

Esercitazione

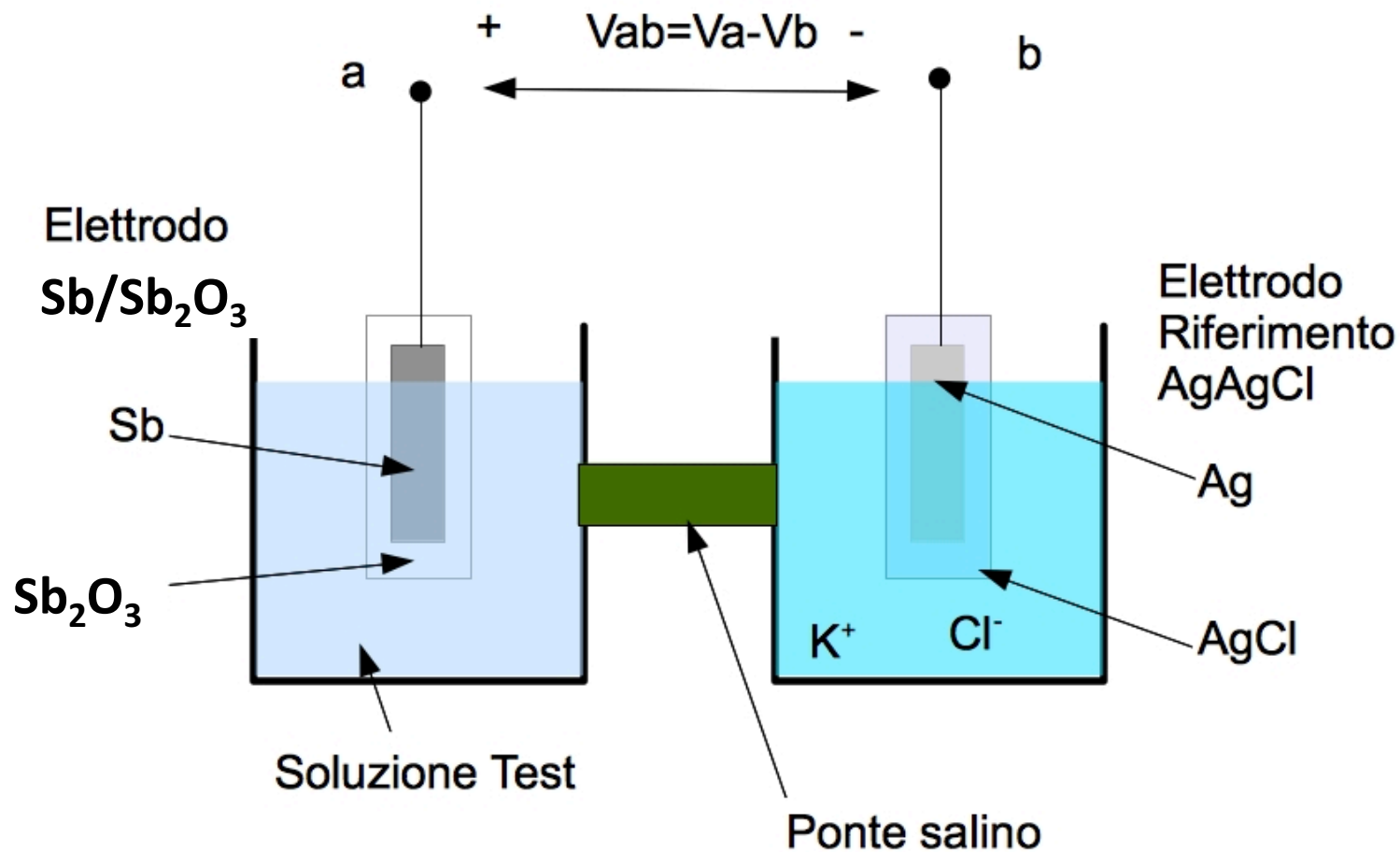
Sensori Chimici 1

Progettare uno strumento lineare per la misura di pH tramite elettrodo antimonio. Progettare il sistema in modo tale che l'uscita sia $V_o = k \cdot \text{pH}$.
Con $k=2$.

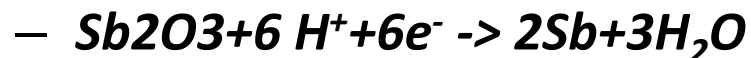
Per misurare il pH possiamo utilizzare la semicella ad Antimonio/Ossido di Antimonio e un elettrodo di riferimento. Ipotizziamo di usare un elettrodo Ag/AgCl per il riferimento.

Il sistema completo è rappresentato in figura.

L'elettrodo di riferimento è in condizioni standard ovvero concentrazione di Cl^- pari a 1M.



In base alla reazione che si sviluppa nella semicella con elettrodo Sb:



Si ottiene la seguente legge di Nernst:

$$E = E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb})} + \frac{RT}{6F} \ln ([\text{H}^+]^6) = E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb})} + 2.303 \frac{RT}{6F} \log ([\text{H}^+]^6) = E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb})} + 2.303 \frac{RT}{F} \log ([\text{H}^+])$$

Da cui:

$$E = E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb})} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

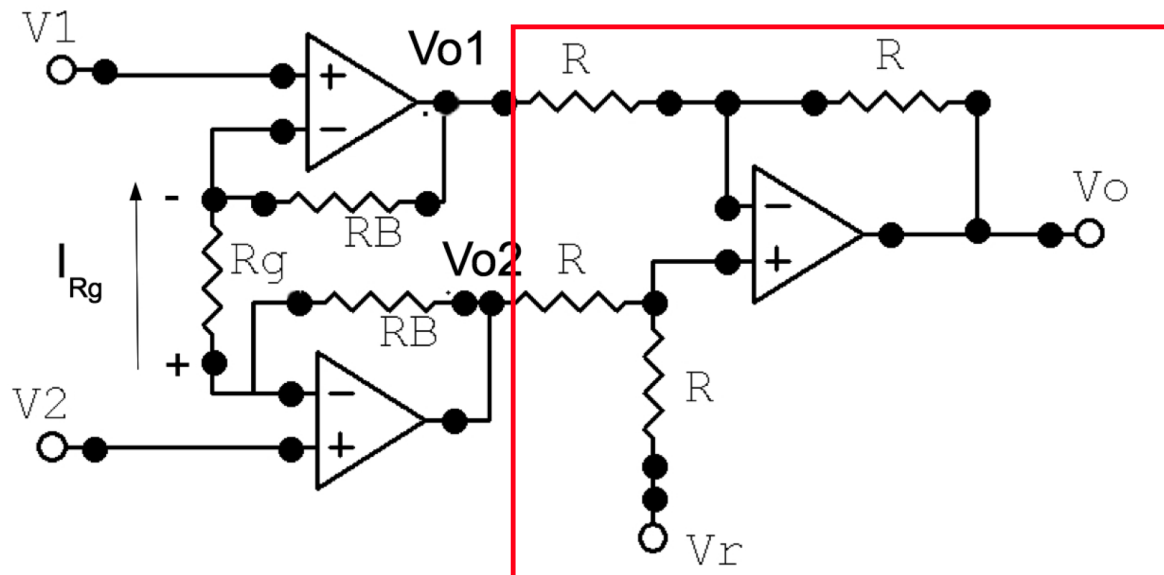
- Si noti che essendo **Sb₂O₃** e **Sb** solidi, la loro concentrazione non compare nella equazione, così come non compare quella dell'acqua, essendo in sostanza assunta invariante.
- Nota: R=8.31 [J K⁻¹ mol], F=96485.3415 [C mol] (R/F = 8.6127*10⁻⁵ [J K⁻¹ C⁻¹] = 8.6127*10⁻⁵ [V K⁻¹]).
- **(RT)/F** vale circa **0.0256 V**, a 25C° ovvero 298 K

Se consideriamo il percorso da **a** a **b** possiamo scrivere il seguente potenziale

$$V_{ab} = E^0 - 2.303(RT/F)pH - E^1$$

Dove E^0 è il potenziale standard della cella di misura e E^1 è il potenziale all'equilibrio dell'elettrodo di riferimento (noto conoscendo il potenziale di riduzione standard e l'attività delle specie ioniche in soluzione).

A questo punto dobbiamo progettare un circuito di lettura che rispetti le specifiche desiderate. Consideriamo il seguente circuito nel quale gli amplificatori sono ideali e vale il corto-circuito virtuale (i terminali – degli operazionali hanno lo stesso potenziale di quelli +).



$$I_{Rg} = (V_2 - V_1) / Rg$$

$$V_{o1} = V_1 - (Rb/Rg)(V_2 - V_1)$$

$$V_{o2} = V_2 + (Rb/Rg)(V_2 - V_1)$$

Il secondo blocco del circuito (quello contrornato di rosso) è un amplificatore differenziale ideale. È possibile dimostrare che, applicando la sovrapposizione degli effetti, l'uscita dallo stadio sia:

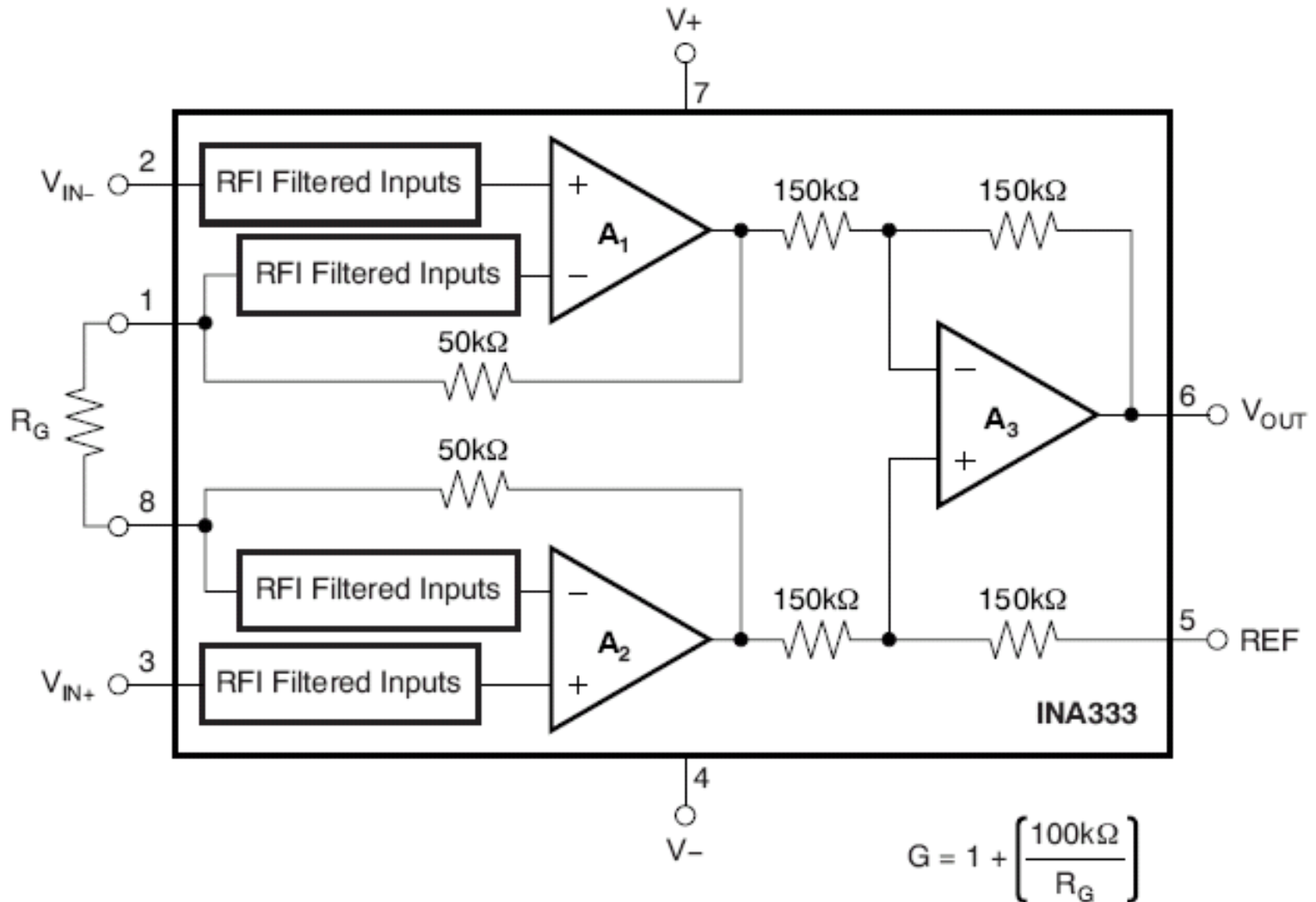
$$V_o = (V_{o2} - V_{o1}) + V_r$$

Sostituendo otteniamo:

$$V_o = (1 + 2Rb/Rg)(V_2 - V_1) + V_r$$

Effettivamente il circuito riportato non è altro che **un amplificatore da strumentazione** (nella slide successiva si riporta lo schema di un amplificatore da strumentazione commerciale) con amplificazione $A = (1 + 2Rb/Rg)$

Schema di un INA333



A questo punto bisogna collegare la cella al nostro amplificatore. In particolare per ottenere l'uscita desiderata dovremo:

- Collegare l'elettrodo $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ all'ingresso invertente dell'amplificatore (il punto **a** sarà collegato all'ingresso V1)
- Collegare l'elettrodo Ag/AgCl all'ingresso non invertente dell'amplificatore (il punto **b** sarà collegato all'ingresso V2)
 - $V_b = 0.22 - 0.0256 \cdot \ln(\text{Cl}) = 0.22\text{V}$ ($[\text{Cl}] = 1$)

In questo modo l'uscita del nostro circuito sarà:

$$\begin{aligned} V_o &= A(V_{ba}) + V_r = -A \cdot V_{ab} + V_r = -A(E^0 - 2.303(RT/F)\text{pH} - E^1) + V_r = \\ &= A \cdot 2.303 \cdot (RT/F)\text{pH} + A \cdot (E^1 - E^0) + V_r \end{aligned}$$

Per ottenere il risultato voluto $V_o = k \cdot \text{pH}$, dobbiamo porre:

$$1) A \cdot 2.303 \cdot (RT)/F = 2$$

E una volta determinato A, dobbiamo imporre

$$2) A \cdot (E^1 - E^0) + V_r = 0 \text{ in modo da ricavare } V_r = -A \cdot (E^1 - E^0) \rightarrow V_r = A(E^0 - E^1)$$