

## **EJERCICIOS DE AUTOEVALUACION**

### **QUIMICA ANALITICA GENERAL**

#### **SEGUNDO DE QUIMICAS (Plan Viejo)**

**Curso 1996–97**

#### **NOTA SOBRE LAS HOJAS DE CALCULO**

Las hojas de cálculo aparecen en un Libro de EXCEL® 5.0 denominado SEGUNDO.XLS. Casi todas tienen un formato similar, e incluyen un título descriptivo, unos datos recuadrados, una tabla de resultados y uno o varios gráficos. En algunos casos se incluyen instrucciones adicionales.

**Las celdas incluidas en el recuadro de datos pueden modificarse a voluntad**, y en muchos casos esa modificación es la base de la utilidad de la hoja de cálculo. El resto de las celdas deben modificarse con mucho cuidado y sólo si se sabe lo que se está haciendo.

Evidentemente el **Departamento de Química Analítica no se hace responsable de las consecuencias del uso de estos Libros para fines diferentes de los propiamente didácticos.**

## **EJERCICIOS DE AUTOEVALUACION**

### **LECCION 1 Generalidades sobre Química Analítica**

- 1.– Describa el método científico
- 2.– Papel de Lavoisier en el desarrollo de la Química. Papel de Ostwald en el de la Química Analítica.
- 3.– ¿Cuál es la visión jerarquizada actual de la Química Analítica?
- 4.– Describa las etapas de un problema analítico
- 5.– Indique cuál es la técnica, cuál el método y cuál el procedimiento en la determinación de la D.Q.O. de un agua residual mediante tratamiento con exceso conocido de dicromato potásico y valoración por retroceso con sulfato de hierro(II), según la correspondiente Norma EPA (Environmental Protection Agency).
- 6.– Describa tres tendencias actuales en la Química Analítica.

### **LECCION 2 Sistemática general del análisis**

- 1.– Indique las etapas y sub-etapas de la sistemática general de un análisis químico. ¿Cuáles son obligatorias y cuáles opcionales?
- 2.– ¿Qué es una muestra representativa?. Defina lote, muestra bruta, muestra de laboratorio y porción de prueba.
- 3.– ¿Cómo podría tomarse una muestra para analizar y caracterizar completamente el agua potable de un depósito municipal?

- 4.- Describa las dos opciones existentes desde el punto de vista de la pesada, si se desea determinar el contenido en carbonatos de una muestra de sedimento fluvial mediante una valoración ácido-base con ácido clorhídrico.
- 5.- ¿Cómo podría conservarse una muestra de harina para su análisis posterior?
- 6.- Cultura general: ¿Por qué debe ser de plástico la cubierta externa o camisa de un reactor químico para disolución de muestras en horno de microondas?
- 7.- ¿Qué es una reacción analítica?. Indique ejemplos (si conoce alguno) e indique cuál es el fenómeno que se observa en cada caso.
- 7.- Defina Límite de Detección, Selectividad y Seguridad de una reacción analítica y describa los parámetros para su cuantificación.
- 8.- Una aleación contiene 75,6% de Cu, 0,0032 % de V, 2,31 % de Sn, 0,56 % de Ni, 0,12 % de Co, 0,0075 % de Mn y 20,3 % de Zn. Indique cuáles son los componentes mayoritarios, minoritarios y traza.
- 9.- Indique razones para justificar ante el jefe que no debe aplicar métodos de separación para determinar el contenido en cloruro sódico de una muestra de sal de mesa que contiene presuntamente un 99,7 % de cloruro sódico.
- 10.- ¿Qué grandes grupos de técnicas pueden aplicarse en la etapa de medida?. Ponga algún ejemplo si lo conoce.

#### **EJERCICIOS DE AUTOEVALUACION**

#### **LECCION 3 Expresión de resultados**

1. ¿Por qué debe darse una estimación de la precisión de un resultado experimental?
- 2.- Describe un ejemplo de error inaceptable. ¿Qué debe hacerse cuando se ha cometido un error de este tipo?
- 3.- ¿Por qué se llama determinados a los errores sistemáticos (o viceversa)?. ¿Por qué se llama indeterminados a los errores aleatorios (o viceversa)?.
- 4.- Clase de Inglés: Busque con qué palabras se nombran en ese idioma los tres tipos de errores.
- 5.- ¿Qué es la exactitud?. ¿Cuál es la referencia a la hora de determinarla?. ¿Con qué parámetros se cuantifica?
- 6.- Responda a lo mismo que en la pregunta anterior pero refiriéndose a la precisión.
- 7.- ¿Se pueden eliminar los errores sistemáticos?. ¿Y los aleatorios?
- 8.- Piense en ejemplos de laboratorio (¡que no sean los de clase!) para los diferentes tipos de errores sistemáticos y aleatorios.
- 9.- Diferencie entre repetitividad y reproducibilidad. ¿Son siempre elogiosos estos términos en un laboratorio?.
- 10.- ¿Por qué es importante la distribución normal o gaussiana?. Escriba su fórmula y describa sus principales propiedades..

- 11.- ¿Qué es una población y qué es una muestra?. ¿Cuáles son los parámetros estadísticos propios de cada una de ellas?
- 12.- ¿Cuál es el teorema del límite central?. ¿Qué conclusión práctica inmediata se saca del mismo referente a la media y a una determinación individual?.
- 13.- Escriba la fórmula del intervalo de confianza de la media (95% de confianza o  $P=0,05$ ) si  $n>50$  y si  $n<50$ . ¿Donde se busca el parámetro  $t$  y de qué depende?
- 14.- Describa brevemente la prueba Q de Dixon de rechazo de resultados.
- 15.- ¿Qué son cifras significativas?. En ausencia de indicación ¿cuál se supone que es la precisión de cualquier número experimental?
- 16.- ¿Existen los números exactos en ciencias experimentales? . En caso afirmativo cite algún ejemplo.
- 17.- Ponga de memoria las reglas de manejo de cifras significativas.
- 18.- Teclee en su calculadora:  $(25,00 \times 2,000)/(500,0)$ . ¿Qué resultado sale en la pantalla?. ¿Cómo hay que escribirlo?
- 19.- ¿Cómo se determina la varianza total de una determinación analítica?. ¿Cómo se aumenta la precisión del muestreo? ¿Y la del resto de las etapas?.
- 20.- ¿Cómo se pueden detectar los errores sistemáticos?

## **EJERCICIOS DE AUTOEVALUACION**

### **LECCION 4 El equilibrio químico**

- 1.- Dada una reacción química  $A + B \rightleftharpoons C + D$  ¿qué queremos indicar cuándo decimos que está desplazada hacia la derecha?. ¿y hacia la izquierda?. Formule el Principio de Le Chatelier. Un equilibrio químico ¿es estático o dinámico?
- 2.- ¿Qué significado tiene la energía libre de Gibbs?. ¿Cómo evoluciona espontáneamente un sistema?. ¿Qué implica el que  $\Delta G$  ( $G_2 - G_1$ ) de una reacción química  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  sea positivo?
- 3.- ¿Qué tienen en común la formulación clásica de la Ley de Acción de Masas y la visión termodinámica a la hora de predecir hacia donde se desplazará una reacción química en condiciones que no son de equilibrio?
- 4.- ¿En qué condiciones es constante  $K_{0eq}$ ?. ¿Por qué se denomina aparente a la constante de equilibrio formulada en función de concentraciones?. ¿Por qué se prefiere trabajar con constantes aparentes cuando se estudian equilibrios en disolución acuosa en Química Analítica?
- 5.- ¿Cuál es el principal efecto que hace que, en disolución acuosa, no coincidan concentraciones y actividades?
- 6.- **Repaso.** La fuerza iónica de una disolución vale  $\frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ . Si se formula como  $0,5 \sum C_i z_i^2$ , se obtiene el mismo valor pero, ¿realmente es lo mismo?
- 7.- Formule las aproximaciones en las que basa la ley límite de Debye-Hückel (D-H). Por cierto, ¿por qué se adjetiva dicha ley como límite?.

- 8.- ¿Podría determinarse de forma experimental el valor del coeficiente de actividad del ion fluoruro?
- 9.- Resuma, en forma de cuadro, los valores y fórmulas que toma el coeficiente de actividad,  $\gamma$ , en medio acuoso, en función de la fuerza iónica. ¿Tiene sentido hoy día emplear la ley ampliada en vez de la ley límite tradicional, y por qué?
- 10.- ¿Qué significa para la ley de D-H- ampliada, el que los coeficientes de actividad aumenten al aumentar la fuerza iónica por encima de 0,5 M?
- 11.- A veces resulta peligroso formular la ley ampliada de D-H en su forma aproximada, ya que parece deducirse que todos los iones de igual carga tienen el mismo  $\gamma$  (vea la Tabla adjunta de coeficientes de actividad). ¿Por qué el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  tiene el mayor coeficiente de actividad en disolución acuosa?
- 12.- Deduzca la relación existente entre  $k_0$  y  $k$  en medio acuoso. Busque ejemplos de reacciones iónicas (¡ajustadas!) a las que afecte de diferente manera la variación de
- 13.- Nombre todos los tipos de constantes de equilibrio que conozca indicando de qué dependen y en qué condiciones son realmente constantes.
- 14.- ¿Qué es el electrolito inerte o fondo y para qué sirve?

## **EJERCICIOS DE AUTOEVALUACION**

### **LECCION 5 Equilibrios ácido-base. I**

- 1.- Resuma brevemente las teorías ácido-base utilizadas a lo largo de la Historia haciendo hincapié en los hechos comunes a todas ellas. ¿Cuáles son las principales limitaciones de la teoría de Arrhenius?
- 2.- ¿Por qué la teoría de Brønsted-Lowry es la más adecuada en medio acuoso y en disolventes similares al agua?. ¿En qué consiste una reacción Acido-Base según esta teoría?
- 3.- La frase ya no hay ácidos ni bases puede parecer lapidaria. ¿Qué significa en términos de la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry ?
- 4.- ¿Por qué no debe aparecer ningún término para el  $\text{H}_2\text{O}$  en la expresión del Producto Iónico  $k_w$ ?
- 5.- Diferencie entre  $\text{pS}_\text{H}$  y  $\text{pH}$ . ¿Quién respalda y por qué se utiliza la escala operacional de  $\text{pH}$ ?. Por cierto ¿qué se quiere indicar con el adjetivo operacional?
- 6.- ¿Cómo están relacionadas la acidez y la basicidad (o alcalinidad) de una disolución?. Si la acidez de una disolución, expresada como  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , disminuye 3 veces: ¿cómo varían su  $\text{pH}$  y su  $\text{pOH}$ ?
- 7.- ¿Por qué la teoría de Brønsted-Lowry utiliza una referencia para determinar la fuerza de un ácido o de una base?. ¿Cuál es esa referencia en agua?. ¿en metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )?
- 8.- Una pareja Acido/Base tiene un  $\text{p}K_a$  de 3,00. ¿Cuál es más fuerte, el Acido o su Base conjugada?. ¿Y si el  $\text{p}K_a$  vale 12,00?. ¿Y si el  $\text{p}K_b$  vale 3,00?. Proponga una escala de alcalinidad basada en  $\text{pOH}$  y  $\text{p}K_b$ . ¿Cómo se situarían en dicha escala las parejas Acido/Base anteriores?
- 9.- ¿Qué es el efecto nivelador del disolvente y en qué se traduce?. ¿Cómo se podrían medir y diferenciar las fuerzas de los ácidos clorhídrico y perclórico? (Ya se han medido y el perclórico es más fuerte que el clorhídrico).

10.- Deduzca la ecuación de Brønsted obtenida al estudiar una disolución que contiene CA moles/L del ácido HBCl y CB moles/L de la base B. Compárela con la deducida en Teoría para el caso HA/A<sup>-</sup>.

11.- Siguiendo la sistemática habitual, deduzca las expresiones exacta y aproximada para el cálculo de la [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] de: (1) una disolución mezcla de base fuerte y base débil. (2) una disolución de la polibase de un sistema de cuatro especies.

12.- Describa la utilización del método de Newton para el cálculo de raíces de polinomios y aplíquelo al caso (2) de la cuestión anterior, indicando las fórmulas de la función y la derivada, así como la semilla más conveniente para lanzar el algoritmo.

## **EJERCICIOS DE AUTOEVALUACION**

### **LECCION 6 Equilibrios ácido-base. II**

1.- ¿En qué se parecen y diferencian los diagramas de distribución de especies del sistema HAcO/AcO<sup>-</sup> (pka=4,7) y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> (pka=9,3)?.

2.- ¿Qué es la especiación y qué interés tiene en la vida real?

3.- ¿Qué es un diagrama de distribución?. Describa la mecánica que permite deducir las fórmulas del sistema H<sub>5</sub>Y/ H<sub>4</sub>Y<sup>-</sup>/H<sub>3</sub>Y<sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>Y<sup>3-</sup>/HY<sup>4-</sup>/Y<sup>5-</sup>, con las siguientes valores de las constantes de acidez pk<sub>1</sub>=1,94; pk<sub>2</sub>=2,87; pk<sub>3</sub>=4,37; pk<sub>4</sub>=8,69; pk<sub>5</sub>= 10,56 (debe obtener una gráfica similar a la dada)..