

Lista exercícios voltamétria

Polarografia

Voltametria de redissolução

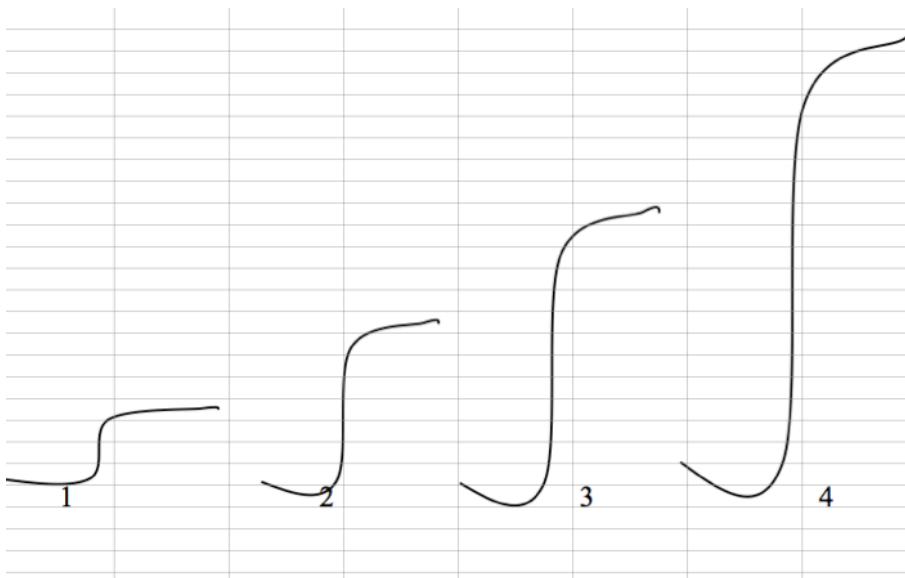
Voltametria cíclica

- 1- polarografia → (teoria)
- a- O que é polarografia de redissolução anódica. Descreva a vantagem desta técnica frente à polarografia clássica.
- b- Polarografia → (prática) A análise de um fármaco foi feita por polarografia DC_T pelo método da adição padrão. Adições consecutivas foram realizadas sobre a amostra padrão o resultado é mostrado abaixo:

Y= (cada linha Y vale 1 mA)

$E_i = -0,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$

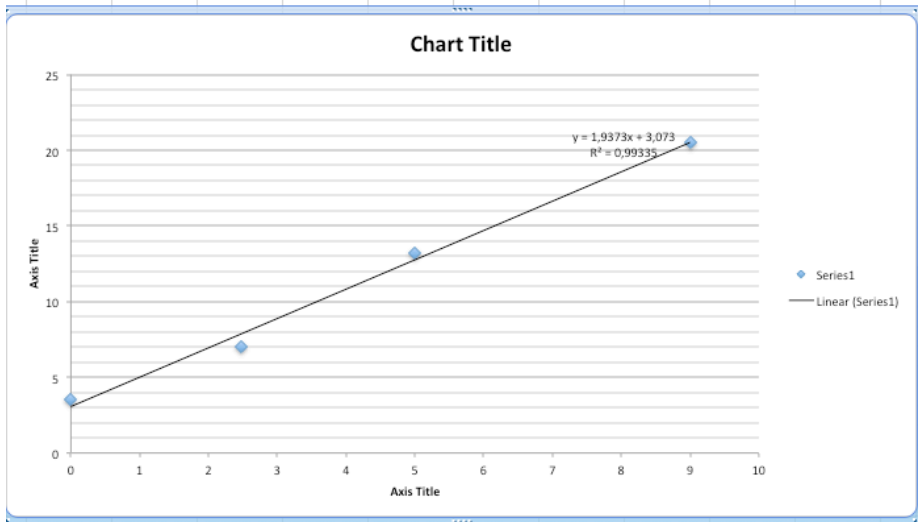
$E_f = -1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$



(1) amostra desconhecida. (2) adição de 50 uL de padrão 5,0 mM; (3) adição de 50 uL de padrão 5,0 mM. (4) adição de 100 ul Calcule a concentração do fármaco. Volume inicial do ES = 100 mL, volume de amostra desconhecida adicionado 1,00 mL.

Concentração de padrão $\mu\text{mol/L}$	Corrente de pico
0,00	3,5
2,47	7

5	13,2
09	20,5



$$y = 1,94 x + 3,03$$

$$0 = 1,94 x + 3,03$$

$$X = 1,56 \text{ umol/L (esse é o valor que está na célula polarográfica)}$$

Para calcular o valor da amostra

$$1,56 * 101 = 1 \cdot [\text{amostra}]$$

$$[\text{amostra}] = 157 \text{ umol/L ou } 0,157 \text{ mmol/L}$$

c- Utilizando o polarograma 3 estime o potencial de meia onda desta substância.

$E_{1/2}$ (divide a altura da onda na metade e lê o valor de do eixo x – potencial) 0,5 V vs Ag/AgCl

2. Polarografia de redissolução (prática).

Determinação de metais pesados (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) por voltametria de redissolução anódica.

Foi realizado o seguinte experimento: Em uma célula polarográfica contendo um eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio, transferiu-se 50 ml da amostra de minério contendo os 4 metais acima e adicionou-se 400 μl de tampão X. Após des aerar a

solução com N_2 , durante aproximadamente 15 min e foi feito o experimento de redissolução anódica.

O dosagem dos metais foi realizada pelo método da adição de padrão utilizando o seguinte procedimento: Preparou uma solução padrão 10 ppm do metal a ser analisado com água desionizada (balão de 100 ml). Foram realizadas adições sucessivas adições de 20 μ l desta solução, na célula traçando os voltamogramas. Sabendo do procedimento experimental determine os potenciais de deposição e de varredura anódica para um metal de sua escolha.

Para isso a seguinte informação é dada:

Valores de potenciais de meia onda (V vs ECS) dos metais no tampão X:

$Cu^{2+} = -0,07$ V, $Pb^{2+} = -0,50$ V, $Zn^{2+} = -1,1$ V; $Cd^{2+} = -0,65$ V,

A_ Faça um esquema da curva de calibração obtida e indique como deverá ser feita a determinação de cobre? (veja foto)

b- Cádmio pode ser analisado nesta amostra sem nenhum interferente? em caso negativo quais seriam esses interferentes? Em caso afirmativo como seria a curva esperada?

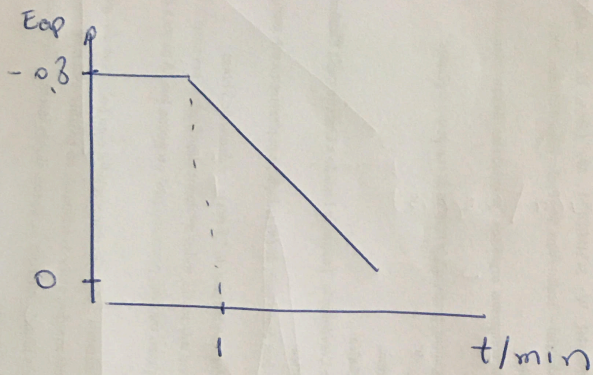
Sim, o potencial de cádmio pode ser analisado sem nenhum interferente pois o seu $E_{redução}$ é bem diferente dos demais íons. A vantagem na voltametria que ao varrer o potencial podemos analisar vários íons em uma mesma amostra. A curva esperada é mostrada no voltamograma abaixo.

Observe que vc continua enxergando os íons que reduzem antes do Cádmio na análise mas eles não interferem. Na varredura anódica aparece o pico de Cadmio em -0,65 V vs ECS - logo a seguir em -0,50 o pico do chumbo e em -0,07 o cobre. A posição do pico não interfere na análise do cobre,

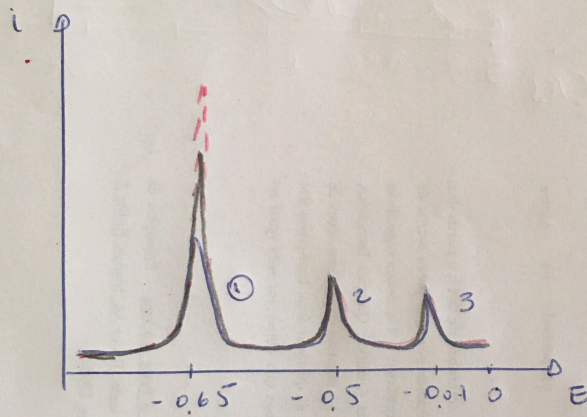
N1 prática vc poderia ter escolhido outro potencial para depositar:

depositar somente o cobre -0,4 V vs ECS e varre até +0,1 V (para garantir que todo o pico do cobre vai ficar bem visível. (1 pico)

segue foto

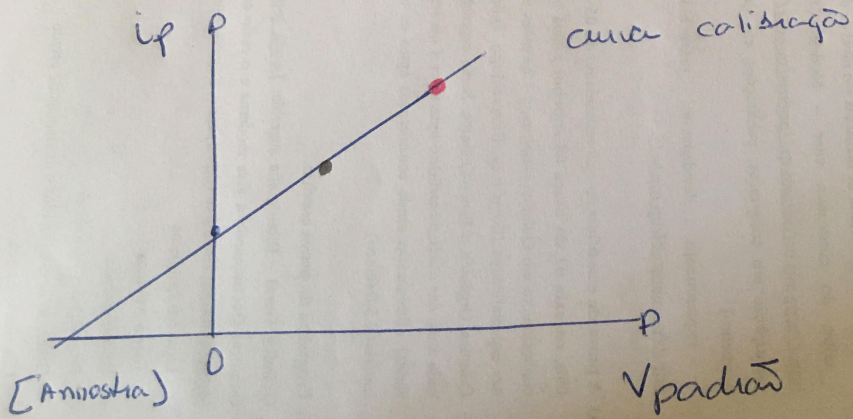


Etapa varredura anódica - polarograma



- 1 - cadmio
- 2 - chumbo
- 3 - cobre

— adição padrão Cd
 - - - adição + Cd^{2+}



3- A figura abaixo mostra a medida de voltametria de redissolução anódica de um eletrodo de mercúrio para uma série de adições de cobre em água de torneira acidificada.

A- Qual o potencial a ser utilizado no estágio de concentração do cobre, Qual é a reação que está ocorrendo?

Escolheria potencial de $-0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$

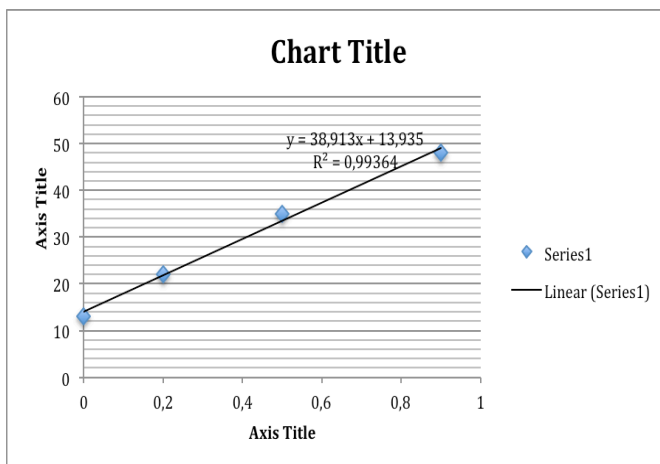


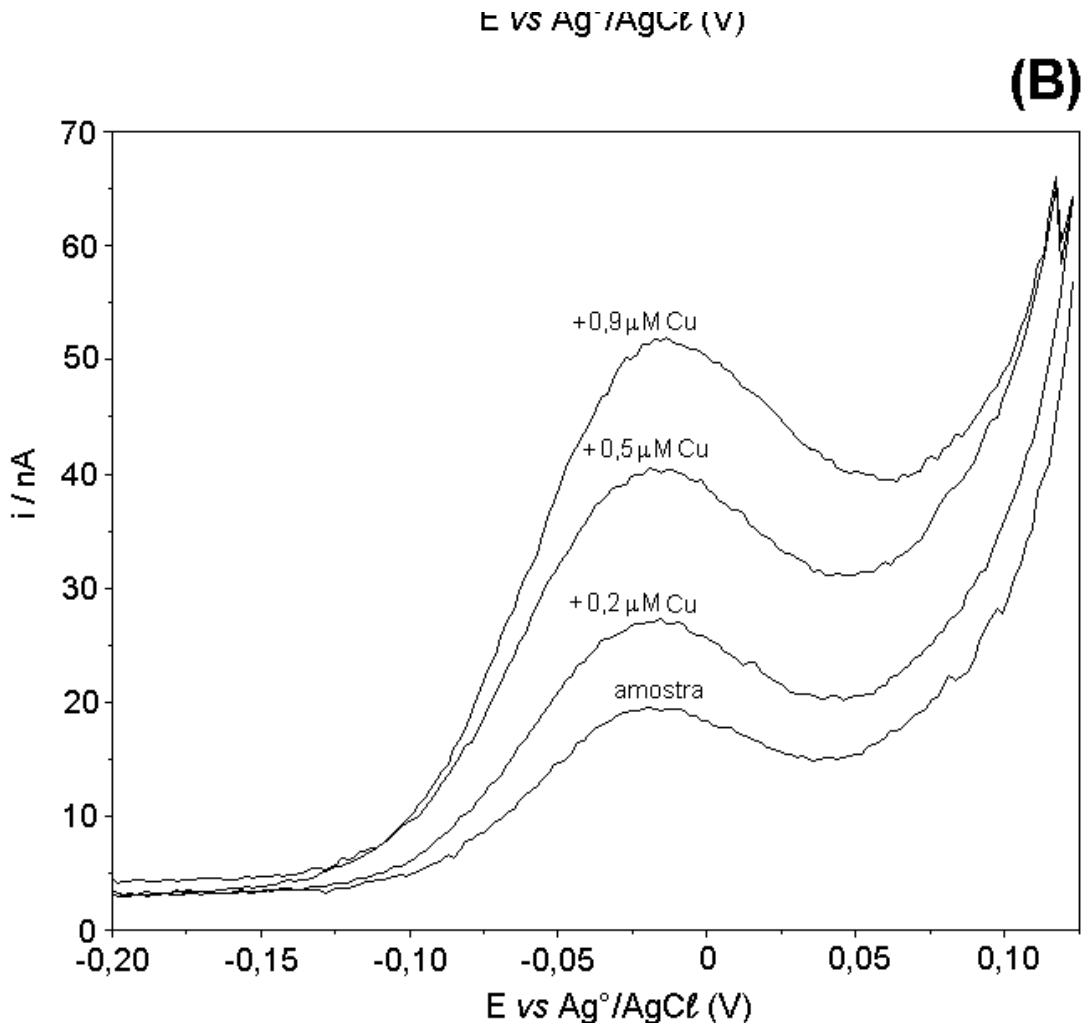
B- Qual a reação ocorre durante o estágio de dissolução ? $\text{Cu}^0 = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}$

C- determine a concentração de cobre na água de torneira.

$$Y = 38,91 x + 13,94$$

$$X = 0,35 \text{ uM}$$





4- Defina os termos:

corrente de migração, convecção e difusão. Quais destes termos devem ser eliminados em uma análise voltamétrica?

Corrente de migração _ Provém da oxidação ou redução da parcela de analito que alcança a superfície do eletrodo por efeito da atração eletrostática.

Corrente de convecção- corrente que surge devido a movimentação de agitação mecânica da amostra.

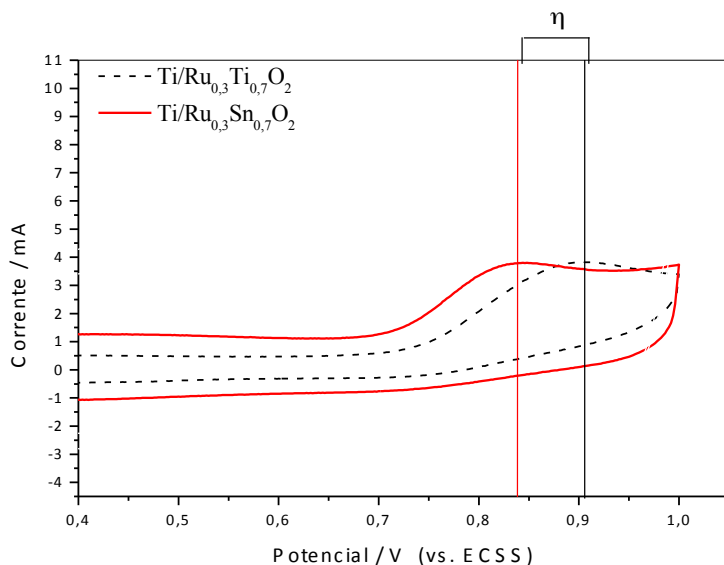
Corrente de difusão- A descrição macroscópica qualitativa do processo de transporte por difusão é simples. Um gradiente de potencial químico resultante de uma distribuição de concentração não uniforme é equivalente a uma força generalizada para a difusão, e essa força por sua vez produz um fluxo difusivo. O movimento dos íons surge devido ao gradiente de concentração.

voltametria elimina-se as correntes de migração com a dição de ES e a corrente de convecção fazendo as medidas sem agitação.

5- Qual o motivo de se empregar alta concentração de eletrólito de suporte nas análises voltamétricas?

R- O motivo é para eliminar a corrente de migração da análise voltamétrica.

6- a- Na figura é mostrado voltamogramas de dois materiais de eletrodo obtidos na oxidação de fenol em meio ácido.



a- O processo de oxidação de fenol é reversível? Qual o critério usado para justificar sua resposta.

Não é reversível – usei a ausência de pico reverso.

b- Quais as características de um voltamograma para um sistema reversível?

- A separação entre os potenciais de pico ($E_{pa}-E_{pc}$) é igual a $59/n$ mV, para qualquer velocidade de varredura (n = no. de elétrons).
- O número de elétrons envolvidos em um processo reversível pode ser determinado.
- A relação de correntes (i_{pa}/i_{pc}) é igual a 1, independente da velocidade de varredura utilizada.
- A corrente de pico cresce linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.