$V_R = iR$$

Questa caduta è dominata dalla caduta nell'elettrolita.

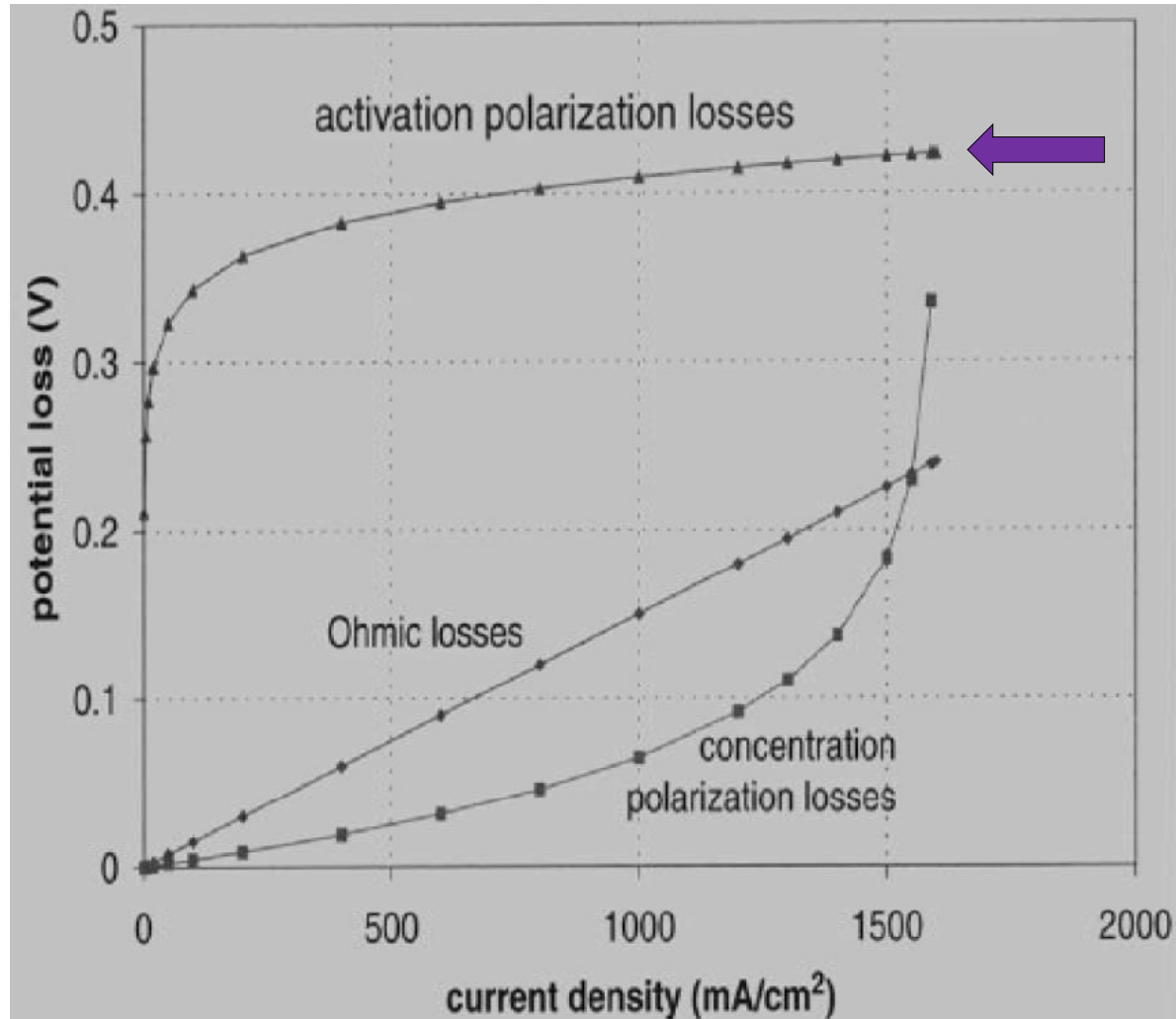
Sensori chimici



$$V_P = V_R + V_C + V_A$$

V_C è un termine esponenziale che rappresenta la perdita dovuta alla variazione di disponibilità dei reagenti all'interfaccia. E' dovuta a **fenomeni di trasporto di massa**.

Sensori chimici



$$V_P = V_R + V_C + V_A$$

V_A è un termine logaritmico che rappresenta una perdita correlata alla cinetica della reazione dovuta all'energia di attivazione necessaria ad instaurare la reazione elettrochimica ed è connessa alla velocità delle reazioni di ossidoriduzione all'interfaccia.