

501  
1986

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TO : QUIMICA INORGANICA, ANALITICA y QUIMICA - FISICA.

A : **QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA**

CIENCIAS QUIMICAS

ORIENTACION : Ciclo Básico

PLAN : 1960

: obligatoria

N DE LA MATERIA : cuatrimestral

DE CLASE : a) Teóricas : 4 hs. b) Problemas : 3 hs.

c) Laboratorio : 10 hs. d) Seminarios : --

e) Totales : 17 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS : Química Analítica Cualitativa - Física III.

PROGRAMA

1.- Introducción. Contenido del curso. Esquema del proceso analítico y preparación de muestras, ensayos preliminares, medición de muestras, preparación y acondicionamiento para la etapa determinativa, medición del constituyente deseado, vinculación entre las diferentes etapas. Los métodos de determinación, distintas posibilidades; su clasificación. Bibliografía.

2.- Gravimetría. Clasificación. Métodos por volatilización; ejemplos. Métodos por precipitación. Requisitos analíticos que debe cumplir un precipitado. Solubilidad de un precipitado, factores físicos y químicos que la afectan (solubilidad intrínseca, efecto de ión común, fenómenos de hidrólisis, formación de complejos, temperatura, solvente, tamaño de partícula). Formación, pureza y tratamiento final de los precipitados. Nucleación, conceptos fundamentales (tiempo de inducción, relación de supersaturación), mecanismo. Nucleación homogénea y heterogénea. Crecimiento, procesos, factores que lo afectan. Envejecimiento, cambios estructurales, recristalización primaria. Envejecimiento térmico. Precipitación en fase homogénea, ventajas, ejemplos. Precipitados coloidales. Clasificación; estabilidad. Contaminación. Clasificación y tipos. Coprecipitación y post-precipitación. Tipos de adsorción. Contaminación por adsorción, occlusión y por formación de solución sólida. Leyes de distribución, breve reseña. Eliminación de contaminantes. Digestión y lavado. Requisitos que debe cumplir una solución de lavado. Tratamiento térmico. Secado. Calcinación; crisoles utilizados. Formas de eliminación de agua. Conversión a otras formas de pesada.

3.- Gravimetría de sulfato de bario y de sulfato de plomo. Sulfato de bario. Aplicación. Condiciones de precipitación. Tipos de contaminación. Casos particulares para determinar bario o sulfato. Interferencias. Tratamiento térmico. Sulfato de plomo. Aplicación. Dependencia de la solubilidad con la concentración de ácido sulfúrico. Eliminación de ácido nítrico. Tipo de precipitado. Tratamiento térmico.

*[Handwritten signature]*

- 4.- Gravimetría de óxidos hidratados. Formación de dichos precipitados. Dependencia de la solubilidad con el pH (casos del hierro y del aluminio). Eliminación de interferencias. Filtrabilidad. Tratamiento térmico. Justificación de la temperatura utilizada.
- 5.- Otros ejemplos de gravimetría inorgánica.  
Gravimetría de fósforo. Aplicación. Formas de precipitación del fósforo: precipitación como fosfomolibdato de amonio y como fosfato amónico magnésico. Ventajas y desventajas. Tratamiento térmico. Dependencia de la solubilidad del fosfato amónico magnésico con el pH. Aplicación para determinar magnesio: tipo de precipitado, eliminación de contaminantes, efecto en el resultado final; tratamiento térmico.  
Oxalato de calcio. Aplicación. Dependencia de la solubilidad con el pH. Efecto de la presencia de magnesio. Filtrabilidad. Tratamiento térmico; diferentes formas de pesada, ventajas y desventajas.  
Sílice. Aplicación. Equilibrio químico entre el monómero y el polímero. Disgregación de diferentes silicatos. Formas de precipitación. Tipo de precipitado. Lavado. Tratamiento térmico. Interferencias. Purificación del precipitado.
- 6.- Reactivos orgánicos en gravimetría. Ejemplos típicos.  
Ventajas del uso de reactivos orgánicos. Clasificación. Formación de quelatos. Formación de sales. Clasificación en base al número de iones hidrógeno desplazables. Ejemplos. Ventajas y desventajas respecto de los reactivos inorgánicos.  
Níquel-dimetilglioxima. Tipo de compuesto. Aplicación del método en presencia de iones interferentes. Estabilidad del compuesto. Tipo de precipitado. Lavado. Tratamiento térmico.  
Oxinas de magnesio y de aluminio. Oxina. Aplicaciones analíticas de los oxinatos. Descripción de los oxinatos de magnesio y de aluminio: fórmula; ventajas y desventajas respecto de las gravimetrías inorgánicas correspondientes; tratamiento térmico.
- 7.- Métodos volumétricos. Clasificación: métodos basados en la combinación de iones o moléculas; métodos basados en la transferencia de electrones. Requisitos que deben cumplir los sistemas a ser determinados volumétricamente. Limitaciones.  
Titulaciones directas e indirectas. Técnica operativa. Ejemplos. Peso equivalente y normalidad. Título de una solución. Los cálculos en el análisis volumétrico: formas de operar; ejemplos.  
Patrones primarios y secundarios: condiciones que deben cumplir para poder utilizarlos como tales; ejemplos. Soluciones valoradas: su preparación, valoración y conservación. Indicadores: clasificación.  
Fuentes generales de error en volumetría: el punto equivalente y el punto final. El error de titulación.
- 8.- El equilibrio ácido-base en agua.  
La curva de titulación. Análisis de los casos: ácido fuerte con base fuerte; ácido débil con base fuerte; los ácidos polipróticos y sus sales; la mezcla de ácidos. Pendiente de la curva de titulación: precisión relativa. El punto equivalente y el punto de inflexión.  
Los indicadores ácido-base. Criterio de selección; preparación de soluciones, ejemplos. Los indicadores mixtos.

M.P.  
*[Handwritten signature]*

Sustancias valoradas y sustancias patrón en ácidos-alcalimetría.  
Determinaciones colorimétricas de pH.

- 9.- El equilibrio ácido-base en medio no acuoso: solventes anfipróticos y solventes apróticos. La constante de autoprotólisis. Acidez y basicidad intrínsecas. Efecto nivelador del solvente. La titulación en medio no acuoso: aplicaciones. Casos de ácidos y bases débiles. Criterios de selección de solvente y titulante. Ejemplos.
- 10.- Volumetría por precipitación: casos en que se aplica. Las curvas de titulación: análisis para iones de igual y de diferente carga. La determinación del punto final: método de igual turbidez. Titulación hasta punto claro. Titulación por formación de precipitado coloreado. Argenti- y argentometría. La titulación de Mohr. El método de Volhard. Detección de punto final por indicadores de adsorción. Soluciones valoradas y sustancias patrón en volumetría por precipitación. Otras aplicaciones. Titulación de fluoruros. Determinación de cinc con ferrocianuro. Determinación de cromato con plomo.
- 11.- Volumetría redox. Introducción; oxidación, reducción, agentes reductores y oxidantes, hemirreacciones. Serie electroquímica. Ecuación de Nernst. Potencial normal y formal. Factores que influyen sobre los potenciales sobre los potenciales: pH, agentes precipitantes y complejantes. Sustancias oxidantes y reductoras, estabilidad en agua. Dismutación. Curvas de titulación: punto inicial, punto de equivalencia, puntos particulares. Curvas simétricas y asimétricas. Indicadores redox: teoría. Difenilamina y ferroína. Reacciones catalíticas e inducidas: mecanismo, factor inductor. Reacciones inducidas en cadena e inducidas acopladas. Preoxidación y prerreducción: agentes gaseosos, homogéneos y sólidos. Reductores metálicos y amalgamados. Reductor de Jones. Reductor de Walden.
- 12.- Aplicaciones de la volumetría redox. Permanganimetría: mecanismo. Química. Soluciones standard. Valoración. Aplicaciones: oxalato, hierro, peróxido de hidrógeno y otras. Cerimetría: química. Mecanismo. Soluciones patrón, valoración. Aplicaciones: persulfato, oxalato, otras (directas e indirectas). Dicromatimetría: química. Mecanismo. Soluciones patrón, valoración. Aplicaciones: hierro, demanda química de oxígeno, oxidación de compuestos orgánicos, alcohol en sangre, otras. Iodi- e iodometría: soluciones patrón de triyoduro y de tiosulfato; valoraciones. Almidón como indicador. Aplicaciones: arsénico, cobre, determinación de oxígeno, determinación de agua (Karl Fisher); otras determinaciones directas (índice de yodo); métodos basados en la titulación de yodo con tiosulfato. Bromatometría: consideraciones generales. Solución patrón. Aplicaciones: determinación de antimonio y arsénico; determinación de metales con oxina; otras.
- H. P.  
E. M. M.

- 13.- Volumetría por formación de complejos. Introducción y fundamentos: reacciones por formación de complejos. Compuestos de coordinación. Ligantes (monodentados, polidentados). Quelatos. Complejos polinucleares. Número de coordinación. Efecto quelante. Ligantes polidentados: E.D.T.A. . Constante de formación de complejos; efecto del pH. Hidrólisis. Efecto de complejantes. Constante condicional.
- 14.- Curvas de titulación con EDTA. Punto de equivalencia. Punto inicial. Punto del 200% de la titulación. Efecto regulador del pH. Variaciones de las curvas con el pH y los complejantes antes y después del punto de equivalencia. Consideraciones generales para titulación de diferentes cationes. Error de titulación. Indicadores metalocrómicos: teoría de su uso. Distintos tipos. Efecto del pH. Mecanismos de reacción. Criterios de selección. Aplicaciones a muestras complejas. Agentes enmascarantes. Selectividad en titulaciones complejométricas. Diferentes tipos de titulaciones: directas, por retorno, por desplazamiento e indirectas. Aplicaciones del EDTA: distintos casos; dureza del agua. Otros titulantes (EDGTA). Determinación cianométrica con plata, titulación de Liebig.
- 15.- Métodos electroanalíticos. Introducción. Convención de signos y gráficos. Corriente eléctrica. Corriente de migración. Conductividad. Ley de Kohlrausch. Aplicaciones analíticas. Reacciones en los electrodos. Potencial de equilibrio. Condiciones para que se produzcan las reacciones. Aplicaciones analíticas. Ecuación  $i-v$ . Constante de velocidad de reacción. Factor de frecuencia. Factor de probabilidad. Estudio de la ecuación. Un electrodo. Sobrepotencial. Clasificación de las reacciones: diversos casos. Aplicaciones analíticas. Dos electrodos: diversos casos. Aplicaciones analíticas. Influencia de los electrodos. Área del electrodo. Sobrepotenciales. Su clasificación. Aplicaciones analíticas. Transporte de materia: sistemas regidos por la difusión. Aplicaciones analíticas. Las leyes de Faraday: aplicaciones analíticas.
- 16.- Conductimetría. Medida de la conductancia; constante de la celda. Efecto de la concentración sobre la conductividad. Técnicas operativas. Uso en la química analítica y en instrumentos automáticos. Titulaciones conductimétricas. Titulación ácido-base, diversos casos; técnica operativa. Reacciones de desplazamiento, de precipitación, de complejamiento. Ejemplos.
- 17.- Métodos potenciométricos: fundamentos. Condiciones limitantes y experimentales. Electrodos de referencia. Electrodos de referencia secundarios (calomel; plata/cloruro de plata). Electrodos indicadores, diversos tipos: metales y sus iones; metal/sal poco soluble del metal/ión que forma compuesto poco soluble del metal; metal noble/cupla de óxido-reducción. Electrodos de ión selectivo o de membrana: funcionamiento. Diversos tipos. Ejemplos. Respuesta y selectividad. Determinación potenciométrica de concentraciones iónicas: diversas técnicas, métodos operativos. Titulaciones potenciométricas: ácido-base; precipitación; complejometría; óxido-reducción. Técnica operativa. Determinación de punto final. Tituladores automáticos. Otros tipos de aparatos automáticos. Aplicaciones analíticas e industriales. Potenciometría lineal de punto cero (G. Gran). Aplicaciones en titulaciones
- M. C.  
E. J. J.

ácido-base y de precipitación. Técnica operativa.

Uso de electrodos polarizables (uno y dos). Diversos casos. Su interpretación. Error en el punto final. Condiciones experimentales. Uso en química analítica y en tituladores automáticos.

- 18.- Voltamperometría - Polarografía: condiciones operacionales generales. Instrumentación básica. Alcance. Ecuación de Ilkovič. Factores que gobiernan la corriente de difusión. Linealidad entre  $i_d$  y C. Características del capilar. Constante de la corriente de difusión. Máximos polarográficos. Polarografía cualitativa. Instrumentos manuales y registradores. Técnica operativa. Medida de  $i_d$ : método de la curva patrón; método de la muestra patrón; método del agregado patrón; uso de la constante de la corriente de difusión.  
Polarografía orgánica: aplicaciones. Relación entre la estructura y el potencial de reducción.  
Titulaciones amperométricas. Esquema del aparato. Aplicaciones. Diversos casos. Titulaciones biamperométricas.
- 19.- Electrogravimetría con intensidad de corriente controlada: condiciones experimentales. Aplicaciones. Uso de despolarizantes. Ejemplos.  
Electrogravimetría con potencial controlado: condiciones experimentales. Curva  $i-t$ . Aplicaciones analíticas. Ejemplos. Electrólisis interna. Uso del cátodo de mercurio.  
Titulaciones coulombimétricas a intensidad constante: fundamentos. Reactivo precursor. Generación interna y externa del agente titulante. Medición de la intensidad de corriente y del tiempo de electrólisis. Aplicaciones. Aparatos automáticos.  
Coulombimetría a potencial controlado: medición de la cantidad de electricidad. Aplicaciones.
- 20.- Métodos espectroscópicos. Introducción a los métodos ópticos. Naturaleza de la energía radiante. Interacciones con la materia. Regiones espectrales. Aplicaciones analíticas. Clasificación de los métodos ópticos.
- 21.- Espectrometría por absorción molecular: absorptividad. Desviaciones. Exactitud fotométrica. Aparatos: componentes básicos. Fuentes de energía radiante. Elementos dispersantes y su funcionamiento. Celdas. Detectores.  
Instrumentación. Colorímetros. Fotómetros de filtros. Espectrofotómetros: de simple y de doble haz; de doble longitud de onda.  
Espectrometría de absorción en el UV y visible: espectros; especies absorbentes. Análisis cuali- y cuantitativo. Métodos de trabajo. Análisis de trazas. Titulaciones fotométricas.
- 22.- Espectrometría de absorción atómica: principios. Instrumentos. Atomizadores con y sin llama. Fuentes de radiación. Interferencias. Aplicaciones.  
Espectrometría de absorción en el infrarrojo: teoría. Instrumentos. Manipuleo de muestras. Aplicaciones cuali- y cuantitativas.
- 23.- Espectrometría de emisión: excitación de muestras. Preparación de muestras y electrodos. Instrumentos. Identificación de líneas. Análisis cuali- y cuantitativo. Fotometría de llama: instrumentación. Preparación y manejo de muestras. Aplicaciones.

- 24.- Fluorescimetría. Relación entre la intensidad fluorescente y la concentración. Tipos de aparatos. Manipuleo de muestras. Aplicaciones.  
Espectrometría Raman: instrumentación y aplicaciones.  
Turbidimetría y nefelometría: uso en química analítica. Instrumentación.
- 25.- Métodos de rayos X: producción y espectros. Obtención de haces monocromáticos: cristales monocromadores; absorción; fuentes radiactivas. Detectores. Difracción y fluorescencia de rayos X. Aparatos. Uso analítico. Sonda de rayos X.
- 26.- Métodos cromatográficos. Coeficiente de partición. Factor de partición. Número de platos teóricos. Ecuación de Van Deemter. Resolución.  
Cromatografía gas-líquido: aparatos. La columna cromatográfica: tipos, usos. El soporte sólido. La fase estacionaria (líquida). El gas de arrastre. Inyección de muestras. Detectores: de conductividad térmica; de captura electrónica; de ionización de llama; detectores coulombimétricos. Ventajas y usos de cada uno. Programación de temperatura. Identificación de componentes. Análisis cuantitativo.  
Cromatografía líquida de alta presión: aparatos. Bombas. Columnas. Detectores. Aplicaciones analíticas.  
Cromatografía de permeación de geles. Instrumentación y aplicaciones.
- 27.- Métodos analíticos termométricos. Termogravimetría. Termobalanza. Gráficos. Aplicaciones.  
Análisis térmico diferencial: aparato. Gráficos. Información obtenible. Uso analítico. Análisis térmico diferencial de barrido. Titulaciones termométricas.

## BIBLIOGRAFIA

### A.- LIBROS DE TEXTO

- W.J.Blaedel & V.W.Meloche: Elementary Quantitative Analysis. 2a.ed., Harper & Row, 1970.
- G.Charlot et R.Gaugin: Les Méthods d'analyse des réactions en solution. Masson et Cie., París, 1951.
- P.Delahay: Instrumental Analysis. Mc Millan Co., 1957.
- G.W.Ewing: Instrumental Methods of Chemical Analysis. Mc Graw-Hill Book Co., 1975.
- I.M.Kolthoff, E.B.Sandell, E.J.Meehan y S.Bruckenstein: Análisis Químico Cuantitativo. 2a.ed., Editorial Nigar, Bs.Aires, 1972.
- H.A.Laitinen & W.E.Harris: Chemical analysis; an advanced text and reference. 2a.ed., Mc Graw-Hill, 1975.
- D.A.Skoog y D.M.West: Análisis Instrumental. Interamericana, 1975.
- H.H.Willard, L.L.Merritt y J.A.Dean: Métodos Instrumentales de Análisis. Cía. Editorial Continental, 1978.