

QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVAGuía de Trabajos Prácticos - 1ª parte: GRAVIMETRIA Y VOLUMETRIAINDICE

	<u>PAG.</u>
1.- PROGRAMA DE LA MATERIA	2
2.- ORGANIZACION DE LOS TRABAJOS PRACTICOS	8
3.- RECOMENDACIONES PARA EL TRABAJO DE LABORATORIO Y PARA LA PRESENTACION DE LOS INFORMES	10
4.- TRABAJOS PRACTICOS - 1ª PARTE	
4.1.- <u>ANALISIS QUIMICO DE UNA MUESTRA DE AGUA.</u>	
A.- Determinación gravimétrica de <u>sulfato</u> como BaSO_4	14
B.- Determinación volumétrica de <u>cloruros</u> . Argentimetría	15
C.- Determinación de <u>calcio</u> , <u>magnesio</u> y <u>dureza total</u> . Volumetría por formación de complejos con E.D.T.A.	17
4.2.- <u>ANALISIS QUIMICO DE UN CEMENTO PORTLAND.</u>	
Generalidades y esquema de análisis	19
A.- Determinación gravimétrica de <u>sílice</u> (SiO_2)	20
B.- Determinación gravimétrica de <u>metales precipitables</u> <u>con amoníaco</u> (R_2O_3)	21
C.- Determinación de <u>TiO₂</u> . Colorimetría visual	22
D.- Determinación volumétrica de <u>hierro</u> . Dicromatimetría	23
E.- Determinación de <u>óxido de calcio</u> . Permanganimetría	23
5.- CUESTIONARIOS	
A.- Argentimetría.	26
B.- Cuestionario general de gravimetría	27
C.- Gravimetría de sulfatos	28
D.- Complejometría	29
E.- Gravimetría de óxidos	30
F.- Dicromatimetría	31
G.- Determinación de calcio. Gravimetría y permanganimetría	32

- 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 postprecipitación. Tipos de adsorción. Contaminación por adsorción, oclusión por adsorción y por formación de solución sólida. Leyes de distribución, breve reseña. Eliminación de contaminantes. Digestión, lavado. Requisitos que debe cumplir una solución de lavado. Tratamiento térmico. Secado. Calcinación, crisoles utilizados. Formas de eliminación de agua. Conversión a otros tipos de pesada.
- 3.-Gravimetría de sulfato de bario y de plomo. Sulfato de bario. Aplicación. Condiciones de precipitación. Tipos de contaminación. Caso particular 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. Tipos de precipitado. Tratamiento térmico.
- 4.-Gravimetría de óxidos hidratados. Formación de dichos precipitados. Dependencia de la solubilidad con el pH (hierro y 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, di-

ferentes formas de pesada, ventajas y desventajas.

Sílice. Aplicación. Equilibrio químico entre el monómero y el polímero. Disgregación de distintos 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 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 utilizarse 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.

71 Punto equivalente y el punto de inflexión.

Los indicadores ácido-base. Criterio de selección, preparación de soluciones, ejemplos. Los indicadores mixtos.

Sustancias valoradas y sustancias patrón en acidíalcalimetría. 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 intrínseca. Efecto nivelador del solvente.

La titulación en medio no acuoso: aplicaciones. Casos de ácidos y bases débiles. Criterio 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 distinta carga.

La determinación del punto final: método de igual turbidez. Titulación hasta punto claro. Titulación por formación de precipitado coloreado.

Argentí 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: 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 estándar. Valoración. Aplicaciones: oxalato, hierro, peróxido de hidrógeno, otras.

Cerimetría: química. Mecanismo. Soluciones patrón, valoración. Aplicaciones: persulfato, oxalato, otras (directas e indirectas).

Dicromatometría: 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 triioduro y de tiosulfato, valoraciones. Almidón como indicador. Aplicaciones: arsénico, cobre, determinación de oxígeno, determinación de agua (Karl Fisher), otras directas (índice de iodo), métodos basados en la titulación de iodo con tiosulfato.

Bromatometría: consideraciones generales. Solución patrón. Aplicaciones: determinación de antimonio y arsénico, determinación de metales con oxina, otras.

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: EDTA. 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. Distintos tipos de titulaciones: directas, por retorno, por desplazamiento e indirectas. Aplicaciones del EDTA: distintos casos, dureza del agua. Otros titulantes (EDCTA). Determinación cianométrica con plata, titulación de Liebig.
- 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. Electrodo de referencia. Electrodo de referencia secundarios (calomel, plata/cloruro de plata). Electrodo indicadores, diversos tipos (metales y sus iones; metal/sal poco soluble del metal/ion que forma compuesto poco soluble del metal; metal noble/cupla de óxido-reducción). Electrodo de ion selectivo o de membrana; funcionamiento. Distintos 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 (Gran). Aplicaciones en titulaciones ácido-base y de precipitación. Técnica operativa.
- Uso de electrodos polarizables (uno y dos). Distintos 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 Ilkovic. 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: aparato (esquema). 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 vs. 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.-Espectroscopía 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 filtro. Espectrofotómetros (de simple y doble haz, de doble longitud de onda).
Espectroscopía de absorción en el UV y visible: espectros, especies absorbentes. Análisis cuali y cuantitativo. Método de trabajo. Análisis de trazas. Titulaciones fotométricas.
Espectroscopía de absorción atómica: principios. Instrumentos. Atomizadores con y sin llama. Fuentes de radiación. Interferencias. Aplicaciones.
Espectroscopía de absorción en el infrarrojo: teoría. Instrumentos. Manipuleo de muestra. Aplicaciones cuali y cuantitativas.
Espectroscopía 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.
Fluorescencia: relación de la intensidad fluorescente con la concentración. Tipos de aparatos. Manipuleo de muestras. Aplicaciones.
Espectroscopía Raman: instrumentación y aplicaciones.
Turbidimetría y Nefelometría: uso en química analítica. Instrumentación.
Métodos de Rayos X: producción y espectros. Obtención de haces monocromáticos: cristales monocromadores, absorción, fuentes radioactivas. Detectores. Difracción y fluorescencia de rayos X. Aparatos. Uso analítico. Sonda de rayos X.

- 22.-Métodos cromatográficos: Coeficiente de partición. Factor de partición. Número de platos teóricos. Ecuación de van Deemter. Resolución.
Cromatografía gas-líquido: aparato. La columna cromatográfica: tipos, usos. El soporte sólido. La fase líquida. El gas de arrastre. Inyección de muestra. Detectores: de conductividad térmica; de captura electrónica; de ionización de llama; 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: aparato. Aplicaciones.
- 23.-Métodos analíticos termométricos: Termogravimetría, termobalanza. Gráficos, aplicaciones.
Análisis térmico diferencial: aparato. Gráfico. Información obtenible. Uso analítico. Análisis térmico diferencial de barrido. Titulaciones termométricas.

BIBLIOGRAFIA

- A.- LIBROS DE TEXTO
- 1.- DELAHAY P. - Instrumental Analysis. Mc Millan Co. 1957.
 - 2.- EWING G.W. - Instrumental Methods of Chemical Analysis. Mc Graw-Hill Book Co. 1975.
 - 3.- KARGER L.L.- SNYDER R. & HORWATH C. - An Introduction to Separation Science. John Wiley & Sons, 1973.
 - 4.- KOLTHOFF I.M., SANDELL E.B., MEEHAN y BRUCKENSTEIN - Análisis Químico Cuantitativo - Ed. Nigar, 1978.
 - 5.- SILVERSTEIN R.M. & BASSLER G.C. - Spectrometric Determination of Traces of Metals- Wiley-Interscience, 1959.
 - 6.- SKOOG D.A. y WEST D.M. - Análisis Instrumental. Interamericana 1975
 - 7.- WILLARD H.H., MERRITT L.L. y DEAN J.A. - Métodos Instrumentales de Análisis. Compañía Editorial Continental, 1978.
- B.- LIBROS DE CONSULTA
- 1.- BELLAMY L.J.- The Infrared Spectra of Complex Molecules. Wiley 1958
 - 2.- BOCKRIS J.O'M. y REDDY A.K.N.- Electroquímica Moderna. Vols.1 y 2 Editorial Reverté, 1978.
 - 3.- BORN M. & WOLF E.- Principles of Optics. Pergamon Press 1959.
 - 4.- DAL NOGARE S. & JUVET R.S.- Gas-Liquid Chromatography. Theory and Practice.- Wiley Interscience, 1968.
 - 5.- FORKER W.- Cinética Electroquímica.- Ed. Eudeba, 1971.
 - 6.- KERKER M.- The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiations. Academic Press, 1969.
 - 7.- KOLTHOFF I.M. & ELVING P.J.- Treatise on Analytical Chemistry. Parte I, Vols. 4, 5 y 8. Wiley Interscience, 1964.
 - 8.- LINGANE J.J.- Electroanalytical Chemistry. Interscience 1966.
 - 9.- MAC INNES D.A.- Principles of Electrochemistry. Dover Publ. 1961.
 - 10.- MEITES L.- Polarographic Techniques. Interscience, 1966.
 - 11.- MELLON M.G.- Analytical Absorption Spectroscopy. Wiley, 1950.
 - 12.- SANDELL E.B.- Colorimetric Determination of Traces of Metals. Wiley-Interscience, 1959.
 - 13.- Van de HULST H.C.- Light Scattering by Small Particles. Wiley 1957.

2.- ORGANIZACION DE LOS TRABAJOS PRACTICOS

Con el mismo criterio seguido en el curso anterior de Química Analítica Cualitativa, los trabajos prácticos tienen por objeto el estudio científico experimental de los hechos y teorías de la Química Analítica.

La Guía de Trabajos Prácticos no pretende sustituir a los libros. Contiene un recetario para realizar las prácticas, un resumen de los fundamentos teóricos de las mismas en algunos casos, una lista de libros para consultar antes de iniciar el trabajo experimental y una serie de cuestionarios que el alumno deberá poder contestar correctamente antes de iniciar cada trabajo práctico.

Los trabajos prácticos son individuales. Los interrogatorios y la ejecución de las prácticas servirán a los Docentes de la Cátedra para formar un concepto de cada alumno. El alumno que no conozca los fundamentos teóricos y detalles prácticos del trabajo experimental no podrá continuar con el mismo y se lo considerará ausente. Sólo se le permitirá el reingreso al laboratorio cuando acredite dichos conocimientos.

Cada alumno deberá poseer un cuaderno, que usará siempre en el laboratorio, en el cual anotará en forma prolija todos los datos, observaciones y resultados experimentales. El orden y la claridad en las anotaciones formarán hábito en el método correcto de trabajo. El cuaderno será controlado periódicamente por el personal docente y deberá ser presentado, corregido, al finalizar el curso.

Es de fundamental importancia la correcta realización del trabajo experimental. Siguiendo detalladamente y con aplicación las indicaciones de la Guía de Trabajos Prácticos es posible adquirir rápidamente el hábito del orden y la prolijidad así como la destreza manual necesarios para lograr precisión y exactitud en los resultados. Para aprobar cada trabajo, el informe del resultado promedio de la determinación por duplicado debe ser correcto dentro del error tolerado en dicha determinación.

ASISTENCIA: la asistencia al laboratorio es obligatoria. Se permitirá hasta un 15% de inasistencias. El horario debe cumplirse estrictamente. Llegando después de 15 minutos de comenzada la clase práctica se computará media ausencia y después de 30 minutos, ausente.

PARCIALES: existirán tres pruebas parciales escritas que se tomarán sin excepción en las fechas que se indiquen al comenzar el curso. Estas pruebas se calificarán de 0 a 100 puntos.

- a) Cuando la suma de puntos de los 2 primeros parciales sea inferior a 80 puntos el alumno no tendrá opción a rendir el tercer examen parcial y no aprobará los Trabajos Prácticos.
- b) Cuando la suma de puntos de los 2 primeros parciales sea igual o mayor que 80 el alumno rendirá el tercer parcial. El alumno que obtenga menos de 150 puntos como suma de los 3 parciales o menos de 50 puntos en el tercer parcial no aprobará los T.P.