

MELEC-MEC
EXAMEN: ISE
Dr. Alejandro Baeza

NOMBRE:

2012-II

RESOLUCION BREVE

J. F Rubinson y K. A. Rubinson preguntan⁽¹⁾:

15.2 Un electrodo ion-selectivo para fluoruro responde a los iones F^- y OH^- pero no al HF. Se realiza una medición y se interpreta suponiendo que todo el ion fluoruro está no asociado y que no hay otra especie que interfiera con el electrodo ion-selectivo. Datos: $K_a(HF) = 7.2 \times 10^{-4}$ a $25^\circ C$; $k_{F,OH} = 0.06$ en las condiciones experimentales. Responda lo siguiente:


- (a) La formación de HF, ¿aumentará o reducirá el resultado experimental?
- (b) La presencia de OH^- , ¿aumentará o reducirá el resultado experimental?
- (c) Si la concentración verdadera de fluoruro es 1 ppm, ¿a qué pH provocará la presencia de HF un error del 3% en el fluoruro medido?
- (d) Si hay una concentración de fluoruro de 1 ppm, ¿a qué pH provocará la presencia de OH^- un error del 3% en el fluoruro medido?

“Química Analítica Contemporánea”

Judith F. Rubinson, Kenneth A. Rubinson

Pearson Educación

2000

Los alumnos de MELEC FQ UNAM () responden:

(a) R: _____

(b) R: _____

(c) R: pH = _____

(d) R: pH = _____

NOTAS:

Todo documento autorizado

Entregar las respuestas puntuales a TINTA y en limpio

Tiempo de realización 1 h.

Resolución Breve.

La relación entre el potencial del ISE y la concentración de fluoruro es en forma *adimensional*:

$$E = K - 0.06 \log C_F$$

$$\frac{E - K}{-0.06} = \psi = \log C_F$$

$$C_F = [F^-] + k[OH^-] = \Phi C_o + k[OH^-]$$

$$\frac{(E - K)}{-0.06V} = \psi = \log\{C_F\} = \log\{\Phi C_o + k[OH^-]\}$$

Una solución 1 ppm de fluoruros corresponde a una concentración molar total:

$$C_o = 1 \text{ ppm} = 5.2 \times 10^{-5} = 10^{-4.3} \text{ mol/L.}$$

La concentración molar efectiva de iones fluoruros depende del pH:

$$[F^-] = \Phi C_o = [1 + 10^{3.13-pH}]^{-1} C_o$$

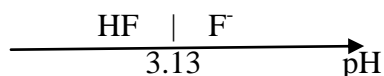
Por tanto:

$$\psi = \log C_F = \log\{ [1 + 10^{3.13-pH}]^{-1} (5.2 \times 10^{-5} \text{ M}) + k[OH^-] \}$$

$$\psi = \log C_F = \log\{ [1 + 10^{3.13-pH}]^{-1} (5.2 \times 10^{-5}) + k10^{-14+pH} \}$$

Influencia de la protonación del fluoruro:

La protonación del fluoruro predomina para valores de pH < pKa:



Por tanto:

pH > 3.13 y antes de que [OH⁻] influya, $C_o \gg k[OH^-]$:

$$\psi = \log C_F \approx \log\{ (5.2 \times 10^{-5}) \}$$

$$\log C_F = -4.3$$

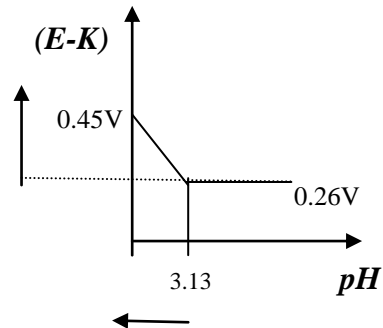
pH < 3.13:

$$\psi = \log C_F \approx \log\{ [10^{3.13-pH}]^{-1} (5.2 \times 10^{-5}) \}$$

$$\psi = \log C_o - \text{pKa} + \text{pH} = -7.43 - \text{pH}$$

La respuesta del electrodo en milivoltios con respecto a senda constante de Nikolsky:

$$\begin{aligned} \text{pH} < \text{pK}_a & \quad E = 446 \text{ mV} - 60 \text{ pH} \\ \text{pH} > \text{pK}_a & \quad E = 258 \text{ mV} \end{aligned}$$



Entonces al protonarse el fluoruro la medición experimental de potencial **AUMENTA.**

Influencia de la interferencia del medio alcalino:

La influencia de $[\text{OH}^-]$ comienza a partir de $C_o \geq k_{F,\text{OH}}[\text{OH}^-] = 0.06[\text{OH}^-]$:

$$\begin{aligned} 10^{-4.3} &= 10^{-15.22 + \text{pH}_{in}}, \\ \mathbf{\text{pH}_{in} = 10.92} \end{aligned}$$

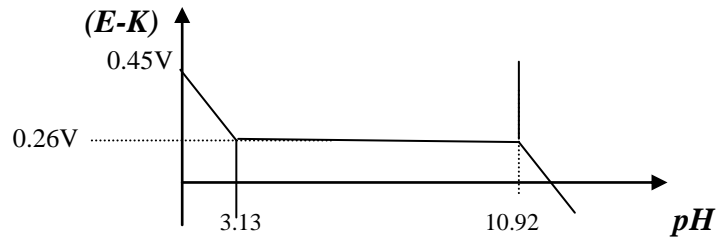
Para valores de $\text{pH} > 10.92$:

$$\psi = \log C_F \approx \log\{k10^{-14 + \text{pH}}\}$$

$$\psi = \log\{10^{-15.22 + \text{pH}}\} = -15.22 + \text{pH}$$

La respuesta del electrodo en milivoltios con respecto a senda constante de Nikolsky:

$$\text{pH} > 10.92 \quad E = 913 \text{ mV} - 60 \text{ pH}$$



Entonces al aumentar la concentración del interferente OH^- , la medición experimental de potencial **DISMINUYE**.

Calculo del pH al 3% de error por defecto

Si el 3% del fluoruro total está protonado, en medio ácido, $pH < pK_a$, entonces:

$$\frac{(E - K)}{-0.06V} = \psi = \log\{C_F\} = \log\{\phi C_o + k[OH^-]\}$$

$$\frac{(E - K)}{-0.06V} = \psi = \log\{C_F\} = \log\{0.97C_o\}$$

$$\frac{(E - K)}{-0.06V} = \psi = \log\{C_F\} = \log\{0.97(5.2 \times 10^{-5})\} = -5.3$$

entonces:

$$\psi = \log C_o - pK_a + pH = -7.43 - pH = -5.3$$

$$pH = 2.13.$$

Calculo del pH al 3% de error por el efecto alcalino:

El sensor detecta un 3% de más con respecto a $C_F = 5.2 \times 10^{-5}$ mol/L, entonces:

$$\frac{(E - K)}{-0.06V} = \psi = \log\{C_F\} = \log\{C_o + 0.03C_o\} = -4.27$$

$$\psi = -15.22 + pH = -4.27$$

$$pH = 10.95$$