

PRACTICA 2:

ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO Y VOLTAMPEROMÉTRICO DEL PAR FERRICIANURO/FERROCIANURO EN DISOLUCIÓN ACUOSA DE CLORURO DE POTASIO.

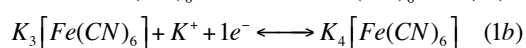
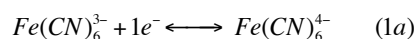
Objetivos: El objetivo de la práctica es el estudio potenciométrico y voltamperométrico del par redox $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$. El estudio potenciométrico permite conocer el potencial formal del par en condiciones de equilibrio. El estudio voltamperométrico permite determinar esta magnitud dinámicamente y, puesto que la velocidad de reducción y oxidación sobre los electrodos está controlada por difusión, es posible calcular el coeficiente de difusión para el $Fe(CN)_6^{3-}$. Por último, esta técnica permite evaluar el sistema en términos de reversibilidad electroquímica.

Conceptos relacionados: Potenciometría, voltamperometría cíclica, difusión, reversibilidad, potencial formal.

Revisión: 2023-2024

1. Introducción

En la práctica se estudia el comportamiento electroquímico del ferricianuro de potasio en disolución clorurada mediante voltamperometría cíclica de barrido lineal y por potenciometría. El propósito es obtener información cinética y termodinámica del equilibrio:



La potenciometría es una técnica estática o de equilibrio que obtiene información de un sistema electroquímico sin que haya paso de corriente eléctrica ($i = 0$) a través de los electrodos. No se producen reacciones redox que alteran la composición del sistema (equilibrio). Esta técnica permite estimar el potencial formal de un par redox midiendo la f.e.m. ($\mathcal{E}$) de una pila formada por el par que queremos estudiar (electrodo de trabajo) y un electrodo de referencia que

suministra un potencial constante. La f.e.m. coincide numéricamente con la d.d.p. medida entre el ánodo y el cátodo de la pila cuando no pasa corriente.

En la práctica se monta la pila que se describe a continuación:



La fuerza electromotriz de sistemas reversibles, como las del par $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$, viene descrita por la ecuación empírica de Nernst:

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

donde $E^{\circ'}$ es el potencial formal del par ferricianuro/ferrocianuro, $E_{AgCl/Ag}$, el potencial del electrodo $AgCl/Ag$ con respecto al electrodo normal de hidrógeno (electrodo de referencia), R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, F la constante de Faraday y n el número de electrones intercambiados. El potencial formal ($E^{\circ'}$) se determina representando los valores de la f.e.m. frente al $\ln([ferrocianuro]/[ferricianuro])$.

La voltamperometría cíclica es una técnica dinámica que obtiene información cinética y termodinámica de las curvas intensidad-potencial, i-E. Para trazar estas curvas, el IUPAC establece como criterio que las corrientes catódicas sean negativas (reducción) y las corrientes anódicas positivas (oxidación). En muchos libros, especialmente los estadounidenses, se sigue el criterio opuesto.

Esta técnica determina directamente la velocidad a la cual se produce una reacción sobre un electrodo (*reacciones de transferencia electrónica*), ya que mide la corriente i en cada instante y esta es directamente proporcional a la velocidad de la reacción:

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

siendo q la carga circulante, z la carga del ion que sufre el proceso de carga/descarga sobre el electrodo y n el número de moles del ion que sufre el proceso electrodo.

Hay tres electrodos en la mayoría de los experimentos de voltamperometría cíclica: el electrodo de trabajo (W) que es donde ocurre la reacción de transferencia, el electrodo de referencia (R) que es el electrodo al que hace referencia el potencial del electrodo de trabajo (la corriente que pasa entre los electrodos de trabajo y de referencia es casi cero) y el electrodo auxiliar (A) que asegura que la corriente no atraviesa el electrodo de referencia no polarizable. Normalmente, la voltamperometría cíclica se aplica de modo que la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de trabajo (W) y el electrodo de referencia (R) varía linealmente con el tiempo entre un valor inicial (E_i , potencial inicial) y uno final (E_{v1} , primer potencial de cambio). En este punto, la dirección de barrido se invierte y el potencial vuelve al potencial inicial o a uno diferente (segundo potencial de cambio, Figura 1). Durante el barrido de potencial, la corriente que atraviesa el electrodo de trabajo se grafica frente a la diferencia de potencial aplicada, gráfica llamada voltamperograma cíclico. Este voltamperograma depende tanto del proceso faradaico como del no faradaico, así como de la naturaleza y la forma del electrodo. Por ello, no es posible obtener una expresión analítica para la dependencia de la intensidad de corriente con respecto al potencial aplicado. Sólo se pueden obtener expresiones matemáticas para la intensidad de pico, y su

potencial de pico correspondiente, en función de variables tales como la velocidad de barrido, la concentración de especies electroactivas y sus respectivos coeficientes de difusión.

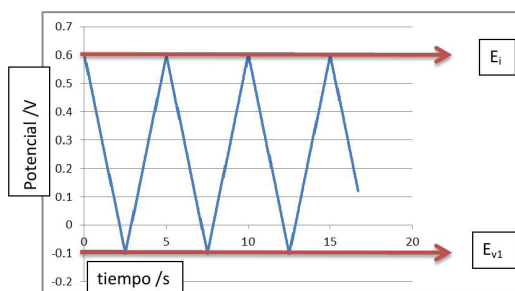


Figura 1. Variación del potencial con el tiempo durante un experimento voltamperométrico.

Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son: los potenciales de pico catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}), abscisas del máximo y mínimo de la curva i - E , y las intensidades de pico catódica (i_{pc}) y anódica (i_{pa}) o máximo o mínimo de la curva i - E . Pueden ser de interés también los potenciales de semipico, ($E_{p/2}$), o potencial para el que se cumple que $i = 0.5 \times i_p$. En la figura 2, se muestra la forma de determinar los potenciales y las corrientes de pico y semipico.

En nuestro caso vamos a estudiar el proceso de reducción electródica de los iones ferricianuro a ferrocianuro sobre el electrodo de trabajo. En un esquema simplificado, el ferricianuro que está en el seno de la disolución se acercará al electrodo de trabajo donde tendrá lugar la reacción redox, luego los iones de ferrocianuro generados se difundirán de vuelta hacia el seno de la disolución. La corriente eléctrica es una medida apropiada de esta velocidad de reacción, dado que es directamente proporcional a la cantidad de sustancia producida en cada electrodo a partir de las leyes de Faraday de la electrolisis, ver ec. (3).

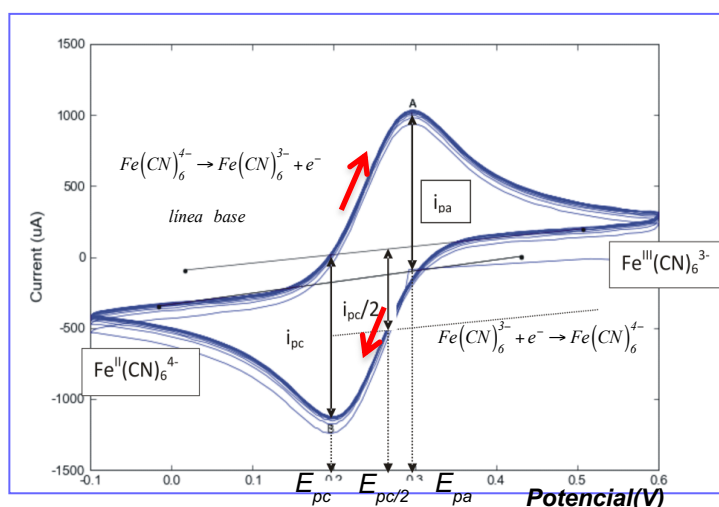


Figura 2: Curvas voltamperométricas obtenidas. Criterio para determinar intensidades de pico, potenciales de pico y semipico.

En una primera aproximación, se supone que el sistema es reversible; es decir, la reacción electroquímica es razonablemente rápida en ambas direcciones. Consecuentemente, la concentración superficial de reactivos y productos se mantiene alrededor de los valores de equilibrio, pudiéndose utilizar la ecuación de Nernst para calcularlos. Además, se supone también que las concentraciones en el seno de la disolución son constantes y que el proceso de transferencia de electrones es una etapa controlada por difusión. En estas condiciones, la ecuación de **Randles-Sevcik** describe la dependencia de la intensidad de pico con la velocidad de barrido y el respectivo coeficiente de difusión:

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

donde i_p es la corriente de pico (mA), v es la velocidad de barrido (V/s), n es el número de electrones intercambiados, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión de los iones ferricianuro (cm^2/s) y c su concentración (moles/L) en el seno de la disolución. A temperatura ambiente (25°C) se transforma en:

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

El coeficiente de difusión del ferricianuro puede obtenerse de la representación de i_p frente a $v^{1/2}$ que debe ser lineal si el sistema se comporta reversiblemente, es decir, si la cinética del proceso está controlada por difusión. En este caso, el potencial formal puede estimarse a partir de la ecuación:

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

Si el sistema se comporta de forma reversible o nernstiana se observa que: 1) los potenciales de pico no cambian con la velocidad de barrido del potencial; 2) la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico ($E_{pp} = E_{pa} - E_{pc}$), llamada potencial “pico a pico” (ΔE_p), es $56.5/n$ mV a 25°C ($2.22RT/nF$), mientras que su semianchura corresponde a 59 mV; 3) el cociente entre las intensidades de pico, $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$, es independiente de la velocidad de barrido.

Por el contrario, muchos procesos redox observados por voltamperometría cíclica son casi reversibles o irreversibles. Esta irreversibilidad se indica mediante $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$. ΔE_p también aumenta con un aumento de la velocidad de barrido. Los picos voltamperométricos presentan intensidades reducidas y están ampliamente separados. La altura de pico disminuye en general a medida que la transferencia de electrones se vuelve más lenta y el pico se ensancha. Además, los sistemas totalmente irreversibles se caracterizan por una variación del potencial de pico con la velocidad de barrido. Esto se debe a que las velocidades de transferencia de electrones son menores que las velocidades de transporte de masa hacia y desde el electrodo.

Nota: a menudo los procesos electroquímicamente reversibles donde las transferencias de electrones son rápidas y los procesos siguen la ecuación de Nernst se denominan *nernstianos*.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Disoluciones

- Disolución de KCl 1 M
- Disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.17 M
- Disolución de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.25 M
- Disolución de NH_3 10% (limpieza electrodos)

2.2 Determinación potenciométrica del potencial formal, E^0 .

Introducir 25 mL de KCl 1M y 5 mL de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.17 M en el matraz de 4 bocas. Introducir los electrodos de Pt (1cm de diámetro) y de referencia, en una tercera boca, se introduce la varilla agitadora y, la cuarta se reserva para hacer adiciones sucesivas de 1 mL de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.25 M.

Se realiza la primera adición de ferrocianuro de potasio, se agita con la varilla la disolución, y se realiza por triplicado la medida de *f.e.m.* con el potenciómetro dispuesto a tal efecto pulsando el botón de mV, tres veces (sin agitación de la disolución) y tomando las medidas cuando su lectura se ha estabilizado. La operación se realiza hasta completar un total añadido de 8 mL de ferrocianuro de potasio.

El potencial formal E^0 , se determina a partir de la ley empírica de Nernst: representando los valores de la *f.e.m.* frente al $\ln([ferrocianuro]/[ferricianuro])$, para lo que es necesario medir previamente la temperatura de la disolución.

2.3 Determinación voltamperométrica del coeficiente de difusión, D.

a) Preparación de la celda

- Limpieza electrodo trabajo (disco de Pt): Introduzca el electrodo de disco de Pt en un vaso con la disolución de amoníaco al 10 %. Déjelo unos minutos y enjuáguelo bien antes de usarlo.
- Se introducen 25 mL de KCl 1M y 0,5 mL de ferricianuro de potasio 0.17 M, en el matraz (con tres o cuatro bocas). Homogeneizar la muestra.
- Se introducen, el electrodo de referencia, el electrodo de disco de Pt (trabajo) y el electrodo de hilo de Pt (auxiliar).

b) Conexión de la celda de tres electrodos al “DropSens μ Stat 400”

Cada cable y cada electrodo van etiquetados. Conectar el cable etiquetado como electrodo de referencia (azul) al electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl(3M), el cable etiquetado como electrodo de trabajo (rojo) al electrodo de trabajo de disco de Pt y el cable etiquetado como electrodo auxiliar (blanco) al electrodo auxiliar de Pt.

c) Realización de los experimentos voltamperométricos.

Se va a registrar el voltamperograma a distintas velocidades de barrido.

- Encender el potencióstato portátil μ Stat 400, Metrohm-DropSens, presionando el interruptor azul, se enciende una luz verde.
- Poner en marcha el ordenador.
- Abrir el programa *Dropview*.

- d) Conectar el software con el equipo seleccionando el icono 
- e) Seleccionar el icono nuevo método 
- f) Seleccionar *Cyclic Voltammetry*
Introducir los siguientes parámetros:
Ebegin (V): 0.6 (potencial donde comienza el barrido)
Evtx1 (V): -0.1 (potencial de giro del voltamperograma)
Evtx2 (V): 0.6 (segundo potencial de giro, si no existe es igual al potencial inicial))
Estep: 0.002 intervalo de recogida de puntos (2 mV)
Srate: 0.5 Velocidad de barrido aplicada en V/s
Nscans: 10

- g) La medida puede comenzarse, pausarse o pararse con los siguientes

botones 

- h) Si es necesario, con los botones  seleccionar escala automática o manual.
- i) Una vez obtenida la curva deseada se guarda en el menú *File, Save visible curves*.
- j) Repetir para las siguientes velocidades de barrido: 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) Copiar todos los archivos guardados en un pendrive o disco extraíble para su posterior manipulación.
- l) Seleccionando la pestaña *Curves*, se carga y se muestran los barridos realizados.
- m) Con los botones



se realizan las medidas deseadas, que se muestran en la pestaña *Measurements*.

d) Limpieza de los electrodos

Introduzca, al finalizar la práctica, los electrodos de disco de Pt en un vaso con la disolución de amoníaco al 10 %.

3. Resultados

3.1 Determinación potenciométrica del potencial formal, E^0 :

Obtenga el valor del potencial formal redox para el par ferricianuro/ferrocianuro a partir de los datos de potenciometría.

3.2 Determinación voltamperométrica del coeficiente de difusión, D :

- 1- Obtenga los valores de intensidad de pico, potencial de pico y potencial de semipico para todas las velocidades de barrido del experimento voltamperométrico tanto del pico catódico como del anódico.
- 2- Calcule el valor del potencial formal a partir de los valores de E_{pc} y E_{pa} .
- 3- Estime la reversibilidad electroquímica del sistema.

- 4- Represente gráficamente la variación de la intensidad de pico (i_p) con la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) y obtenga a partir del valor de la pendiente, el valor del coeficiente de difusión (ecuación *Randles-Sevcik*), ec. (4).

4. Cuestiones

4.1 Cuestiones previas

1. Busque información sobre las técnicas de voltamperometría cíclica.
2. Busque información sobre el par redox $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$. ¿Cuál es el coeficiente de difusión del ferricianuro en disolución acuosa? ¿Cuál es el potencial normal redox de este par? Proporcione los valores encontrados con su referencia bibliográfica.
3. Antes de comenzar la práctica, lea atentamente el artículo citado en la referencia [8]. En particular, preste atención a los subapartados: “Cyclic Voltammetry”, “Cyclic Voltammetry Profile”, “Understanding the “Duck” Shape: Introduction to the Nernst Equation” y “Importance of the Scan Rate”.

4.2 Cuestiones post-laboratorio

1. Describa la estructura y comportamiento electroquímico del electrodo: AgCl/Ag/KCl(x) M. ¿Por qué se considera un electrodo de referencia?
2. ¿De qué depende la pendiente y la ordenada de la recta obtenida en el análisis potenciométrico del par ferri/ferrrocianuro?
3. ¿Para qué se añade KCl a las disoluciones de ferricianuro/ferrrocianuro?
4. ¿Es posible obtener una estimación del potencial formal del par ferri/ferrrocianuro a partir de los datos de voltamperometría?
5. Evalúe las posibilidades de la voltamperometría cíclica y la potenciometría como técnicas de análisis cuantitativo y cualitativo. ¿Qué parámetros serían de interés en cada caso?
6. ¿Por qué es necesario restar una línea base para el análisis de los picos voltamperométricos?
7. Justifique de forma cualitativa la presencia de máximos y mínimos de un voltamperograma cíclico.
8. En voltamperometría cíclica, ¿puede perderse la reversibilidad de un sistema a medida que aumenta la velocidad de barrido?
9. La caída óhmica es una diferencia de potencial debida a la resistencia de la disolución; es decir, la diferencia de potencial requerida para mover los iones a través de la misma. Usando la ley de Ohm, esta diferencia de potencial es igual al producto de la corriente y la resistencia no compensada. Teniendo esto en cuenta, ¿esta caída óhmica influye en la forma de los voltamperogramas?

Apéndice A. Material

Material compartido por mesa:

- 1 termómetro (compartido).
- 2 equipos de voltamperometría μ Stat 400 DropSens.
- 2 potenciómetros (mili-voltímetros).
- 2 ordenadores PC conectados a red.

Material por pareja:

- 1 matraz (recipiente de la celda) con tres o cuatro bocas.
- 1 varilla agitadora de vidrio.
- 3 pipetas: graduada de 1 ml, aforadas de 5 ml y 25 ml.
- 1 electrodo de referencia del tipo Ag/AgCl/KCl (3M).
- 1 electrodo de Pt de disco (1 cm de diámetro).
- 1 electrodo de hilo de Pt.

Productos (preparados previamente):

- KCl 1M.
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.17 M.
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.25 M.
- NH_3 10 % (para la limpieza de los electrodos).

Referencias

- [1] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*; 2° ed.; Wiley-Interscience, 2005.
- [2] A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2° 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*; 2° ed.; Springer, 1993.
- [7] H.A. Strobel, H. A.; Heineman, W. R. *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach*; 3° 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.