



**UNIVERSIDAD  
DE CÓRDOBA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

Facultad de Ciencias, Campus de Rabanales, Anexo C-3

E-14071 Córdoba

Tfno y fax: 34-957-218614

---

**PROBLEMAS  
DE  
ANÁLISIS INSTRUMENTAL**

**4º DE QUÍMICAS**

**CURSO 2009–10**

**Profesora: M. D. LUQUE DE CASTRO**

**BOLETIN Nº 2**

**(TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS)**

## POTENCIOMETRIA

1. Calcular la f.e.m. de una pila formada por un electrodo de hidrógeno introducido en una disolución de pH=10.6 y el electrodo normal de calomelanos a 25°C.
2. Una pila formada por un electrodo de hidrógeno introducido en una disolución básica, asociado a un electrodo normal de calomelanos, tiene una f.e.m. de -0.825 V. Calcular la concentración de OH<sup>-</sup> en la disolución.
3. En una disolución de ácido sulfúrico, con una concentración de H<sup>+</sup> de 3.6x10<sup>-3</sup>, se introduce un electrodo de hidrógeno y el conjunto se asocia a un electrodo normal de calomelanos ¿Cuál es la f.e.m. de la pila formada?
4. Un indicador presenta color amarillo cuando se añade a una disolución de HCl. Se introdujo un electrodo combinado de vidrio-calomelanos saturado y se añadió poco a poco una disolución diluida de base. Se notó un cambio de color cuando el potencial de la célula era 194 mV. Al adicionar más base se produjo un color azul puro cuando el potencial era de 88 mV. El E<sub>o</sub> del electrodo de vidrio es de 692 mV. Calcular el rango de pH de viraje del indicador. E calom.=0.246 V.
5. Un electrodo de Ag-AgBr introducido en una disolución 1 M de KBr saturada de Ag<sup>+</sup>, adquiere un potencial de 0.043 V, a 25°C, frente al electrodo normal de hidrógeno. Calcular el producto de solubilidad del AgBr. E<sub>o</sub> Ag<sup>+</sup>/Ag = 0.7996 V.
6. Se prepara una pila formada por electrodo normal de calomelanos y un electrodo de hidrógeno sumergido en una disolución 0.0450 M de una base BOH. La f.e.m. de la pila medida experimentalmente es -0.800 V ¿Cuál es la constante de disociación de la base BOH?
7. Una disolución 0.001 M de Fe<sup>3+</sup> se hace pasar por una columna llena de plata granulada, que reduce el Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. La reducción se favorece haciendo la disolución 0.10 M en HCl, dando lugar a la formación de AgCl. Si el producto de solubilidad del AgCl es 1.6x10<sup>-10</sup> y E<sub>o</sub> Ag<sup>+</sup>/Ag = 0.80 V ¿cuál es la relación final de equilibrio de Fe(III) a Fe(II) en la disolución? E<sub>o</sub> Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 0.77.
8. 50 ml de FeSO<sub>4</sub> 0.10 M se valoran con Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.10 M. Un hilo de platino sumergido en la disolución sirve para indicar el potencial ¿Cuál es el potencial del hilo, referido al electrodo normal de H<sub>2</sub>, después de la adición de: (a) 25 ml, (b) 49.5 ml y (c) 50.0 ml de sulfato cérico? E<sub>o</sub> Fe(III)/Fe(II)= 0.77 V, E<sub>o</sub> Ce(IV)/Ce(III) = 1.44 V.
9. La constante de formación para el acetato de mercurio (II) soluble es K<sub>f</sub>=2.5x10<sup>8</sup>. (a) Calcular el potencial actual de la reacción HgAc<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → Hg + 2Ac<sup>-</sup>. (b) Si se introduce una pequeña cantidad de HgAc<sub>2</sub> en una disolución de NaAc ¿Cuál sería la concentración mínima de ion Ac<sup>-</sup> para que la concentración de Hg<sup>2+</sup> sea menor del 1% con respecto a la concentración de complejo? (c) En teoría, un electrodo de Hg puede funcionar como un electrodo de 2º orden para la estimación del ion Ac<sup>-</sup>, mediante la introducción de una pequeña cantidad conocida de HgAc<sub>2</sub> a la disolución que debe ser analizada, siempre que la concentración del ion Ac<sup>-</sup> sea mayor que el mínimo calculado en el apartado (b) La célula: Hg/HgAc<sub>2</sub> 10<sup>-4</sup> M, Ac<sup>-</sup>xM/SCE tiene un potencial de 0.375 V ¿Cuál es el pAc<sup>-</sup> en la solución del compartimento catódico? Se desprecia el potencial de unión líquida. E<sub>o</sub> Hg(II)/Hg = 0.854 V, E<sub>ECS</sub> = 0.248 V.
10. Se quiere determinar si una muestra contiene, además de otros componentes, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> o una mezcla de ambos. Para ello se disuelven 1.2 g de muestra en 100 ml de agua destilada y la disolución resultante se valora potenciométricamente con HCl 0.5 M utilizando electrodos de calomelanos saturado (E= 0.246 V) y de hidrógeno. Cuando se adicionan 10 ml de valorante, el potencial medido es de -0.75 V y cuando se añade un total de 25 ml el potencial es -0.45 V. Determinar la composición y el porcentaje de los componentes básicos de la muestra analizada.

$pK_1$  y  $pK_2$  del  $H_2CO_3$  6.37 y 10.33, respectivamente;  $P_m$  del  $Na_2CO_3$  y del  $NaHCO_3$  106 y 84, respectivamente.

11. Se valoran potenciométricamente 25 ml de una disolución que contiene  $Na_2CO_3$  y  $NaHCO_3$  con  $HCl$  0.2 M, utilizando los mismos electrodos del problema anterior. Cuando se adiciona 1 ml de  $HCl$  el potencial es de  $-0.865$  V y cuando se añade un total de 10 ml el potencial es de  $-0.747$  V. Determinar el volumen de ácido necesario para alcanzar la neutralización completa.
12. Se valoran 20 ml de una muestra 0.01 M en  $M(V)$  con  $N(III)$  0.02 M, ocurriendo la reacción  $M(V) + N(III) \rightleftharpoons M(IV) + N(IV)$ . Las medidas se realizan utilizando un electrodo de Pt y otro de calomelanos saturado. Calcular: (a) El potencial de la celda en el punto de equivalencia; (b) la constante de equilibrio de la reacción; (c) la concentración de  $M(V)$  en el punto de equivalencia; d) el potencial de la celda cuando se han añadido 16 ml de  $N(III)$ .  $E_o [M(V)-M(IV)] = 1.2$  V;  $E_o [N(IV)-N(III)] = 0.2$  V.
13. Una muestra cuya composición se desconoce puede contener ácido fosfórico y/o ácido sulfhídrico y se aborda su resolución mediante valoración potenciométrica con  $NaOH$  0.5 M y electrodos de calomelanos saturado y de hidrógeno. Para ello se pesa 1 g de muestra y se disuelve en 100 ml de agua destilada. Cuando se adicionan 5 ml de valorante, el potencial del sistema es de  $-0.52$  V y cuando se añade un total de 12 ml el potencial medido es de  $-0.675$  V. Determinar la composición y el porcentaje de los componentes básicos en la muestra.  $H_3PO_4$ :  $pK_1 = 2.12$ ;  $pK_2 = 7.15$ ;  $pK_3 = 12.00$ .  $H_2S$ :  $pK_1 = 7.15$ ;  $pK_2 = 14.92$ .  $P_m (H_3PO_4) = 97.97$ ;  $P_m (H_2S) = 34.06$ .
14. Se dispone de dos indicadores [Ind(1) e Ind(2)] potencialmente utilizables para la valoración de  $Fe(II)$  con  $Ce(IV)$ . El potencial en el punto final de la valoración es de 1.19 V. Considerando que los indicadores cambian de coloración cuando la relación de forma oxidada a reducida es de 10: (a) Indicar si alguno de ellos es apropiado para esta valoración; (b) calcular las concentraciones relativas de las especies implicadas en la valoración en el punto final definido por el indicador que se considere apropiado; (c) calcular la constante de equilibrio de la reacción del  $Fe(II)$  con el  $Ce(IV)$ .  $E_o [Fe(III)/Fe(II)]$  V;  $E_o [Ce(IV)/Ce(III)] = 1.61$  V;  $E_o [Ind(1)] = 0.76$  V;  $E_o [Ind(2)] = 1.01$  V;  $n = 2$ .

15. Una muestra de sal de Mohr que pesa 0.808 g, se disuelve en agua acidulada y se valora potenciométricamente. Se obtienen los siguientes datos:

<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u><math>\Delta mV/\Delta ml</math></u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u><math>\Delta mV/\Delta ml</math></u>
0.0	-355	3.2	19.0	-480	50
2.5	-363	3.6	20.0	-530	70
5.0	-372	4.4	21.0	-600	50
7.5	-383	4.8	22.0	-650	33
10.0	-395	6.0	23.0	-683	18
15.0	-425	6.0	24.0	-701	11
17.5	-440	26.7	25.0	-712	

Calcular la normalidad del dicromato potásico utilizado como valorante.  $P_m = 284$

17. Con el dicromato potásico del problema anterior se valora una muestra de limonita que pesa 0.500 g. Después de reducir el Fe con  $SnCl_2$  en exceso se valora potenciométricamente y se obtienen los siguientes resultados:

<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>
0.0	-83	8.0	-348	28.0	-475
1.0	-92	9.0	-356	29.0	-512
2.0	-105	10.0	-361	30.0	-561
2.5	-125	12.5	-380	31.0	-588
3.0	-152	15.0	-391	32.5	-612
4.0	-209	20.0	-409	35.0	-627
5.0	-262	22.5	-419	40.0	-641

6.0	-303	25.0	-430	45.0	-648
7.0	-334	27.0	-452		

Calcular el % de Fe.

18. Una muestra de ácido fórmico se disuelve en agua y se valora potenciométricamente con NaOH 0.400 N. Como electrodo indicador se usa quinhidrona y como referencia calomelanos normal. Trazar la curva de valoración, calcular el pH en el punto de equivalencia y los gramos de HCOOH que hay en la disolución a partir de los datos:

<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>
0.0	273	45.0	195	65.0	-100
10.0	262	55.0	135	70.0	-223
25.0	242	60.0	58	80.0	-308
35.0	225	62.5	0		

$E_o$  quinona/hidroquinona = 0.699;  $P_m(\text{HCOOH}) = 46$

19. Trazar la curva de valoración potenciométrica de 40.0 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.213 M diluidos con agua a 200 ml y valorados con NaOH 0.200 N a 25°C, con electrodos de hidrógeno y de calomelanos saturado. Calcular los valores de pH en que son reemplazados el 1° y 2°  $\text{H}^+$ .

<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>
0.0	-300	14.4	-525	28.8	-685
5.0	-315	15.8	-555	29.0	-740
10.0	-350	15.5	-566	29.2	-760
13.0	-385	17.0	-580	29.5	-795
13.5	-398	20.0	-603	30.0	-815
13.8	-405	25.0	-640	31.0	-835
14.0	-415	27.5	-658	35.0	-870
14.2	-450	28.5	-675	40.0	-890

20. Se valora potenciométricamente una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH e impurezas. Se parte de 1 g y se usan electrodos de calomelanos saturado (0.246 V) y de hidrógeno. Se utiliza HCl 0.5 N. Se obtienen los siguientes datos:

<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>	<u>ml</u>	<u>mV</u>
0.0	-1023	20.0	-900	36.0	-548
2.5	-1009	22.5	-857	37.5	-436
5.0	-996	23.5	-770	40.0	-405
7.5	-982	25.0	-694	42.5	-386
10.0	-968	27.5	-655	45.0	-375
12.5	-954	30.0	-635	47.5	-370
15.0	-938	32.5	-630	50.0	-366
17.5	-922	35.0	-586		

Determinar el pH en los puntos de equivalencia y la composición de la muestra. Explicar por qué no podría ser sólo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o mezcla de  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

21. Se preparan dos disoluciones conteniendo la primera el ion  $\text{M}^{+2}$  con una actividad  $2 \times 10^{-2}$  M y la segunda el ion  $\text{N}^{+2}$  con la misma actividad. Se mide el potencial de cada disolución con un electrodo selectivo de cationes frente al ECS, obteniéndose un valor de 80 mV para la primera y de 140 mV para la segunda. Calcular: (a) El coeficiente de selectividad de  $\text{M}^{+2}$  respecto a  $\text{N}^{+2}$ ; (b) el potencial de una mezcla de los iones  $\text{M}^{+2}$  (actividad =  $3 \times 10^{-2}$  M) y  $\text{N}^{+2}$  (actividad =  $5 \times 10^{-2}$  M)

22. Determinar el coeficiente de selectividad de un electrodo selectivo para el catión  $\text{M}^+$  respecto a  $\text{N}^+$ , sabiendo que los potenciales que proporciona el electrodo en disoluciones distintas de  $\text{M}^+$  y  $\text{N}^+$  con actividad 0.1 en ambos casos es de 67 y 113 mV, respectivamente. Calcular asimismo el potencial creado por una mezcla de ambos iones de actividad  $1 \times 10^{-3}$  para  $\text{M}^+$  y  $1 \times 10^{-2}$  para  $\text{N}^+$  ¿Qué ventajas e inconvenientes tiene el uso de este método de determinación de coeficientes de selectividad sobre otros que conozcas?

23. Se disuelven 5 g de una muestra de Pb metálico en ácido nítrico y se diluyen a 100 ml. Se vierte una alícuota de 20 ml de esta disolución en un vaso y 20 ml de agua destilada en otro vaso diferente. A cada uno de ellos se añade 10 ml de  $\text{AgNO}_3 = 1 \text{ M}$ . Dos electrodos de Ag idénticos se insertan, uno en cada vaso, y se unen las disoluciones mediante un puente salino de  $\text{KNO}_3$ . (a) Calcular el porcentaje de impurezas de Ag(I) en la muestra de Pb si la diferencia de potencial que se establece entre los dos electrodos es de +0.09 mV; (b) hallar el porcentaje de error en el cálculo del peso de Ag(I) si el potenciómetro tiene un máximo de incertidumbre de +1.5  $\mu\text{V}$ ; (c) indicar si en una electrolisis será posible la separación catódica de Ag(I) en un 99.9% sin que se deposite Pb(II).  $P_{\text{at}}(\text{Ag}) = 107.87$ ;  $P_{\text{at}}(\text{Pb}) = 207.19$ ;  $E_o(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.8 \text{ V}$ ;  $E_o(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$ .

### VOLTAMPEROMETRÍA Y VALORACIONES AMPEROMÉTRICAS

- Una disolución contiene quinona  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  e hidroquinona  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  en un tampón fosfato de pH 7.00 a  $25^\circ\text{C}$  y da lugar a un voltamperograma con componentes catódica y anódica. Con un determinado electrodo de trabajo la corriente de difusión catódica es de  $+9.83 \mu\text{A}$  y la anódica de  $-4.55 \mu\text{A}$ . El  $E_{1/2}$  del sistema quinona-hidroquinona frente al ECS es  $+0.039 \text{ V}$ . Calcular: (a) El coeficiente de difusión de la hidroquinona si el de la quinona es de  $8.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , considerando que las características del capilar no cambian en el intervalo de potencial de trabajo; (b) el potencial del electrodo de trabajo cuando la corriente es cero; (c) el potencial de ese electrodo en el punto en el que la corriente catódica es de  $6.17 \mu\text{A}$ .
- El ligando X forma complejos con  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ .  $\text{CoX}^{+2}$  origina una onda de reducción cuya intensidad de difusión es  $6 \mu\text{A}$  cuando metal y ligando están en proporción estequiométrica mientras  $\text{NiX}^{+2}$  no es reducible. Si se realiza el voltamperograma de  $\text{CoX}^{+2}$ , pero en presencia de una concentración  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{Ni}^{+2}$ , la intensidad de difusión tiene ahora un valor de  $4 \mu\text{A}$ . Calcular el valor de la constante de la reacción de desplazamiento producida. Datos: Velocidad de goteo = 25 gotas/min; 10 gotas pesan 40 mg; coeficiente de difusión  $\text{CoX}^{+2} = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- Calcular la concentración de Pb (mg/l) en una muestra a partir de los siguientes datos: Disolución A) 25 ml de  $\text{KNO}_3$  0.4 M diluido a 50 ml. Disolución B) 25 ml de  $\text{KNO}_3$  0.4 M y 10 ml de muestra diluida a 50 ml. Disolución C) 25 ml de  $\text{KNO}_3$  0.4 M + 10 ml de muestra + 5 ml de  $\text{Pb}^{+2}$   $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  diluido a 50 ml. Corriente observada a  $-0.65 \text{ V}$ , expresada en  $\mu\text{A}$ : A) 12.4; B) 58.9; C) 81.5. El potencial de onda media para la reducción de Pb a amalgama de Pb en  $\text{KNO}_3$  0.2 M es  $-0.405 \text{ V}$ . ¿Cuál sería el  $E_{1/2}$  si una disolución  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  de Pb en  $\text{KNO}_3$  0.2 M se hiciera también  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  en ion  $\text{Y}^{4-}$ ?  $K(\text{PbY}^-) = 1.1 \times 10^{18}$ ;  $P_{\text{at}}\text{Pb} = 207.19$ .
- Los iones  $\text{F}^-$  en presencia de  $\text{Cl}^-$  pueden valorarse amperométricamente con formación de un precipitado de  $\text{PbClF}$ . En una valoración de este tipo a pH=6.5, como reactivo se utiliza  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.100 M, el punto de equivalencia correspondió a 5.95 ml de lectura de la bureta ¿Cuántos mg de  $\text{F}^-$  están presentes?
- Se valora una mezcla de los iones  $\text{A}^+$ ,  $\text{B}^{2+}$  y  $\text{C}^{3+}$  en un volumen de 100 ml, con X 0.01 N, a un potencial en el que los iones  $\text{A}^+$  y  $\text{C}^{3+}$  originan ondas catódicas. Los resultados de volumen de valorante añadido al alcanzarse los puntos de equivalencia 1º, 2º y 3º son 12, 20 y 26 ml de X, respectivamente. Trazar la curva de valoración y calcular las concentraciones, en mg/l, de cada ion en la mezcla. Datos:  $P_s(\text{AX}) = 10^{-12}$ ;  $P_s(\text{BX}_2) = 10^{-12}$ ;  $P_s(\text{CX}_3) = 10^{-6}$ . Pesos atómicos: 52, 58 y 57 para A, B y C, respectivamente.
- Se valoran 50.0 ml de una disolución amoniacal de níquel  $(\text{NH}_3) = 0.5 \text{ M}$ ,  $(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.1 \text{ M}$  por amperometría, con dimetilglioxima 0.1 M. Durante el curso de la valoración la intensidad de difusión en función de los ml añadidos de reactivo es la siguiente:

$\frac{\text{ml}}{0.00}$	$\frac{\mu\text{A}}{18.90}$	$\frac{\text{ml}}{4.00}$	$\frac{\mu\text{A}}{1.50}$
--------------------------	-----------------------------	--------------------------	----------------------------

1.00	13.96	4.10	2.82
2.00	9.66	4.20	4.56
3.00	5.52	4.40	6.44

f.e.m. aplicada = -1.85 V; tiempo de goteo = 3.1 s;  $t^a = 23\text{ }^\circ\text{C}$ .

¿Qué molaridad tenía inicialmente la disolución de níquel?

9. Un cierto volumen de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.0100 M se valora amperométricamente con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.100 M. Los siguientes valores son miliamperios obtenidos en diversos momentos de la valoración y están corregidos de los efectos de dilución:

<u>ml</u>	<u>mA</u>	<u>ml</u>	<u>mA</u>	<u>ml</u>	<u>mA</u>
0.0	0.8	4.0	0.9	6.0	20.0
1.0	0.8	4.5	1.3	6.5	28.9
2.0	0.8	5.0	4.2	7.0	37.5
3.0	0.8	5.5	11.3		

Calcular el nº de gramos del componente valorado y explicar la forma de la curva.

10. Se valoran 100 ml de una disolución  $9.18 \times 10^{-4}$  N de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0.1 N en HCl y 0.05 N en KBr, con  $\text{KBrO}_3$   $1.67 \times 10^{-3}$  M. Los valores de  $i_d$  en función del volumen añadido de reactivo son:

ml: 8.95 9.18 9.24 9.50 9.75 10.00

$i_d$  ( $\mu\text{A}$ ): 0.1 0.1 0.3 3.0 5.3 7.7

Trazar la curva de valoración y localizar el punto de equivalencia. Escribir la ecuación para la valoración y calcular el punto de equivalencia teórico.

11. Se valora amperométricamente 50.0 ml de una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , que es 0.1 M en  $\text{KNO}_3$ , con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.0500 M por precipitación de  $\text{PbCrO}_4$ . Corregir el efecto de dilución multiplicando las intensidades leídas por la razón  $V+v/V$ , siendo V el volumen inicial y v el volumen de reactivo añadido. Representar gráficamente  $i_d$  en función de los ml y calcular la cantidad de Pb que había en la disolución original.

<u>ml</u>	<u><math>i_d</math></u>	<u><math>i_d</math> corr.</u>	<u>ml</u>	<u><math>i_d</math></u>	<u><math>i_d</math> corr.</u>
0.00	81.56	81.56	4.90	2.09	2.29
1.00	66.26	67.59	5.00	2.90	3.19
2.00	48.34	50.27	5.10	5.10	5.62
3.00	31.66	33.56	5.30	12.03	13.31
4.00	15.25	16.47	5.50	21.86	24.26
4.80	2.79	3.06	6.00	43.86	49.12

12. Calcular el potencial en el punto de equivalencia para cada una de las siguientes valoraciones amperométricas. Considerar como cátodo el electrodo indicador, siendo el de referencia de calomelanos saturado. Suponer en cada caso que las disoluciones del reactivo y de la sustancia valorada son 0.1 N al comienzo. (a)  $\text{Cl}^-$  con disolución patrón de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  [Ps ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )  $1.3 \times 10^{-18}$ ], empleando un electrodo indicador de mercurio; (b)  $\text{U}^{4+}$  con  $\text{I}_3^-$  con un electrodo indicador de Pt (suponer  $[\text{I}^-] = 0.5$  M y  $[\text{H}^+] = 0.1$  M en el punto de equivalencia); (c)  $\text{I}^-$  con  $\text{AgNO}_3$  utilizando un electrodo de Ag (Ps  $\text{AgI} = 10^{-16}$ ); (d)  $\text{Mn}^{2+}$  con  $\text{MnO}_4^-$ , para dar  $\text{MnO}_2$ , utilizando un electrodo de Pt ( $[\text{H}^+]$  en el  $\text{Peq.} = 10^{-8}$  M).  $E_0$ : ( $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2 = 1.695$  V;  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} = 1.23$  V;  $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg} = 0.789$  V;  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+} = 0.334$  V;  $\text{I}_2/2\text{I}^- = 0.535$  V;  $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0.799$  V;  $E_{\text{ECS}} = 0.246$  V.

### ELECTROGRAVIMETRIA

1. Se desea separar Cu(II) y Sb(III) por galvanoplastia del cobre a potencial controlado sobre cátodo de Pt, de un medio 1 M en ácido perclórico, que contiene inicialmente Cu(II) en concentración 0.010 M y Sb(III) en concentración 0.075 M ¿A qué potencial frente al ECS habrá de regularse el cátodo de platino para que se deposite el cobre en un 99.9%? ¿Cuál será la fracción de Sb(III) co-depositada con el cobre? Si el volumen de disolución es 100 ml, cuál será la ganancia total del peso del cátodo. Pat Cu = 63.54, Pat Sb = 121.75,  $E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0.337$  V,  $E_0(\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^0) = 0.212$  V.

2. Los iones haluro pueden depositarse en un ánodo de Ag según la reacción:  $\text{Ag} + \text{X}^- = \text{AgX} + \text{e}$ . a) Indicar si es posible la separación teórica de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  de una disolución 0.050 M de cada uno controlando el potencial del ánodo de Ag (tomar  $10^{-6}$  M como criterio de separación cuantitativa del ion); b) indicar si es posible la separación de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{I}^-$ ; c) si alguna de las separaciones anteriores es posible, entre qué valores de potencial anódico (frente al ECS) deberá mantenerse el electrodo para lograr la separación.  $P_s \text{AgCl} = 10^{-10}$ ,  $P_s \text{AgBr} = 10^{-12}$ ,  $P_s \text{AgI} = 10^{-16}$ ,  $E_o \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0.8$  V.
3. En una disolución de Pb(II) y Cu(II) 0.1 M en cada uno se pretende su separación a potencial catódico controlado. Establecer el intervalo de potencial catódico, frente al electrodo de calomelanos saturado, en el que es posible la separación.  $E_o(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0.34$  V,  $E_o(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) = -0.13$  V.
4. Se electroliza una disolución 0.1 M de  $\text{ZnSO}_4$ . ¿Qué valor puede tener el pH de la disolución de  $\text{Zn}^{++}$  para que se deposite este metal completamente ( $[\text{Zn}^{++}] = 10^{-6}$  M) sin que se desprenda  $\text{H}_2$ , suponiendo que la sobretensión del  $\text{H}_2$  sobre el cátodo es de 0.75 V?  $E^o \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0.76$  V
5. Una disolución ácida es  $1 \times 10^{-3}$  M en  $\text{Zn}^{2+}$  ¿Qué valor mínimo puede tener el pH para que no se produzca desprendimiento de hidrógeno al comienzo del depósito de cinc, sabiendo que la sobretensión del  $\text{H}_2$  sobre el Zn es -0.7 voltios en las condiciones de trabajo? Si se considera finalizado el depósito cuando  $|\text{Zn}^{+2}| = 10^{-7}$  M, a qué pH debe mantenerse la disolución para que no se desprenda  $\text{H}_2$  durante la electrolisis.  $E_o \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0.76$  V.
6. El potencial de una amalgama diluida de Mg, de una disolución  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{MgSO}_4$ , es -1.46 V frente al electrodo de hidrógeno. La concentración de protones de la disolución de Mg(II) es de  $10^{-10}$  iones-g/l. La sobretensión del  $\text{H}_2$  sobre el mercurio es 1.0 V. Cuál será la concentración de Mg(II) en la disolución cuando empieza a desprenderse el  $\text{H}_2$ .
7. Se hace pasar una corriente a través de dos sistemas de electrolisis conectados en serie que contienen uno cianuro de plata y otro de oro. En el primero se depositan en el cátodo 0.1079 g de Ag y en el segundo 0.0657 g de oro. Calcular: (a) el peso equivalente del oro; (b) la valencia del oro en el compuesto sometido a electrolisis.  $P_{at}(\text{Au}) = 197$  g.
8. Un cubo metálico de 5 cm de arista se recubre en todas sus caras con el cobre depositado electrolíticamente. El baño contiene una disolución nítrica de una sal cúprica. Se electroliza durante una hora con una intensidad de 2 amperios. Calcular el espesor de la capa de cobre depositado en cada cara. (densidad del Cu =  $8.9 \text{ g/cm}^3$ ).
9. Un metal bivalente forma un complejo amoniacal de fórmula  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{++}$ , cuya constante de disociación vale  $5 \cdot 10^{-15}$ . Se desea depositar completamente el metal por electrolisis; es decir, reducir su concentración total, en forma sencilla y compleja, a  $10^{-6}$  M. El potencial normal del sistema  $\text{M}^{++}/\text{M}$  es 0.3 V. La concentración de la disolución en  $\text{NH}_3$  libre es 0.1 M. Calcular el potencial catódico frente al ECS.
10. Una disolución contiene Ni(II) y Co(II) a concentración  $10^{-2}$  M, cada ion. Se electroliza con cátodo de mercurio. (a) ¿Cuál de los dos metales se deposita primero? (b) Cuando empieza a depositarse el 2º, qué concentración del 1º queda en la disolución. (c) Suponiendo que ambos iones forman complejos con un ligando neutro, X,  $\text{NiX}_6^{++}$ ,  $K_d = 10^{-9}$  y  $\text{CoX}_6^{++}$ ,  $K_d = 10^{-4}$  y que la concentración de X es 1 M durante toda la electrolisis, cuál de los dos metales se deposita primero.  $E^o \text{Ni}^{+2}/\text{Ni} = -0.23$  V,  $E^o \text{Co}^{+2}/\text{Co} = -0.28$  V.
11. Se electroliza una disolución 0.1 N de Co(II) hasta que su concentración se reduce a  $10^{-5}$  M. La disolución es 0.1 M en  $\text{H}^+$  ¿Qué sobretensión catódica es necesaria para que sea posible la separación indicada del cobalto? ( $E_o \text{Co}^{++}/\text{Co} = -0.28$  V).
12. Demostrar que pueden separarse por electrogravimetría Cu(II) y Ni(II) en disolución 0.001 y 0.01 M, respectivamente. ( $E_o \text{Cu}^{++}/\text{Cu} = 0.34$  V y  $E_o \text{Ni}^{++}/\text{Ni} = -0.23$  V).

13. Debido a la similitud de los potenciales normales de los pares redox Ni(II)/Ni y Co(II)/Co, los iones Ni(II) y Co(II) no pueden separarse cuantitativamente en una disolución acuosa en la que su concentración es  $1 \times 10^{-2}$  M. Con el fin de conseguir esta separación se ensaya el efecto de  $Y^{4+}$  y  $S^{-}$  adicionando diferentes cantidades de estas especies a la disolución. Establecer si es posible la separación de los iones Ni(II) y Co(II) en presencia de AEDT y/o ion sulfuro, indicando la concentración mínima de ligando y/o precipitante necesaria para la separación completa de uno de ellos sin que empiece la electrodeposición del otro. Considerar que la electrodeposición es completa cuando la concentración total de los iones en disolución es  $1 \times 10^{-6}$  M.  $E_o$  (Ni(II)/Ni) =  $-0.23$  V;  $E_o$  (Co(II)/Co) =  $-0.28$  V;  $K$  (NiY $^{4-}$ ) =  $4 \times 10^{-19}$ ;  $K$  (CoY $^{4-}$ ) =  $5 \times 10^{-17}$ ;  $Ps$  (NiS) =  $1 \times 10^{-22}$ ;  $Ps$  (CoS) =  $3 \times 10^{-26}$ .
14. Una muestra de mineral que contiene Ni y Co pesa 0.8900 g. Después de disuelto se electroliza en medio cloruro amónico-amoniaco y se obtienen 0.2670 g de Ni+Co. Se disuelve el depósito electrolítico y se precipita con dimetilglioxima en medio amoniacal, obteniéndose 0.9405 g de dimetilglioximato. Calcular los porcentajes de Ni y Co en la muestra.  $Ni/Ni(Dy)_2 = 0.2032$ .
15. Un metal bivalente que tiene un potencial normal de 0.04 V se quiere depositar cuantitativamente hasta que su concentración se haga  $1 \times 10^{-5}$  M, sin que se desprenda H $_2$ . La sobretensión para la reducción del H $^+$  es 0.1 V. Cuál será el valor más bajo de pH al que se puede llevar a cabo la deposición.
16. Qué relación debe haber entre las constantes de disociación de los complejos de A $^{2+}$  y B $^{2+}$  con AEDT para que puedan separarse por reducción al estado metálico si están juntos en una disolución  $10^{-2}$  M en cada uno de ellos y  $10^{-1}$  M en AEDT. Se considerarán separados si la concentración de uno en la disolución es  $10^{-6}$  M o menor sin que se haya depositado el otro.  $E_o(A^{2+}/A^0) = -0.23$  V,  $E_o(B^{2+}/B^0) = -0.28$  V.

### CULOMBIMETRÍA

1. Calcular los gramos de ácido acético que hay en una muestra valorada con iones hidroxilo producidos por electrolisis. Se necesita pasar una corriente de 0.0631 A durante 112.3 s para alcanzar el punto final señalado por el color rojo de la fenolftaleína.
2. Se determinó coulombimétricamente el contenido de fenol en agua. A una muestra de 100 ml previamente acidulada se añadió un exceso de KBr. Para generar electrolíticamente el Br $_2$  se requirió una corriente continua de 0.0208 A durante 580 s. Calcular las ppm de fenol en el agua.  $Pm$  fenol = 94
3. Una muestra de As $_2$ O $_3$  impuro que pesa 0.741 g se disuelve en 50 ml de una disolución 0.1 M en KBr. El As(III) se oxida a As(V) con bromo generado electrolíticamente usando una corriente de 0.246 amperios durante 5.28 minutos. Calcular el % de As $_2$ O $_3$  en la muestra.  $Pa(As) = 74.922$ ,  $Pm(As_2O_3) = 197.84$
4. Calcular el volumen de gas que se obtendrá en un coulombímetro de mezcla detonante (hidrógeno-oxígeno) en condiciones normales, por el paso de 1000 coulombios de corriente.
5. Se disuelve una muestra de ácido pícrico que pesa 9.14 mg en HCl 0.1 N y se valora por coulombimetría a potencial constante de  $-0.65$  V (frente al ECS). Un coulombímetro intercalado en serie en el circuito señala el paso de 65.7 coulombios de electricidad. Calcular el número de electrones que intervienen en la reducción del ácido pícrico.
6. Una corriente pasa primero a través de un coulombímetro de gas detonante y después a través de una disolución de una sal metálica. En el coulombímetro se desprenden 179 ml de gas detonante, a 16° y 755 mm y de la disolución se separan 0.5936 g de metal. Calcular el peso equivalente del metal.
7. Cooke y Furman determinaron K $_2$ Cr $_2$ O $_7$  por generación coulombimétrica de Fe $^{2+}$  en una disolución que



- contenía 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 N, 1 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% y 15 ml de disolución 6 N de sulfato férrico amónico. La intensidad de corriente fue de 20 mA; la valoración se siguió potenciométricamente y se llegó al punto final a los 241,2 s. Calcular los miligramos de Cr que había en la disolución y escribir las ecuaciones anódica y catódica.
- Calcular el peso equivalente de un ácido orgánico a partir de los siguientes datos: Se tienen 0.1516 g de muestra en 50 ml de agua. Con una corriente de 0.384 amperios se tardan 330 s en alcanzar el punto final (color rojo de la fenolftaleína) con  $\text{OH}^-$  producido electrolíticamente.
  - Una muestra de un derivado orgánico clorado que pesa 0.213 g se descompone y el  $\text{Cl}^-$  resultante se valora con  $\text{Ag}(\text{I})$  producida por una corriente de 0.512 A durante 3.81 minutos, usando como indicador fluoresceína. Calcular el % de Cl en la muestra.
  - Una disolución contiene 3 g de KI, 0.5 g de  $\text{NaHCO}_3$  y una pequeña cantidad de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en el compartimento anódico, en una determinación coulombimétrica. Se añade al mismo un poco de almidón. En el compartimento catódico se pone una disolución molar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se conectan ambos con un puente salino de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La cantidad de  $\text{As}_2\text{O}_3$  introducida en el compartimento anódico es de 10 ml y la intensidad de corriente durante la electrolisis 50 mA. El color azul en el compartimento anódico aparece después de 6.50 minutos, suponiendo un rendimiento de corriente del 100%. Calcular los mg de As en el espacio anódico y escribir las reacciones que tienen lugar.
  - Se electrolizan 100 ml de una disolución 0.1 M en  $\text{AgNO}_3$  y 0.1 M en  $\text{HNO}_3$  a intensidad constante y con un rendimiento de corriente del 100%. El depósito de toda la plata tarda 1 hora. Calcular: (a) La intensidad de corriente que se utilizó en la electrolisis; (b) si la electrolisis continúa media hora más con la misma intensidad, cuál es la concentración molar de  $\text{H}^+$  en ese momento y qué volumen de  $\text{H}_2$  se desprende en el cátodo.  $P_a(\text{Ag}^+) = 107.87$
  - Una corriente pasa primero a través de un coulombímetro de gas detonante (hidrógeno-oxígeno) y después a través de una disolución de sal de cobre(II). En el coulombímetro se desprenden 32.1 ml de gas detonante a 24 °C y 752 mm de presión. Calcular la cantidad de cobre depositada en el cátodo de mercurio.  $P_{\text{at Cu}} = 63.54$ .
  - Una muestra de aire contaminada con  $\text{SO}_2$  se pasa a través de un coulombímetro en el que se mantiene constante la concentración de  $\text{I}_2$  por electrogeneración a partir de una disolución ácida de KI. El  $\text{I}_2$  generado oxida el  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Si el caudal de la muestra de aire es de 5 l/min, el tiempo de muestreo 10 min y la corriente necesaria para mantener la concentración de  $\text{I}_2$  es de 1.40 mA; calcular: (a) Concentración de  $\text{SO}_2$  en ppm (la densidad de aire es de 1.2 g/l); (b) volumen de gas que se desprende en un coulombímetro conectado en serie con el anterior. Asimismo, hallar la variación de pH producida.
  - Se quiere determinar el contenido de Fe presente en una muestra de agua especificando la cantidad que se encuentra como Fe(III) y como Fe(II). Se sabe que a potenciales menores de 0.2 V el Fe(III) se reduce a Fe(II) y, posteriormente, el Fe(II) se reduce a Fe(0) a un potencial de -0.85 V. Para llevar a cabo el análisis se llevaron a cabo dos experimentos: (a) A un volumen de 100 ml de agua problema se le adicionó ácido ascórbico para reducir el Fe(III) a Fe(II) y se eliminó el exceso de reductor. El Fe(II) resultante se valoró con iodo generado electrolíticamente. El punto final se detectó mediante la adición de almidón a la celda electrolítica y en este punto, la cantidad de gas generada en un coulombímetro conectado en serie con la celda fue de 50 ml. (b) Se registró el polarograma correspondiente a 100 ml de disolución problema obteniéndose dos ondas cuyas intensidades de corriente de difusión a 0.15 V y -0.85 V fueron de 8 y 20  $\mu\text{A}$ , respectivamente. Hallar las concentraciones de Fe(III) y de Fe(II) presentes en la muestra.  $P_m(\text{I}_2) = 253.8$ ;  $P_{\text{at}}(\text{Fe}) = 55.85$ .

15. Se quiere determinar el grado de pureza de una muestra de  $\text{CuSO}_4$ . Para ello se disuelven 0.30 g de la misma en 100 ml de una disolución 0.01 M de  $\text{Na}_3\text{X}$  y se somete la disolución resultante a electrolisis, a un potencial al que el complejo  $\text{CuX}^-$  no es reducible. El pH inicial de la disolución es 5. Al cabo de cierto tiempo, el pH de la disolución es 2 y el volumen total de gas generado, medido en condiciones normales, es de 8 ml. Considerando despreciable el cambio de volumen que experimenta la disolución durante la electrolisis, determinar: (a) el porcentaje real de  $\text{CuSO}_4$  en la muestra; (b) el tiempo total durante el que la corriente está pasando a través del coulombímetro, considerando que la intensidad es constante e igual a 2 A. Datos:  $K(\text{CuX}^-) = 5 \times 10^{20}$ ;  $P_{\text{at}}(\text{Cu}) = 63.5$ ;  $P_{\text{m}}(\text{CuSO}_4) = 159.54$ .
16. El cromo depositado en una placa de prueba de  $10 \text{ cm}^2$  se disolvió por tratamiento con HCl y se oxidó al estado +6 con peroxodisulfato de amonio según la reacción:  $3\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{SO}_4^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$ . Se hirvió la disolución para eliminar el exceso de peroxodisulfato, se enfrió y se sometió a valoración coulombimétrica con  $\text{Cu}^+$  generado a partir de 50 ml de  $\text{Cu}^{2+}$  0.1 M. Calcular el peso de cromo que se depositó en cada  $\text{cm}^2$  de la placa de prueba si la valoración requirió una corriente constante de 0.05 A durante 8.4 min.  $P_{\text{at}}(\text{Cr}) = 51.1$ .