

TEMAS 12, 13, 14: MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS**Cuestiones**

1. Describa brevemente cada uno de los apartados siguientes, poniendo ejemplos de cada uno de ellos: a) electrodo indicador, b) electrodo de referencia, c) electrodo de primera clase, d) electrodo de segunda clase, e) electrodo selectivo de iones
2. Electroodos selectivos de iones: Clasificación y fundamento de su respuesta a la concentración de analito.
3. ¿Cuál es la causa del potencial de un electrodo de membrana cristalina utilizado para determinar la concentración de F^- . ¿Cómo lo construiría? Emplear la notación abreviada para describir la pila necesaria para medir la concentración de anión F^- . Desarrolle la ecuación que relaciona el potencial medido en el potenciómetro y pF^- de la muestra.
4. Electroodos de membrana líquida: Fundamento y aplicaciones.
5. Electrodo de vidrio para medidas de pH: Fundamento y aplicaciones.
6. Defina y explique cada uno de los componentes del potencial total de una pila electroquímica.
7. Explique en qué consiste el error alcalino y de qué factores depende.
8. Explique las características comunes a todos los electrodos selectivos de iones, indicando un esquema de los mismos, así como las limitaciones y ventajas de su utilización.
9. Fundamento y aplicaciones de los métodos voltamperométricos.
10. Fundamento y aplicaciones de los métodos conductimétricos.

Problemas numéricos

1. Describa cómo mediría la concentración de Ca (II) en un problema y la pila que necesitaría. Si la pila utilizada tiene un potencial de 0,367 V cuando $a_{Ca(II)}=9,62 \cdot 10^{-3}$ M. ¿Cuál es la concentración de Ca (II) en el problema, si el potencial medido es 0,342 V ?.
(Sol.: $1,36 \cdot 10^{-3}$ M)
2. **A.** Describa cómo se mide el pH de un vino indicando según la notación abreviada la pila necesaria. **B.** La pila utilizada tiene un potencial de 0,411 V cuando la disolución en el compartimento derecho es una reguladora de pH 5,00. Cuando la reguladora se reemplazó por la muestra de vino, se obtuvo un potencial de +0,505 V, calcule el pH y la actividad del ión hidrógeno de la muestra. (Sol.: B. pH=3,4; $a_{H^+}= 3,98 \cdot 10^{-4}$ M)

3. Un electrodo selectivo de calcio sumergido en 25,0 mL de una muestra de leche problema dio un potencial de 430,2 mV frente a E.C.S. Al añadirle 1,00 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,020 M, el potencial medido fue 436,1 mV. Suponiendo que el electrodo tiene una respuesta nernstiana, halle la concentración de Ca (II) en la leche en moles/L y mg/L. (Sol.: $1,23 \times 10^{-3}$ M; 49,2 mg/L)

4. Un electrodo selectivo de perclorato sumergido en 50,0 mL de una muestra de agua problema dio un potencial de 358,7 mV frente a E.C.S. Al añadirle 1,00 mL de NaClO_4 0,050 M, el potencial medido fue 346,1 mV. Suponiendo que el electrodo tiene una respuesta nernstiana, halle la concentración de ClO_4^- en el agua. (Sol.: $1,49 \cdot 10^{-3}$ M)

5. Para determinar el contenido en fluoruro de un alimento se tomaron 4 g de muestra y se trataron adecuadamente hasta obtener 100 mL de disolución. Se tomaron 25 mL de esta disolución y se añadieron los reactivos apropiados y se enrasó a 50 mL. El potencial de esta disolución utilizando como electrodo indicador el electrodo selectivo de fluoruro era de +500 mV frente ECS. Calcule el contenido en fluoruro de la muestra en % y en $\mu\text{g/g}$, sabiendo que una disolución 10^{-4} M de fluoruro que ya contenía los reactivos apropiados daba un potencial de +560 mV. Masa atómica del flúor = 19 g/mol. (Sol.: $9,9 \cdot 10^{-2}$ %; 987,5 $\mu\text{g/g}$)

6. 30 g de una muestra de gajos de pomelo se conservó en una vasija de estaño. La muestra se homogeneizó, se diluyó a 250 mL y se centrifugó. Se tomaron alícuotas de 25 mL para su análisis voltamperométrico y se observó una corriente de difusión media de 24,9 μA . Se le adicionaron a cada una de las muestras anteriores 5 mL de disolución estándar de Sn^{2+} $6 \cdot 10^{-4}$ M y se midió la i_d obteniendo un valor medio de 28,3 μA . Calcule el % de Sn en el pomelo. Masa atómica del estaño: 118,7 g/mol. (Sol.: 0,032 %)

7. Se obtuvieron los siguientes datos al sumergir un electrodo de Ca^{2+} en una serie de disoluciones estándar, cuya fuerza iónica se mantuvo constante a 2,0 M:

Ca^{2+} (M)	$3,38 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-4}$	$3,38 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-2}$	$3,38 \times 10^{-1}$
E (mV)	-74,8	-46,4	-18,7	+10,0	+37,7

Prepare una curva de calibrado y halle la concentración de Ca^{2+} en una muestra que da una lectura de -22,5 mV. (Sol.: $2,42 \cdot 10^{-3}$ M)

8. Se desea determinar el contenido de anión fluoruro en un agua por el método potenciométrico directo. Se preparó una disolución estándar pesando 0,0544 g de NaF,

que se disolvieron en 25 mL de agua destilada. Se tomaron 5 mL de esta disolución y se diluyeron a 100 mL. Se tomaron diferentes volúmenes de esta última, se añadieron 2 mL de una reguladora de fuerza iónica y se llevaron a un volumen final de 25 mL, obteniéndose los siguientes valores de potencial

F ⁻ (mL)	1	2	4	10	20
E (mV)	113,4	87,9	68,9	46,4	30,2

Se prepararon tres alícuotas tomando 10 mL de muestra de agua problema a las que se añadieron 2 mL de la misma reguladora de fuerza iónica y se diluyeron a 25 mL obteniendo los valores de 76,1; 76,2 y 76,3 mV. Expresar la concentración de F⁻ en el agua en ppm. Describir la pila utilizada y los componentes de la misma. Masas atómicas: Na, 23 g/mol y F, 19 g/mol. (Sol.: 16,56 ppm. Desviación estándar = ±0,06)