

PRÀCTICA 2:

ESTUDI POTENCIOMÈTRIC I VOLTAMÈTRIC DE LA PARELLA REDOX FERRICIANUR/FERROCIANUR EN DISSOLUCIÓ AQUOSA DE CLORUR DE POTASSI

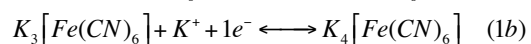
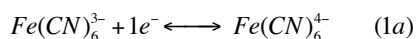
Objectius: L'objectiu d'aquesta sessió de laboratori és l'estudi potenciomètric i voltamètric de la parella redox $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$. L'estudi potenciomètric permet conèixer el potencial formal d'aquesta parella redox en condicions d'equilibri. L'estudi voltamètric permet determinar aquesta magnitud dinàmicament i, ja que la velocitat de reducció i oxidació sobre els elèctrodes està controlada per difusió, és possible calcular el coeficient de difusió per al $Fe(CN)_6^{3-}$. Finalment, aquesta tècnica permet avaluar el sistema en termes de reversibilitat electroquímica.

Conceptes clau: Potenciometria, voltametria cíclica, difusió, reversibilitat, potencial formal

Actualització: 2023-2024

1. Introducció

A la sessió de laboratori, s'estudia el comportament electroquímic del ferrocianur potàssic en dissolució clorurada mitjançant voltametria cíclica i potenciometria. L'objectiu és obtenir informació cinètica i termodinàmica d'aquest sistema en equilibri:



La potenciometria és una tècnica estàtica, o d'equilibri, que obté informació d'un sistema electroquímic sense flux elèctric a través de la cel·la electroquímica ($i = 0$). No hi ha reaccions redox que canvien la composició del sistema (equilibri). Aquesta tècnica permet estimar el potencial formal d'una parella redox mitjançant la mesura de la força electromotriu (f.e.m., ε) d'una cel·la construïda amb dos elèctrodes: un elèctrode de treball (on es produeix la reacció d'interès) i un elèctrode de referència que té una potencial estable i conegut. La

f.e.m. és la diferència de potencial elèctric de la cel·la mesurada quan el flux d'electrons de l'ànode al càtode és zero.

En la pràctica, la cel·la electroquímica es construeix així:



La força electromotriu dels sistemes reversibles, com la parella $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, es descriu per l'equació empírica de Nernst:

$$\varepsilon_{medido} = E^{\circ'} - E_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} \quad (2)$$

on $E^{\circ'}$ és el potencial formal de la parella redox ferricianur/ferrocianur, $E_{AgCl/Ag}$ el potencial de l'elèctrode AgCl/Ag respecte de l'elèctrode normal d'hidrogen (elèctrode de referència), R la constant dels gasos ideals, T la temperatura absoluta, F la constant de Faraday i n és el nombre d'electrons intercanviats. Per tant, $E^{\circ'}$ es determina amb una gràfica de la f.e.m. respecte a $\ln([ferrocyanide]/[ferricyanide])$.

La voltametria és una tècnica dinàmica que obté informació cinètica i termodinàmica a partir de les corbes intensitat-potencial, i-E. Per a traçar aquestes corbes, la IUPAC estableix com a criteris que els corrents catòdics (reducció) siguin negatius i els corrents anòdics (oxidació) positius. En molts llibres, sobretot americans, se segueix el criteri contrari.

La tècnica determina directament la velocitat a la qual es produeix una reacció en un elèctrode (reaccions de transferència d'electrons), ja que mesura el corrent, i, en qualsevol moment i aquest és directament proporcional a la velocitat de reacció.

$$|i| = \left| \frac{dq}{dt} \right| = |z| F \frac{dn}{dt} \quad (3)$$

on q és la càrrega circulat, z la càrrega de l'ió que passa pel procés de càrrega/descàrrega de l'elèctrode i n és el nombre de mols d'ions intercanviats.

Hi ha tres elèctrodes en la majoria d'experiments de voltametria cíclica: l'elèctrode de treball (W) que és allà on passa l'acció, l'elèctrode de referència (R) és a dir l'elèctrode al qual fa referència el potencial de l'elèctrode de treball (el corrent que passa entre els elèctrodes de treball i de referència és gairebé nul) i l'elèctrode auxiliar (A) que garanteix que el corrent no circula per l'elèctrode de referència no polaritzable. Normalment, s'aplica la voltametria cíclica de manera que la diferència de potencial elèctric entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode de referència varia linealment amb el temps entre el valor inicial (E_i , potencial inicial) i el valor final (E_{vj} , primer potencial de canvi) al límit de l'escombratge. Arribats a aquest punt, s'inverteix la direcció d'escombratge i es torna al potencial inicial o bé a un altre (segon potencial de canvi, figura 1). Durant l'escombratge de potencial, es fa la gràfica del corrent de l'elèctrode en funció de la diferència de potencial aplicada per a donar la traça del voltammograma cíclic. Aquesta traça depèn tant del procés faradaic com no faradaic, així com de la naturalesa i forma de l'elèctrode. Per això, no és possible obtenir una expressió analítica per a la dependència de la intensitat de corrent respecte al potencial aplicat. Només es poden obtenir expressions matemàtiques per a la intensitat de pic i el seu potencial, basat en variables com la velocitat d'escombratge, la concentració d'espècies electroactives i els seus respectius coeficients de difusió.

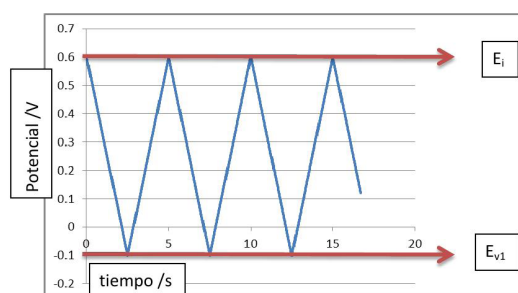


Figura 1. Variació del potencial amb el temps durant un experiment voltamètric.

Els paràmetres importants d'un voltammograma cíclic són: potencial de pic catòdic (E_{pc}) i pic anòdic (E_{pa}), intensitat de pic catòdic (i_{pc}) i anòdic (i_{pa}), potencial d'inici i potencial de canvi. El potencial de semipic ($E_{p/2}$) també pot ser d'interès per a estudiar els sistemes electroquímics. $E_{p/2}$ és el potencial corresponent a la meitat de la intensitat de pic. La figura 2 mostra com determinar els potencials i els corrents de pic i semipic.

En el nostre cas, estudiarem el procés de reducció dels ions ferricianur a ferrocianur a l'elèctrode de treball. En un esquema simplificat, el ferricianur que es troba en el si de la dissolució s'acostarà a l'elèctrode de treball on té lloc la reducció i, posteriorment, els ions ferrocianur es difondran en el si de la dissolució. Així, el corrent elèctric és una mesura adequada d'aquesta velocitat de reacció global, ja que és directament proporcional a la quantitat de substància produïda en cada elèctrode a partir de la llei de Faraday de l'electròlisi.

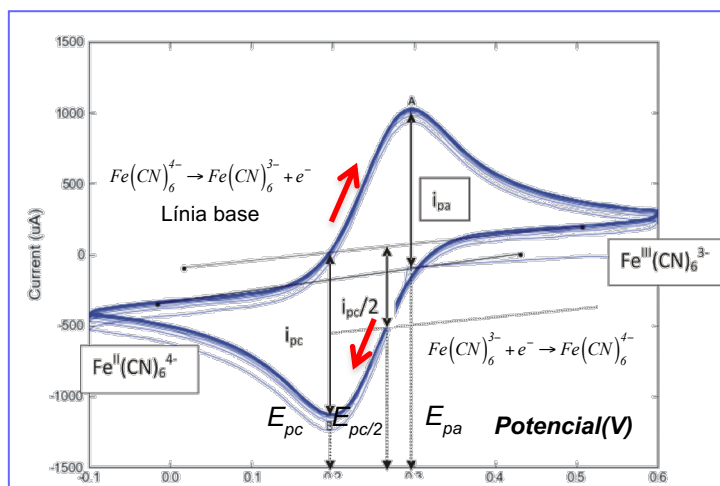


Figura 2: Corbes voltamperomètriques obtingudes. Criteris voltamètrics per determinar intensitats i potencials de pic i semipic

En una primera aproximació, se suposa que el sistema és reversible; és a dir, la reacció és raonablement ràpida en les dues direccions. Per això, la concentració superficial dels reactants i els productes es manté prop dels seus valors d'equilibri i l'equació de Nernst pot ser utilitzada per a calcular-les. A més, també se suposa que les concentracions en el si de la dissolució són constants i que la transferència d'electrons és una reacció controlada per difusió. En aquestes condicions, l'equació de **Randles-Sevcik** descriu l'efecte de la velocitat d'escombratge i el coeficient de difusió sobre la intensitat de pic:

$$i_p = 0.4463 n F A c \left(v D \frac{n F}{RT} \right)^{1/2} \quad (4)$$

on i_p és la intensitat de pic (mA), v la velocitat d'escombratge (V/s), n el nombre d'electrons transferits a la reacció superficial, A l'àrea de l'elèctrode (cm^2), D és el coeficient de difusió dels ions ferricianur (cm^2/s) i c la seua concentració en el si de la dissolució (mol/L). A temperatura ambient (25 °C), esdevé:

$$i_p \text{ (mA)} = (2.6865 \times 10^5) A D^{1/2} c v^{1/2} \quad (5)$$

Utilitzant les relacions definides per aquesta equació, es pot determinar el coeficient de difusió de les espècies electroactives. Els gràfics i_p vs. $v^{1/2}$ proporcionen informació dels processos superficials redox. Així, el pendent d'aquesta recta és una estimació del coeficient de difusió dels ions ferricianur. Es pot estimar el potencial formal a partir de la següent equació:

$$E^{o'} = \frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa}) \quad (6)$$

En un voltammograma reversible, tant els pics d'oxidació com de reducció apareixen de forma simètrica respecte de l'eix de potencial, tenen un potencial de pic similar. Si el procés de reducció és reversible químicament i electroquímicament, la diferència entre els potencials anòdics i catòdics, denominada separació pic a pic (ΔE_p), és 56.5/n mV a 25 °C ($2.22RT/nF$), i la semiamplada 59 mV. Centrant-se en la intensitat, els parells reversibles es caracteritzen per $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$. Finalment, la intensitat i el potencial de pic són independents de la velocitat d'escombratge.

Per contra, molts processos redox observats per voltametria cíclica són quasi reversibles o no reversibles. Aquesta irreversibilitat està indicada per $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$. ΔE_p també augmenta amb un augment de la velocitat d'escombratge. Els pics individuals són de grandària reduïda i estan bastant separats. La intensitat de pic disminueix en general a mesura que la transferència d'electrons es fa més lenta. El pic també es fa menys pronunciat que el del cas reversible. A més, els sistemes totalment irreversibles es caracteritzen per un canvi del potencial de pic amb la velocitat d'escombratge. Això és degut al fet que les velocitats de transferència d'electrons interfacials són més lentes que les velocitats de transport de massa cap a i allunyant-se de l'elèctrode.

Nota: sovint els processos electroquímics reversibles on les transferències d'electrons són ràpides, i els processos segueixen l'equació de Nernst, es coneixen com a *nernstians*.

2. Procediment Experimental

2.1 Dissolucions

- Dissolució de KCl 1 M
- Dissolució de K_3 0.17 M
- Dissolució de K_4 0.25 M
- Dissolució de NH_3 10% (dissolució de neteja dels elèctrodes)

2.2 Determinació potenciomètrica del potencial formal, E°

Les mesures potenciomètriques es fan utilitzant un matràs de fons redó de quatre boques. Per a fer l'assaig, introduïu els elèctrodes —de treball (Pt, 1 cm de diàmetre) i de referència (Ag/AgCl)— i ompliu el matràs amb 25mL de KCl 1M i 5mL de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,17M fins que els extrems dels elèctrodes siguin immersos. S'insereix la vareta agitadora de vidre a la tercera boca i es reserva la quarta per fer successives addicions d'1 ml de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.25M.

Quan es faci la primera addició de ferrocianur de potassi, afegiu la vareta agitadora i agiteu la dissolució de manera que hi haja una homogeneïtat de concentració des de la superfície de l'elèctrode fins al si de la dissolució. Aleshores, la f.e.m. es mesura per triplicat. El potenciòmetre està preparat per a aquest objectiu prement el botó mV tres vegades (sense agitar la solució) i prenent la mesura quan s'haja estabilitzat la seua lectura. L'operació es completa quan s'afegeixen 8 ml de ferrocianur potàssic.

El potencial formal, E° , es determina a partir de la llei empírica de Nernst, fent la gràfica de la f.e.m. respecte a $\ln ([\text{ferrocianur}]/[\text{ferricianur}])$. Nota: cal mesurar prèviament la temperatura de la dissolució.

2.3 Determinació voltamètrica del coeficient de difusió, D .

a) Preparació de la cel·la

- Netegeu l'elèctrode de treball (elèctrode de disc de Pt): aboqueu la dissolució d'amoníac del 10% en el vas de precipitats i submergeix la secció de l'elèctrode que necessita neteja. Remulleu l'elèctrode durant uns minuts i esbandiu-lo bé amb aigua destil·lada per a eliminar tots els rastres de la dissolució de neteja.
- Afegiu 25 ml de KCl 1M i 0,5 mL de ferricianur 0,17 M al matràs de fons redó de quatre boques. Homogeneïtzeu la dissolució.
- Introduïu l'elèctrode de referència, l'elèctrode de treball de disc de Pt i l'elèctrode auxiliar de fil de Pt al matràs de fons redó de quatre boques.

b) Connexió de la cel·la de tres elèctrodes al potenciòstat

Els cables de connexió i els elèctrodes estan etiquetats. Connecteu l'elèctrode de referència Ag/AgCl (3M KCl) al cable blau, l'elèctrode de treball de disc de Pt al cable vermell i l'elèctrode auxiliar de fil de Pt al cable blanc.

c) Realització d'assaigs voltamètrics

S'han de córrer els voltammogrames a un interval de velocitats d'escombratge:

- Connecteu el potenciòstat portàtil μStat 400, Metrohm-DropSens, prement el botó blau. S'encén un pilot verd.
- Enceneu l'ordinador.

c) Executeu *Dropview*.

d) Connecteu el programari amb el dispositiu fent clic en 

e) Cliqueu en *New Method* 

f) Seleccioneu *Cyclic Voltametry*

Introduïu els paràmetres d'execució:

Ebegin (V): 0.6 (potencial inicial)

Evtx1 (V): -0.1 (potencial de canvi)

Evtx2 (V): 0.6 (segon potencial de canvi, si no existeix, és igual al potencial inicial)

Estep: 0.002 (pas de potencial, 2 mV)

Srate (V/s): 0.5 (velocitat d'escombratge)

Nscans: 10

g) El voltammograma es pot iniciar, aturar o reiniciar amb 

h) Si cal, seleccioneu l'escala automàtica o manual polsant 

i) Les gràfiques es guarden en el menú *File, Save visible curves*

j) Realitzeu diversos experiments de voltamperometria cíclica a velocitats d'escombratge de 0.4 a 0.06 $V s^{-1}$: 0.4 $V s^{-1}$, 0.3 $V s^{-1}$, 0.25 $V s^{-1}$, 0.2 $V s^{-1}$, 0.15 $V s^{-1}$, 0.1 $V s^{-1}$, 0.06 $V s^{-1}$

k) Copieu tots els fitxers en un llapis de memòria o disc dur extern per a un ús posterior.

l) Seleccioneu la pestanya *Curves*. Es fa la gràfica dels escombratges fets.

m) Seleccioneu la pestanya *Measurements*. L'anàlisi electroquímica quantitativa es fa fent clic en



d) Neteja d'elèctrodes

Finalment, introduïu els elèctrodes de disc de Pt en un vas de precipitats amb una dissolució d'amoníac al 10%.

3. Resultats

3.1 Determinació potenciomètrica del potencial formal, E^0

Deriveu el potencial redox formal de la parella Ferricyanide/Ferrocyanide a partir de les dades potenciomètriques.

3.2 Determinació voltamètrica del coeficient de difusió, D

- 1- Mesureu el potencial i les intensitats dels pics anòdic i catòdic i els seus respectius potencials de semipic a les diferents velocitats d'escombratge. Deriveu el potencial formal a partir del E_{pc} i el E_{pa} .
- 2- Calculeu el valor del potencial formal a partir dels valors de E_{pc} i E_{pa} .
- 3- Avaluu la reversibilitat electroquímica del sistema
- 4- Feu la gràfica de la dependència de la intensitat de pic amb la velocitat d'escombratge ($v^{1/2}$) i estimeu el coeficient de difusió dels ions ferricianur

en una dissolució aquosa de clorur de potassi (equació de *Randles-Sevcik*, eq.(4))

4. Qüestions

4.1 Qüestions prèvies

1. Cerqueu informació sobre la voltametria cíclica.
2. Cerqueu informació sobre la parella redox $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$.

Quin és el coeficient de difusió dels ions ferricianur en una dissolució aquosa de clorur de potassi? Quin és el potencial normal redox d'aquesta parella?

3. Abans de començar la pràctica, cal llegir atentament l'article citat en la referència [8]. En particular, cal posar atenció als subapartats: "Cyclic Voltammetry", "Cyclic Voltammetry Profile", "Understanding the "Duck" Shape: Introduction to the Nernst Equation" i "Importance of the Scan Rate".

4.2. Qüestions postlaboratori

1. Expliqueu l'estructura i el comportament electroquímic de l'elèctrode de referència AgCl/Ag/xM KCl.

Per què es considera un elèctrode de referència?

2. De què depèn el pendent i l'ordenada en l'origen de la recta potenciomètrica?
3. Per què s'afegeix KCl en les dissolucions de ferricianur/ferrocianur?
4. Es podria obtenir el potencial formal de la parella ferricianur/ferrocianur a partir de les dades de voltametria?
5. Valora les possibilitats que la voltametria cíclica i la potencimetria ofereixen com a tècniques d'anàlisi quantitatives i qualitatives. Quins paràmetres interessarien en cada cas?
6. Per què cal restar la línia de base abans que s'execute l'anàlisi del pic voltamètric?
7. Per què hi ha pics en un voltammograma cíclic?
8. En voltametria cíclica, es pot perdre la reversibilitat a mesura que augmenta la velocitat d'escombratge?
9. La caiguda òhmica és una variació de potencial deguda a la resistència de la dissolució; és a dir, la diferència de potencial necessària per a moure ions a través de la dissolució. Amb la llei d'Ohm, es pot calcular que aquesta caiguda és igual al producte del corrent i la resistència no compensada. D'acord amb això, la caiguda òhmica influeix en la forma dels voltammogrames?

Apèndix A. Material

Material compartit:

- Un termòmetre
- Dos potenciòstats portàtils μ Stat 400, Metrohm-DropSens
- Dos potenciòmetres (mil·livoltímetres)
- Dos ordinadors personals connectats a la xarxa

Material:

- Un matràs de fons redó de quatre boques
- Una vareta de vidre
- Una pipeta graduada d'1 mL, una pipeta volumètrica de 5 mL i una pipeta volumètrica de 25 mL
- Un elèctrode de referència Ag/AgCl (3M KCl)
- Un elèctrode de disc de Pt (1 cm de diàmetre)
- Un elèctrode auxiliar de fil de Pt

Productes (prèviament preparats):

- KCl 1 M
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.17 M
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.25 M
- NH_3 10 % (dissolució de neteja d'elèctrodes)

Referències

- [1] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*; 2a ed.; Wiley-Interscience, 2005.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2a ed.; Wiley, 2000.
- [3] Van Benschoten, J. J.; Lewis, J. Y.; Heineman, W. R.; Roston, D. A.; Kissinger, P. T. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 772.
- [4] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 702.
- [5] Mabbott, G. A. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 697.
- [6] P. Rieger, *Electrochemistry - Second Edition*; 2a ed.; Springer, 1993.
- [7] H.A. Strobel, H. A.; Heineman, W. R. *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach*; 3a ed.; Wiley-Interscience, 1989.
- [8] Elgrishi, N, Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Roundtree, E. S., Einsenhart, T. T., and Dempsey J. L., *Journal of Chemical Education* **2018**, 95, 197-206.