

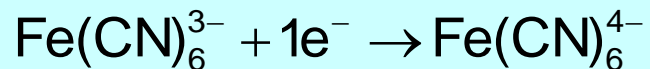
Práctica 6. Voltamperometría

$K_3[Fe(CN)_6]$

Parte I. Determinación del potencial formal

Parte II. Determinación voltamperométrica
del coeficiente de difusión

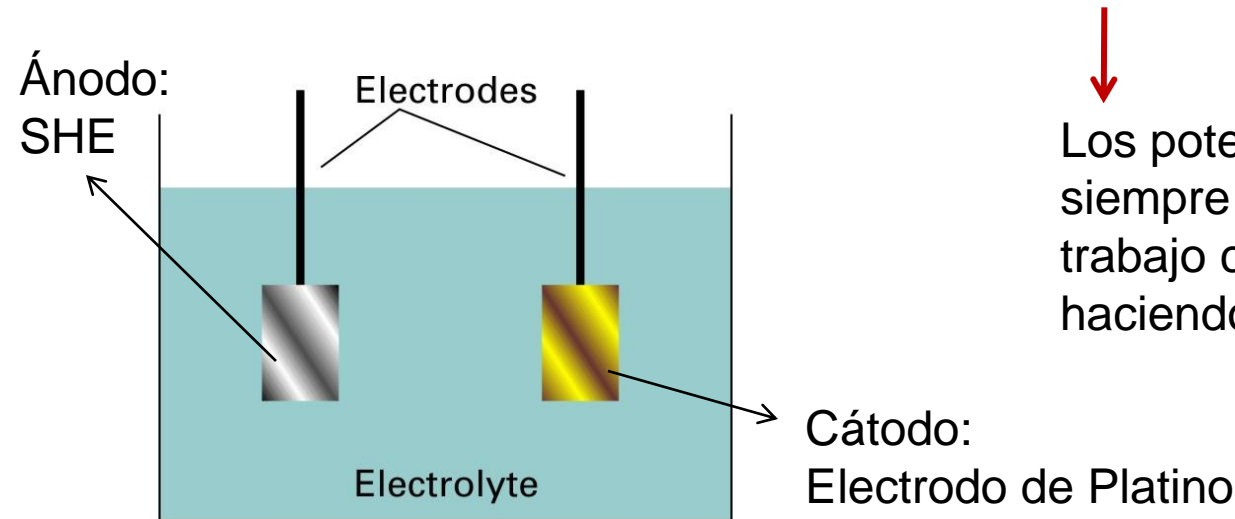
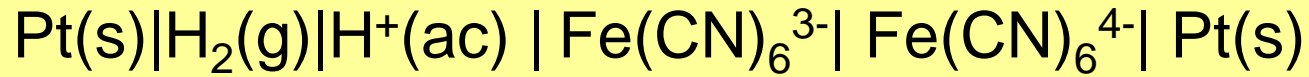
Sistema a Estudiar:



El estudio se realiza utilizando dos perspectivas diferentes:

- Sistema en Equilibrio: Determinaremos el **potencial formal** utilizando una técnica **potenciométrica**
- Sistema fuera del Equilibrio: Determinaremos el **potencial formal** y el **coeficiente de difusión** del ferricianuro utilizando una **voltamperometría cíclica**

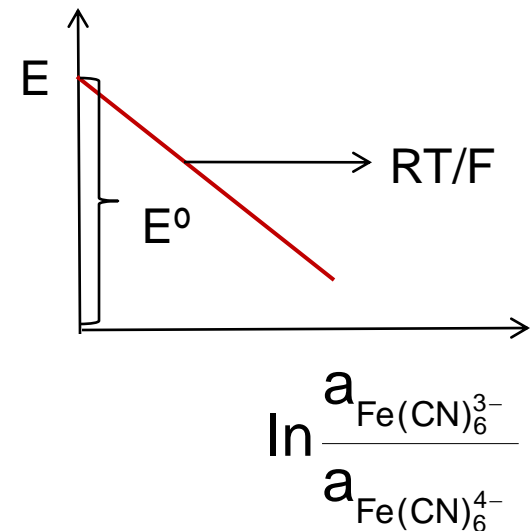
Potenciometría



Los potenciales estándar se miden siempre poniendo el electrodo de trabajo como cátodo, es decir, haciendo la reducción

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}}$$

$$n=1$$

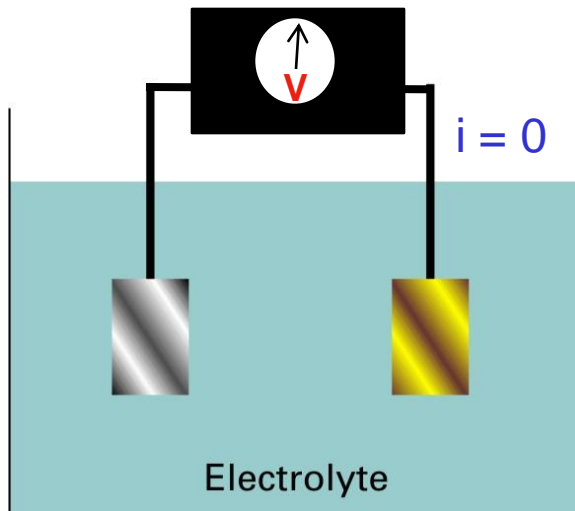


Potenciometría

Problemas para realizar la potenciometría:

- ¿Qué medimos con el potenciómetro?
- ¿y si no tenemos un electrodo estándar de hidrógeno (SHE)?
- ¿y si no sabemos las actividades?

1) El potenciómetro mide la diferencia de potencial entre los polos de la pila en equilibrio, es decir a intensidad cero



El trabajo que realiza la pila por unidad de carga se gasta en parte en la resistencia interna

$$\text{f.e.m.} = \Delta V + i \cdot R \quad \xrightarrow{\text{Si } i=0} \quad \text{f.e.m.} = \Delta V$$

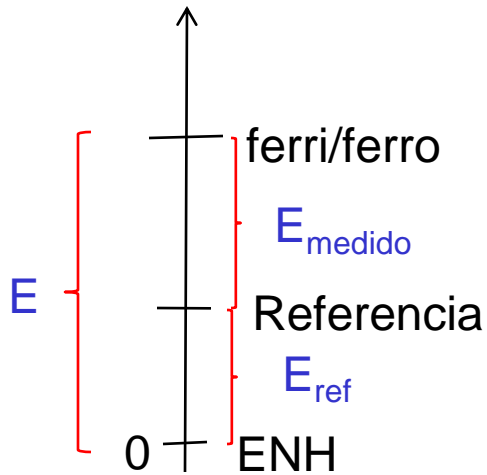
$$\text{f.e.m.} = E_{\text{catodo}} + E_{\text{anodo}}$$

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{ferri/ferro}} + E_{\text{ENH}} = E_{\text{ferri/ferro}}$$

0, por convenio

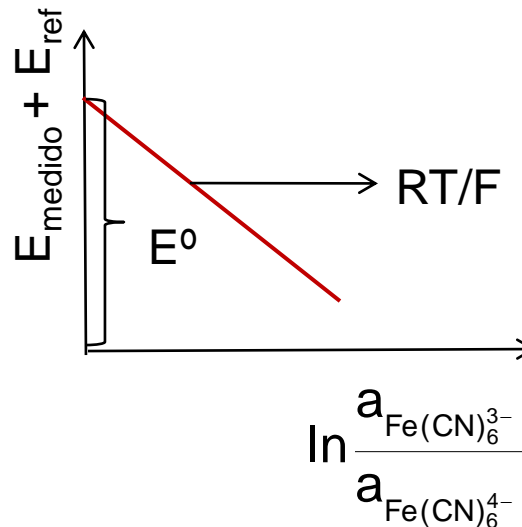
Potenciometría

2) ¿y si no tenemos un SHE?



$$E = E_{\text{medido}} + E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{medido}} + E_{\text{ref}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}}{a_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}$$



Potenciometría

3) ¿y si no sabemos las actividades?

$$E_{\text{med}} + E_{\text{ref}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}}{a_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}$$

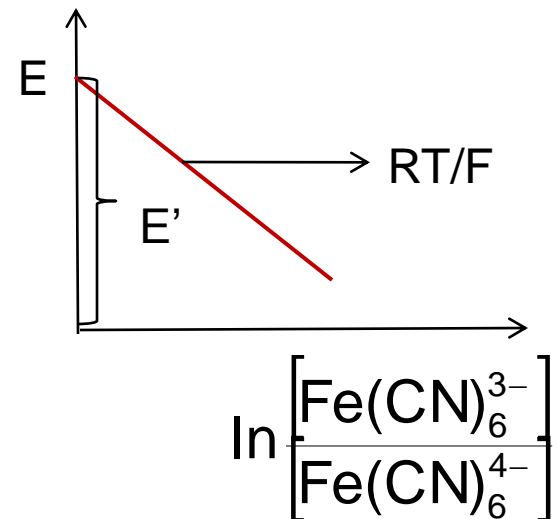
$$E_{\text{med}} + E_{\text{ref}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} [\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} [\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}$$

$$E_{\text{med}} + E_{\text{ref}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}}{\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} \right]$$

• Si la fuerza iónica es constante

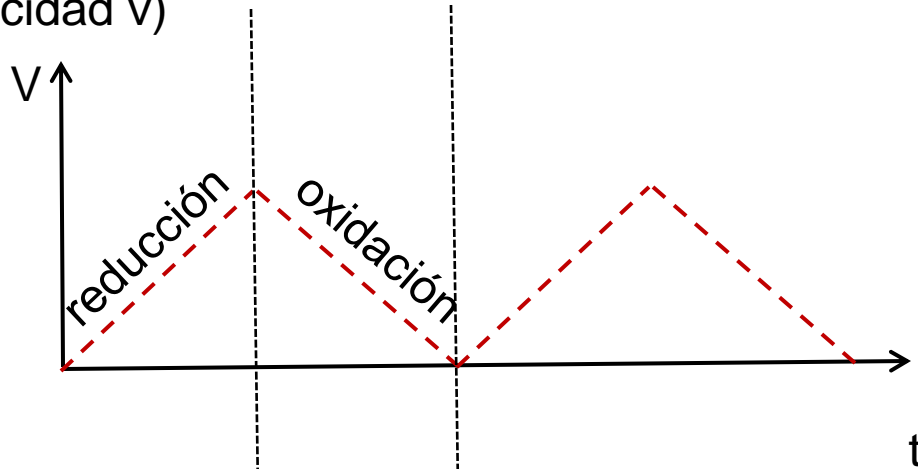
$$E_{\text{med}} + E_{\text{ref}} = E' - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} \right]$$

• E' es el potencial formal

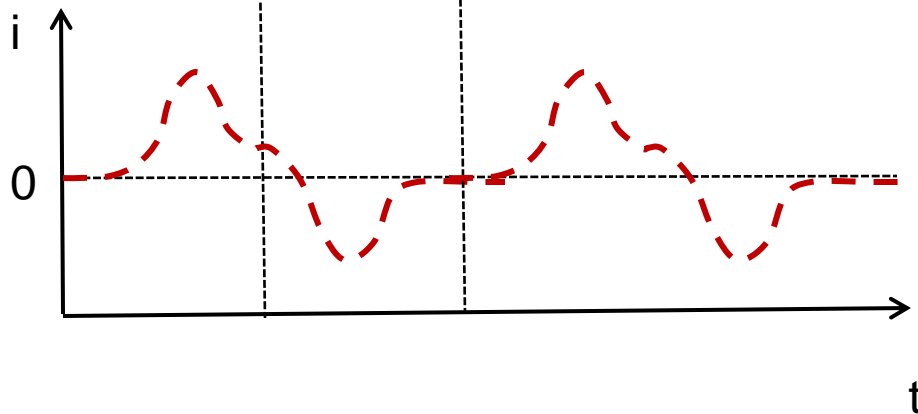


Voltamperometría

- Aplicamos a la disolución Ferri/ferro un potencial variable en el tiempo (con velocidad v)

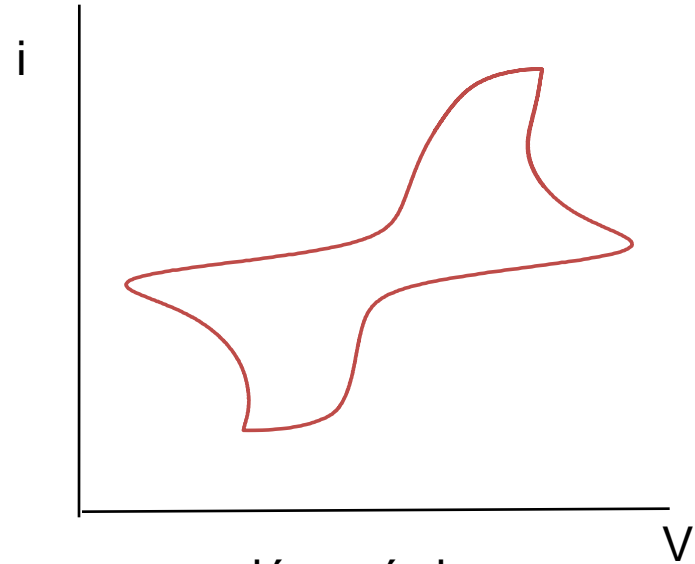


- Dependiendo del potencial, provocaremos la oxidación o reducción del par ferro/ferri y obtendremos una cierta intensidad de corriente (positiva o negativa)

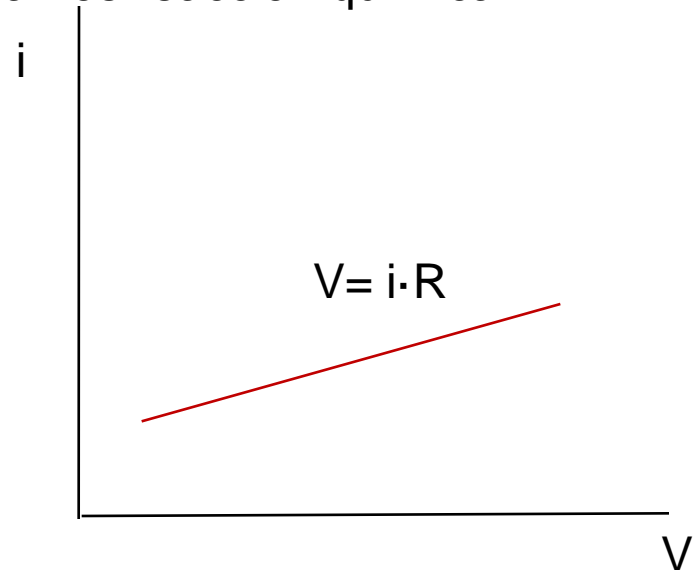


Voltamperometría

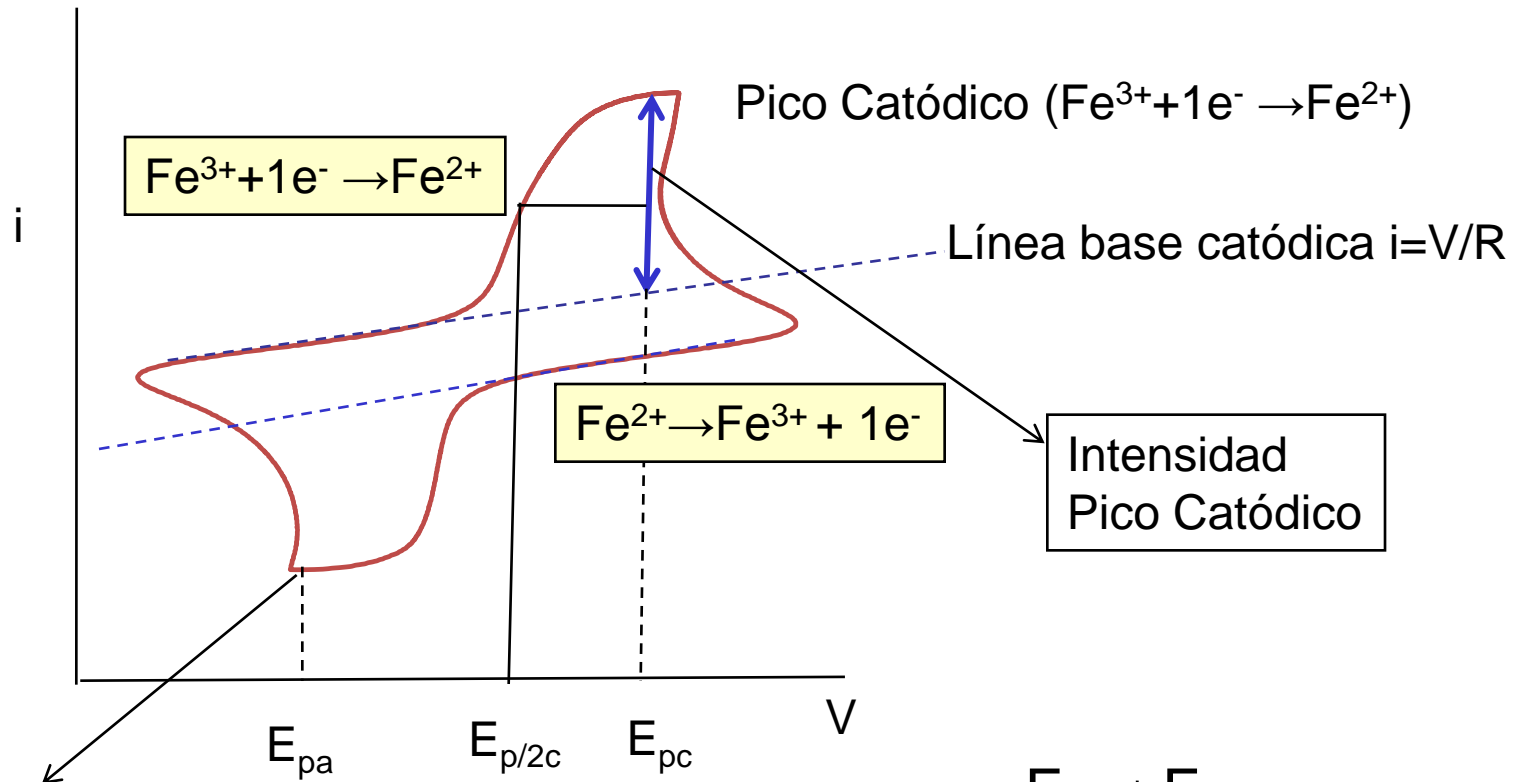
- Si representamos la intensidad frente obtenida frente al potencial aplicado obtenemos esta figura



- ¿Qué significa esta gráfica? Si no tuviéramos reacción química.....



Voltamperometría



Intensidad Pico Catódico

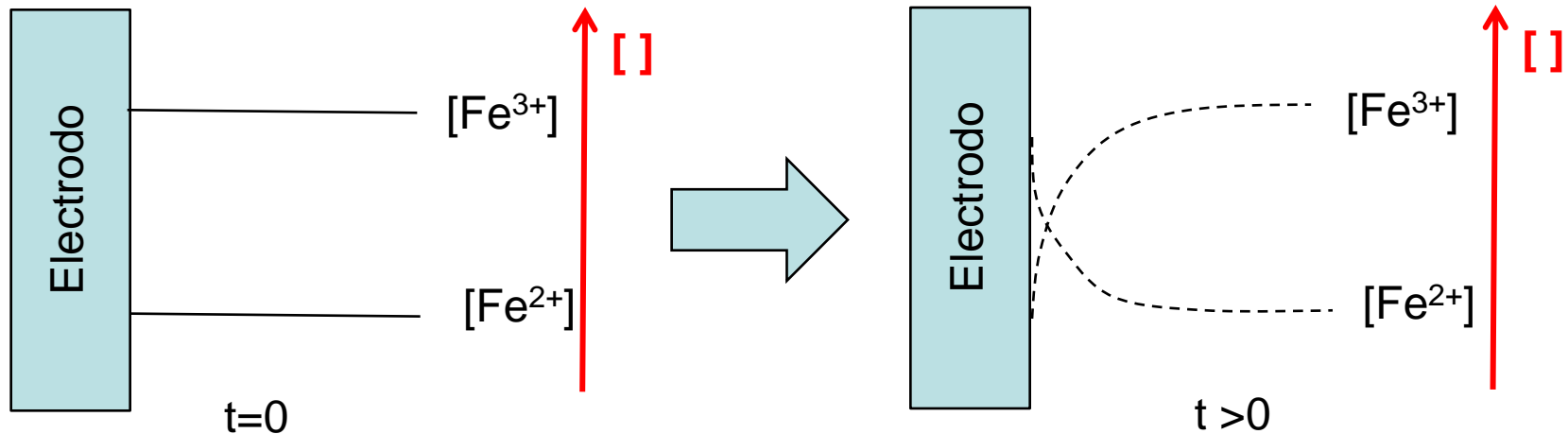
$$E' = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

Pico Anódico ($Fe^{2+} + 1e^- \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$)

- OJO! Usaremos el criterio 'americano'. En el europeo los signos van al revés y arriba aparece el pico anódico
- La pregunta es ¿Por qué aparece un pico?: A mayor potencial más se desplaza la reacción ferri-ferro y mayor debería observarse una mayor intensidad

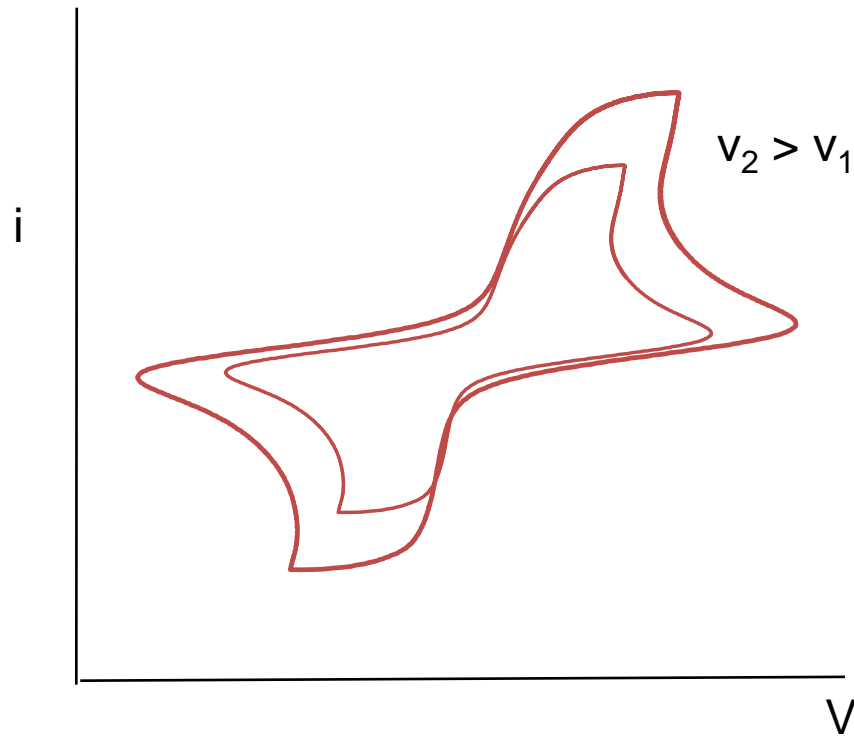
Voltamperometría

- El problema es la falta de reactivo en los alrededores del electrodo. Si no hay agitación, el ferricianuro tiene que llegar a la superficie del electrodo por **difusión**. La reacción electroódica es más rápida, así que el ferricianuro se consume, cayendo entonces la intensidad



Voltamperometría

- Comprobación: Si hacemos el barrido de potencial a menor velocidad, se obtiene una menor intensidad de pico, ya que damos tiempo a que el reactivo se consuma antes



Voltamperometría

- En este caso la intensidad de pico catódico viene determinada por la difusión del reactivo, es decir del ferricianuro:

$$i_{pc} = 65190 \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \cdot (E_{p,c} - E_{p/2,c})^{-1/2}$$

i_{pc} es la intensidad de pico catódico (mA)

A área del electrodo de trabajo (cm²)

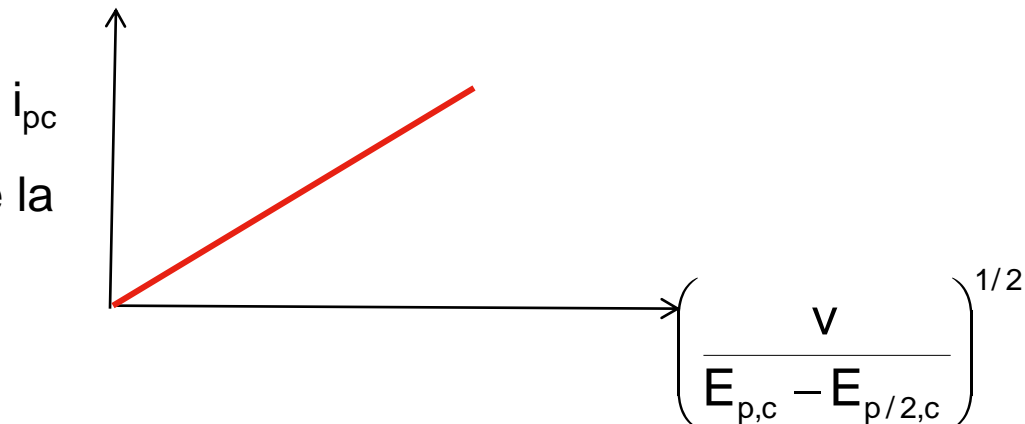
D coeficiente de difusión (cm²/s)

C concentración de ferricianuro en el seno de la disolución (M)

v velocidad de barrido (mV/s)

E potenciales de pico y semipico (mV)

Podemos obtener D de la pendiente de la representación



Voltamperometría

