

Bioelettrodi

Elettrodi e principi di elettrochimica

nicola.carbonaro@centropiaggio.unipi.it

Caratteristiche dei segnali biologici

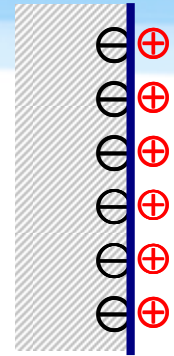
- I segnali elettrici di origine biologica rappresentano variabili biomediche che necessitano di particolari strumentazioni di tipo elettronico
- Sistemi biologici: conducibilità è dovuta agli ioni
- Dispositivi principali
 - Diagnostici: EMG, ECG, EEG
 - Terapeutici (stimolazione): Pacemaker, Defibrillatori, Stimolatori muscolari, Stimolatori nervosi (FES)

Principi di elettrochimica

- L'interfaccia è la superficie di separazione tra due fasi diverse.
 - Le cause di diversità peraltro possono essere molteplici: stato fisico (solido/liquido, solido/gas, liquido/gas), immiscibilità (liquido/liquido), separazione imposta tra due liquidi miscibili con diversa composizione chimica.
 - L'interfaccia costituisce una condizione di discontinuità delle proprietà chimiche e fisiche del sistema.
 - Poiché molto spesso le particelle che costituiscono le due fasi hanno proprietà elettriche (cariche elettriche vere e proprie, come gli elettroni e gli ioni, oppure un qualche valore di momento dipolare o quadrupolare, o una certa polarizzabilità), si produce una elettrificazione all'interfaccia: si realizza un eccesso di cariche elettriche da una parte dell'interfaccia ed un eccesso di segno opposto dall'altra parte dell'interfaccia.

Principi di elettrochimica

- L'elettrificazione produce una differenza di potenziale ($\Delta\phi$) attraverso l'interfaccia che, pur non essendo molto elevata (al massimo dell'ordine dei Volt), produce un campo elettrico elevatissimo ($\sim 10^9$ V/m)
- L'elettrificazione della regione di interfaccia è tanto più pronunciata se le due fasi sono costituite da conduttori elettrici.
- I conduttori elettrici sono appunto di due specie, a seconda del tipo di cariche elettriche dotate di mobilità:
 - **conduttori elettronici (I specie)**, per i quali le uniche cariche elettriche in grado di muoversi sono gli elettroni (metalli, i semiconduttori e composti del carbonio, il diamante opportunamente drogato, materiali polimerici)
 - **conduttori ionici (II specie)**, nei quali le cariche elettriche mobili sono gli ioni, sia positivi che negativi (soluzioni elettrolitiche, i cristalli ionici, gli elettroliti fusi, gli elettroliti polimerici).
- L'interfaccia tra un conduttore elettronico ed un conduttore ionico, costituisce un caso molto importante e viene denominata **elettrodo**.



Principi di elettrochimica

- **Elettrolita** sostanza che in soluzione subisce la **dissociazione elettrolitica**.
 - La dissociazione elettrolitica è la suddivisione in ioni delle molecole di alcune sostanze (elettroliti) quando sono in soluzione
- Il termine elettrolita si riferisce alla capacità di condurre la corrente elettrica grazie all'intervento di ioni, caratteristica peculiare di queste specie chimiche.
- Un elettrolita costituisce quindi quello che viene definito conduttore ionico
 - La conduzione non è legata al libero scorrimento di elettroni entro una struttura cristallina bensì sono gli ioni a farsi carico di "trasportare" la corrente elettrica.
 - I bio-potenziali sono caratterizzati esclusivamente da fenomeni di conduzione ionica: **i potenziali bioelettrici rappresentano il risultato dell'attività elettrochimica di cellule "eccitabili", principalmente cellule muscolari (cardiache in particolare) e nervose (neuroni e recettori)**
 - Il trasporto di corrente è governato dalla densità, dal tipo, dalla carica e dalla mobilità degli ioni presenti: non sono presenti elettroni liberi (a differenza dei conduttori metallici)

Principi di elettrochimica

- In base alla loro capacità di dissociarsi, gli elettroliti vengono suddivisi in **deboli e forti**.
- Elettroliti deboli: si dissociano parzialmente ed in dipendenza dalla temperatura. Si osserva una variazione della conducibilità con la diluizione che può essere interpretata con la variazione della dissociazione dell'elettrolita (e.g. acido acetico CH_3COOH).



Dissociazione all'equilibrio di un elettrolita debole **CA**. L'equilibrio si sposta a destra all'aumentare della diluizione. A diluizione infinita si ha dissociazione completa

Principi di elettrochimica

- Elettroliti forti: Si dissociano completamente. La variazione di conducibilità non può essere spiegata esclusivamente con la diluizione.
 - Vanno considerate le relazioni inter-ioniche.
 - Esempio: soluzione di cloruro di potassio (KCl) ,
 - Gli ioni K^+ e Cl^- interagiranno tra loro (forze Coulombiane). Gli ioni K^+ saranno circondati da una nube di ioni Cl^- e viceversa. Gli ioni K^+ si muovono verso l'elettrodo negativo, ma la nuvola di ioni Cl^- che li circonda tende a muoversi verso quello positivo. Si ottiene una riduzione della velocità di trasporto degli ioni. In aggiunta, gli ioni Cl^- si idratano (effetto momento di dipolo della molecola dell'acqua) riducendo ulteriormente la mobilità per effetto dell'attrito viscoso.
 - Le interazioni inter-ioniche causano una diminuzione della conduttività . Solo per elevate diluizioni (interazioni trascurabili) la conducibilità è funzione del grado di diluizione.
 - Le stesse relazioni inter-ioniche sono di importanza per determinare la “disponibilità” di uno ione a partecipare a una reazione
 - La concentrazione ionica non riflette le “proprietà” della soluzione, che vengono descritte tramite l'attività (**a**) degli ioni (espressa in molalità: moli/Kg solvente)

$$a = \gamma C$$

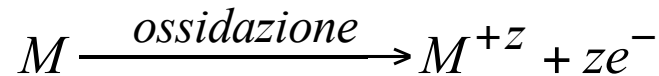
C è la concentrazione e γ il *coefficiente di attività*.

Per soluzioni infinitamente diluite $\gamma = 1$.

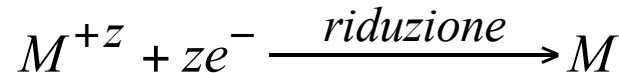
Semicella Elettrochimica

- Elettrodi metallici immersi in una soluzione che contiene ioni dello stesso metallo. Avvengono due tipi di reazione

1. Gli atomi del metallo abbandonano il reticolo cristallino e passano in soluzione sottoforma di ioni positivi, sulla superficie del metallo, in contatto con la soluzione, si forma un accumulo di cariche negative



2. I cationi della soluzione si depositano sulla fase metallica combinandosi con la carica negativa superficiale.

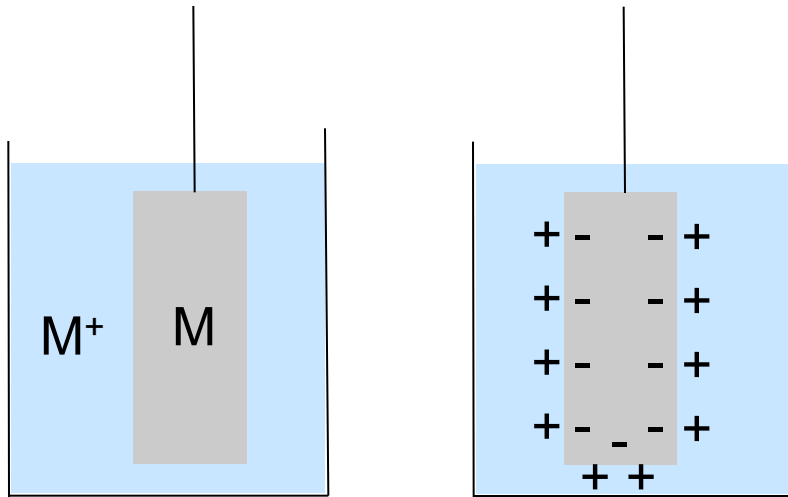


- Si raggiunge (velocemente) una condizione di equilibrio dove la velocità con cui metallo perde cationi che passano in soluzione è uguale a quella con cui gli ioni del metallo in soluzione si depositano sull'elettrodo (legandosi alle cariche elettriche negative accumulate sulla superficie del metallo).



Doppio strato di carica

- La lamina metallica si carica (-) in quanto trattiene gli elettroni, mentre la soluzione attorno si carica (+). Si è così formato un doppio strato elettrico cioè una separazione di carica all'interfaccia metallo-soluzione, che comporta una differenza di potenziale tra le due fasi a contatto.



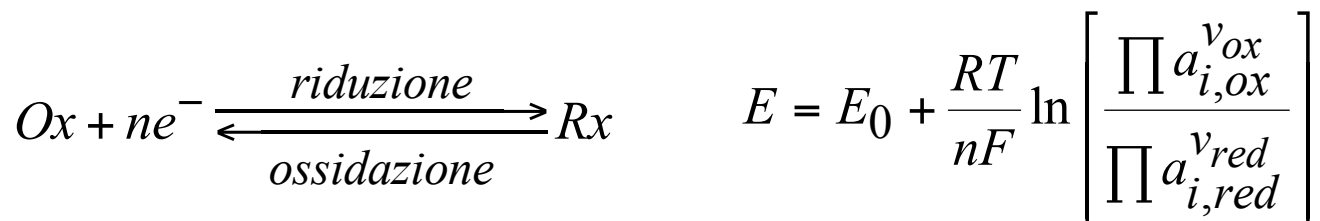
Doppio strato

Un sistema di questo genere è detto **semicella** o **elettrodo** e la d.d.p. (differenza di potenziale) all'**interfaccia metallo-soluzione** viene detta semplicemente potenziale di elettrodo o potenziale di semicella.

Semicella Elettrochimica

▪ Equazione di Nernst

- In elettrochimica, l'equazione di Nernst esprime il potenziale di riduzione (E), relativamente al potenziale di riduzione standard (E_0), di un elettrodo o di un semielemento o di una coppia redox di una pila. In altre parole serve per calcolare il potenziale dell'elettrodo in condizioni diverse da quelle standard.



R è la costante universale dei gas, uguale a $8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T è la temperatura assoluta in K

$a_{i,red}$ è l'attività chimica della specie i-esima in forma ridotta, ovvero a destra della freccia nella semi-reazione di riduzione

$a_{i,ox}$ è l'attività chimica della specie i-esima in forma ossidata, ovvero a sinistra della freccia nella semi-reazione di riduzione

v_{red} e v_{ox} sono i loro coefficienti stechiometrici

n è il numero di elettroni trasferiti nella semireazione

F è la costante di Faraday, uguale a $96485,309 \text{ C mol}^{-1}$.

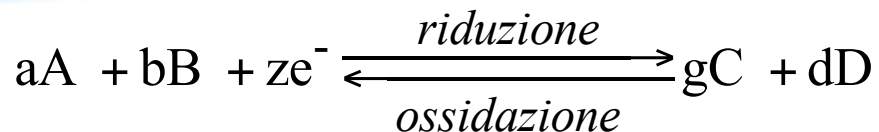
Ossidazione: descrive la perdita di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi aumenta il suo numero di ossidazione.

Riduzione: descrive l'acquisizione di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi diminuisce il suo numero di ossidazione.

← Redox

Semicella Elettrochimica

Per una reazione di semicella del tipo

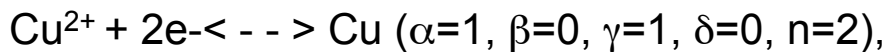


il potenziale è descritto dall'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_A^\alpha a_B^\beta}{a_C^\gamma a_D^\delta} \right)$$

E^0 potenziale standard dell'elettrodo
 a attività.
A 25°C, la quantità RT/F è pari a **0.0256 V**.

Per un elettrodo di rame immerso in una soluzione dei suoi ioni, si ha:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{Cu}^{2+}} \right) \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34V$$

NB: il rame in quanto solido puro viene considerato con attività (concentrazione) unitaria

Semicella Elettrochimica

- E^0 : Potenziale standard dell'elettrodo (potenziale standard di riduzione) è una grandezza di fondamentale importanza in elettrochimica. Rappresenta il potenziale assunto da un elettrodo in esame, in condizioni di temperatura e pressione standard (25 °C e 1 atm), con attività unitaria delle specie redox, riferito all'elettrodo standard a idrogeno.
 - Dai potenziali standard di riduzione (tabulati), tramite l'equazione di Nernst è possibile risalire al potenziale di cella all'equilibrio, da cui si ottiene il valore del potenziale di cella.

L'equazione di Nernst permette di risalire al potenziale di elettrodo in condizioni non standard.

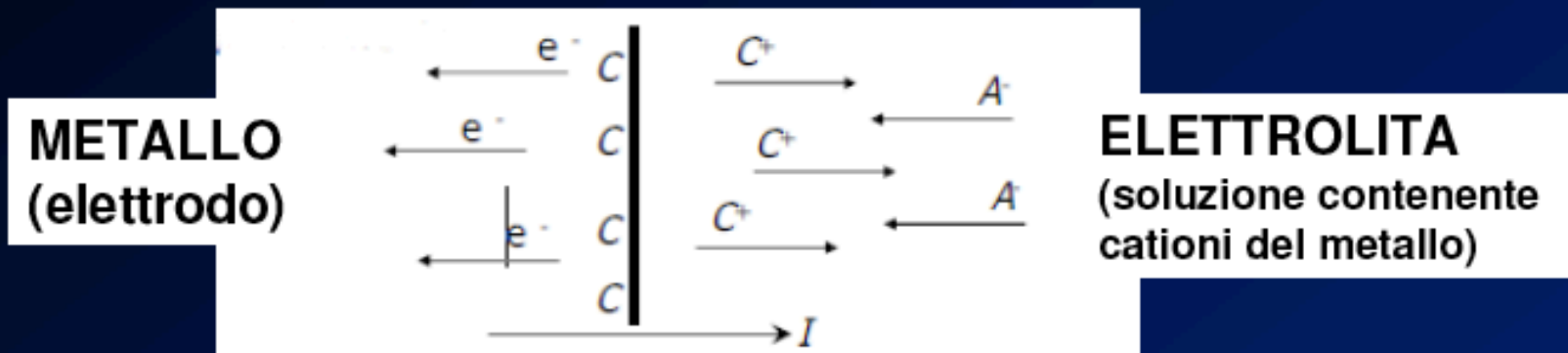
Per misurare il potenziale di 1/2 cella: Non basta altro elettrodo! => altro doppio strato

Si usa un elettrodo di riferimento (di idrogeno) con potenziale nullo per convenzione

Potenziali standard sono tabulati relativamente all'elettrodo di riferimento

ELETTRODI

INTERFACCIA ELETTRODO - ELETTROLITA



Corrente I composta da:

Elettroni e^-

Cationi C^+ e Anioni A^-

Affinché vi sia passaggio di corrente è necessario che avvengano le reazioni di ossidazione:



Ovvero quelle di riduzione (con verso opposto delle reazioni e della corrente I).
Se le due reazioni si equilibrano $\Rightarrow I=0$

ELETTRODI

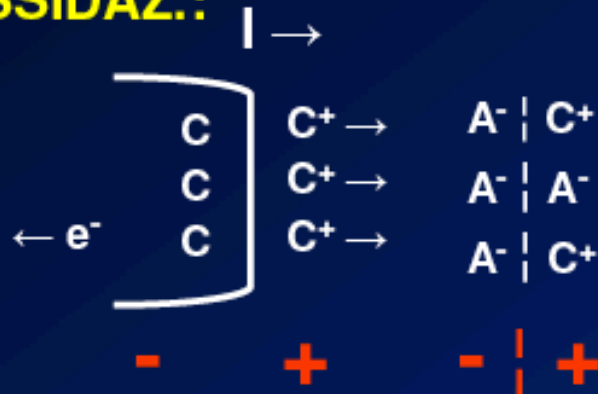
POTENZIALE DI 1/2 CELLA

Per la neutralità della carica in soluzione stesso nr di C^+ e A^-

Inserendo il metallo => avvio reazione. Dominerà ossidazione o riduzione a seconda:

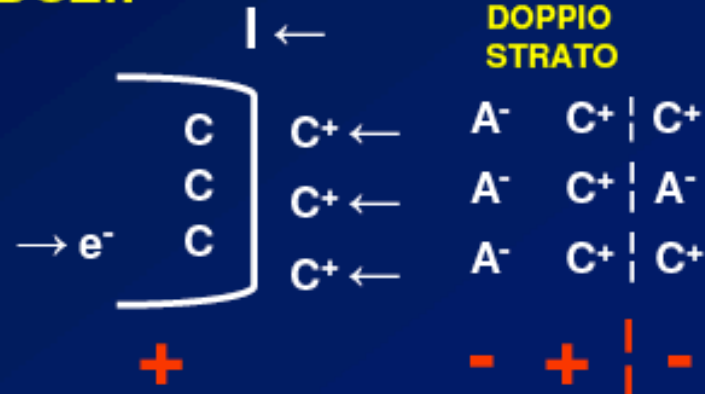
- Concentrazione ioni del metallo in soluzione
- Temperatura
- Differenza di diffusione ionica nelle due direzioni

OSSIDAZ.:



SOLUZIONE PROSSIMA | RESTO SOLUZIONE

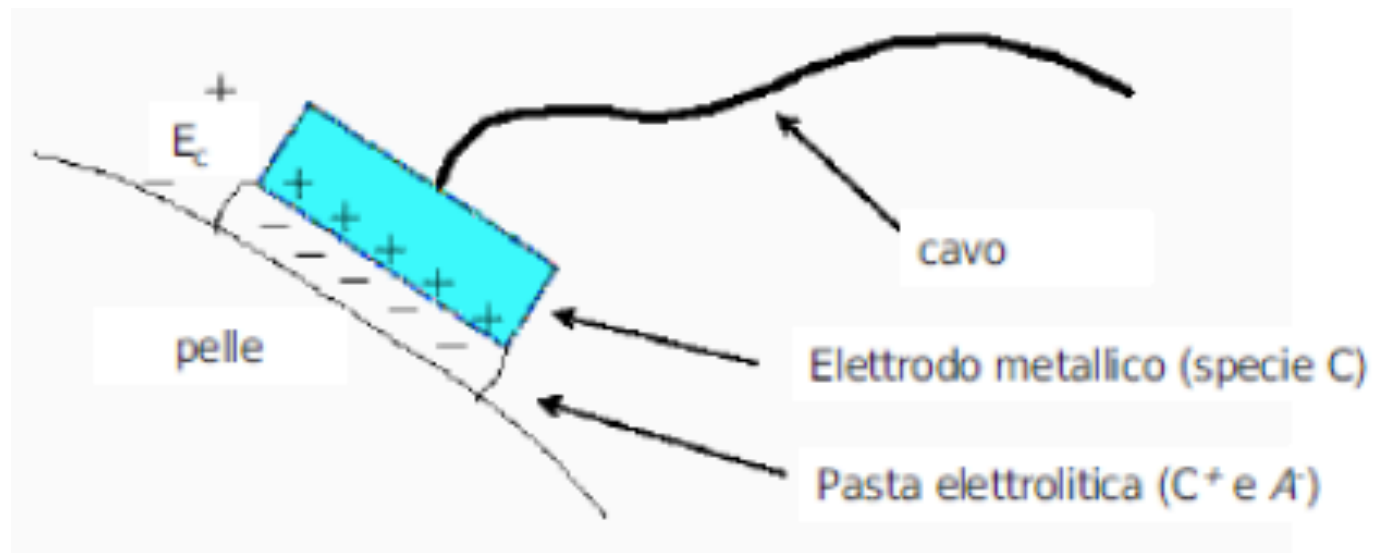
RIDUZ.:



SOLUZIONE PROSSIMA | RESTO SOLUZIONE

Bioelettrodi

- Assimilabili in tutto e per tutto a semicelle elettrochimiche



ELETTRODI

POTENZIALE DI $\frac{1}{2}$ CELLA

In prossimità dell'interfaccia: locali concentrazioni cationi/anioni portano alla non neutralità della carica e quindi l'elettrolita attorno al metallo è ad un potenziale diverso rispetto al resto della soluzione

⇒ **Potenziale di $\frac{1}{2}$ cella**

Necessario ad equilibrare il moto iniziale delle cariche (a circuito aperto, dopo un po' si raggiungerà l'equilibrio tra il movimento delle cariche da/verso la soluzione ed il potenziale di equilibrio)

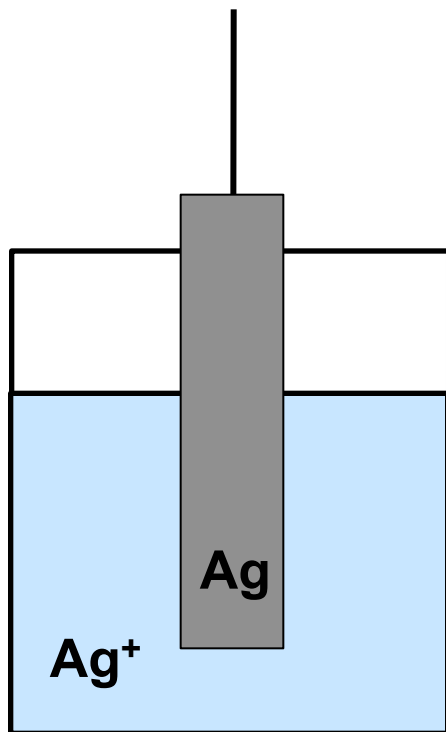
Per misurare il potenziale di $\frac{1}{2}$ cella: Non basta altro elettrodo! => altro doppio strato MA per convenzione, si usa un elettrodo di riferimento (di idrogeno) con potenziale nullo per convenzione

⇒ **Valori RELATIVI**

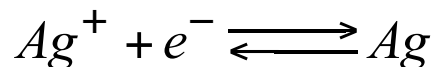
Elettrodi

- Elettrodo di **prima specie**

- Metallo immerso in una soluzione di un suo sale (esempio elettrodo Ag/Ag⁺)



Reazione elettrodica di riduzione



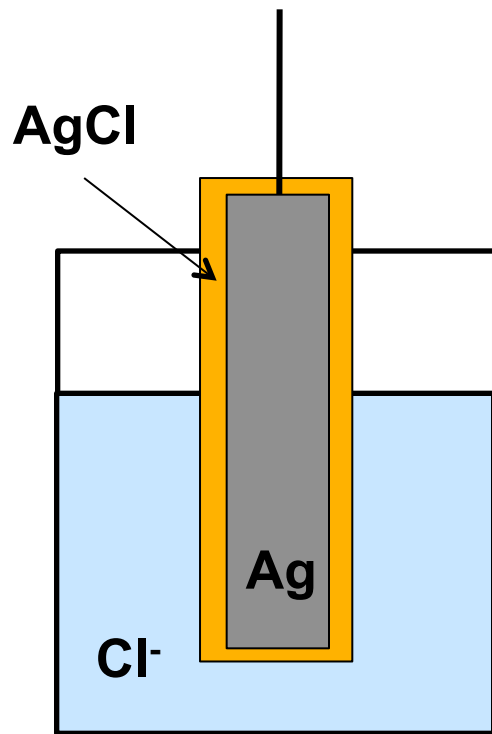
Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln(a_{Ag^+}) \approx V_0 + 0.0256 \ln([Ag^+])$$

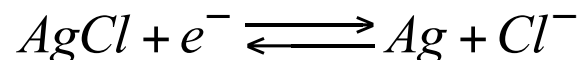
Elettrodi

▪ Elettrodo di **seconda specie**

- Metallo ricoperto da un sale poco solubile del metallo, immerso in una soluzione che manda in soluzione anioni del sale (Ag/AgCl/Cl)



Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) = V_0 - 0.0256 \ln(a_{Cl^-}) \approx$$

$$\approx V_0 - 0.0256 \ln([Cl^-])$$

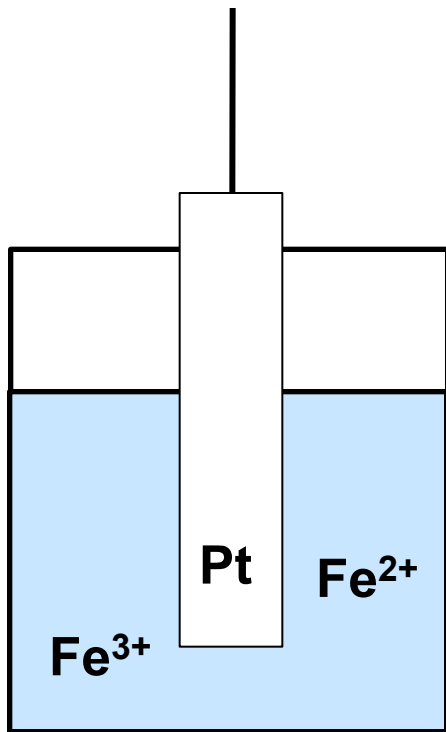
$$a_{AgCl} = 1 \quad \text{Solido cristallino}$$

$$a_{Ag} = 1 \quad \text{Metallo}$$

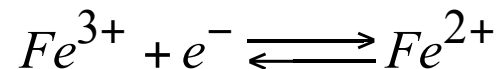
Elettrodi

▪ Elettrodo di **terza specie**

- Metallo inerte (e.g. platino, oro) immerso in una soluzione contenente una specie chimica in due diversi stati di ossidazione (forma ossidata e ridotta)



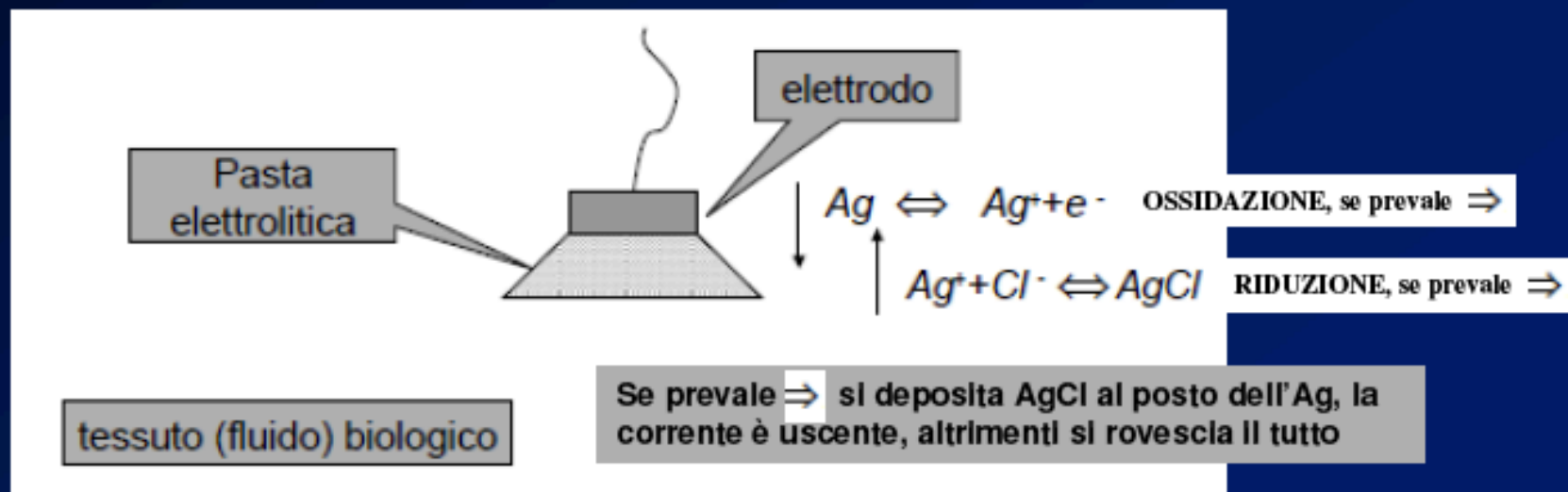
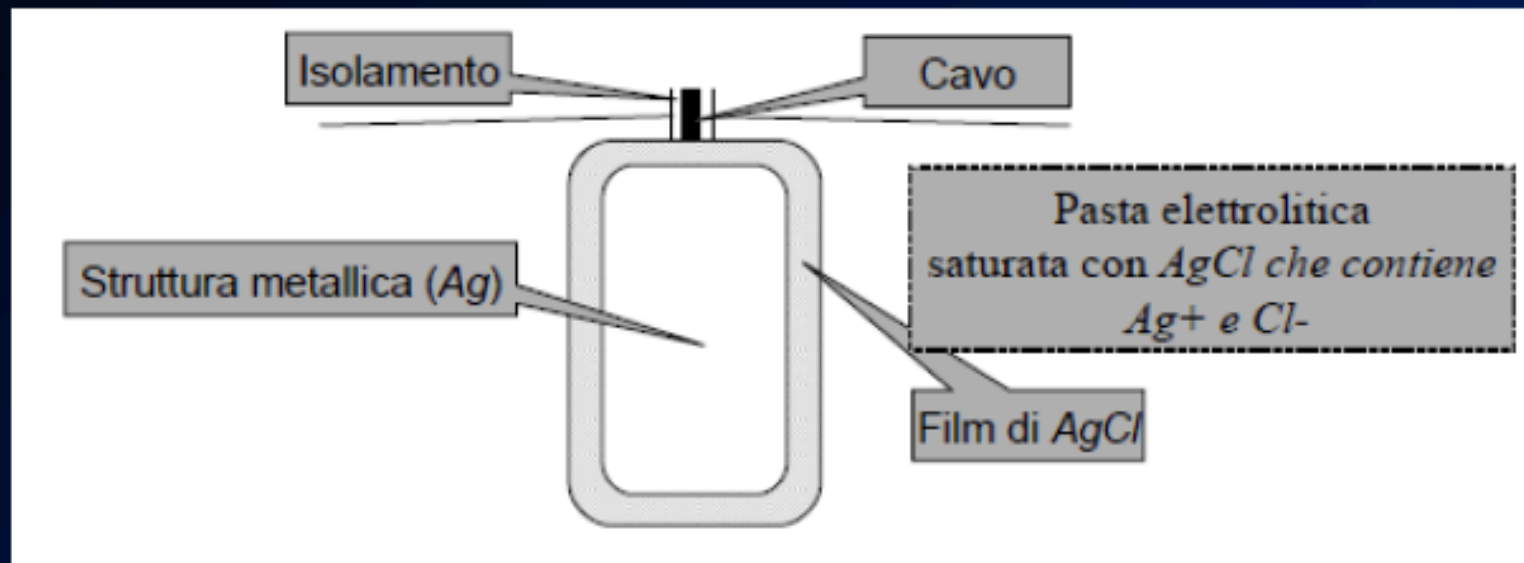
Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \approx V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

Elettrodo Ag/AgCl



Elettrodo Ag/AgCl

Semicella a cloruro di argento è costituita da un elettrodo di seconda specie costituito da argento, ricoperto da cloruro di argento e immerso in una soluzione contenente Cl⁻.

E' composto da puro argento (oppure platino ricoperto di argento) con uno strato poroso di cloruro di argento sulla superficie. E' reversibile rispetto agli ioni cloro.

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) = V_0 - 0.0256 \ln(a_{Cl^-}) \approx$$

$$\approx V_0 - 0.0256 \ln([Cl^-])$$

Può essere usato come riferimento se è nota la concentrazione di Cl⁻. Altrimenti è utilizzato per la misura di attività concentrazione di ioni .

Ag/AgCl è il più riproducibile (assieme all'elettrodo a idrogeno), affidabile e conveniente elettrodo di riferimento.

Due di questi elettrodi, hanno potenziali che differiscono di meno di 50 μV, e questa differenza varia di meno di 10 μV dopo un lungo intervallo di tempo.

I microelettrodi per la misurazione intracellulare dell'attività dello ione cloro sono spesso costituiti da elettrodi Ag/AgCl.

Fonte di **avvelenamento** sono il **KBr** e la presenza di ossigeno in soluzioni acide. Nei tessuti biologici, certe reazioni possono consumare lo strato di cloruro di argento fino a rendere l'elettrodo inservibile.