

QUIMICA ANALITICA AVANZADA

Programa 1974 - 75

1. Introducción. Contenido del curso. Tendencias actuales de la Química Analítica; avances recientes. Instrumentación y automatización. Bibliografía.

## METODOS OPTICOS

2. Absorciometría. Teoría avanzada; absorción en el UV y visible; vinculación con estructura atómica y molecular. Determinación de compuestos orgánicos. Requisitos para reactivos colorimétricos; ejemplos típicos; condiciones deseables.
3. Discusión de la ley de Beer; absorptividad como sección eficaz de captura. Determinación de absorptividades molares; anomalías. Influencia de parámetros instrumentales. Evaluación de instrumentos.
4. Titulaciones con punto final espectrofotométrico. Distintos casos; discusión teórica; sistemas autoindicadores; uso de indicadores ácido-base y de iones metálicos. Titulaciones heterométricas. Instrumentación. Ventajas y causas de error. Aplicaciones.
5. Exactitud y precisión en análisis fotométrico. Funciones de error. Métodos de medición; ampliación de escala y ganancia teórica de precisión. Crítica de los desarrollos teóricos. Aplicaciones de la espectrofotometría de precisión.
6. Medición de fluorescencia y fosforescencia molecular. Interpretación teórica; procesos de relajación de la energía. Vinculación entre potencia fluorescente y concentración. Interferencias. Instrumentación y aplicaciones.
7. Emisión de radiaciones. Excitación; diversos casos. Características de las fuentes espectrales; llamas, arco de CC y CA, chispa; plasmas, uso de fuentes no convencionales, laser; lámparas espectrales. Líneas espectrales, características; autoabsorción e inversión. Efecto de temperatura, distribución de Boltzmann.
8. Espectrografía: Instrumentación; características ópticas; evaluación y comparación. Procesado fotográfico; características de la emulsión fotográfica, curva característica; calibración.



9. Métodos espectrográficos semicuantitativos y cuantitativos; principio del patrón interno, criterios teóricos y prácticos de selección. Aplicaciones.  
Espectrómetros de lectura directa; avances y desarrollos recientes; automatización. Consideraciones de costo, velocidad de respuesta y eficiencia del control analítico. Programas analíticos y aplicaciones.
10. Emisión por llama. Características de la llama como fuente espectral. Temperatura y equilibrio. Métodos de cálculo y evaluación de resultados. Interferencias. Instrumentación y aplicaciones.
11. Absorción atómica. Aspectos físicos y químicos. Atomización; llamas y métodos sin llama. Limitaciones; interferencia físicas y químicas. Evaluación de resultados.  
Fluorescencia atómica; estado actual y posibilidades.

#### MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

12. Mecanismo de reacciones electroquímicas. Velocidad de transferencia de carga. Factor de simetría y coeficiente de transferencia. Sobrepotencial; vinculación con la velocidad de transferencia de carga. Curvas intensidad - potencial.
13. Velocidad de transferencia de masa. Transporte por migración electrolítica, convección y difusión. Fundamentos teóricos del transporte de masa por difusión.
14. Polarografía. Teoría avanzada. Corriente de difusión; ecuación de Ilkovic, vinculación con la concentración. Aproximaciones y factores de corrección. Factores que influyen la corriente de difusión. Máximos polarográficos.
15. Curvas intensidad - potencial. Diferencia entre curvas correspondientes a reacciones reversibles e irreversibles. Ecuación de la curva polarográfica. Potencial de media onda. Criterios de reversibilidad polarográficos.  
Corriente residual.
16. Aplicaciones de la polarografía. Determinación de especies inorgánicas y orgánicas; rangos de concentración útiles. Determinación de fórmulas y constantes de inestabilidad de iones complejos. Ondas cinéticas y catalíticas.
17. Otros métodos de microelectrólisis. Cronoamperometría con



barrido lineal y cíclico de potencial. Métodos de redisolución. Polarografía de corriente alterna y de onda cuadrada. Polarografía de impulsión. Cronopotenciometría.

18. Potenciometría. Potencial del electrodo en equilibrio; consideraciones cinéticas y termodinámicas. Potencial normal, estados tipo y de referencia, potencial formal; potenciales mixtos. Medición de potenciales. Convenciones de signo. Actividad y concentración. Tipos de electrodos. Electrodos de referencia.
19. Potenciales de membrana. Membranas permeables; potencial de unión líquida. Membranas permselectivas. Membranas de intercambiadores iónicos; electrodo de vidrio. Intercambiadores líquidos; portadores neutros. Membranas de estado sólido; haluros de plata, fluoruro de lantano. Aplicaciones; escalas de pH y de potencial iónico; interferencias, límites de aplicación.

#### Criterios y mediciones

20. Parámetros de mérito en métodos analíticos. Exactitud y precisión. Sensibilidad y límite de detección. Intercomparación de las diversas técnicas analíticas.