

Universidad de Buenos Aires
FACULTAD DE AGRONOMIA



PROGRAMA
DE
QUIMICA ANALITICA

*Prof. Adjunto: Dr. FERNANDO H. LARUMBE
Aprobado por Resol. (CD) N° 1005 del 7 de
octubre de 1980. (Expte. 135.078/80)*



Buenos Aires
BIBLIOTECA CENTRAL
1980

PROGRAMA DE QUIMICA ANALITICA

Descripción de temas

Desarrollo analítico

Química analítica. Datos históricos. Importancia de la Química analítica. Su relación con problemas agronómicos. Necesidad e importancia de su estudio en la Facultad de Agronomía. Su contribución al conocimiento del suelo, agua, vegetales, etc.

Reacciones químicas: clasificación. Ley de Acción de Masas. Constantes de equilibrio. Interpretación de reacciones químicas. Teorías de ácidos y bases: Arrhenius y Bronsted; ácidos y bases conjugados.

Equilibrio ácido-base: diversos casos, interpretación. Curvas características. Concentración de ión hidrógeno y pH: cálculos. Constantes de equilibrio: pKa. Fórmulas generales para cálculo de pH en ácidos, bases y sales. Hidrólisis de sales: constante de hidrólisis y grado de hidrólisis. Equilibrio de ácidos polipróticos. Sistemas reguladores: capacidad reguladora. Concepto de factor "beta". Cálculo. Sistemas reguladores en biología.

Equilibrio de complejos: constantes de equilibrio, inestabilidad. Curvas características: interpretación. Caso del ácido etilén diamino tetraacético.

Equilibrio de óxido-reducción: mecanismos. Ecuación de Nernst. Potenciales normales. Electrodo normal de hidrógeno. Cálculo de potenciales. Pilas: cálculo de potenciales. Condiciones de una reacción espontánea. Interpretación del mecanismo de reacciones redox. Curvas e interpretación.

Equilibrio en sistemas heterogéneos: aplicación a electrolitos poco solubles: producto de solubilidad y cálculos de solubilidad. Solubilidad y ión común. Precipitación fraccionada: curvas características e interpretación.

Equilibrios combinados: complejos-acidez; complejos-redox. Equilibrios homogéneos y heterogéneos combinados: producto de solubilidad-acidez; producto de solubilidad-complejos; producto de solubilidad-redox; producto de solubilidad-complejos-acidez. Casos de anfoterismo.

Marcha sistemática: concepto e importancia. Cationes del primer grupo: separación sistemática para aquellos cationes de importancia agronómica. Equilibrios más importantes y reacciones de identificación.

Cationes del segundo grupo: separación sistemática de aquellos cationes de importancia agronómica. Teoría de la precipitación con tioacetamida: regulación de la acidez. Equilibrios más importantes y reacciones de identificación.

Cationes del tercer grupo: separación sistemática de aquellos cationes de importancia agronómica. Teoría de precipitación: regulación de acidez y equilibrios más importantes. Reacciones de identificación.

Cationes del cuarto y quinto grupos: separación sistemática de aquellos cationes de importancia agronómica. Equilibrios y reacciones de identificación.

Aniones: intentos de marcha sistemática. Aniones del primer grupo: separación y reacciones de identificación.

Aniones del segundo grupo: separación y reacciones de identificación.

Aniones del tercer grupo: separación y reacciones de identificación.

Aniones del cuarto grupo: separación y reacciones de identificación.

Conceptos fundamentales de análisis cuantitativo: concepto de equivalencia, determinación del estado de equivalencia. Métodos más importantes de análisis cuantitativo.

Mediciones: balanza. Teoría, sensibilidad y precisión. Métodos de pesada. Tratamiento de datos experimentales: errores, distribución y confiabilidad de datos, límites de confianza, cifras significativas, rechazo de valores.

Gravimetría: definición, generalidades. Clases de gravimetría. Operaciones gravimétricas más importantes. Material gravimétrico. Lavado de precipitados: teoría. Gravimetrías especiales: humedad, sulfatos, níquel, magnesio, etc. Cálculos en gravimetría. Mecanismo de precipitación: contaminación y purificación de precipitados.

Volumetría: definición. Drogas "patrón" usadas en volumetría: características, ejemplos. Principales tipos de volumetría. Material volumétrico: características, calibración.

Volumetría ácido-base: punto final y punto de equivalencia. Indicadores de punto final; mecanismo. Casos más importantes: valoración de ácidos y bases fuertes y débiles. Caso de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. Curvas y cálculos.

Volumetría de precipitación: producto de solubilidad, actividad, fuerza iónica. Determinación de cloruros: método Mohr; cálculo de errores, curvas, cálculos. Método de Charpentier y Fajans. Determinación volumétrica de sulfatos. Estudio de los indicadores de adsorción.

Volumetría de complejos: su aplicación a la determinación de calcio y magnesio en aguas mediante titulación con EDTA. Curvas de titulación.

Volumetría redox: generalidades. Drogas patrón. Cálculo de equivalentes. Dicromatometría: cálculos de potencial en el punto de equivalencia. Determinación de hierro. Reductor de Jones. Curvas de titulación. Indicadores redox. Cerimetría. Curvas de titulación. Cálculo de constantes de equilibrio a partir de potenciales.

Métodos instrumentales: generalidades. Métodos ópticos: espectrofotometría de absorción y emisión. Ley de Beer: transmitancia y absorbancia. Conceptos sobre turbidimetría y nefelometría. Fluorimetría. Métodos visuales. Generalidades sobre absorción atómica y espectrografía.

Métodos eléctricos: mediciones de pH. Método de Poggendorf para medir potenciales. Electrodo de vidrio, calomel y plata-cloruro de plaga. Conductimetría; importancia de las mediciones de conductividad.



BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

- 1) QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA. Vogel, A.I.
- 2) L'ANALYSE QUELITATIVE ET LES REACTIONS EN SOLUTION. Charlot, G.
- 3) SINOPSIS DE QUIMICA ANALITICA. Lundell, G.E. y Hoffman, J.I.
- 4) CHEMICAL ANALYSIS. Laitinen, H.A.
- 5) PRINCIPLES AND METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS. Walton, H.F.
- 6) DOSAGES COLORIMETRIQUES DES ELEMENTS MINERAUX. Charlot, G.
- 7) LES METHODES DE LA CHIMIE ANALYTIQUE. Charlot, G.
- 8) FUNDAMENTOS DE QUIMICA ANALITICA. Skoog, D.A. y West, D.N.
- 9) ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO. Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J. y Bruckenstein, S.
- 10) QUANTITATIVE CHEMISTRY. Brown y Sallee.
- 11) QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA. Flaschka, Barnard y Sturrock.
- 12) ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO. Ayres, G.H.
- 13) ESSENTIALS OF QUANTITATIVE ANALYSIS. Benedetti. Pichler.
- 14) ANAL. CHIM. ACTA. (Publicación) 33, 217. 1965. Golman, J.A. "El punto de equi-] valencia en reacciones redox".
- 15) PRINCIPIOS DE ANALISIS INSTRUMENTAL. Robinson, J.W.
- 16) COMPENDIO DE ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO. Fischer, R. y Peters, D.
- 17) LES METHODES PHYSIQUES EN CHIMIE. Strobel, H.A.
- 18) ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY. Muñoz, R.

PROGRAMA DE EXAMEN

I.-

Reacciones químicas: clasificación. Ley de Acción de masas. Constantes de equilibrio. Marcha sistemática: concepto. Cationes del primer grupo. Separación. Espectrofotometría de absorción. Ley de Beer. Aplicación. Transmitancia y absorbancia.

II.-

Teorías de ácidos y bases: Arrhenius y Bronsted. Ácidos y bases conjugados. Ejemplos. Equilibrio redox: mecanismos. Ecuación de Nernst. Electrodo Normal de hidrógeno. Potenciales normales. Aniones del primer grupo: enumeración y reacciones de identificación.

III.-

Equilibrio ácido-base: curva de neutralización de ácido fuerte y base fuerte. Puntos característicos. Cationes del primer grupo: equilibrios y reacciones de identificación. Métodos eléctricos para medir pH. Método Poggendorf. Electrodo de vidrio y calomel.

IV.-

Equilibrio ácido-base: curva de neutralización de ácido débil y base fuerte. Puntos característicos. Equilibrio de sistemas heterogéneos: producto de solubilidad. Cálculo de solubilidad. Ion común. Curvas de equilibrios. Gravimetría: generalidades. Clases de gravimetría. Formación de precipitados. Ecuación de Von Weirman.

V.-

Equilibrio ácido-base: curva de neutralización de base débil con ácido fuerte. Puntos característicos. Gravimetría: obtención de un precipitado y pasos sucesivos. Lavado de un precipitado: teoría. Factor gravimétrico. Adsorción.

VI.-

Equilibrio ácido-base: curva de neutralización de un ácido débil con una base débil. Puntos característicos. Gravimetría: determinación de humedad, sulfatos, níquel. Volumetría redox: cálculo de potencial en el punto final. Drogas patrón en volumetría redox.

VII.-

Concentración de ion hidrógeno. Cálculo de pH. Constantes de equilibrio. pKa. Fórmulas generales para cálculo de pH en diversas soluciones.

Cationes del segundo grupo: marcha separativa y equilibrios fundamentales.

Volumetría ácido-base: caso de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. Curvas.

VIII.-

Hidrólisis de sales: constante de hidrólisis y grado de hidrólisis. Diversos casos.

Volumetría de precipitación: determinación de cloruros: método de Mohr, errores. Curvas de titulación.

Cationes del segundo grupo: regulación de acidez. Uso de tioacetamida. Reacciones de identificación.

IX.-

Equilibrio de ácidos polipróticos; caso del ácido carbónico y carbonatos.

Mediciones de pH; descripción y uso de electrodos de vidrio, calomel, plata, cloruro de plata y combinados. Errores de medición.

Aniones del tercer grupo: separación e identificación.

X.-

Sistemas reguladores: capacidad reguladora. Factor "beta". Cálculo. Importancia en sistemas biológicos.

Equilibrio de complejos: constantes de equilibrio. Inestabilidad de complejos. Ejemplos.

Espectrofotometría de emisión: fundamento, usos. Concepto sobre fundamento y uso de la fluorimetría.

XI.-

Equilibrio de ácidos polipróticos: caso del ácido fosfórico y fosfatos.

Cationes del tercer grupo: separación sistemática de aquellos cationes de importancia agronómica. Distintos equilibrios de precipitación.

Gravimetría: mecanismo de precipitación. Contaminación y purificación de precipitados. Determinación de magnesio.

XII.-

Equilibrio redox: pilas. Cálculos de potenciales. Determinación de reacciones espontáneas.

Cálculo de constantes de equilibrio. Precipitación fraccionada: concepto. Ejemplos. Gráficos.

Aniones del cuarto grupo: separación y reacciones de identificación.

XIII.-

Equilibrio redox: interpretación del mecanismo de las reacciones redox. Curvas e interpretación.

Métodos espectrofotométricos visuales: caso del Dubosq. Funcionamiento.

Volumetría de complejos: aplicación del EDTA a la determinación de calcio y magnesio en aguas. Método, indicadores y otras condiciones.

XIV.-

Cationes del tercer grupo: reacciones de identificación. Equilibrios.

Equilibrios combinados: acidez-complejos y complejos-redox. Ejemplos.

Volumetría redox: dicromatometría, determinación de hierro. Reductor de Jones. Curvas de titulación.

XV.-

Cationes del cuarto grupo: separación sistemática de aquellos cationes de importancia agronómica. Equilibrios tenidos en cuenta para su precipitación y separación.

Volumetría ácido-base: indicadores de punto final. Mecanismo de viraje. Ejemplos.

Métodos instrumentales: generalidades sobre absorción atómica y espectrografía.

XVI.-

Volumetría: definición. Drogas patrón: características y ejemplos. Principales tipos de volumetría. Material volumétrico: calibración.

Cationes del cuarto grupo: reacciones de identificación.

Balanza: teoría de funcionamiento. Sensibilidad y precisión. Métodos de pesada.

XVII.-

Cationes del quinto grupo: separación sistemática. Equilibrios tenidos en cuenta para su separación.

Volumetría de cloruros: métodos de Charpentier-Volhard y Fajans. Generalidades. Condiciones de trabajo.

Espectrofotometría de absorción: Ley de Beer. Transmitancia y absorbancia. Elección de longitudes de onda. Condiciones de trabajo.

XVIII.-

Volumetría ácido-base: valoración de un ácido débil con una base fuerte. Curva de titulación. Elección de indicadores.

Cationes del quinto grupo: reacciones de identificación. Caso del ion amonio. Reactivo de Nessler.

Métodos eléctricos para medición de pH. Potenciómetro, electrodos de vidrio. Teoría de funcionamiento. Electrodo de calomel. Electrodo de plata-cloruro de plata.

XIX.-

Equilibrios combinados: producto de solubilidad-acidez; producto de solubilidad-complejos. Producto de solubilidad-redox.

Volumetría de sulfatos: generalidades del método. Indicadores de adsorción: mecanismo. Cationes del segundo grupo: marcha separativa y equilibrios fundamentales.

XX.-

Conductimetría: teoría e importancia de las mediciones de conductividad.

Equilibrios combinados: producto de solubilidad. Complejos redox. Casos de anfoterismo.

Volumetría redox: indicadores redox. Ejemplos más importantes. Mecanismos. Cerimetría: curvas de titulación.

XXI.-

Constantes de equilibrio redox: cálculo de las mismas.

Volumetría ácido-base: titulación de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. Generalidades. Curvas de titulación.

Espectrofotometría de emisión: fundamento y usos.



TRABAJOS PRACTICOS

a) LABORATORIO

- 1) Equilibrios ácido-base
- 2) Equilibrios redox y complejos.
- 3) Equilibrio de producto de solubilidad.
- 4) Equilibrios combinados y múltiples.
- 5) Preparación de muestras agronómicas.
- 6) Precipitaciones selectivas.
- 7) Disoluciones selectivas.
- 8) Marchas sistemáticas.
- 9) Sensibilidad de reacción.
- 10) Balanza de precisión.
- 11) Volumetría ácido-base: carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.
- 12) Determinación de nitrógeno por método Kjeldahl.
- 13) Volumetría de precipitación: cloruros y sulfatos.
- 14) Volumetría de complejos: uso de EDTA.
- 15) Volumetría redox: dicromatometría y determinación de materia orgánica.
- 16) Gravimetría: determinación de sulfatos
- 17) Métodos instrumentales: espectrofotometría de emisión y absorción.
Potenciometría: mediciones de pH, potenciales redox y electrodos específicos.
Mediciones conductimétricas.

b) PROBLEMAS

Los trabajos prácticos anteriormente citados se complementan con clases especiales de problemas numéricos, cuya resolución servirán de base para la aprobación de los exámenes parciales.

