

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO QUÍMICA ANALÍTICA
QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I (MELEC-MEC)
SERIE DE EJERCICIOS: MÉTODOS NO ELECTROQUÍMICOS.

I.- Preguntas teóricas y conceptuales.

FUNDAMENTOS.

- 1.- Identifique las partes principales de una celda electroquímica.
- 2.- Distinga entre una celda electrolítica (o voltaica) y una celda galvánica. Complete su definición indicando los valores esperados para el potencial de celda y la energía libre de Gibbs en cada caso.
- 3.- Defina los siguientes términos:
 - a) Ánodo.
 - b) Cátodo.
 - c) Electrodo.
 - d) Doble capa.
 - e) Capa compacta.
 - f) Capa difusa.
 - g) Corriente capacitiva.
 - h) Corriente faradaica.

CONDUCTIMETRÍA.

- 4.- ¿Por qué es importante imponer un potencial alterno en las mediciones conductimétricas?
- 5.- ¿De qué parámetros depende la constante de una celda conductimétrica?
- 6.- ¿Qué interpretación física tiene la conductividad molar límite (de un ion o de una sal)?
- 7.- ¿Por qué las conductividades molares siempre son menores cuando la concentración del electrolito aumenta?
- 8.- Escriba la expresión matemática de la ley de Kohlrausch y mencione su aplicabilidad y los términos que involucra.

9.- Escriba la expresión matemática que modela la conductividad molar de un electrolito potencial o débil como función de su concentración (Ley de dilución de Ostwald) y cada uno de los términos que involucra.

10.- ¿Cómo se llama y en qué consiste el fenómeno por el cual se explica la muy alta conductividad molar del ion hidronio o protón (H^+)?

POTENCIOMETRÍA.

11.- Describa y dé dos ejemplos de cada uno de los tipos de electrodos para mediciones potenciométricas.

- a) Primera clase.
- b) Segunda clase.
- c) Tercera clase.
- d) Electrodos de membrana.

12.- ¿Por qué es muy importante que las mediciones potenciométricas se realicen con equipos con alta resistencia (impedancia)?

13.- Mencione las características principales de los siguientes electrodos:

- a) Electrodo de trabajo.
- b) Electrodo de referencia.

14.- Describa el fenómeno de conductividad a través de una membrana.

15.- ¿Por qué es importante que los electrodos de membrana siempre estén sumergidos en una disolución?

16.- Defina lo que es una especie interferente.

17.- ¿Qué es la constante de selectividad (potenciométrica)?

18.- ¿A qué se debe el llamado “*error alcalino*” en las mediciones de pH con un electrodo combinado de vidrio?

19.- ¿Cómo se podría corroborar que un electrodo de membrana tiene un correcto funcionamiento y se puede emplear aún?

20.- ¿Cuál sería una posible razón por la que un electrodo de vidrio de mediciones erróneas en niveles muy altos de acidez?

II.- Problemas numéricos.

FUNDAMENTOS.

1.- Escriba en notación de celda los siguientes sistemas:

- Un alambre de platino sumergido en una disolución de hierro (II) y (III), unido a través de un puente salino con una disolución de sulfato de cobre (II) que tiene sumergido un alambre de cobre.
- Un electrodo de plata-cloruro de plata unido por un puente salino con un electrodo de calomel saturado.
- Un alambre de oro sumergido en una disolución de Au (I), Au (III) y Pd (II), unido por una membrana a una disolución de ácido perclórico con nitrato de bismuto (III), que está unido a su vez por un puente salino con un electrodo de plomo-yoduro de plomo.

2.- Calcule el potencial que se mide en las siguientes celdas. Clasifíquelas como celdas galvánicas o electrolíticas.

- $\text{Cu}^\circ(\text{s}) \mid \text{Cu}^{2+}(\text{ac}), 0.02 \text{ mol/L} \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{ac}), 0.40 \text{ mol/L} \mid \text{Zn}^\circ(\text{s})$
- $\text{Pt}^\circ(\text{s}) \mid \text{Sn}^{4+}(\text{ac}), 0.10 \text{ mol/L}, \text{Sn}^{2+}(\text{ac}), 0.035 \text{ mol/L} \parallel \text{Cl}(\text{ac}), 0.12 \text{ mol/L} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}^\circ(\text{l})$
- $\text{Ag}^\circ(\text{s}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Cl}(\text{ac}), 0.50 \text{ mol/L} \parallel \text{Br}(\text{ac}), 0.25 \text{ mol/L} \mid \text{AgBr}(\text{s}) \mid \text{Ag}^\circ(\text{s})$

CONDUCTIMETRÍA.

3.- Se tienen los datos de conductividades molares límite para las siguientes sales:

Sal	RbIO ₃	NaIO ₃	NaNO ₃	NH ₄ Cl	Cu(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃
$\Lambda^\infty (\times 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol})$	118.35	90.64	121.56	149.9	250.12	145.01

Con estos datos, calcule las conductividades molares para las siguientes sales:

- Nitrato de rubidio.
- Cloruro de cobre (II).
- Cloruro de sodio.

4.- Calcule la conductividad y resistencia que se medirá usando una celda conductimétrica cuya constante es de 0.95 cm^{-1} , en cada una de las siguientes disoluciones:

- Nitrato de cobre (II), 0.05 F.
- Perclorato de bario, 0.15 F.

c) Ácido sulfúrico 0.05 F con sulfato de potasio 0.20 F.

5.- Se obtuvieron los siguientes datos de conductividad para diferentes disoluciones de un electrolito.

C (mol/L)	Λ ($\times 10^{-4}$ S m ² /mol)
2.50 $\times 10^{-5}$	299.07
4.00 $\times 10^{-5}$	298.08
7.00 $\times 10^{-5}$	296.55
1.10 $\times 10^{-4}$	294.95
1.60 $\times 10^{-4}$	293.33
2.30 $\times 10^{-4}$	291.45

Con estos datos, responda:

- ¿El electrolito es potencial o verdadero (fuerte o débil)? Justifique.
- Cuál es el valor de la conductividad molar límite del electrolito.
- Consulte tablas de conductividades molares y proponga de qué electrolito puede tratarse.

6.- El fenol se comporta como un ácido monoprótico débil. Para disoluciones a diferente concentración formal se obtuvieron las siguientes medidas de conductividad molar:

F (mol/L)	Λ ($\times 10^{-4}$ S m ² /mol)
1.00 $\times 10^{-8}$	36.57
4.00 $\times 10^{-8}$	18.75
8.00 $\times 10^{-8}$	13.36
1.20 $\times 10^{-7}$	10.94
1.60 $\times 10^{-7}$	9.49
2.00 $\times 10^{-7}$	8.50

Con estos datos responda lo siguiente:

- Calcule la conductividad molar límite para el fenol.
- Obtenga la conductividad molar límite para el ion fenolato.
- Para este caso de estudio, ¿Qué factores influyen para que la conductividad molar disminuya conforme se aumenta la concentración?
- Calcule la constante de acidez para el fenol.
- Calcule el grado de disociación del fenol en disoluciones con concentración 0.1 F, 1×10^{-4} F y 1×10^{-8} F.

- f) ¿A partir de qué concentraciones el fenol se comportaría como un ácido fuerte; es decir, que tenga un grado de disociación de al menos el 99%?, ¿Cuál sería la conductividad molar en ese caso?

7.- Desarrolle las curvas de valoración conductimétrica para los siguientes casos. Indique las especies que predominan en cada segmento de la titulación, así como las ecuaciones que se obtienen para el cálculo de la conductividad en cada caso. Incluya la gráfica de la curva teórica.

a) Titulación de hidróxido de potasio con una disolución de ácido yódico. ($C_0 = 2 \times 10^{-4}$ mol/L)

b) Titulación de nitrato de plomo (II) con una disolución de carbonato de sodio. ($C_0 = 5 \times 10^{-4}$ mol/L)

8.- Un alumno realizó una titulación conductimétrica, obteniendo un producto poco soluble, que fue sulfato de bario. Desafortunadamente, el estudiante no hizo sus anotaciones completas en la bitácora, y sólo recabó la siguiente información al respecto:

- Concentración inicial de bario: 0.50 mmol/L (**milimol** sobre litro).
- Pendiente de la recta **antes del punto de equivalencia**: 9.92×10^{-4} S/m.
- Conductividad en el **punto de equivalencia**: 1.14×10^{-2} S/m.

Con esta información, obtenga la siguiente información:

- Obtenga la ecuación completa de la recta que describe a la curva de titulación **antes del punto de equivalencia**.
- Apoyándose de las tablas de conductividades molares límite, proponga la sal de bario que se empleó para la titulación.
- Proponga el electrolito que impone la conductividad en el punto de equivalencia.
- Indique la sal usada como titulante.
- Obtenga la ecuación completa de la recta que describe a la curva de titulación **después del punto de equivalencia**.
- Esboce el gráfico de la curva de titulación.

POTENCIOMETRÍA.

9.- Se emplea un alambre de paladio de alta pureza para construir un electrodo de tercera clase. Se usa este dispositivo para medir el potencial en diferentes disoluciones con una mezcla de cationes que constituyen un par redox. La concentración de la especie reductora se mantiene siempre constante en un valor de 0.010 mol/L. Se obtienen los siguientes valores de potenciales a diferentes concentraciones de especie oxidante.

C_{Ox} (mol/L)	E (mV)
0.100	-311
0.050	-328
0.010	-370
0.005	-388

Con esta información (y apoyándose en tablas) identifique el par redox involucrado.

10.- Se quiere construir un electrodo selectivo a iones aluminio, usando una membrana de vidrio de aluminatos. Se busca que la aplicabilidad de este electrodo sea en mezclas de sales fundidas, donde la temperatura alcanza los 900 °C. En estas condiciones se hacen algunas mediciones de potencial, donde la concentración de aluminio trivalente es conocida dentro de la sal fundida. Los resultados se muestran a continuación:

$[Al^{3+}]$ (mol/L)	E (mV)
1.00×10^{-4}	-575
2.00×10^{-4}	-553
5.01×10^{-4}	-524
1.58×10^{-3}	-487
3.98×10^{-3}	-456

Determine si el electrodo es adecuado para realizar las mediciones en las condiciones presentadas. Justifique su respuesta haciendo referencia a la eficiencia del electrodo.

11.- Se construye un electrodo de membrana, pensando en que es específico para iones calcio divalente. Se realizan diversas mediciones de potencial a disoluciones con concentraciones variables de calcio y bario y concentración constante de magnesio.

$[Ca^{2+}]$ (mol/L)	$[Mg^{2+}]$ (mol/L)	$[Ba^{2+}]$ (mol/L)	E (mV)
5.01×10^{-6}	0.10	0.00	-26
1.00×10^{-5}	0.10	0.00	-26
3.16×10^{-5}	0.10	0.00	-26
1.00×10^{-4}	0.10	0.00	-24
3.16×10^{-4}	0.10	0.00	-21
6.31×10^{-4}	0.10	0.00	-17
1.58×10^{-3}	0.10	0.00	-9
3.98×10^{-3}	0.10	0.00	0
7.94×10^{-3}	0.10	0.00	8
1.58×10^{-2}	0.10	0.00	17

1612 Química Analítica Instrumental I (MELEC-MEC) (Series de problemas)
Fundamentos. Conductimetría. Potenciometría.

0.00	0.00	0.02	-84
0.00	0.00	0.05	-72
0.00	0.00	0.10	-63
0.00	0.00	0.13	-60
0.00	0.00	0.15	-58

Con esta información responda:

- ¿Hay evidencia que el electrodo sea específico para calcio divalente? Justifique.
- ¿Se puede considerar tanto a Mg^{2+} como Ba^{2+} como iones interferentes?, ¿Cuál es el que presenta mayor interferencia?
- Calcule las constantes de selectividad para Mg^{2+} y Ba^{2+} .