

“¿CÓMO CAMBIAR DE CABALLO EN MITAD DE LA CARRERA?”

E. Barrado

Departamento de Química Analítica. Universidad de Valladolid. 47011. Valladolid
ebarrado@qa.uva.es

A mediados de marzo, con motivo de decretarse el “Estado de Alarma”, debido a la pandemia del COVID-19, nos hemos visto obligados a trastocar nuestra programación docente basada en un modelo presencial, a una enseñanza “a distancia”. Los profesores de la UNED y similar pensarán que tampoco es para tanto, ya que ellos imparten este tipo de docencia sin mayor problema y tal vez les parezca obvio y superadas algunas de las cuestiones que pretendo plantear. Deberían considerar que, como indico en el título, hemos tenido que cambiar de caballo en medio de la carrera, y ahí estriba nuestro problema.

Como exponía en mi crítica a “Bologna” (ver pg. 5) tal vez si hubiésemos trabajado la innovación docente para suprimir la importancia de los exámenes en la evaluación habríamos tenido menos dificultades para adaptarnos.

Ahí va mi experiencia, que no pretendo que sirva de modelo sino para reflexionar sobre los problemas que podemos encontrarnos en el próximo curso.

Lo primero que hay que indicar es que vivimos en un mundo conectado en el que la mayor parte, por no decir todos, los estudiantes universitarios tienen acceso a internet y pueden ser citados mediante diversas plataformas para asistir a clases virtuales.

En vista de ello, yo me propuse mantener el horario y la programación de la asignatura que imparto en tercer curso del título de “Graduado en Química”, que se llama “Química Analítica III” y que podría llamarse “Análisis Instrumental I”. Pretendía mantener una cierta sensación de normalidad, que en los primeros días del estado de alarma creo que era necesaria para poder superar la psicosis del confinamiento.

En los cursos anteriores (llevo impartiendo esta asignatura 5 cursos contabilizando el actual) he orientado la evaluación a la realización de los siguientes controles y cuestionarios:

Tema 1: El análisis instrumental

Tema 2-4-5-6: Electroquímica

Tema 3: Potenciometrías (ESI)

Tema 7: Técnicas ópticas

Tema 8: UV-Visible

Temas 9-10: Luminiscencia, IR-Raman, Técnicas no espectroscópicas.

Los controles pueden constar de uno o dos problemas o se realizan como puzzles de Aronson. Se reparten tres problemas resueltos, se crean comités, cada uno de los cuales trabaja un problema. Una vez convertidos en expertos, los explican a sus otros compañeros de grupo y posteriormente todos resuelven un problema del mismo tipo que sirve de control. Se distribuye la solución con la

rúbrica y cada alumno corrige el de otro compañero (evaluación por pares).

Mi experiencia me indica que de este modo los estudiantes acaban aprendiendo, ya que para poder corregir deben entender la resolución de los problemas. Además suelen ser bastante estrictos a la hora de calificar. Cuando hay relajación se puede indicar que las notas incorrectas se restan al corrector.

Como he comentado mi objetivo ha sido mantener la programación tal y como figuraba en la guía docente. La Universidad recomendó el uso de la plataforma WeBex, para complementar nuestro contacto con los estudiantes vía telemática, que hasta entonces se limitaba a Moodle. He tenido que rehacer las presentaciones de los temas considerando que no contaba con la pizarra como auxiliar, he impartido la clase de 12 a 13 horas de lunes a viernes, con la ventaja de que las hemos grabado y mis alumnos pueden acceder a los vídeos cuando deseen aclarar alguna duda y no quieran hacerlo directamente conmigo a través del correo electrónico y hemos realizado los controles y cuestionarios (mediante Socrative) cuando correspondían, dentro de ese horario.

Teniendo en cuenta que se trata de una asignatura fundamentalmente teórica donde los objetivos generales, orientados a desarrollar pensamiento crítico y creatividad, son:

-**Adquirir** una visión clara y equilibrada de las principales técnicas instrumentales de análisis químico.

-**Elaborar y desarrollar estrategias** para la resolución de problemas analíticos.

Y los específicos comienzan por “**Conocer el fundamento de....**” y “**Seleccionar la técnica más apropiada para** la resolución de problemas analíticos”, creo que el cambio de docencia no ha afectado de forma negativa para poder alcanzar estos objetivos.

Parece evidente, de todos modos, que la cuestión más controvertida es la evaluación. ¿Es cierto lo que indicamos en el párrafo anterior?. Para realizar la evaluación, la Universidad ha creado aulas virtuales etc., pero en mi caso con 40 alumnos creo que tendría algunas dificultades para usarlas y por otro lado, la verdad es que bastante trabajo hemos tenido con la adaptación para estar siguiendo cursos on-line sobre ésta y otras cuestiones, que ha ofertado la Universidad, pero que creo que podemos superar nosotros mismos.

En resumen, durante este tiempo he realizado diversos controles y cuestionarios y por aquello de la duda sobre si cada alumno los realiza de forma individual o hay comunicación (incluso fluida) entre ellos, en las circunstancias precarias en las que hemos tenido que

actuar y mediante ensayo y error, he usado diversos métodos:

- a) Seguir la fórmula tradicional fiando en que el tiempo necesario para el control impida la comunicación. El resultado final no me ha resuelto la duda, por tanto me la ha trasladado a mí: ¿realmente es esto lo que ha aprendido y lo que sabe hacer cada alumno?.
- b) En la siguiente ocasión y sin previo aviso he obligado a que cada 15 minutos los alumnos subiesen a la plataforma lo que tuviesen hecho. Al parecer este “modus operandi” genera un estrés importante, entre otras razones por las dificultades para usar la red de forma rápida y en consecuencia, parece provocar desconcentración. Al menos esa ha sido la queja que me han comunicado (ya durante el desarrollo mismo de la prueba).
- c) Dado que los alumnos disponen de todo el material a su alcance (apuntes, presentación de los temas, vídeos, ejercicios resueltos, libros,), una tercera opción por la que he optado es por generar problemas que exijan un mínimo, que puede ser resuelto con el material del que disponen y una parte que requiera un esfuerzo de pensamiento crítico y creatividad, tal y como nos propusimos en los objetivos.

De este modo tengo la confianza de que el alumno es capaz, por ejemplo, de realizar un calibrado usando las herramientas de Excel (regresión), usar ese calibrado para una técnica espectrofotométrica o desarrollar una celda potenciométrica para cualquier electrodo selectivo o sensor y relacionar el potencial con el logaritmo de la concentración de analito, que son objetivos de los temas correspondientes.

Para la resolución de esta primera parte el alumno no necesita contactar con nadie puesto que dispone del material necesario, pero el tiempo para dicha resolución también será diferente según haya asimilado mejor o peor los conceptos importantes, por lo que si su nivel no es el adecuado no tendrá tiempo para resolver completamente la segunda parte, que requiere mayor profundidad. Aquellos estudiantes capaces de resolverla necesitan su tiempo para llegar al final, por lo que “difícilmente” lo utilizarán para perderlo en contactar con otros compañeros.

Otra cosa importante, la rúbrica (solución y forma de calificar cada apartado) la subo a Moodle una vez he corregido, pero antes de hacer públicas las notas. De este modo los estudiantes tienen interés en ella ya que pueden calificarse y comparar dicha calificación con la mía. Sigue pareciendo una evaluación por pares un poco particular, pero efectiva.

Soy perfectamente consciente la “inocencia” del planteamiento, pero en esta tercera opción he podido distinguir claramente las diferencias y comprobar que aquellos estudiantes que llegaron más lejos eran los que ya tenían previamente los mejores resultados (en las pruebas que hicimos de forma presencial). Claro, que no hay base estadística para generalizar esta conclusión.

En todo caso, por si sirve de inspiración ahí van los ejercicios propuestos para el examen de la convocatoria ordinaria. Cada alumno debe resolver únicamente aquel ejercicio que no haya superado en la evaluación continua o aquel en el que obtuvo la peor nota, con la “tranquilidad” de saber que el examen final solo contribuye a la nota definitiva y no al resultado de apto o no apto, que (salvo los que no hicieron todos los controles) ya conocen de antemano:

Ejercicio 1 (corresponde al Tema 1)

En el calibrado de un método espectrofotométrico de determinación de nitratos en aguas contaminadas se obtuvieron los resultados que se observan en la Tabla 1.

Además se hicieron varias determinaciones del blanco obteniendo que su valor promedio es 0,007 y su desviación típica es 0,009.

Tabla 1

C (M)	A
0	0,007
1,00E-05	0,027
2,00E-05	0,050
3,00E-05	0,095
4,00E-05	0,155
5,00E-05	0,210
6,00E-05	0,240
7,00E-05	0,280
8,00E-05	0,315
9,00E-05	0,365
1,00E-04	0,396
2,00E-04	0,803
3,00E-04	1,190
4,00E-04	1,580
5,00E-04	1,650
6,00E-04	1,700

a) Determine los valores de la absorbancia (A) para los límites de detección y cuantificación.

b) Seleccione el rango lineal dinámico y calcule la sensibilidad del calibrado.

c) Determine los límites de detección y cuantificación (mol L⁻¹).

Conociendo los resultados anteriores otro día se realizó el calibrado como aparece en la Tabla 2.

d) Rellene la Tabla 2, sabiendo que: s = desviación típica, n= número de medidas, γ= sensibilidad analítica de cada determinación particular y %DSR = tanto por ciento de desviación estándar (típica) relativa.

Tabla 2

C (M)	A	s	n	γ	%DSR
0	0,007	0,009	15		
3,00E-05	0,120	0,011	2		
1,50E-04	0,600	0,032	4		
3,00E-04	1,200	0,093	3		

e) Calcule la sensibilidad del calibrado y los límites de detección y cuantificación usando los valores del calibrado (no la desviación típica del blanco).

f) Indique las mejoras respecto del calibrado anterior

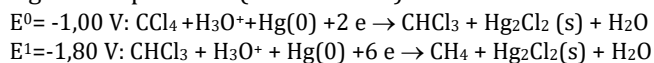
Criterio de evaluación: a) 10, b) 20 puntos, c) 10 puntos; d) 20 puntos; e) 20 puntos; f) 20 puntos

Ejercicio 2.-Corresponde Lecciones 2-4-5-6

(Referencia: Skoog-Holler-Crouch. Cengage Learning. 2016)

Se prepara una disolución disolviendo 0,2559 g de una muestra que contiene tetracloruro de carbono (CCl₄), cloroformo (CHCl₃) y otros compuestos orgánicos inertes en metanol (+ electrolito inerte + tampón, pH = 0) y se enrasa a 250,0 mL.

Se toman 2,00 mL de esta disolución, se diluyen a 50,0 mL con metanol (+ electrolito inerte + tampón). Se llevan a una celda y se observa, con un potencióstato, que sobre un microelectrodo de mercurio se obtienen dos ondas de reducción, correspondientes a los siguientes procesos (irreversibles):



- a) Ajuste los procesos electródicos e indique el número de electrones por mol empleados en la reducción de CCl_4 y de CHCl_3 .
 b) Deduzca la ecuación de la curva i-E obtenida con el microelectrodo de mercurio para la reducción del CCl_4 (considere que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{el}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{s}} = 1 \text{ M}$ y tenga en cuenta que Hg_2Cl_2 es una especie sólida)
 c) Obtenga la expresión para las intensidades máximas alcanzables en la reducción del CCl_4 (en el primer proceso) y del CHCl_3 (en el segundo proceso).

Se electrolizan 100,0 mL de la disolución original utilizando un pozo de mercurio (macroelectrodo de trabajo), imponiendo un potencial de -1,20 V hasta que la corriente se hace cero. El coulombímetro nos marca en ese instante un gasto de 10,52 Culombios. Entonces se cambia el potencial impuesto al macroelectrodo de mercurio a -2,00 V y se vuelve a electrolizar hasta corriente cero, observándose en el coulombímetro que la $\int i dt = 70,66 \text{ A s}$.

- d) Calcule las concentraciones de CCl_4 y CHCl_3 en la disolución y su porcentaje en la muestra (tenga en cuenta que solo se electrolizaron 100,0 mL y que el CHCl_3 también se produce en el primer proceso).
 e) Represente la curva i-E completa obtenida en el microelectrodo de mercurio (con los datos que dispone). Suponga que la intensidad límite obtenida para la reducción del CCl_4 sobre el microelectrodo hubiese sido de 100,0 microamperios.

Datos: Masas molares (g mol^{-1}): $\text{CCl}_4 = 153,82$; $\text{CHCl}_3 = 119,38$; $F = 96485,33 \text{ A s}$; $m^0(\text{CCl}_4) = m^0(\text{CHCl}_3)$.

Criterio de evaluación: a) 15 puntos; b) 25 puntos; c) 25 puntos; d) 25 puntos; e) 10 puntos

Ejercicio 3: Corresponde Lección 3

Tabla 3

Log $[\text{Mg}^{2+}]$	E (mV)
-7,0	68,2
-6,5	70,0
-6,0	75,9
-5,5	91,5
-5,0	105,5
-4,5	121,6
-4,0	134,7
-3,5	151,0
-3,0	164,8
-2,5	180,6
-2,0	194,1
-1,5	210,1
-1,0	224,7
-0,5	226,0
0,0	228,0

- a) Esquematice y desarrolle la celda para determinar Mg^{2+} con un electrodo selectivo.
 b) Obtenga la ecuación que liga el E (mV) con el Log $[\text{Mg}^{2+}]$.
 c) En el calibrado de dicho equipo se obtuvieron los valores de la Tabla 3. Seleccione el rango lineal dinámico (indique el límite de detección) y determine la concentración de Mg^{2+} de disoluciones que generaron los potenciales de la Tabla 4.

Tabla 4

E (mV)	50	150	235
$[\text{Mg}^{2+}] (\text{M})$			

- d) Para analizar una muestra complicada, por contener sustancias que generan ruido en el electrodo, se decide realizar el método de adiciones patrón. Para ello a 25,0 mL de problema se le añaden los volúmenes (mL) de una disolución patrón de $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ moles L}^{-1}$ de Magnesio, recogidos en la Tabla 5, obteniendo los potenciales que se indican. Determine la concentración de magnesio de la muestra.

Tabla 5

Vp (mL)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
E(mV)	77	84,2	88	91	93,3	95,7	97,2	98,6	99,7	100,5	101,6

Criterio de evaluación: a) 20 puntos; b) 20 puntos; c) 30 puntos; d) 30 puntos.

Ejercicio 4.-Corresponde Lecciones 7-8

(Referencia: Skoog-Holler-Crouch. Cengage Learning. 2016)

El Ni^{2+} forma un complejo con el ácido 1-ciclopenteno-1-ditiocarboxílico $\text{Ni}(\text{ACD})_3$ que absorbe a 530 nm al pH adecuado. Su absorptividad molar es $3426 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

1,003 g de un meteorito que contiene níquel se disgrega, se lixivia y se enrasa a 250,0 mL.

- ✓ 10,00 mL de esta disolución se tratan con 10,00 mL de tampón adecuado y 10,00 mL de una disolución $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de ACD (se supone que añadimos un exceso suficiente). Se agita y se mide la absorbancia de la disolución a 530 nm en cubeta de 1,00 cm, obteniendo un valor de 1,230.
- ✓ 10,00 mL de agua desionizada se tratan con 10,00 mL del tampón y 10,00 mL de ACD $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Se agita y se mide la absorbancia de la disolución a 530 nm (cubeta 1,00 cm), obteniendo un valor de 0,032.

- a) Determine el porcentaje de Ni en el meteorito
 b) Qué energía (kJ mol^{-1}) le corresponde a la radiación que estamos empleando

Se lleva a cabo el estudio del complejo por el método de la relación de pendientes, obteniendo los datos que se suministran en la Tabla 6.

- c) Compruebe que la estequiometría del complejo es 1:3

- d) Determine la absorptividad molar del complejo y su incertidumbre.

Datos : Masa atómica Ni = $58,6934 \text{ g mol}^{-1}$. $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ fotones mol}^{-1}$; $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Tabla 6

$[\text{ACD}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$[\text{Ni}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	
Ni (M)	A (0,530nm)	ACD (M)	A(0,530 nm)
5,00E-06	0,051	9,00E-06	0,031
1,20E-05	0,123	1,50E-05	0,051
3,50E-05	0,359	2,70E-05	0,092
5,00E-05	0,514	4,00E-05	0,137
6,00E-05	0,616	6,00E-05	0,205
7,00E-05	0,719	7,00E-05	0,240

- a) 25 ; b) 25 ; c) 35 y d) 15 puntos