

Corso di Chimica Analitica I e Laboratorio

A.A. 2006/2007

Esercitazione
sull' interpretazione
delle caratteristiche voltammetriche

Gruppo composto da:

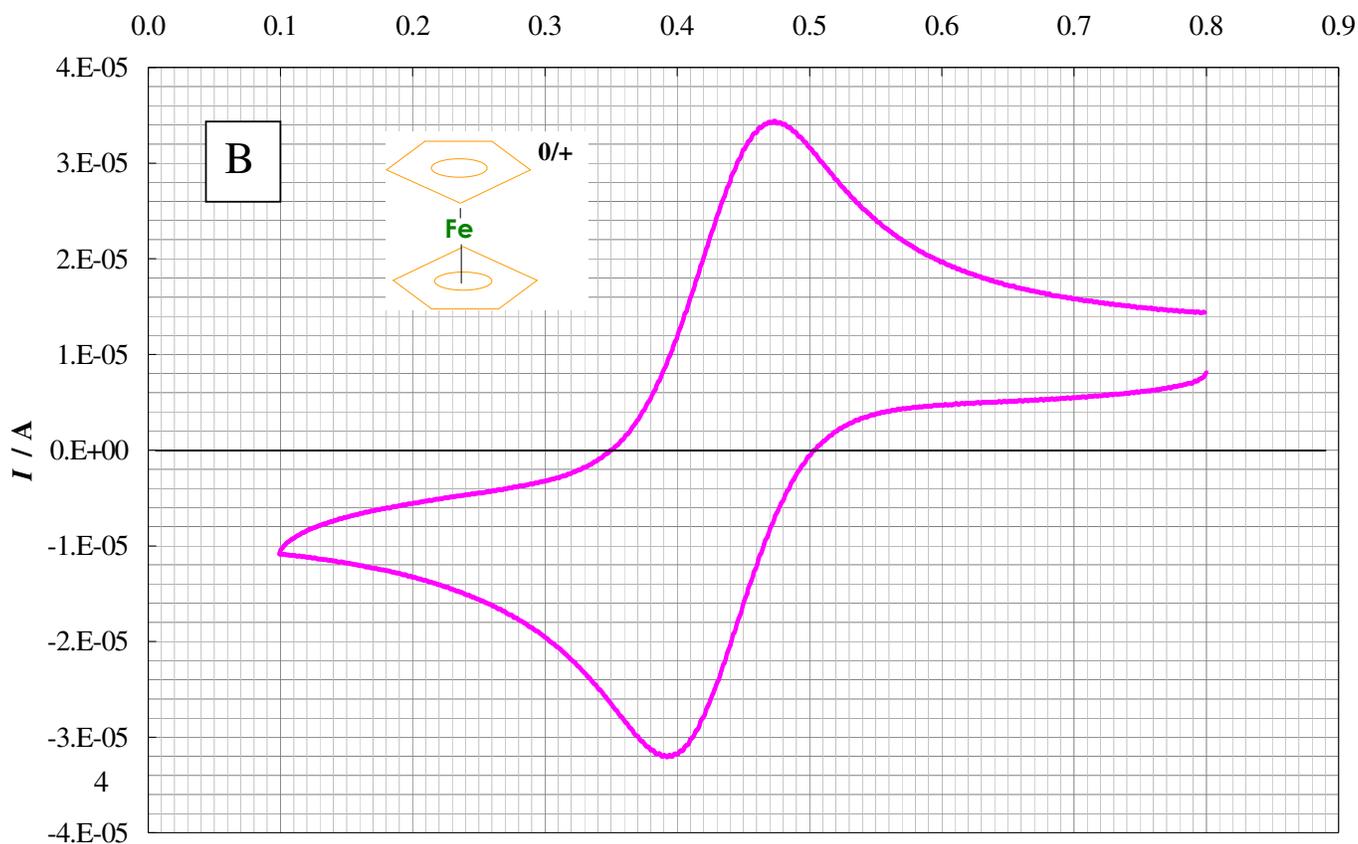
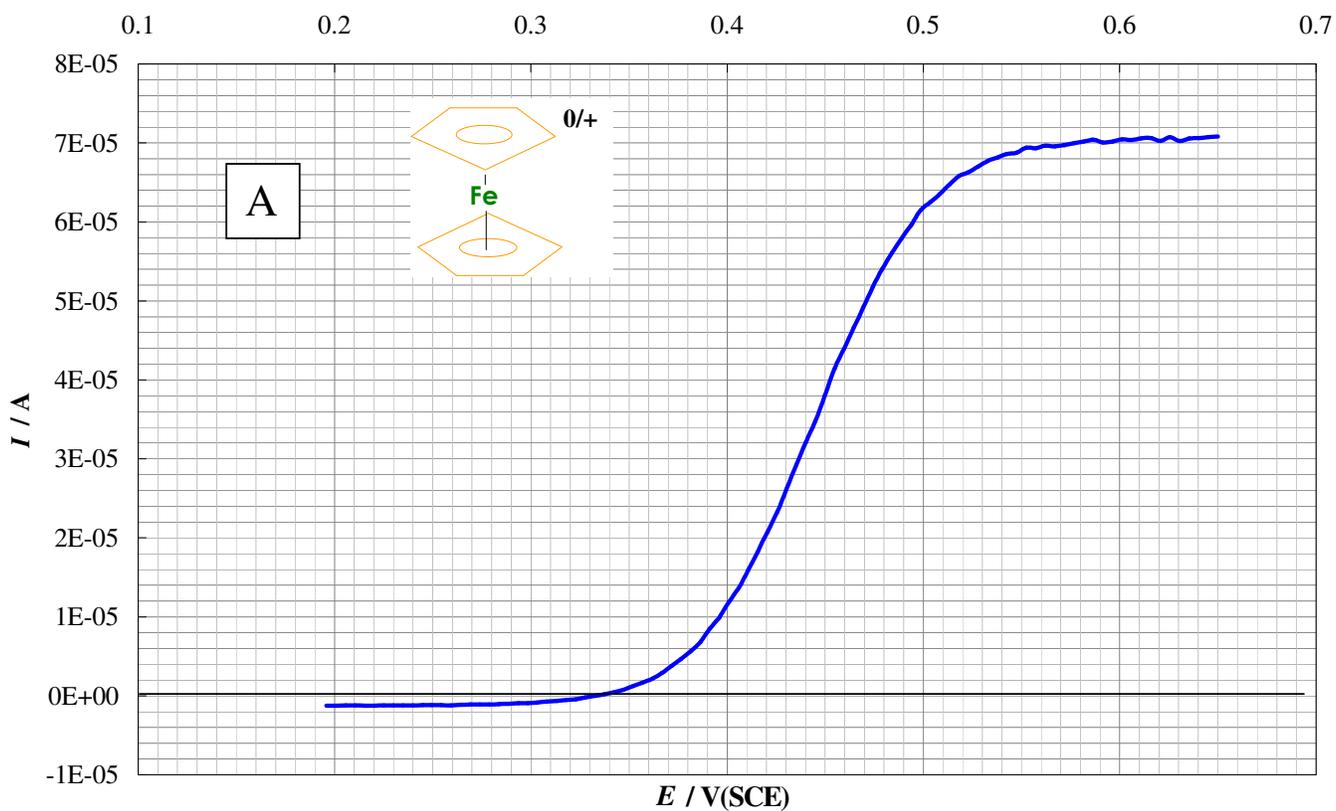
Data:

Parte prima:
analisi morfologica
(= della forma) dei picchi

Esercizio 1.1: voltammetria stazionaria e non stazionaria

Sistema: **Ferrocene** in acetonitrile
con elettrolita di supporto tetrabuttilammonio perclorato TBAP 0.1 M
su elettrodo di lavoro di grafite vetrosa oppure di platino

$E / V(\text{SCE})$



Il processo osservato sull'elettrodo di lavoro è l'ossidazione, monoelettronica e chimicamente ed elettrochimicamente reversibile, del ferrocene a catione ferricinio:



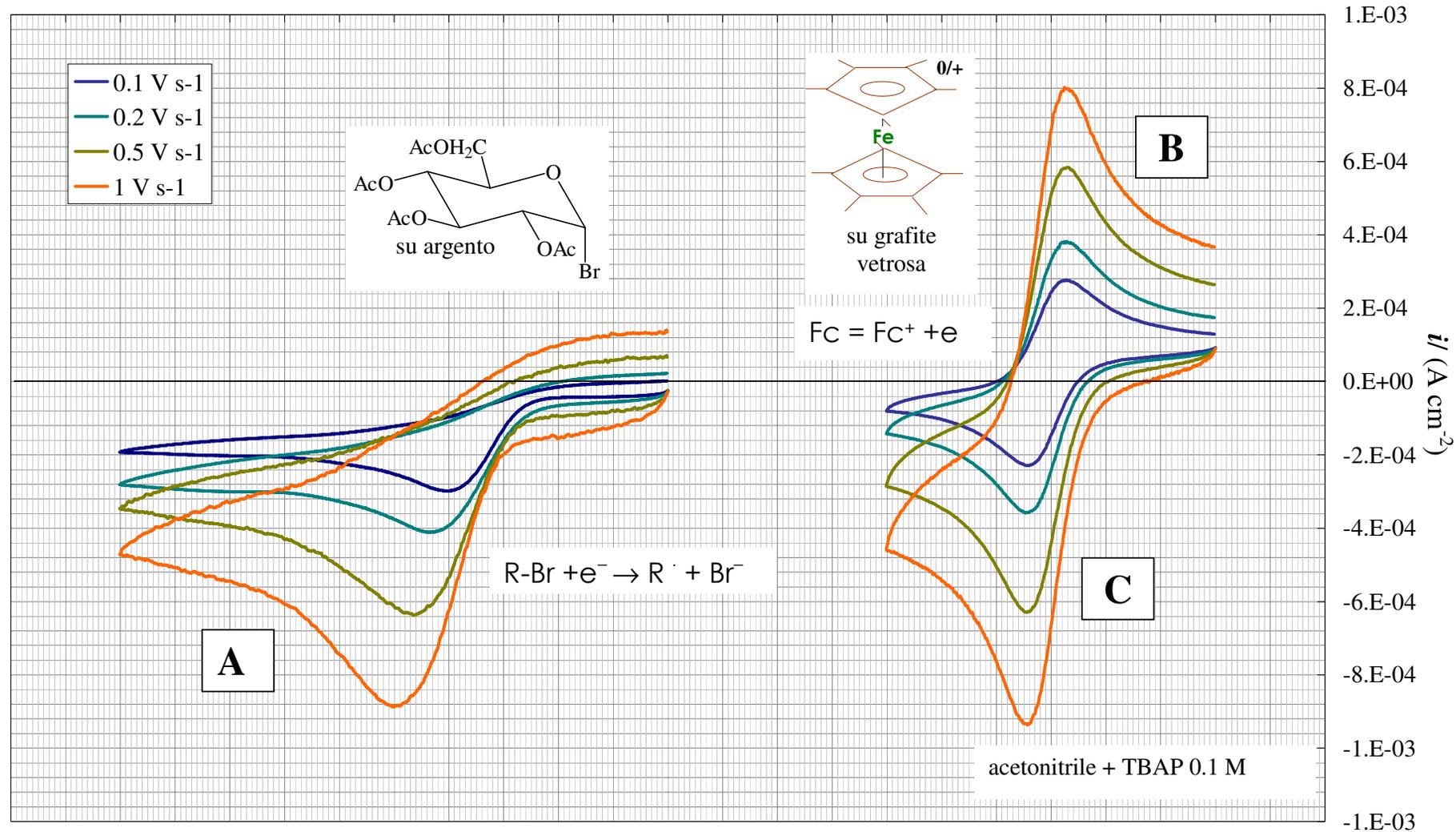
I due segnali a fianco sono stati registrati sullo stesso sistema, ma a diverse velocità di scansione.

Il voltammogramma ["stazionario"] ottenuto a 5 V s ⁻¹ è ...	Il voltammogramma ["non stazionario, ciclico"] ottenuto a 200 V s ⁻¹ è ...
Disegnate qualitativamente il segnale E vs t che è stato imposto all'elettrodo di lavoro	Disegnate qualitativamente il segnale E vs t che è stato imposto all'elettrodo di lavoro
<p>Con opportuna costruzione sui grafici a fianco ricavate i seguenti parametri caratteristici (con le udm):</p> <p>Potenziale di mezz'onda $E_{p/2} =$</p> <p>Corrente limite $I_L =$</p>	<p>Con opportuna costruzione sui grafici a fianco ricavate i seguenti parametri caratteristici (con le udm):</p> <p><u>Segnale anodico:</u></p> <p>Potenziale di picco $E_{p,a} =$</p> <p>Larghezza del picco a metà altezza $E_{p,a} - E_{p,a/2} =$</p> <p>Corrente di picco $I_{p,a} =$</p> <p><u>Segnale catodico:</u></p> <p>Potenziale di picco $E_{p,c} =$</p> <p>Larghezza del picco a metà altezza $E_{p,c} - E_{p,c/2} =$</p> <p>Corrente di picco $I_{p,c} =$</p> <p>Distanza tra il potenziale di picco anodico e quello catodico: $E_{p,a} - E_{p,c} =$</p>

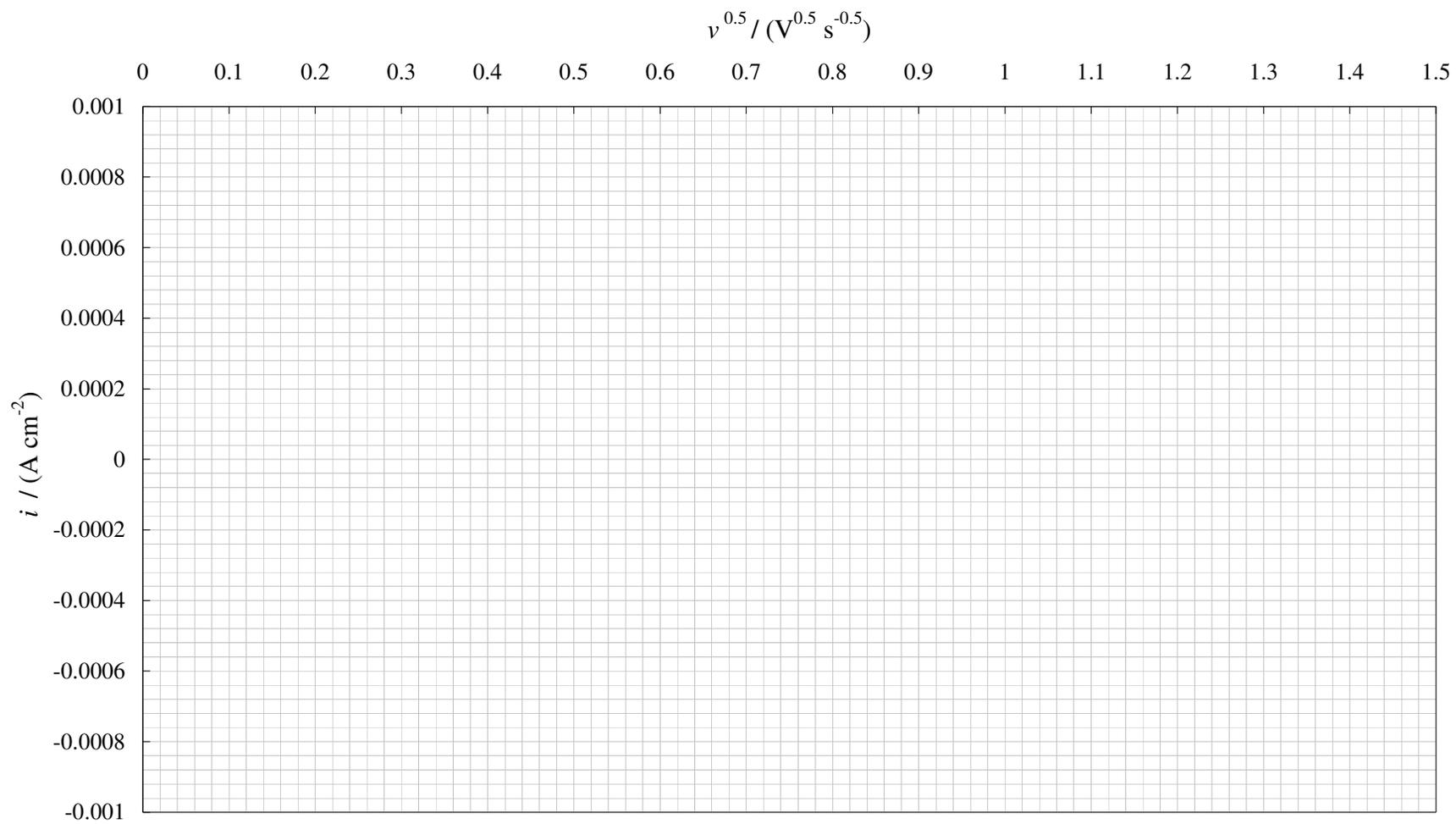
Esercizio 1.2: reversibilità ed irreversibilità elettrochimica

$E / \text{V(SCE)}$

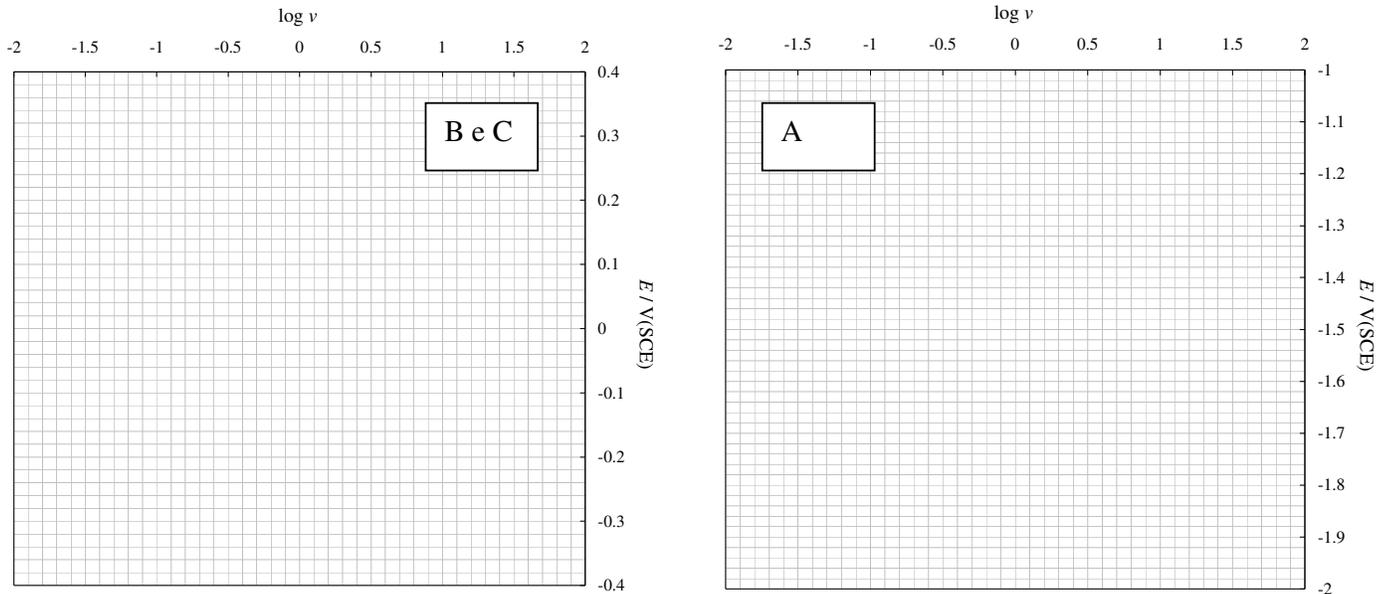
-2.0 -1.9 -1.8 -1.7 -1.6 -1.5 -1.4 -1.3 -1.2 -1.1 -1.0 -0.9 -0.8 -0.7 -0.6 -0.5 -0.4 -0.3 -0.2 -0.1 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4



Rilevare le correnti di picco dei picchi A, B e C
e verificarne la dipendenza lineare dalla radice quadrata della velocità di scansione



Rilevare i potenziali dei picchi A, B e C e verificare quale dipendenza abbiano dal logaritmo (decimale) della velocità di scansione:



Qual è a 0.2 V s^{-1} la larghezza dei picchi a mezza altezza?

Picco A:

Picco B:

Picco C:

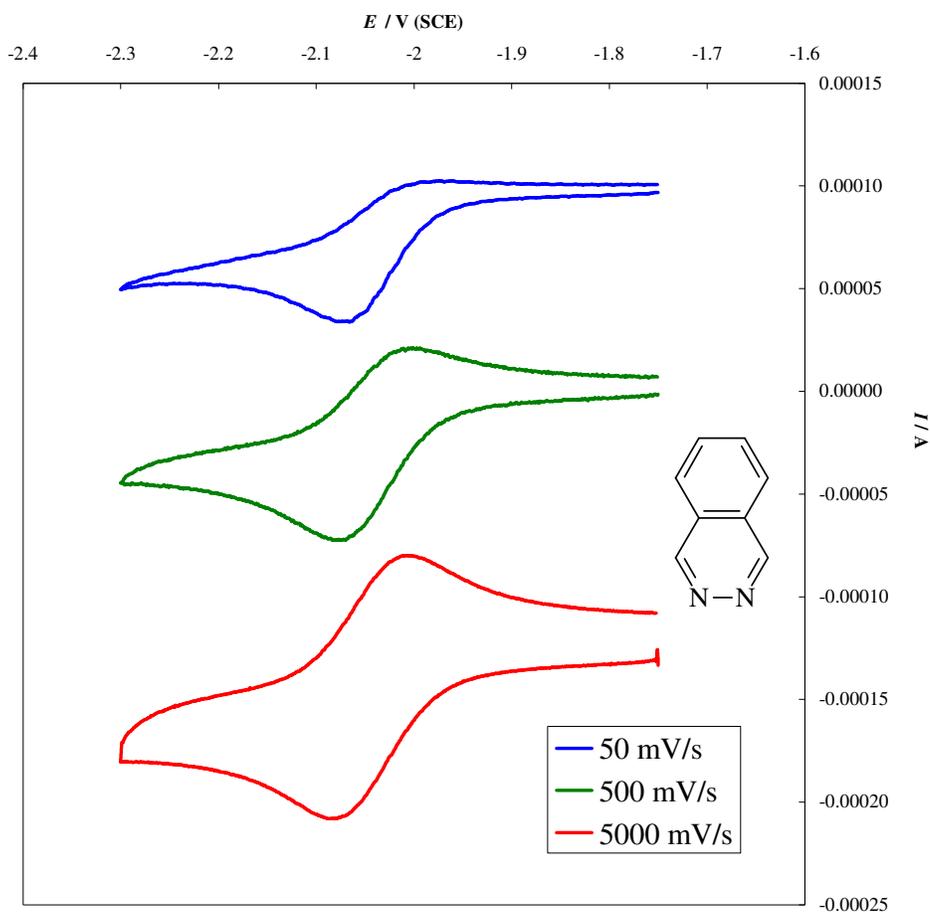
Sulla base delle osservazioni precedenti, come classificate i 3 picchi della figura?

	Ossidazione o riduzione?	Elettrochimicamente reversibile o irreversibile?	Chimicamente reversibile o irreversibile?
A			
B			
C			

Esercizio 1.3:

reazioni chimiche successive e reversibilità chimica

Quelli sotto rappresentati sono i picchi CV per la riduzione di ftalazina 0.00005 M in ACN + TEAHFP 0.1 M su elettrodo a grafite vetrosa.

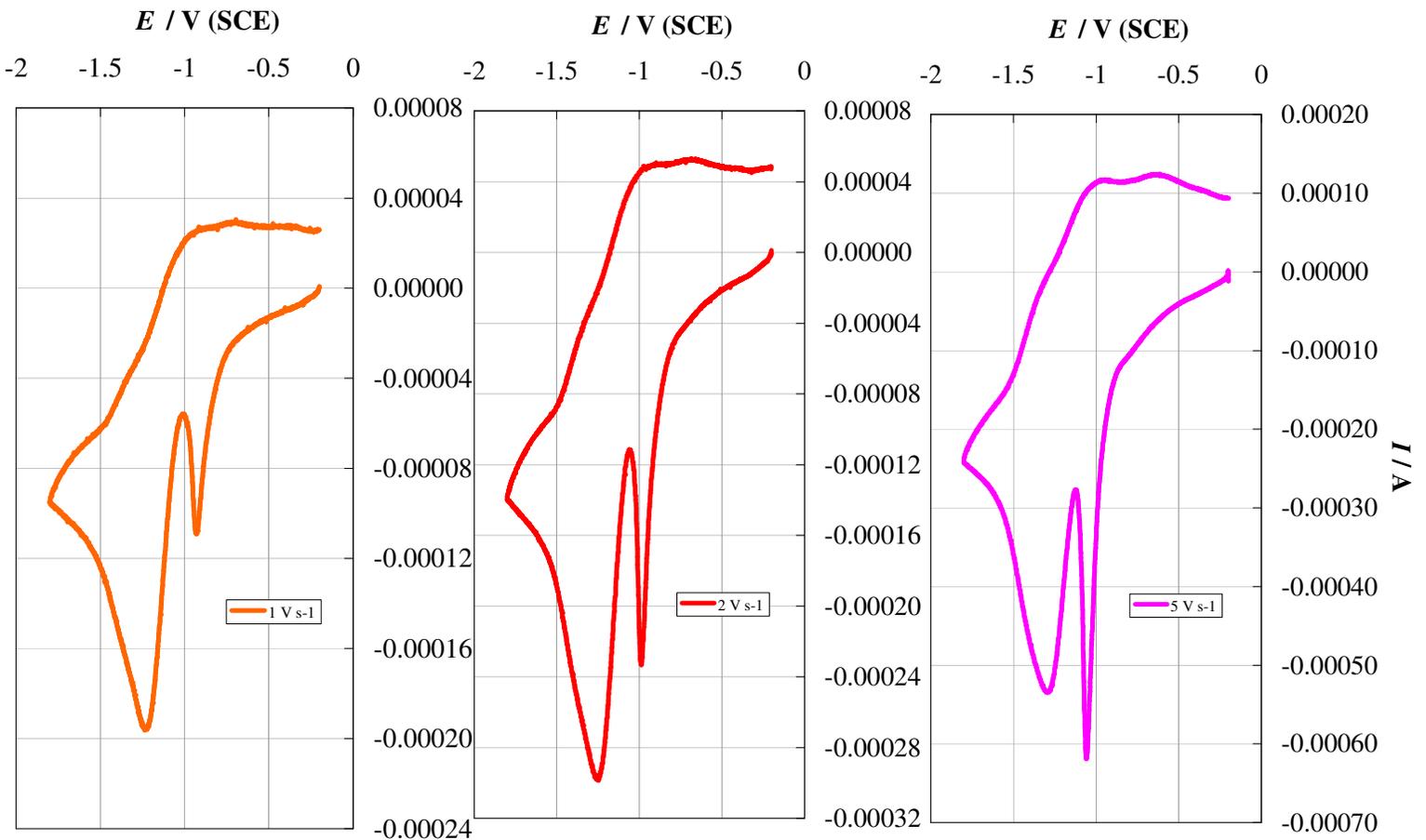
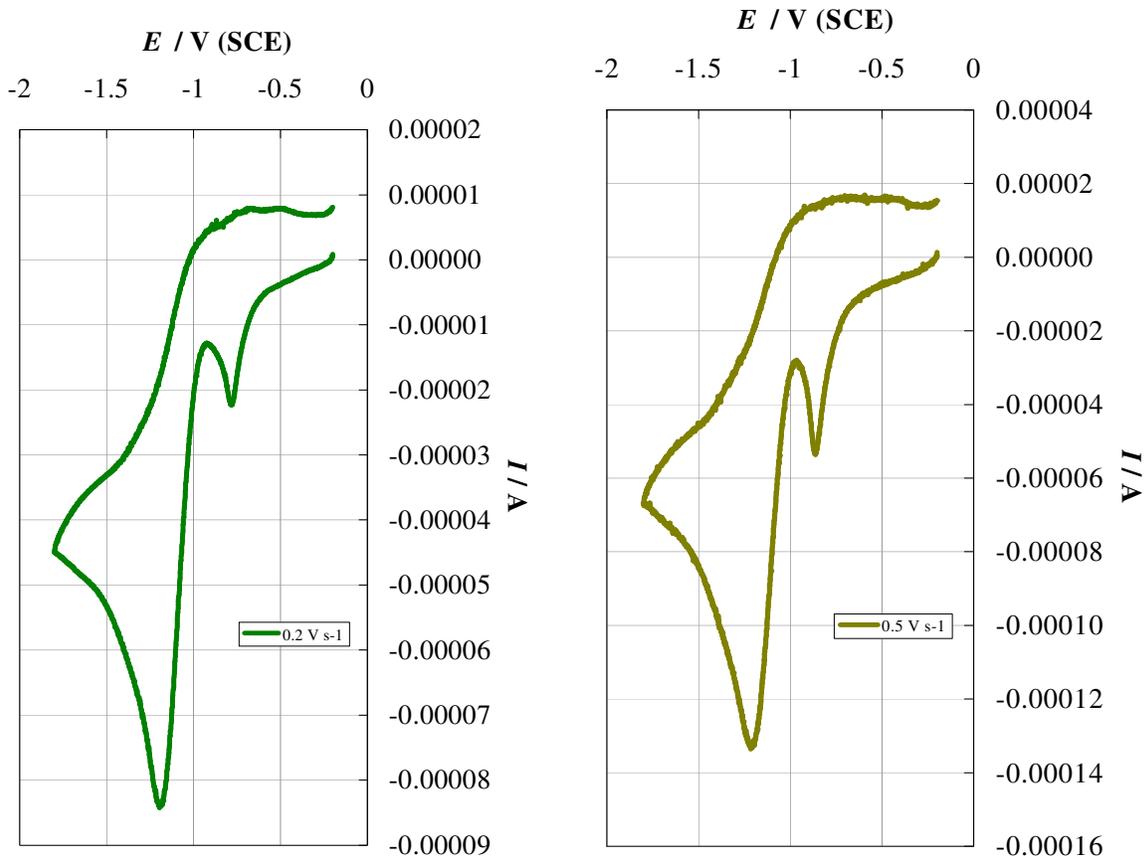


Se dovete giudicare dal picco a bassa velocità, direste che tale riduzione è chimicamente _____

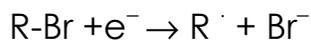
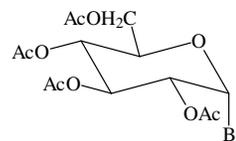
Ma considerando il picco ottenuto ad alta velocità, essa appare chimicamente _____

Che cosa possiamo dunque concludere dunque sul meccanismo complessivo di questa riduzione? _____

Esercizio 1.4: Picchi "diffusivi" e picchi "di adsorbimento"



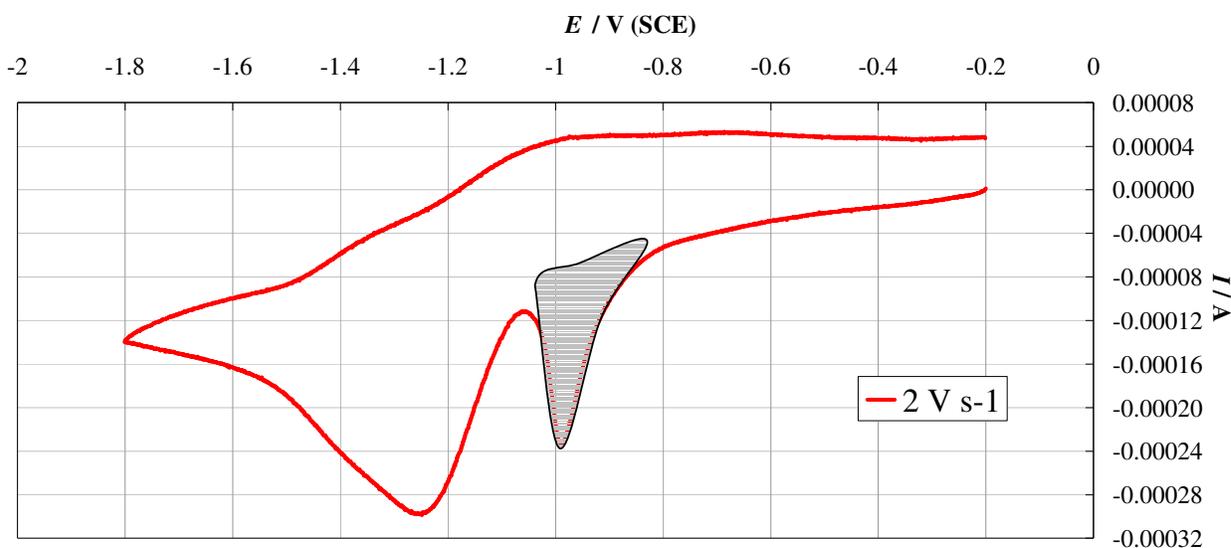
Quelli a fianco rappresentati sono i segnali CV per la riduzione dell'acetobromoglucosio, un alogenuro organico, in concentrazione 0.002 M, su argento, in ACN + TEATFB 0.1 M.



I segnali principali, che crescono regolarmente con la concentrazione della sostanza in soluzione, sono preceduti da un picco più piccolo, che nelle condizioni suddette non cresce con la concentrazione del reagente e non è dovuto alla presenza di impurezze in tracce.

Di che cosa si tratta e a che cosa corrisponde? _____

Come mai all'aumentare della velocità di scansione [a proposito: notate che nei grafici a fianco di velocità in velocità la scala y si allarga progressivamente] la corrente del picchetto aumenta di più rispetto a quella del picco principale?

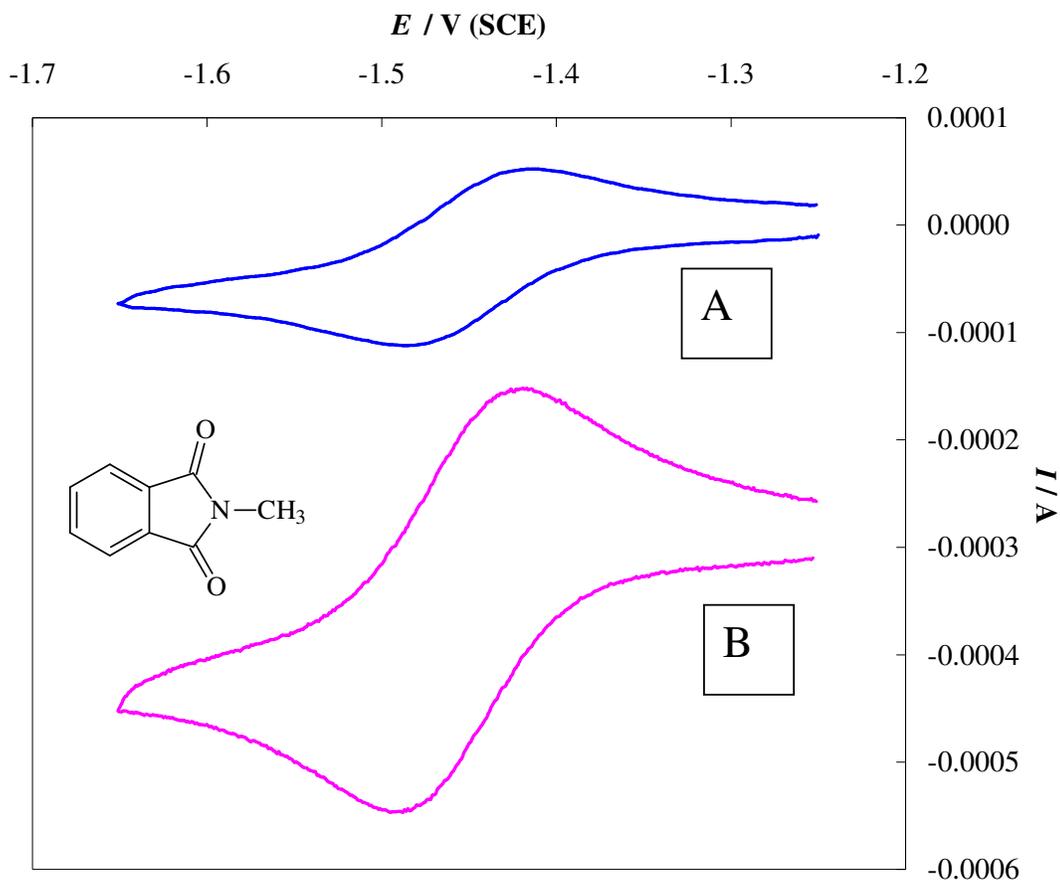


Se integriamo il picchetto, tenendo presente che l'asse dei potenziali è anche un asse del tempo in quanto in voltammetria ciclica il potenziale varia linearmente col tempo, che cosa otteniamo? _____

E se dividiamo il risultato per la costante di Faraday? _____

Parte seconda:
fattori che influenzano
la corrente (l'altezza)
dei picchi

Esercizio 2.1: Effetto della superficie elettrodica



Sono i segnali relativi alla riduzione e successiva ossidazione della ftalimide 0.00075 M in acetonitrile + TEATFB 0.1 M a 2 V s^{-1} .

Sono stati ottenuti nella medesima soluzione, ma su due elettrodi diversi, un disco di grafite vetrosa di superficie 0.071 cm^2 e un filo di Pt ricoperto di Ag di superficie 0.165 cm^2 .

Quale segnale è stato registrato su GC?

Quale su Ag?

In ambedue i casi il processo è:

chimicamente _____

ed elettrochimicamente _____

Uno dei due elettrodi esercita un effetto catalitico? _____

Esercizio 2.2: effetto della concentrazione

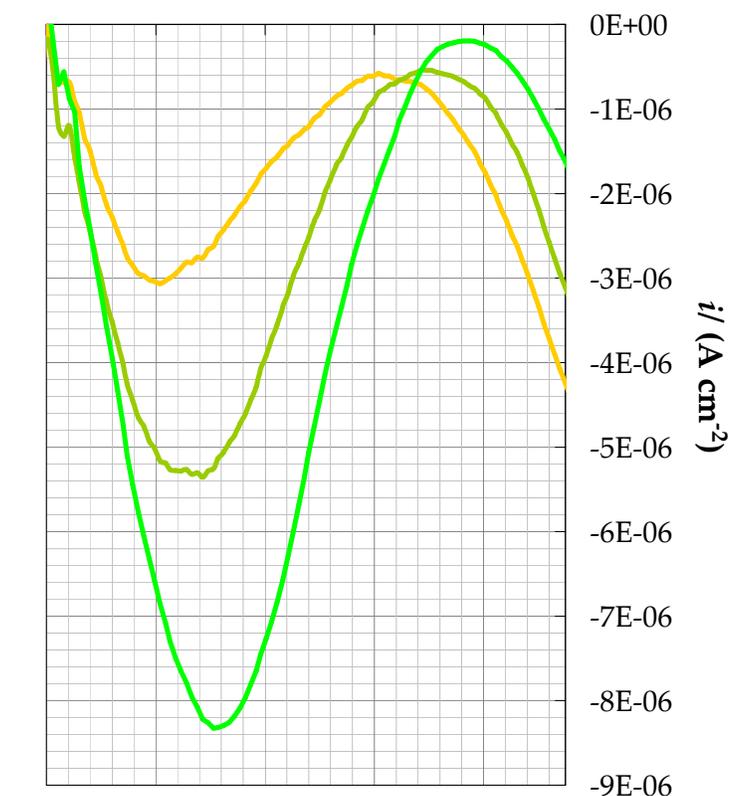
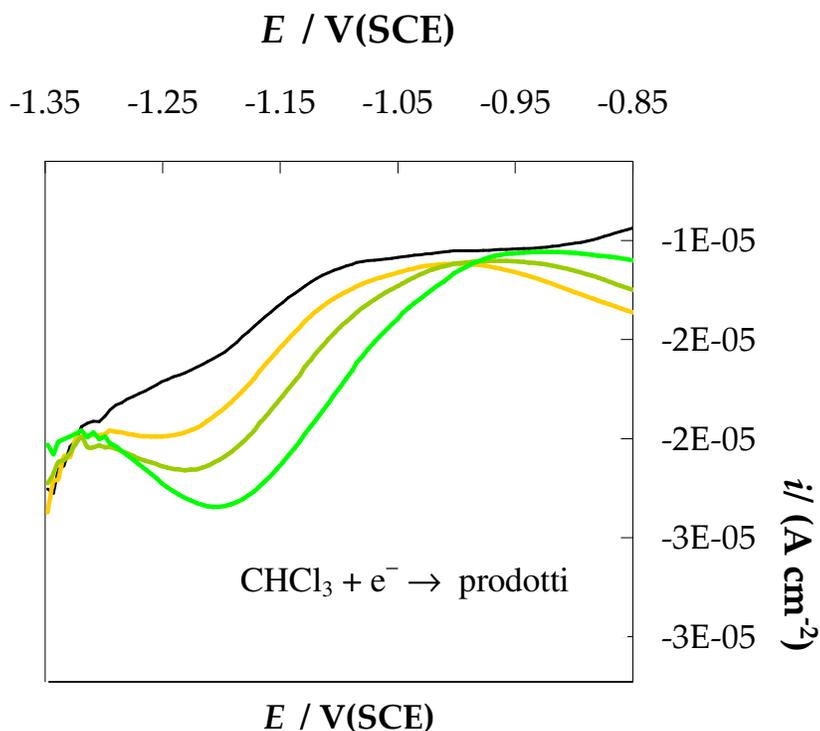
Rileviamo tracce di cloroformio CHCl_3 in acqua mediante *differential pulse voltammetry* su elettrodo catalitico di Ag col metodo dello standard interno (due aggiunte di standard dopo l'aggiunta del campione incognito ad un volume iniziale di fondo).
 Otteniamo i risultati seguenti:

$V_0 = 0.050 \text{ dm}^3$

+ 0.001 cm^3 di soluzione campione
 a c_x di CHCl_3

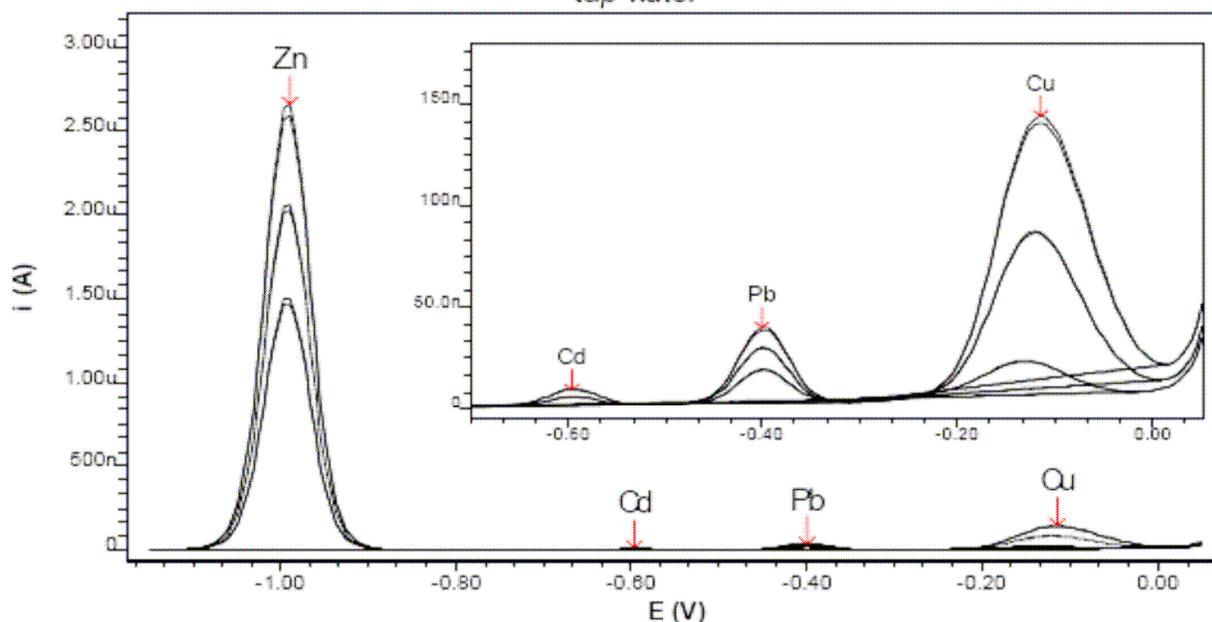
+ 0.0005 cm^3 di soluzione standard
 a $c_s = 0.000025 \text{ M}$

+ altri 0.0007 cm^3 di soluzione
 standard



Ecco ora un **protocollo standardizzato** che viene utilizzato per il **rilevamento contemporaneo di diversi metalli pesanti presenti in tracce nelle acque**. [fonte: Metrohm Application Bulletin No. 231/2]

Determination of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper acc. to DIN38406/16
tap water



Metodo: Voltammetria di *stripping* anodico

Elettrodo di lavoro: Elettrodo a goccia pendente di mercurio (HMDE)

Soluzioni standard: Zn^{2+} 10 mg dm^{-3} , Cd^{2+} 0.1 mg dm^{-3} , Pb^{2+} 0.5 mg dm^{-3} , Cu^{2+} 2.5 mg dm^{-3} , tutte preparate con HNO_3 0.014 M.

Soluzione incognita: acqua di rete, anch'essa diluita con HNO_3 0.014 M

Soluzione aggiuntiva: KCl 1.5 M + CH_3COONa 0.5 M

Protocollo operativo:

1. Inserire in cella 10 cm^3 di soluzione incognita e 1 cm^3 di soluzione aggiuntiva
2. Disaerare insufflando azoto per 300 secondi, poi deviare l'azoto al di sopra della soluzione
3. Portare l'elettrodo di lavoro a -1.15 V(SCE) per 90 secondi, agitando (a 2000 rotazioni per minuto).
4. Togliere l'agitazione ed aspettare ancora 10 secondi.
5. Registrare il voltammogramma corrispondente ad una scansione anodica (in senso positivo) del potenziale, da -1.15 V a -0.05 V, alla velocità di 60 mV/s, in modalità differenziale ad impulsi (DPV; parametri: pulse amplitude 50 mV, potential step 6 mV, step time 0.1 s).
6. Aggiungere 0.1 cm^3 delle soluzioni standard e ripetere i passi da 2 a 5.
7. Aggiungere ancora 0.1 cm^3 delle soluzioni standard e ripetere i passi da 2 a 5.

Analizziamo i dettagli di tale protocollo:

Perché per questa applicazione si è scelto il metodo di *stripping*?

Perché come elettrodo di lavoro si è scelto il mercurio?

E perché il mercurio a goccia pendente (stazionario) e non quello gocciolante?

Perché per i quattro metalli si sono scelte soluzioni standard a concentrazioni molto diverse?

A cosa serve (considerando che la soluzione incognita e le soluzioni standard sono acide) l'aggiunta della soluzione di base debole acetato?

Perché prima dell'analisi si insuffla a lungo azoto?

Perché durante l'analisi lo si devia sopra la soluzione?

Considerando i voltammogrammi in figura, che cosa succede sull'elettrodo di lavoro quando ci si porta per 90 secondi a -1.15 V ?

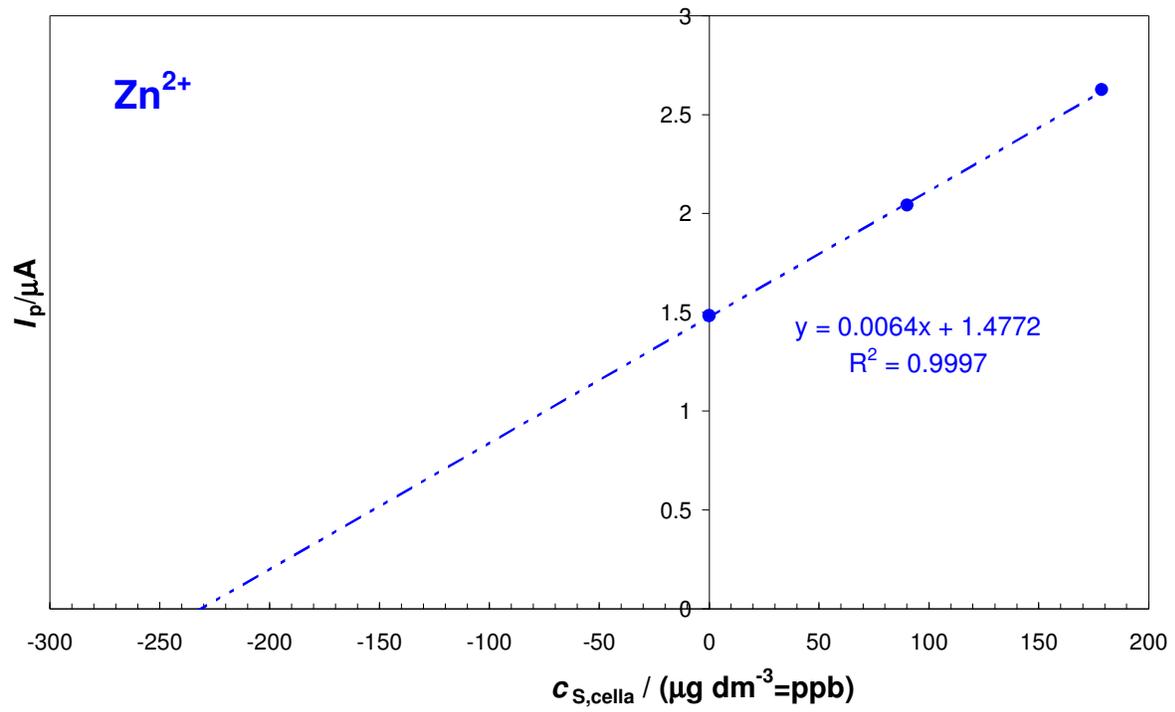
Perché durante tale step si agita a velocità strettamente controllata?

Perché prima della scansione finale si ferma l'agitazione e si aspettano alcuni secondi?

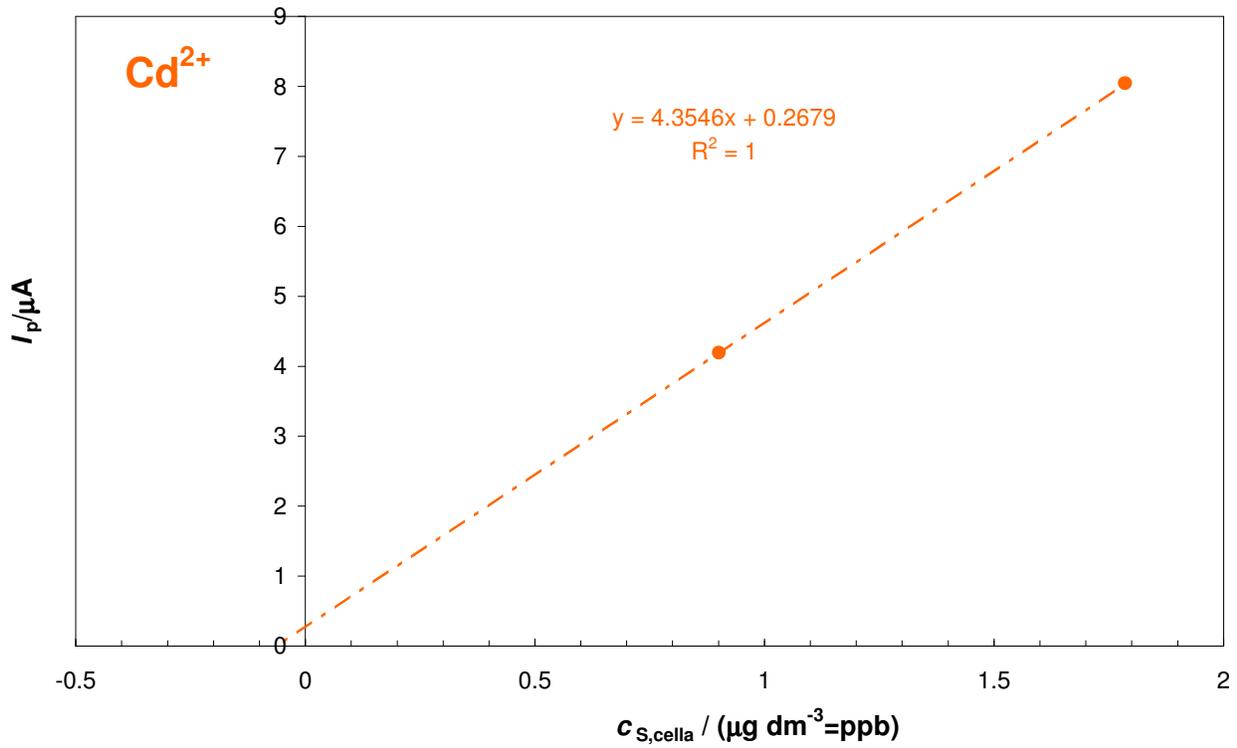
Perché la registrazione del voltammogramma viene fatta non in modalità semplice ma in modalità differenziale a impulsi?

Considerando il voltammogramma, elencate i metalli determinati in questa analisi in ordine crescente di riducibilità (o crescente di ossidabilità):

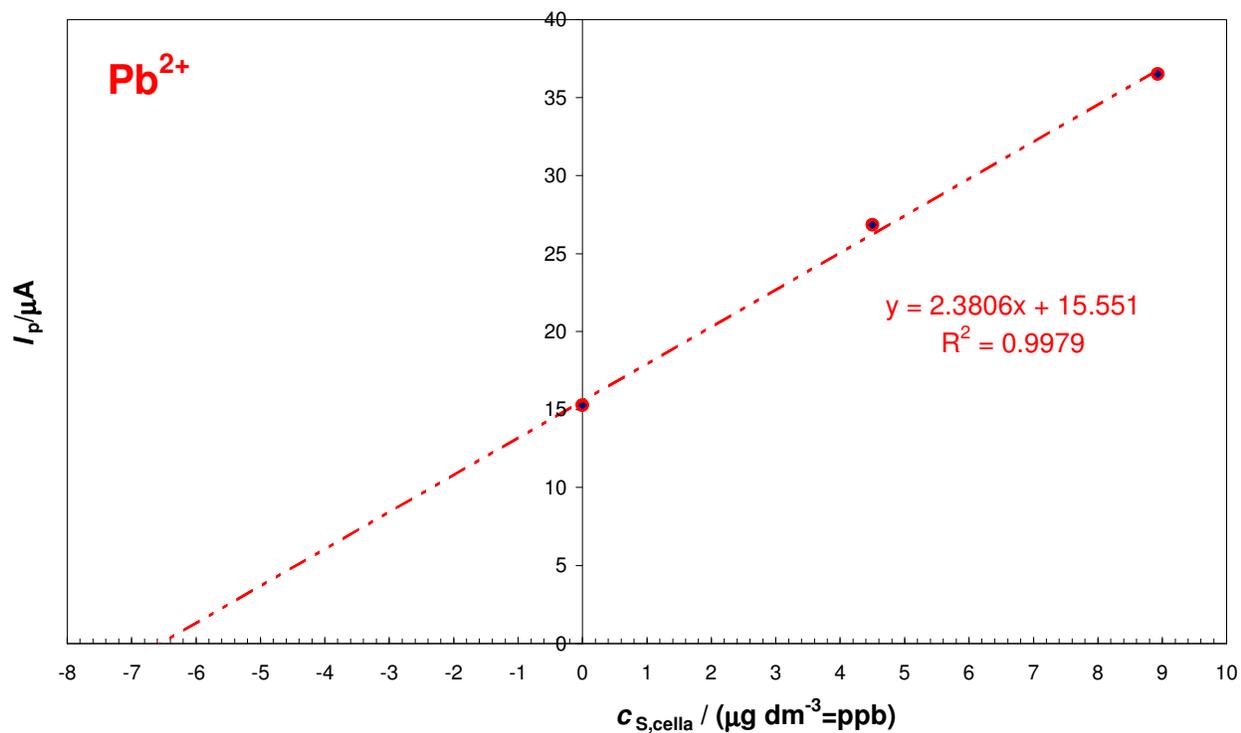
Adesso, utilizzando i grafici seguenti, che riassumono i voltammogrammi di pagina precedente, determinate le concentrazioni dei quattro metalli inquinanti nel campione di acqua di rete analizzato nell'esempio.



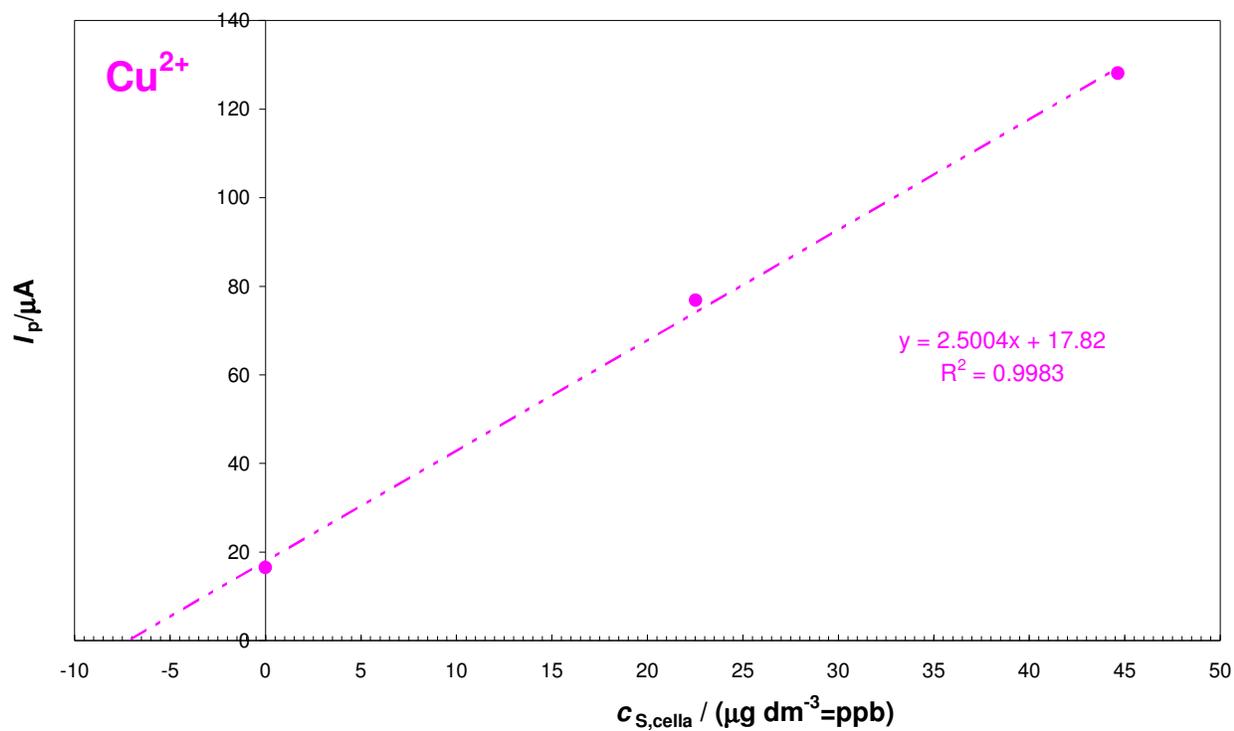
Concentrazione Zn²⁺: ppb



Concentrazione Cd²⁺: ppb



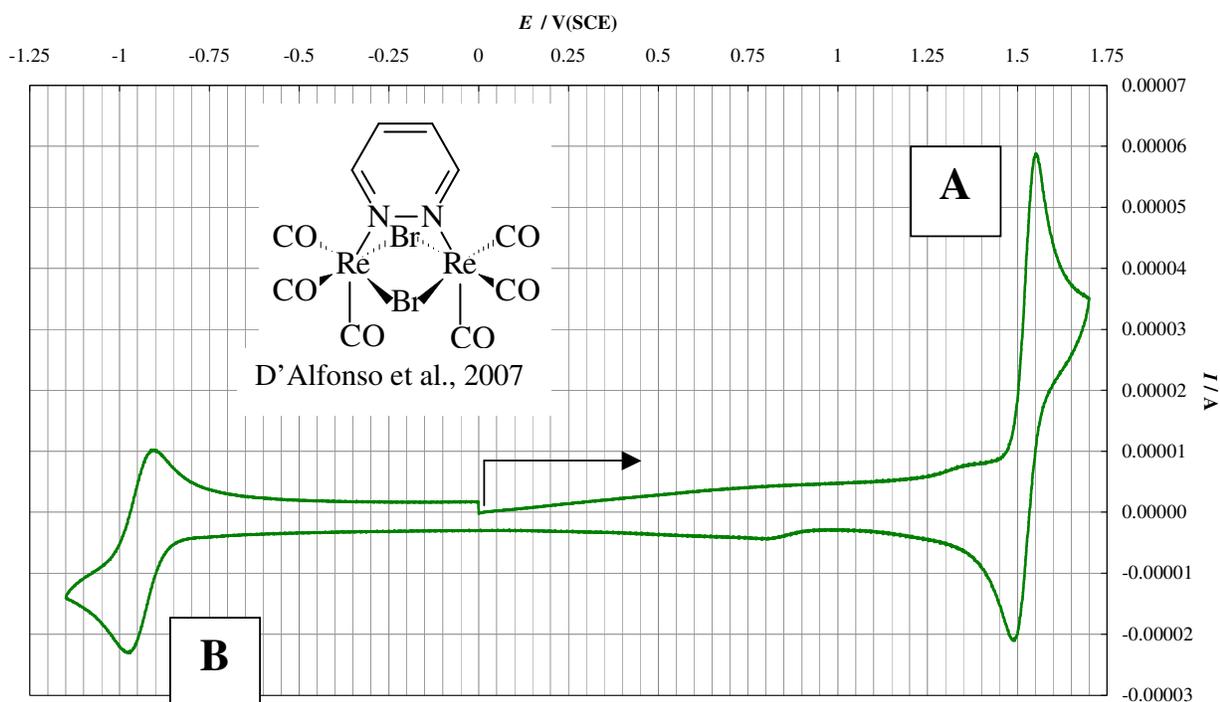
Concentrazione Pb²⁺: ppb



Concentrazione Cu²⁺: ppb

Esercizio 2.3: effetto del numero di elettroni

Il voltammogramma sotto riportato, registrato ($\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$) partendo dal punto indicato e nella direzione indicata, riguarda prima la ossidazione (centrata sugli atomi di metallo) e successivo ritorno alla forma di partenza, e poi la riduzione (centrata sul sistema aromatico) e successivo ritorno alla specie di partenza, del complesso mostrato in figura, in solvente polare acetonitrile.



Il processo A è chimicamente ed elettrochimicamente _____

Comporta il trasferimento di _____ elettroni

Da che cosa lo si deduce?

Il processo B è chimicamente ed elettrochimicamente _____

Comporta il trasferimento di _____ elettroni

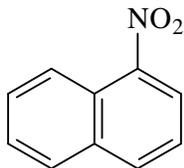
Da che cosa lo si deduce?

Riuscite a immaginare quale possa essere il fattore che favorisce la formazione di una specie doppiamente carica quando la carica è centrata sui siti metallici piuttosto che delocalizzata nel sistema aromatica?

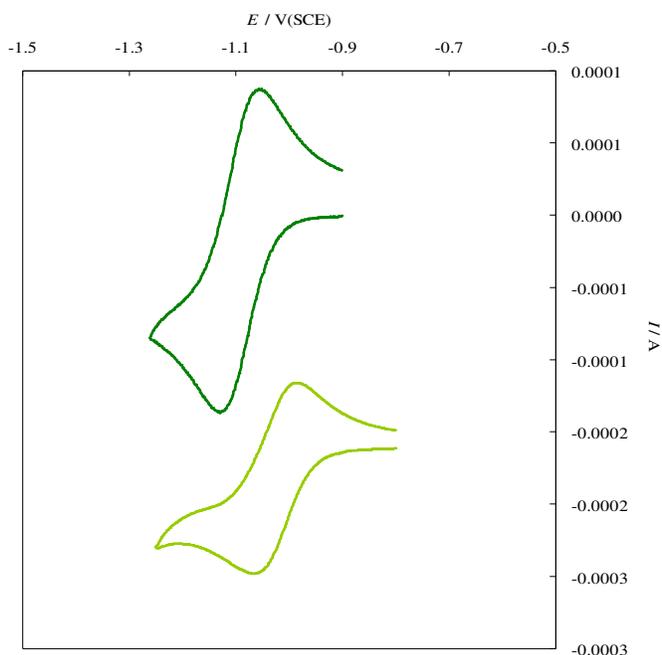
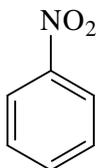
Esercizio 2.4: effetto del coefficiente di diffusione In base alle dimensioni della molecola

I voltammogrammi sotto riportati, registrati nelle medesime condizioni (ACN+TEATFB 0.1 M, 200 mV s⁻¹, elettrodo di lavoro di argento, concentrazione del reagente 0.00075 M) riguardano il primo step di riduzione, chimicamente ed elettrochimicamente reversibile, del nitrogruppo, nelle due molecole aromatiche

1-nitronaftalene



e nitrobenzene



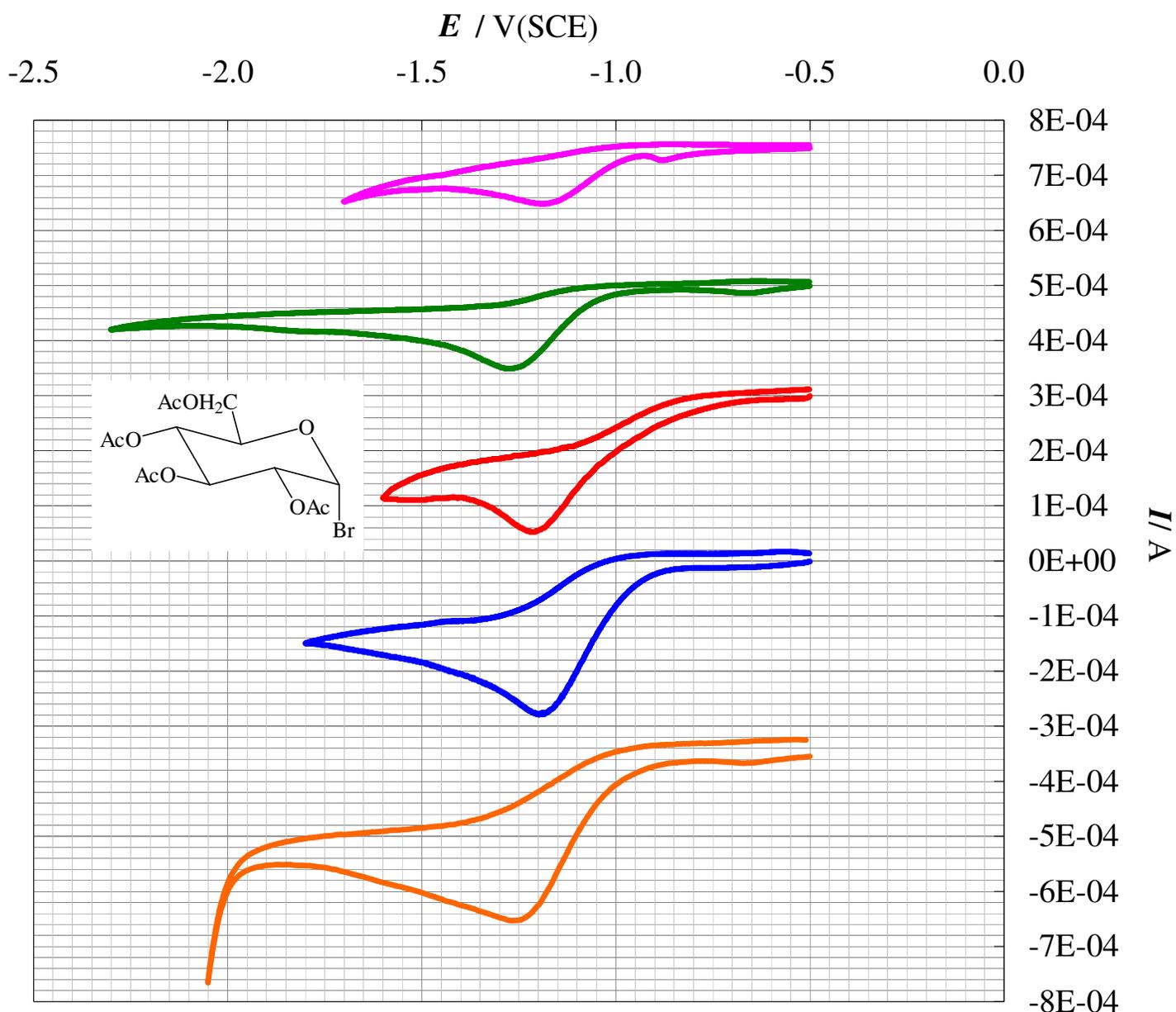
Quale picco va attribuito al nitronaftalene?

Quale al nitrobenzene?

Sulla base di quale ragionamento?

Esercizio 2.5: effetto del coefficiente di diffusione In base alla viscosità del solvente

I voltammogrammi sotto riportati, registrati nelle medesime condizioni (ACN+TEATFB 0.1 M, 200 mV s⁻¹, elettrodo di lavoro di argento, concentrazione del reagente 0.002 M) riguardano la riduzione, chimicamente irreversibile, del legame CBr nell'acetobromoglucosio, in diversi solventi.



Solvente	Viscosità (cP)
Acetonitrile	0.341
Dimetilformammide	0.802
Propilencarbonato	2.53
Acetone	0.303
Metanolo	0.551

Che relazione vi è tra le viscosità dei solventi e i relativi coefficienti di diffusione della molecola reagente ABG?

Quindi come devono variare le correnti (\div velocità di reazione) al variare della viscosità del solvente?

Abbinare dunque i segnali ai diversi solventi:

segnale fucsia:

segnale verde:

segnale rosso:

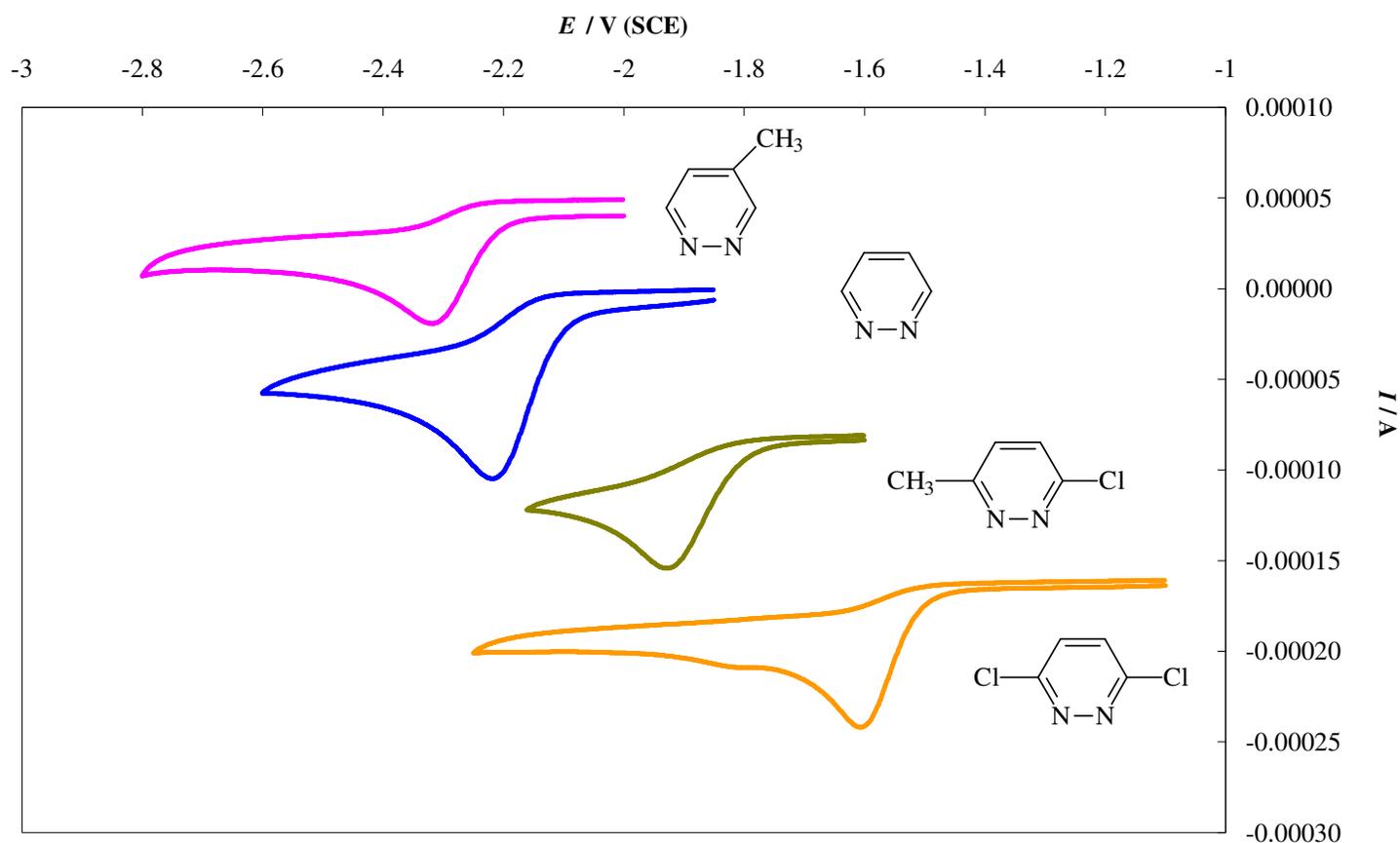
segnale blu:

segnale arancione:

Parte terza:
fattori che influenzano
il potenziale (la posizione)
dei picchi

Esercizio 3.1 Effetti della struttura molecolare: effetto induttivo

I voltammogrammi sotto riportati, registrati nelle medesime condizioni (ACN+TEAHPF 0.1 M, 200 mV s⁻¹, elettrodo di lavoro di grafite vetrosa, concentrazione del reagente 0.00075 M) riguardano la riduzione, chimicamente irreversibile, di una serie di piridazine variamente sostituite



In base alle posizioni relative dei picchi, qual è la piridazina più riducibile?

E quale quella meno riducibile?

Dunque tra il sostituito cloro e il sostituito metile qual è il gruppo elettrondonatore e quale quello elettronattrattore?

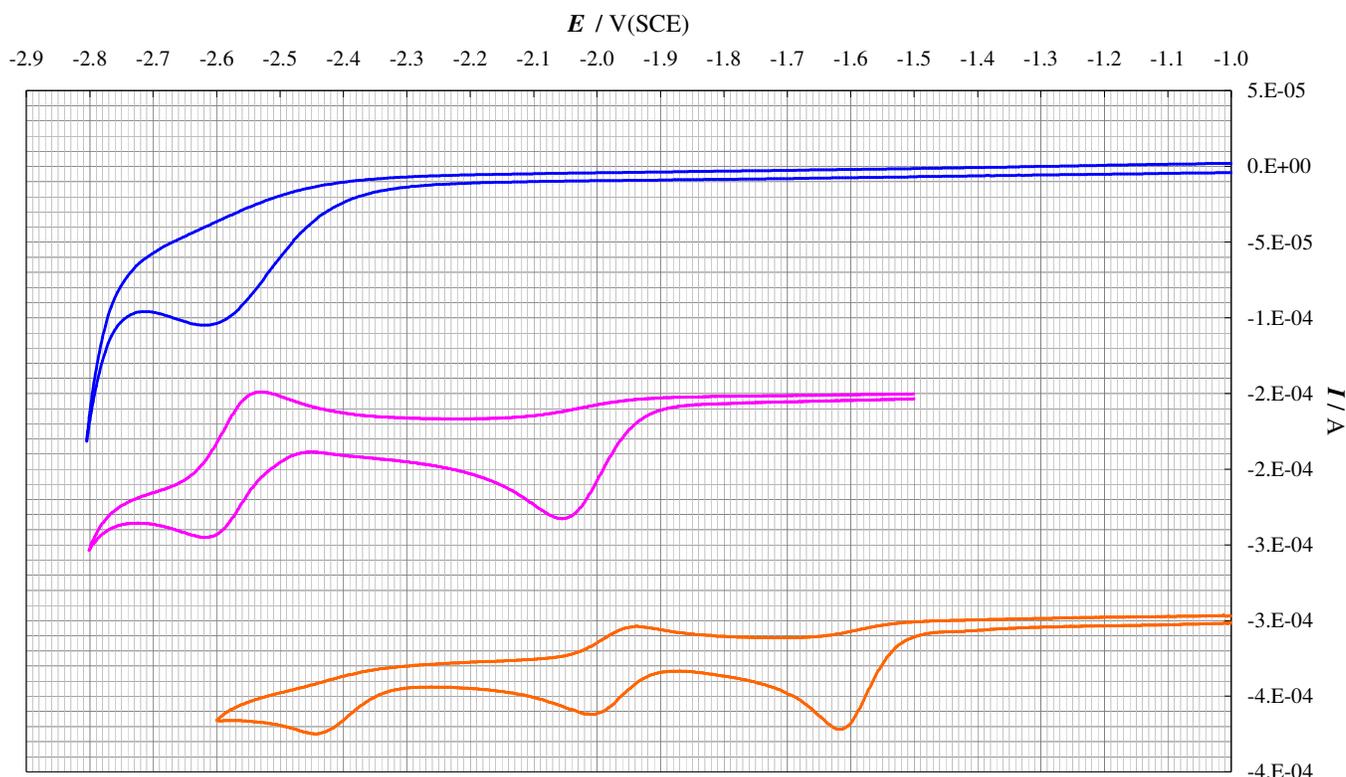
E tra i due è più potente quello elettronattrattore o quello elettrondonatore?

Esercizio 3.2 Effetti della struttura molecolare: stabilizzazione per risonanza del prodotto del trasferimento

I voltammogrammi sotto riportati, registrati nelle medesime condizioni (ACN+TEATFBF 0.1 M, 200 mV s⁻¹, elettrodo di lavoro di grafite vetrosa, concentrazione del reagente 0.00075 M) riguardano la riduzione di una serie sistematica di bromuri arilici:



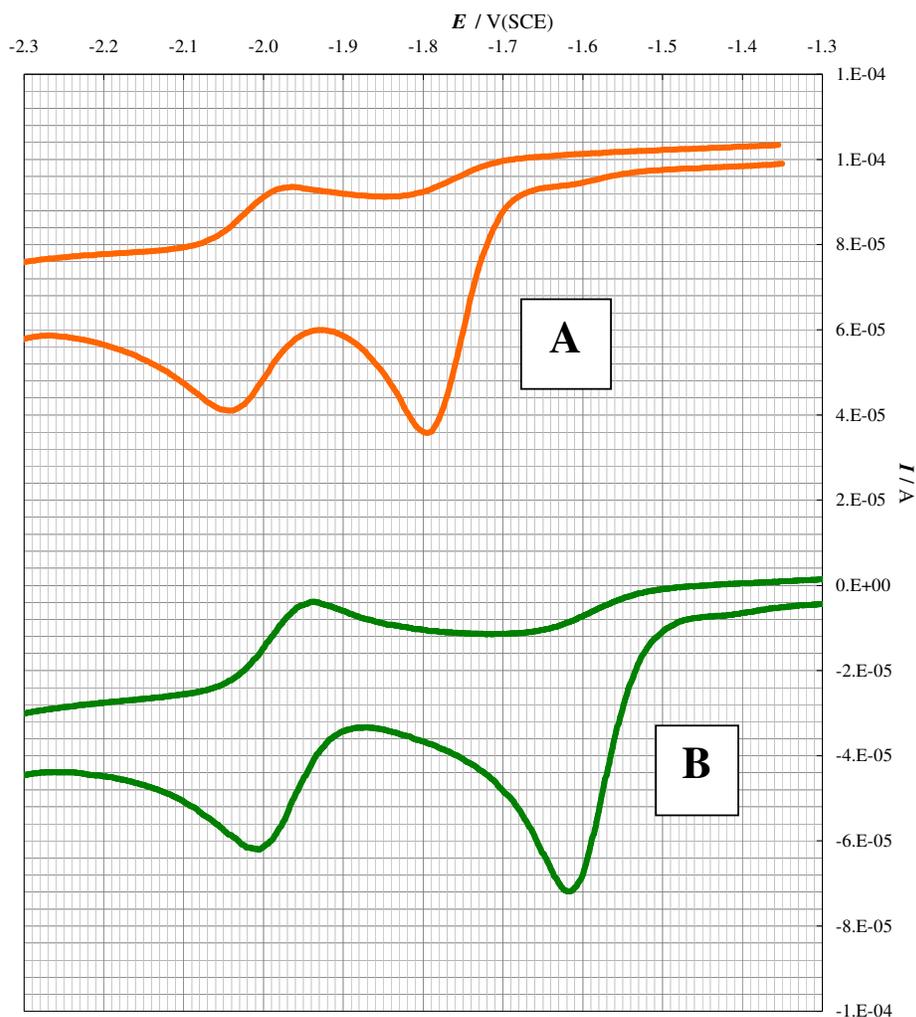
L'ingresso del primo elettrone è più facile o più difficile all'aumentare della possibilità di delocalizzare la carica sul sistema π coniugato?



Abbinare allora, considerando le posizioni relative dei primi picchi di riduzione di ciascuna molecola, i tre voltammogrammi alle tre molecole suddette

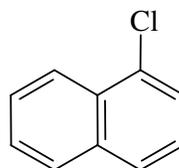
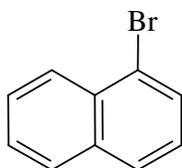
Esercizio 3.3: Effetti della struttura molecolare: energia di legame del gruppo elettroattivo

I voltammogrammi sotto riportati, registrati nelle medesime condizioni (ACN+TEATFBF 0.1 M, 200 mV s⁻¹, elettrodo di lavoro di grafite vetrosa, concentrazione del reagente 0.00075 M) riguardano la rottura riduttiva del legame R-alogeno nel bromonaftalene e nel cloronaftalene:



Il legame C-Cl è molto più forte del legame C-Br.

Atribuite i due voltammogrammi alle due molecole.

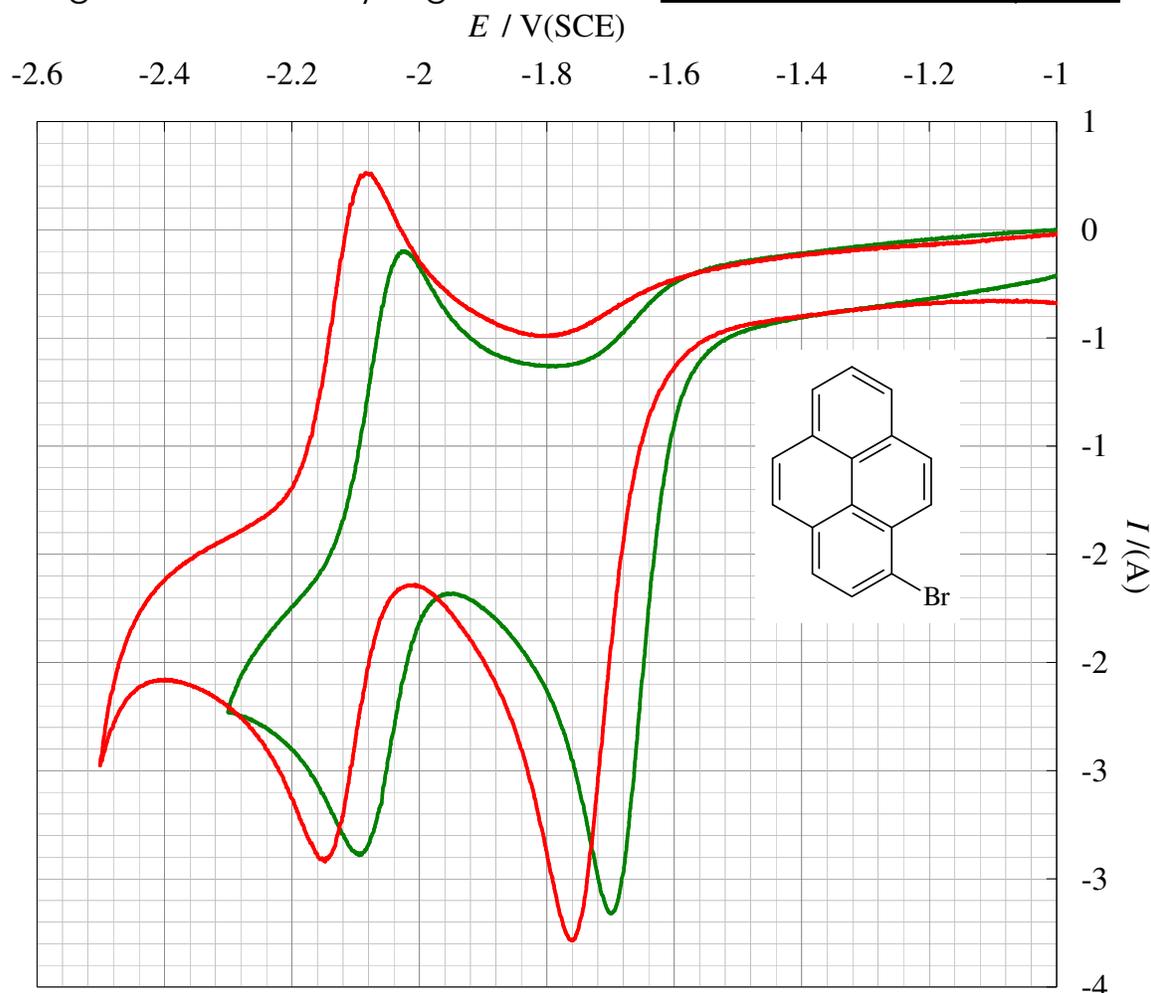


Esercizio 3.4:

Effetti di schermo dell'elettrolita di supporto

Le dimensioni dello ione dell'elettrolita di supporto che si dispone preferenzialmente di fronte all'elettrodo in base alla carica di questo influenzano la posizione dei picchi, perché ioni più voluminosi ostacolano maggiormente il trasferimento elettronico tra il reagente e l'elettrodo.

I voltammogrammi sotto riportati, registrati nelle medesime condizioni (ACN, 200 mV s^{-1} elettrolita di supporto 0.1 M, elettrodo di lavoro di grafite vetrosa, concentrazione del reagente 0.00075 M) riguardano la riduzione del bromopirene

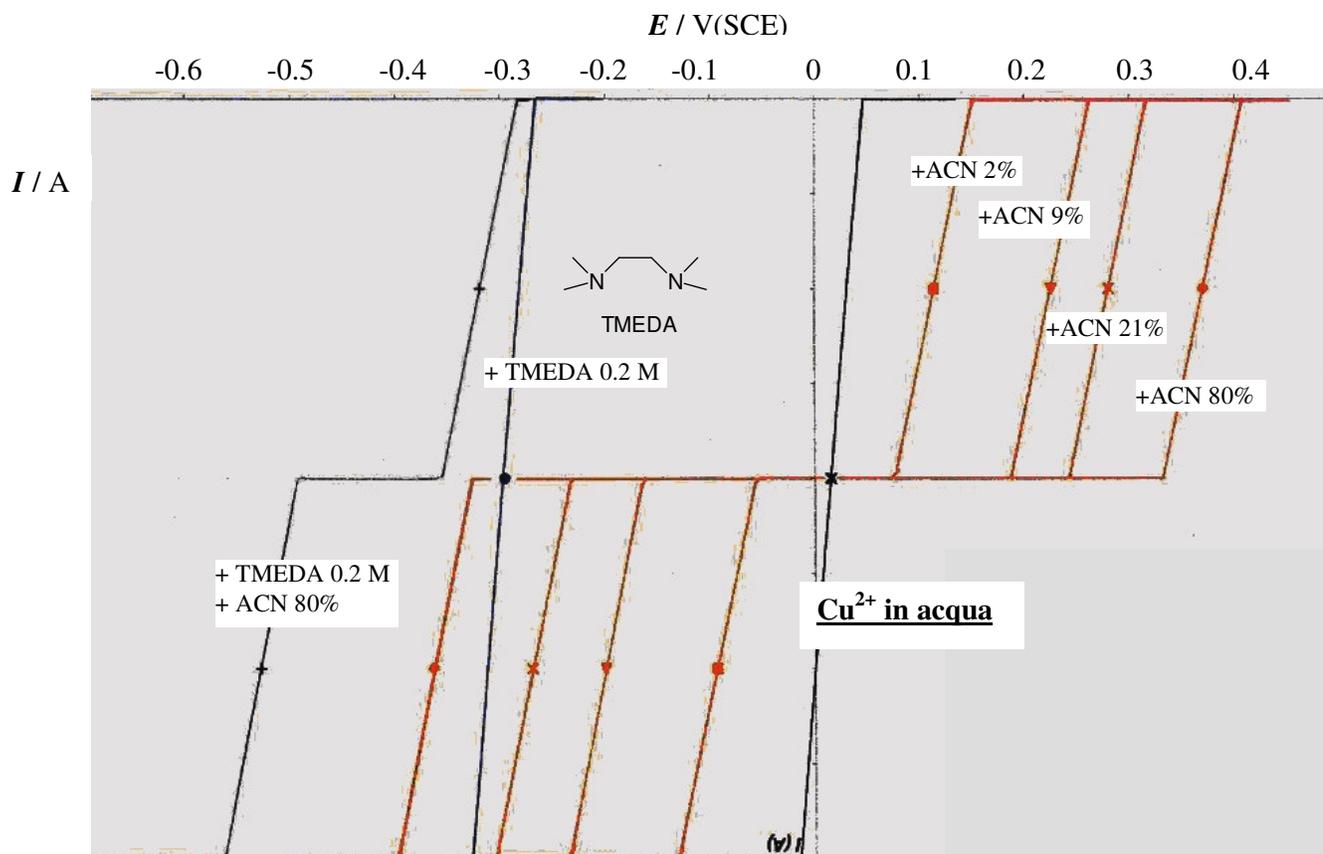


L'unica differenza significativa è il catione dell'elettrolita di supporto NR_4^+ , in un caso tetraetilammonio e in un caso tetrabutilammonio.

Sapendo che in questa regione di potenziali la superficie dell'elettrodo è carica negativamente rispetto alla soluzione, e che quindi di rimpetto all'elettrodo staranno preferenzialmente i _____ dell'elettrolita di supporto, assegnare il giusto catione alla curva rossa e alla curva verde.

Esercizio 3.5 : Effetti della complessazione del reagente

Ecco un confronto di onde a gradino stazionarie ottenute per la riduzione dello ione metallico Cu^{2+} in acqua, in assenza e in presenza di specie complessanti. Notate in particolare che con ACN l'onda bielettronica si divide in due onde monoelettroniche.



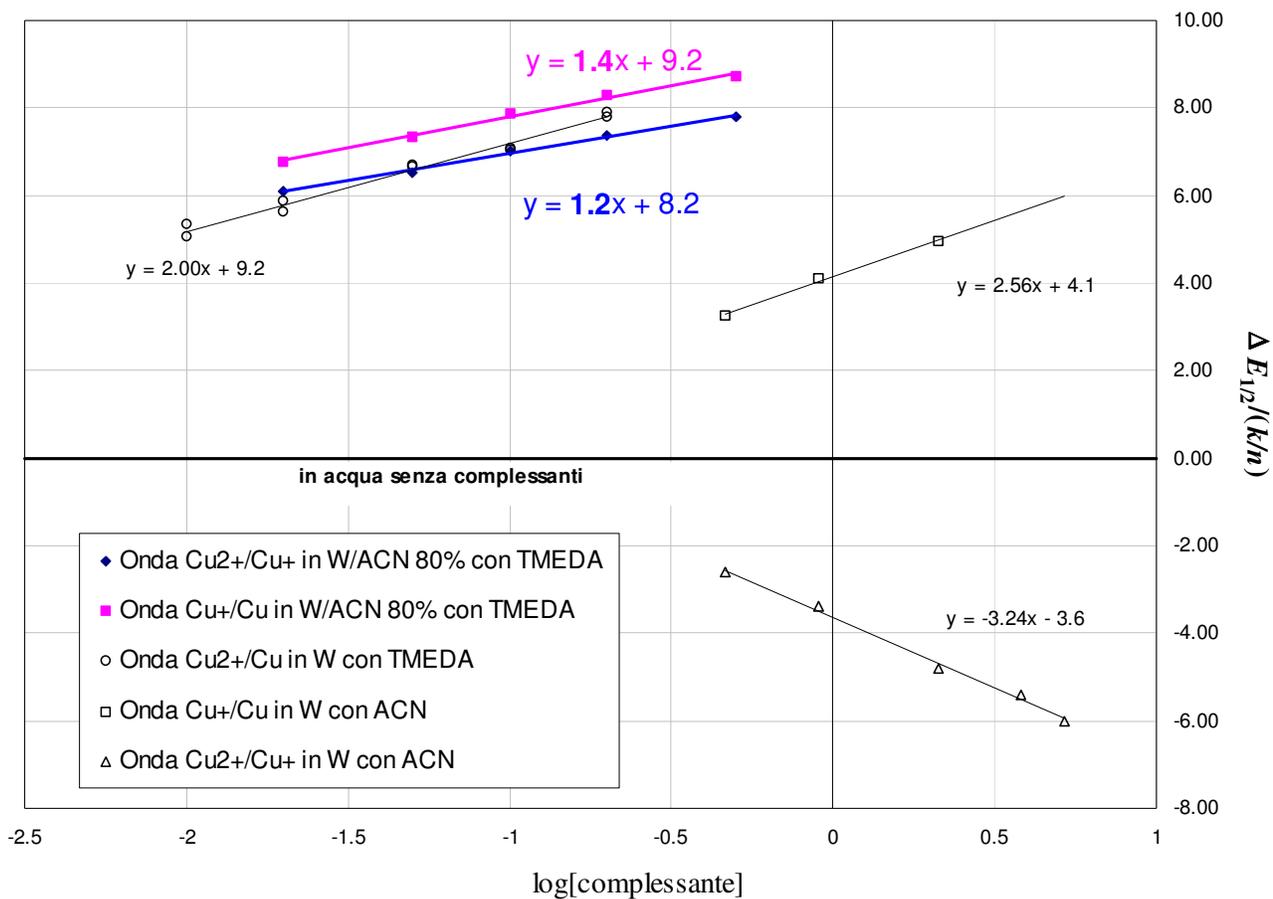
Tra acetonitrile e TMEDA, qual è il complessante più forte?

Perché?

In quale forma si trova lo ione rame in acqua in assenza di complessanti (eccetto l'acqua, naturalmente...)?

Quale dei due complessanti stabilizza di preferenza Cu^{2+} ?

Dallo spostamento del potenziale di mezz'onda in funzione del logaritmo della concentrazione di legante, utilizzando il grafico sotto riportato, leggete quali sono il numero di complessazione e il logaritmo della costante di complessazione nel caso semplice del legante TMEDA.

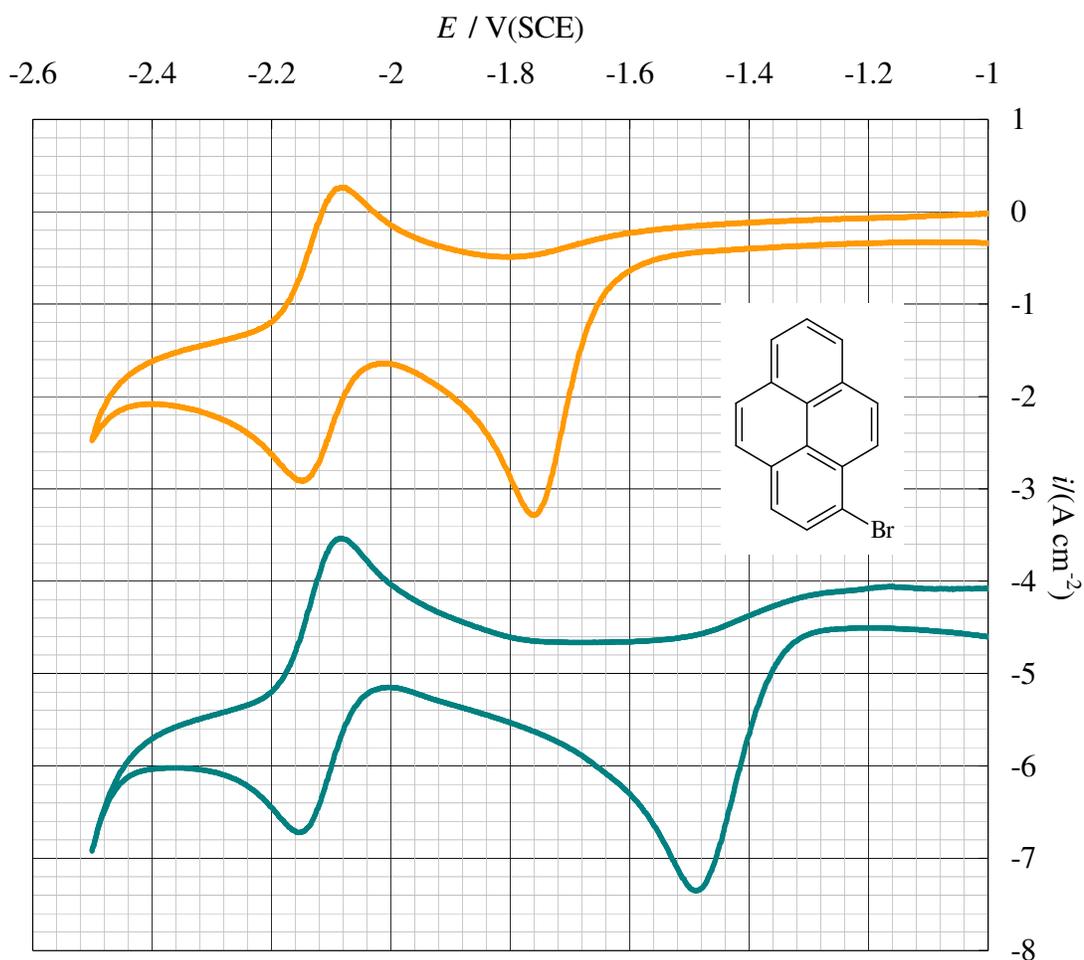


Numero di complessazione di Cu²⁺ con TMEDA _____
 pari a _____ atomi di azoto che coordinano lo ione rameico

K di stabilità del complesso:

Esercizio 3.6: Effetti catalitici dell'elettrodo di lavoro

I voltammogrammi sotto riportati, registrati nelle medesime condizioni (ACN+TEATFBF 0.1 M, 200 mV s⁻¹, concentrazione del reagente 0.00075 M) riguardano la riduzione del bromopirene:

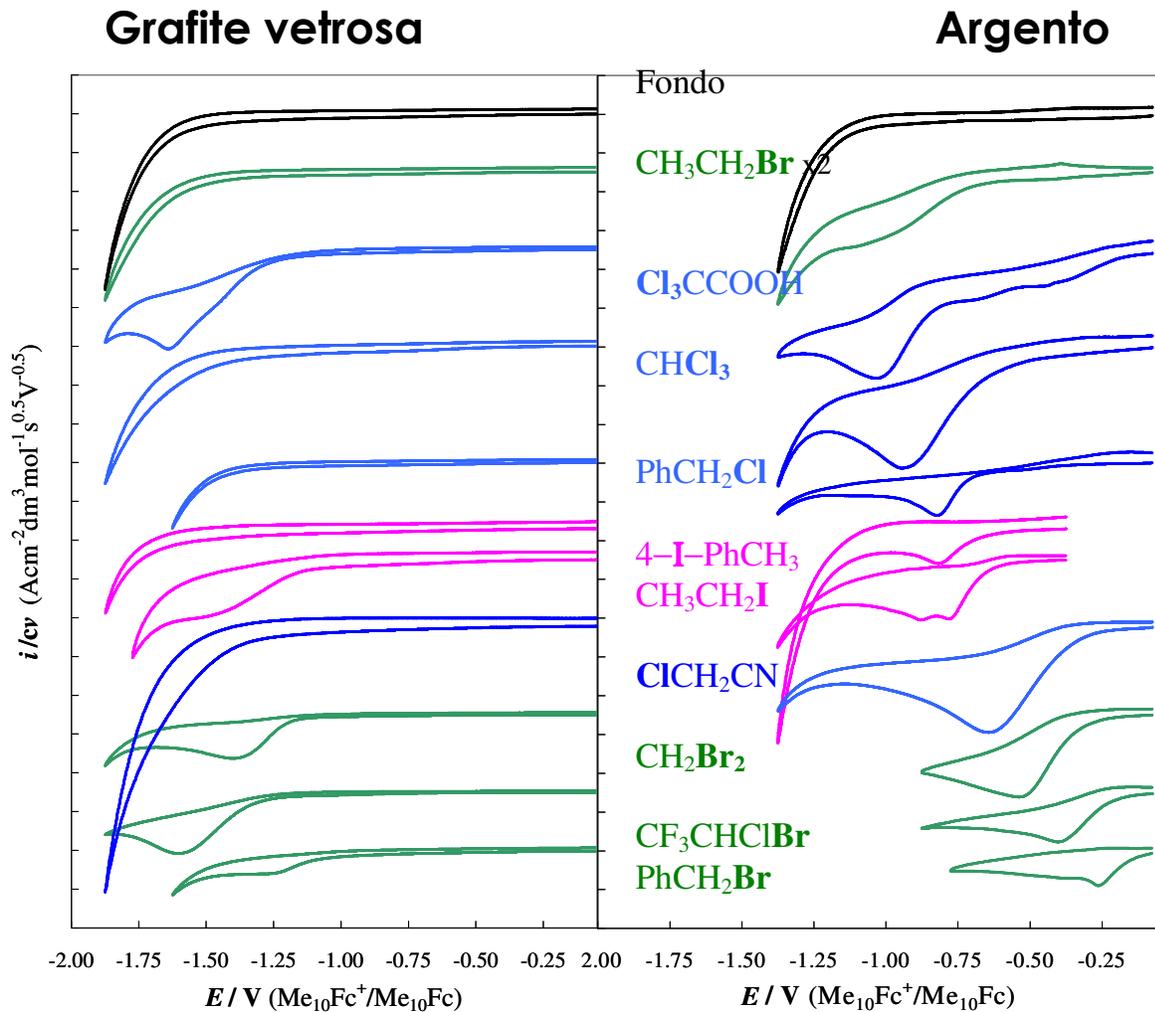


In un caso però il processo avviene su un elettrodo catalitico (Ag), cioè in grado di intervenire modificando il percorso di questa reazione e quindi abbassarne l'energia di attivazione. Nell'altro invece si utilizza un elettrodo "inerte", cioè che si limita a trasmettere gli elettroni (grafite vetrosa).

Quale segnale è registrato su Ag?

Da che cosa lo deducete?

Che cosa deducete dal fatto che solo il primo picco di riduzione è ad energie diverse sui due elettrodi?



Nella figura sono riportati i picchi di riduzione di molti alogenuri in tracce in acqua, registrati su elettrodo inerte di GC (a sinistra) e catalitico di Ag (a destra).

Confrontando le prestazioni dei due elettrodi, quali vantaggi secondo voi offre, dal punto di vista analitico, l'adozione di un elettrodo catalitico rispetto a quello non catalitico?