

Bioelettrodi

Elettrodi e principi di elettrochimica

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

- **Elettrolita** sostanze che in soluzione subiscono 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 o muscolo scheletrico) 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).
- Diluizione infinita-> la concentrazione di soluto è molto bassa, scarse relazioni inter ioniche



Dissociazione all'equilibrio di un elettrolita debole **CA**. Equilibrio spostato 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 e funzione del grado di diluizione.
 - Le stesse relazioni interioniche 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)

$$a = \gamma C$$

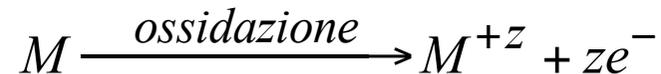
C è la concentrazione e γ il *coefficiente di attività*.

Per soluzioni infinitamente diluite $\gamma = 1$.

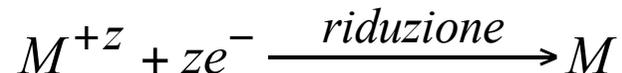
Semicella Elettrochimica

- 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



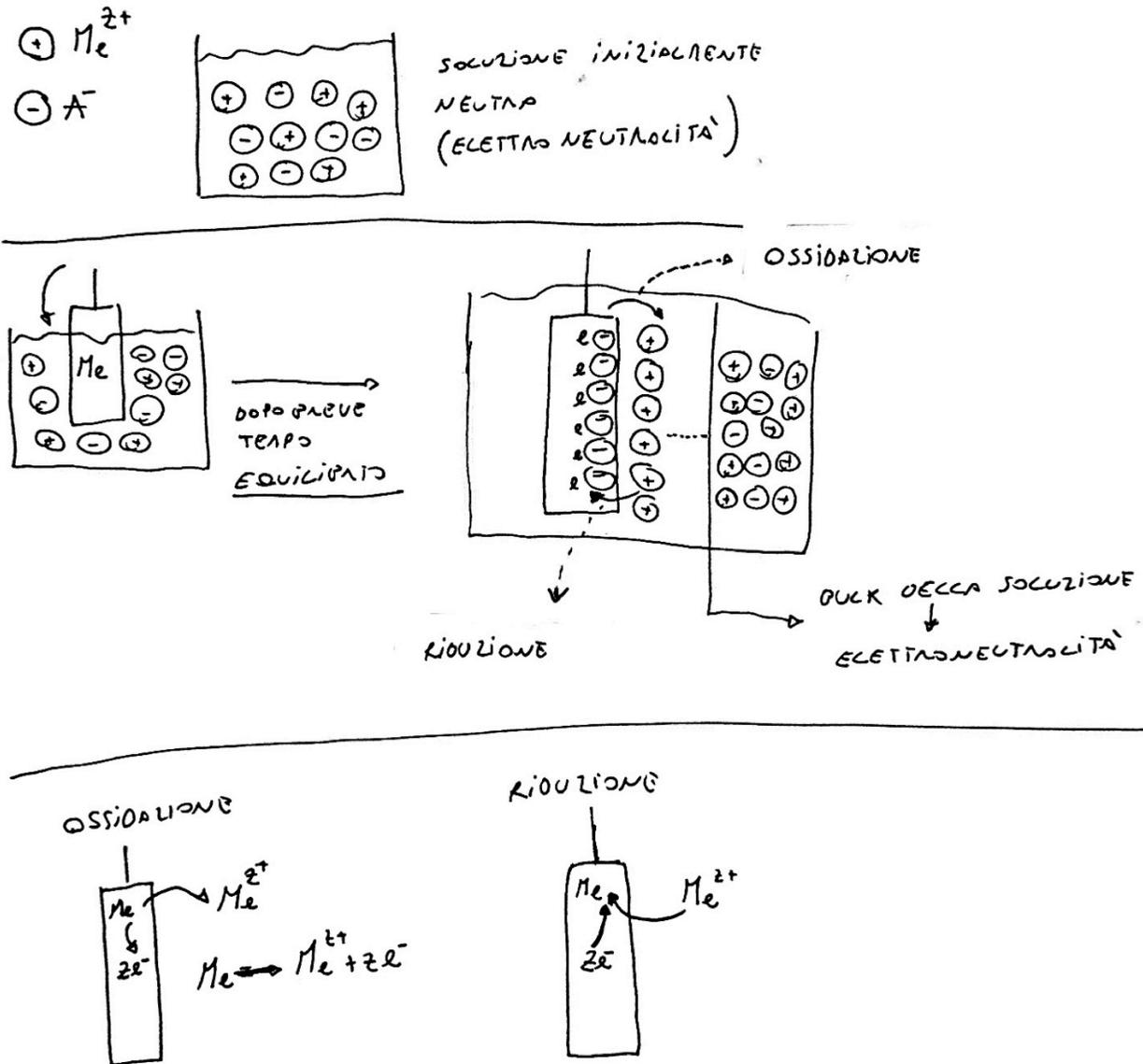
2. I cationi della soluzione si depositano sulla fase metallica combinandosi con la carica negativa superficiale.



- 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).

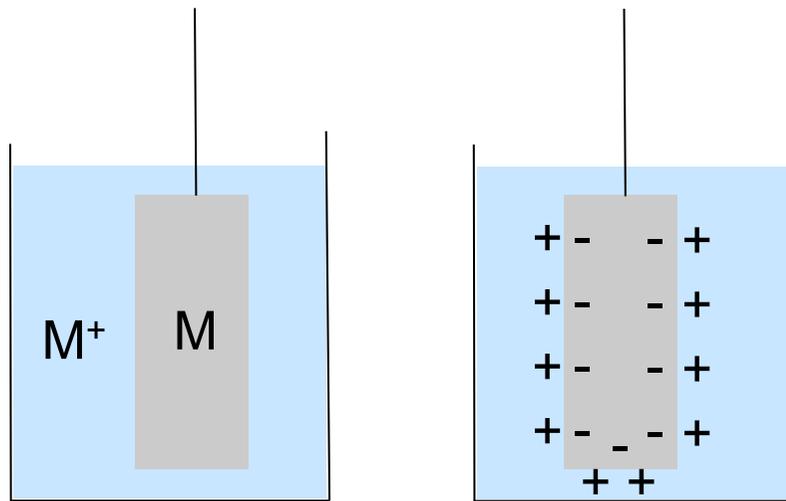


Semicella elettrochimica



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.



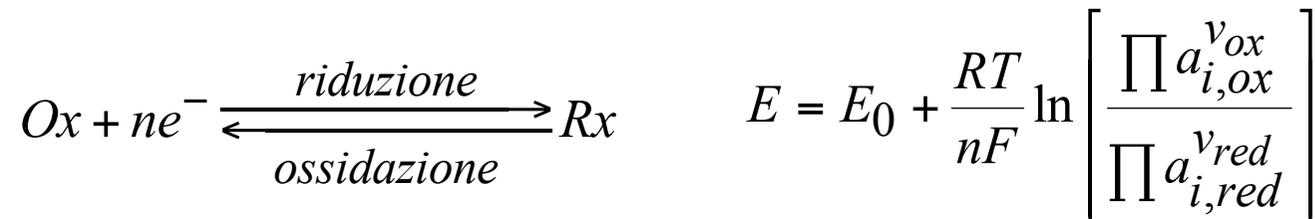
Doppio strato

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) all'equilibrio, 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 $96485,309 \text{ C mol}^{-1}$.

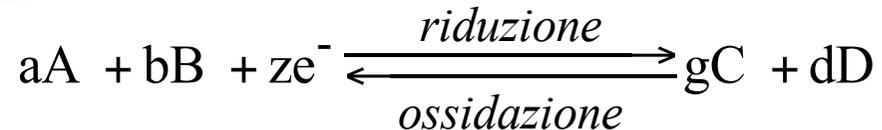
Ossidazione: descrive la perdita di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi aumenta il suo numero di ossidazione.

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

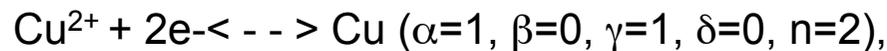


il potenziale è descritto dall'equazione di Nernst:

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

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 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 **all'equilibrio** in condizioni non standard.

Per **equilibrio elettrochimico** si intende la condizione di equilibrio della reazione redox di partenza: **la corrente netta che attraversa l'elettrodo è nulla**

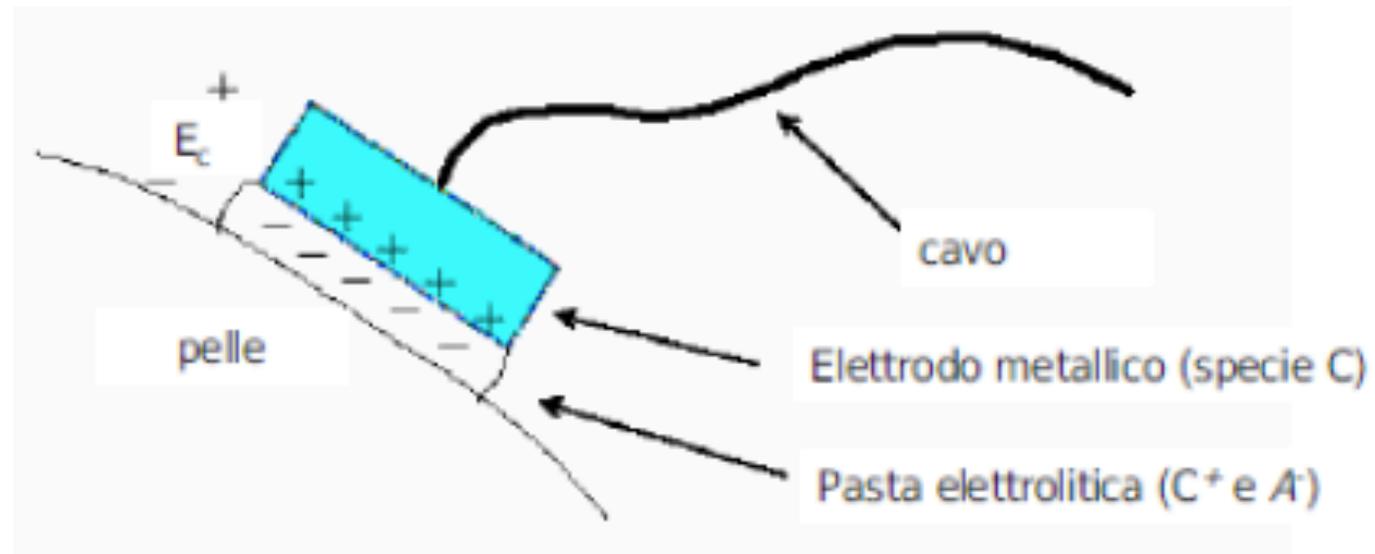
Per misurare il potenziale di 1/2 cella: Non basta altro elettrodo! => altro doppio strato

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

Potenziali standard sono tabulati relativamente all'elettrodo di riferimento

Bioelettrodi

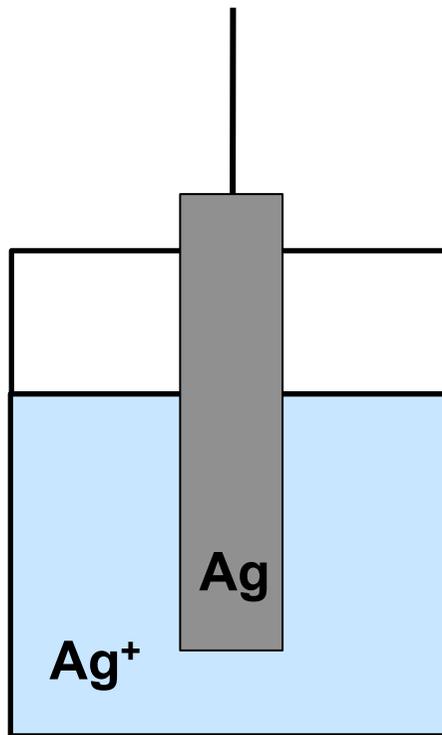
- Assimilabili in tutto e per tutto a semicelle elettrochimiche



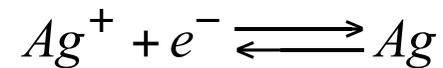
Elettrodi

- Elettrodo di **prima specie**

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



Reazione elettrodica di riduzione



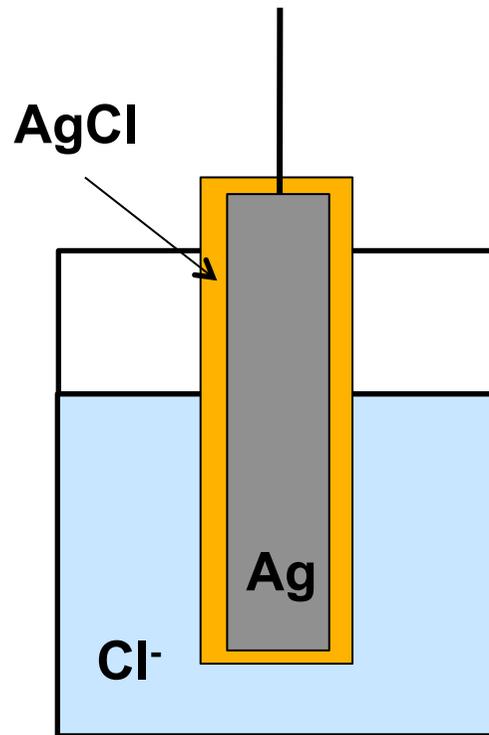
Potenziale a 25 °C

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

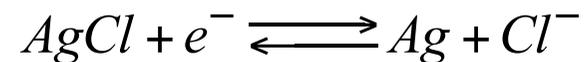
Elettrodi

▪ 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

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

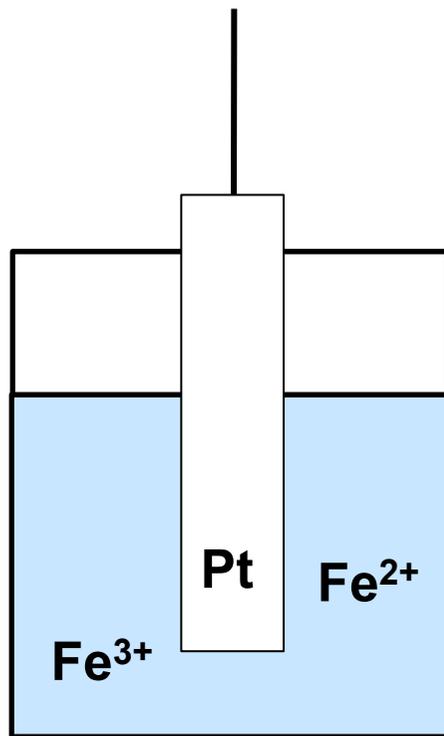
$$a_{AgCl} = 1 \quad \text{Solido cristallino}$$

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

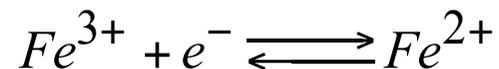
Elettrodi

- 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) (Ag



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

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.