Química Analítica Instrumental 1

Serie Tipo E1E

UNAM – F.E.S. Cuautitlán

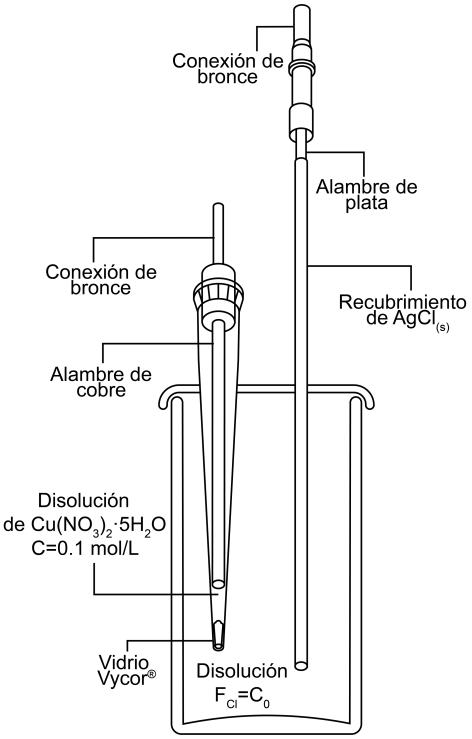
D.R.©, 2023, UNAM-CC-BY-NC

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

APELLIDOS – Nombre propio:

Después de responder este cuestionario le sugerimos escanear el código QR para acceder a las respuestas y proceder a su autoevaluación.

Parte 1. *Métodos electrométricos de análisis. Métodos potenciométricos.*
A continuación, se esquematiza el montaje experimental de una celda potenciométrica construida para determinar cloruro en disolución acuosa. Considere que T = 25 °C y que el electrodo de referencia presenta un potencial constante en función del tiempo.



Además, se cuenta con la siguiente información de la literatura para el sistema del ER:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0$$
$$\log K_{f_{1,2}}^{Cu^{2+}|e} = 11.2 = pK_r(Cu^0/Cu^{2+})$$
$$E^0 = 0.337V \; vs.E.N.H.$$

$$Cu^{2+} + iOH^- \rightleftarrows [Cu(OH)_i]^{(2-i)}$$
$$\log \beta_j^{Cu^{2+}|OH} = (1)6.0; (2)11.0; (3)14.0; (4)16.0$$

Y con la siguiente información para el EI:

$$AgCl_s + e^- \rightleftarrows Ag^0 + Cl^-$$
$$\log K_{f_{1,1}}^{AgCl_{(s)}|e} = 7.5 = pK_r(Ag^0/AgCl_s)$$
$$E^0 = 0.224\,V \; vs.E.N.H.$$

$$Ag^+ + jOH^- \rightleftarrows \left[Ag(OH)_j\right]^{(1-j)}$$
$$\log \beta_j^{Ag^+|OH} = (1)2.3; (2)3.6; (3)4.9$$

$$Ag(OH)_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + OH^- \qquad pK_{ps} = 7.6$$

Preguntas.

1) Escriba la notación de celda para el arreglo mostrado.

2) Escriba la condición de equilibrio termodinámico que se deriva de la reacción electroquímica responsable de la caída de potencial en el electrodo indicador, WE. Considere dicha reacción en forma de una disociación (oxidación).

3) Escriba la condición de equilibrio termodinámico que se deriva de la reacción electroquímica responsable de la caída de potencial en el electrodo de referencia, ER. Considere dicha reacción en forma de una disociación (oxidación).

4) Escriba la ecuación completa que describe la caída del potencial en la celda potenciométrica, $\Delta E = E_{ET} - E_{ER} + E_j$. Considere las diferencias de potenciales internos (o de Galvani) que derivan de las condiciones de equilibrio termodinámico que se establecen. Considere que el coeficiente de actividad de la diana es unitario, de tal manera que el potencial de la celda sea una función del logaritmo decimal de la concentración molar efectiva de cloruro.

5) Escriba la ecuación de Nikolsky – Eisenman que se establece al realizar la calibración de la celda potenciométrica con las siguientes disoluciones estándar de KCl.

C_{KCl} [mol L^{-1}]	Log (C_{KCl})	ΔE vs. ER [V]
0.10011	-1.000	0.0009
0.02901	-1.537	0.0179
0.01000	-2.000	0.0532
0.00294	-2.531	0.0769
0.00100	-2.999	0.1072
0.00027	-3.568	0.1389
0.00009	-4.026	0.1580

6) Determine la eficiencia electromotriz de la celda potenciométrica con base en los datos de calibrado. Exprese el resultado como %β.

7) Se determinó experimentalmente el potencial de unión líquida de celda y se encontró que $E_j = 8.4\, mV$. Con esta información determine el valor del $E^0(AgCl/Ag^0)\ vs.\ ER$.

8) Se colocaron 50.0 mL de una disolución de concentración desconocida de cloruro en la celda potenciométrica descrita al inicio. La diferencia de potencial de celda medida fue de 0.1047 V vs. ER. Se añadieron 250 µL de una disolución de cloruro de litio estándar, con $C_{LiCl} = 350\ mmol\ L^{-1}$. Después de la adición, el potencial de celda se estabilizó hacia 0.095 V vs. ER. Determine la concentración molar efectiva del cloruro en la muestra original. Para el cálculo, considere que el electrodo indicador responde reversiblemente a iones cloruro y utilice la pendiente de calibrado encontrada en la Pregunta 5.

D.R.©, 2023, UNAM-CC-BY-NC – FES Cuautitlán – Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

Parte 2. *Métodos electrométricos de análisis. Métodos potenciométricos. Equilibrios químicos colaterales.*

La celda descrita anteriormente también fue utilizada para determinar plata en disolución, contenida de una serie de disoluciones preparadas a partir de $AgNO_3$. Se observó que el electrodo indicador responde reversiblemente a este catión en un amplio intervalo de concentraciones. Considere que T = 25 °C y que el electrodo de referencia presenta un potencial constante en función del tiempo.

Preguntas.

9) Escriba la ecuación de Nikolsky – Eisenman que se establece al realizar la calibración de la celda potenciométrica con las siguientes disoluciones estándar de $AgNO_3$.

C_{AgNO3} [mol L^{-1}]	Log (C_{AgNO3})	ΔE vs. ER [V]
0.29877	-0.525	0.4848
0.09443	-1.025	0.4462
0.03868	-1.413	0.4256
0.01082	-1.968	0.3815
0.00254	-2.595	0.3583
0.00101	-2.996	0.3296

10) Determine la eficiencia electromotriz de la celda potenciométrica con base en los datos de calibrado. Exprese el resultado como %β.

11) Considerando el equilibrio del producto de solubilidad del cloruro de plata, $AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$, escriba ahora la ecuación completa que describe la caída de potencial en la celda potenciométrica, $\Delta E = E_{ET} - E_{ER} + E_j$. Considere las diferencias de potenciales internos (o de Galvani) que derivan de las condiciones de equilibrio termodinámico que se establecen. Considere que los coeficientes de actividad son unitarios.

12) Determine el valor del $pK_{ps} = \log \beta^0{}_1^{Ag(I)/Cl}$.

13) Si se sabe que $\log \beta_n^{Ag(I)/Cl} = (1)3.1; (2)5.1; (3)6.1$ para el equilibrio $Ag^+ + nCl^- \rightleftarrows [AgCl_n]^{(1-n)}$, ¿por qué razón la ecuación de la pregunta 11 sería únicamente válida para para valores de C_{Ag}>10^{-4} mol L^{-1} aproximadamente?

14) ¿A partir de qué valor de pH no es posible realizar una determinación confiable de Ag^+ usando un electrodo indicador de $Ag^0|AgCl_{(s)}$? Para esto, considere que se hace una determinación a $F_{AgNO_3} = 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ y que la especiación del catión plata es una función del pH (mediante sus hidroxocomplejos) por medio de la relación $[Ag^+] = \varphi_{Ag^+} C_0$.

D.R.©, 2023, UNAM-CC-BY-NC – FES Cuautitlán – Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

Referencias.

- Bard, A. J. & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical Methods*. Wiley.
- Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry* (Third Edition).
- García-Mendoza, A. & Aguilar-Cordero, J. C. (2019). Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction and evaluation of true $Ag_{(s)}/[AgCl_n]^{1-n}$ reference electrodes for their use in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids. *Electrochimica Acta*, *302*, 344–351.
- Inzelt, G., Lewenstam, A. & Scholz, F. (2013). *Handbook of Reference Electrodes* (G. Inzelt, Andrzej Lewenstam, & F. Scholz, Eds.). Springer Science & Business Media.
- Martell, A. E. & Smith, R. M. (1976). *Critical Stability Constants. Volume 4: Inorganic Complexes* (Vol. 4). Springer Science+Business Media.
- Zoski, C. G. (2006). *Handbook of Electrochemistry* (C. G. Zoski, Ed.).

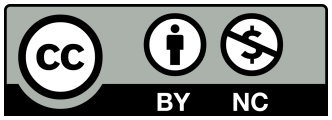
Objetivo didáctico.

Proporcionar un cuestionario sobre temáticas propias de la Química Analítica para estimar la capacidad de asimilación de los conceptos revisados en clase mediante un proceso de autoevaluación ulterior apoyado en las TIC.

Licencia.

"Serie E1E – Sensores potenciométricos selectivos a iones y su aplicación en la determinación de constantes de equilibrio", Arturo de Jesús García Mendoza, D.R., ©, 2023*, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.*

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución, No Comercial Código Legal: https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode.es, (CC-BY-NC).



Forma sugerida de citar:
García Mendoza A. [RUA UNAM – Oficial]. (03 de octubre de 2023). "Serie E1E – Sensores potenciométricos selectivos a iones y su aplicación en la determinación de constantes de equilibrio" [Archivo PDF]. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM.

Cursos relacionados.

UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
Química (Plan 2004, Clave 1122) → Química Analítica 2 (Clave 1518) → Laboratorio de Paquete Terminal (Clave 1935)
Química Industrial (Plan 2012, Clave 1600) → Química Analítica 3 (Clave 1513) → Técnicas Analíticas Avanzadas y su Aplicación en la Industria Química (Clave 0808)

UNAM. Facultad de Química.
Química (Plan 2005, Clave 2192) → Química Analítica Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1700)
Química Farmacéutico Biológica (Plan 2005, Clave 2191) → Química Analítica Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1607)
Química de Alimentos (Plan 2005, Clave 2190) → Q.A. Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1607)
Ingeniería Química (Plan 2005, Clave 2188) → Q. A. Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1607)

Agradecimientos.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE209023.