



FOTOCOPIADORA  
C. E. F. C. E.

## QUIMICA ANALITICA II

Carp. B11 S/F 2  
Folio 1 D/F 3

### PROGRAMA DEL CURSO TEORICO

Carrera: Licenciatura en Química.-  
(Vigencia 1930-2000).-

#### Parte I: Volumetría de óxido-reducción. Métodos electroanalíticos.

- 1.- Volumetría de óxido-reducción (I). Principales oxidantes y reductorlenes. Reacciones en las que intervienen. Cálculos de miliequivalentes directos e indirectos. Tratamientos reductores previos. Uso de reductores en columna: columna de plata, reductor de Jones. Amalgamas en general. Tratamientos oxidantes previos.  
Patrones primarios. Características. Indicación del punto final de la valoración: tipos de indicadores, ejemplos.
- 2.- Volumetría de óxido-reducción (II). Permanganimetría. Dicromatometría. Valoración de hierro en medio clorhídrico. Iodo y iodimetría. Iodatometría. Bromatometría. Precipitaciones con oxina. Aplicaciones escogidas de estas técnicas.
- 3.- Termodinámica electroquímica. Definición de celda electrolítica, pila y reacción electroquímica. Nomenclatura IUPAC. Reacciones espontáneas y antiespontáneas. Potenciales redox. Potenciales de electrodo. Variación de entropía, entalpía y energía libre en pilas. Ecuación de Nernst. Cálculos en reacciones electroquímicas sobre la base de medidas de f.e.m. y de energía libre.
- 4.- Cinética electroquímica. Conceptos y definiciones. Doble capa. Sobrepotenciales de transferencia de carga, de masa, de reacción química, óhmico y de cristalización. Curvas potencial-corriente-tiempo. Incidencia de los sobrepotenciales en la velocidad y mecanismo de reacción. Concepto de polarización. Interpretación de curvas de polarización.
- 5.- Potenciometría. Definición. Celda. Instrumentos para la medición del potencial.



MARIA MARTA SZLAGOWSKI  
Directora Área Enseñanza

Electrodos indicadores, de referencia, de membrana, sensores para estado sólido, microelectrodos para aplicaciones biológicas.

Potenciometría directa: técnicas de calibrado. Determinación de pH y pM.

Valoraciones potenciométricas por precipitación, por formación de complejos, valoraciones ácido-base y valoraciones redox. Construcción de la curva de valoración por fracciones de titulación. Diagramas de equilibrio potencial-pH.

6.- Conductimetría. Conceptos y definiciones. Celdas y aparatos. Medidas de resistencia y conductividad. Conductividad equivalente. Curvas de valoración conductimétricas. Construcción de la curva teórica y diferentes tipos de valoraciones. Aplicaciones de la conductimetría.

7.- Electrólisis y coulombimetría. Electrogravimetría. Electrólisis a diferencia de potencial constante y a corriente constante. Parámetros que influyen sobre el depósito electrolítico. Circuitos. Celdas. Tipos de electrodos. Leyes de Faraday. Aplicaciones escogidas. Coulombimetría. Definición. Ventajas de la técnica. Eficiencia. Coulombimetría a corriente constante y a diferencia de potencial constante. Valoraciones coulombimétricas. Circuitos. Celdas. Detección del punto final. Aplicaciones escogidas.

8.- Voltamperometrías. Polarografía. Fundamentos. Ventajas de la técnica. Ecuación de la onda polarográfica. Potencial de semionda. Factores que afectan la forma de la onda polarográfica. Electrodo gotero de Hg. Celda polarográfica. Circuitos. Análisis cuali y cuantitativo por polarografía. Ondas cinéticas, ondas catalíticas. Estudio de equilibrios por polarografía. Polarografía por pulsos. Polarografía de onda cuadrada. Análisis por "stripping". Voltametría cíclica. Valoraciones amperométricas con uno y dos electrodos polarizados. Diferentes casos. Electrodo utilizados. Circuitos de polarización.

## Parte II: Métodos ópticos de análisis.

9.- Introducción. Principios generales. Clasificación de los métodos ópticos. Energía

  
MARIA MARTA SZEŁAGOWSKI  
Directora Área Enseñanza

radiante. Absorciometría. Procesos que dan origen a los espectros de absorción y emisión moleculares.

10.- Instrumentación. Principios ópticos generales. Fuentes de energía radiante. Dispersión de la energía radiante. Monocromadores. Poder de resolución. Celdas. Detectores. Instrumentos más comunes. Diseños.

11.- Ley de Lambert-Beer. Absorbancia. Aditividad de la absorbancia. Factores secundarios que afectan las medidas. Luz reflejada. Errores. Luz policromática. Efecto sobre el coeficiente de extinción. Efectos químicos que causan desviaciones de la ley de Beer. Errores en la concentración. Métodos diferenciales.

12.- Análisis colorimétrico. Colorimetría visual: duplicación, titulación, serie de patrones, balance (colorímetro de Duboscq). Principios básicos de la medida del color. Colorimetría tric estímulo. Aplicaciones.

13.- Aplicaciones de la ley de Lambert-Beer. Análisis de sistemas multicomponentes. Resolución de mezclas. Estudio de equilibrio químico por espectrofotometría. Métodos de las variaciones continuas, de la razón molar, de la razón de pendientes, de las soluciones correspondientes, de Benesi-Hildebrand. Determinación de pH. Punto isobéptico. Constantes de disociación. Titraciones espectrofotométricas.

14.- Espectroscopía de fluorescencia molecular. Instrumentos para el análisis de la fluorescencia. Aplicaciones de la fluorimetría. Nefelometría y turbidimetría.

15.- Espectroscopía atómica. Absorción, emisión y fluorescencia. Atomización: llamas, hornos y plasmas. Mecheros: proceso de nebulización. La llama. Efecto de la temperatura. Proceso de excitación. Instrumentación. Fuentes de radiación: el problema del ancho de las líneas, lámparas de cátodo hueco. Sensibilidad y límite de detección. Métodos analíticos: curva de calibración, método del sobregregado, método del standard interno. Determinaciones indirectas, ejemplos. Interferencias.

  
MARIA MARTA SZLAGOWSKI  
Directora Area Enseñanza

### Parte III: Separaciones Analíticas.

- 16.- Introducción. Clasificación de los métodos de separación. Distintos criterios. Termodinámica de las separaciones. Equilibrio de fases: sistemas de uno, dos y tres componentes. Equilibrio de distribución. Isotermas de distribución. Equilibrio químico secundario. Interacciones moleculares.
- 17.- Destilación: diagramas temperatura-composición y composición en fase vapor versus composición en fase líquida. Ecuación de Fenske-Underwood (reflujo total). Destilación a reflujo parcial: ecuación de Sorel-Lewis, línea de operación, método de McCabe-Thiele. Destilación en batch, ecuación de Rayleigh. Tipos de destilación. Aplicaciones. Separación por volatilización de sólidos. Sublimación.
- 18.- Extracción líquido-líquido. Relaciones de distribución. Naturaleza de las fuerzas de partición. Algunas estrategias de extracción: extracción en batch, extracción continua. Sistemas de extracción con solventes. Moléculas simples, asociaciones en fase orgánica, dependencia del agente complejante. Sistemas metal-quelato. Equilibrio de extracción. Dependencia del pH. Distribución en corriente cruzada. Distribución en contracorriente. Equipo. Principios. Distribución teórica. Ancho de banda. Resolución.
- 19.- Cromatografía. Principios generales. Clasificación de los métodos cromatográficos. Comportamiento cromatográfico de los solutos. Terminología: coeficiente de partición, factor de retardo, volumen de retención, etc.. Isotermas de distribución. Dinámica de la cromatografía. Eficiencia. Ensanchamiento de las bandas cromatográficas. Teoría de platos. Ecuación de van Deemter. Resolución. Selección de las condiciones de trabajo. Análisis por tiempo mínimo. Separación de mezclas complejas.
- 20.- Cromatografía gaseosa. Retención cromatográfica. Efectos de la fase móvil gaseosa: correcciones. Relaciones termodinámicas. Análisis cualitativo. Índices de retención de Kovats. Relación con la estructura molecular. Índices de McReynolds. Aplicaciones. Métodos de análisis cuantitativo. Uso de alturas y áreas de pico. Medición de áreas. Equipos. Sistemas de inyección. Columnas. Fases líquidas. Detectores. Ejemplos de aplicaciones.

  
 MARIA MARTA SZELAOWSKI  
 Directora Area Enseñanza

21.- Cromatografía líquido-líquido. Teoría de equilibrio. Cromatografía en fase normal y en fase revertida. Comparación de selectividades en CLL en CGL. Eficiencia en CLL. Fases estacionarias químicamente ligadas. Instrumentación. Reservorios para solventes. Sistemas de bombeo de solventes. Inyección de muestras. Columnas. Detectores.

22.- Cromatografía líquido-sólido de adsorción. Capacidad lineal de un adsorbente. Teoría de Snyder. Papel del adsorbente. Papel del solvente. Retención y estructura molecular del soluto. Cromatografía en capa fina. Electroforesis y electrocromatografía.

23.- Cromatografía de permeación en geles. Fundamento. Clasificación de los geles utilizados. Comportamiento retentivo. Aplicación a la determinación de pesos moleculares. Otras aplicaciones.

24.- Cromatografía de intercambio iónico. Resinas de intercambio iónico: preparación y clasificación. Equilibrio de intercambio iónico. Hinchamiento, selectividad y capacidad de una resina de intercambio. Separaciones en batch. Parámetros de retención en CII. Eficiencia. Resolución. Aplicaciones.

#### Parte IV: Nociones de estadística aplicada al análisis químico

25.- Generalidades. Concepto de universo, muestra, variables continuas y discretas. Acopio y tabulación de datos. Distribución de frecuencias. Medidas de tendencia central. Medidas de dispersión. Concepto de grados de libertad. Momentos. Probabilidades. Teoría de la frecuencia.

26.- Curva normal. Propiedades. Inferencia estadística. Distribuciones de muestreo. Teorema del límite central. Estimación puntual. Límites de confianza. Distribución de Student.

27.- Pruebas de hipótesis: hipótesis nula, Hipótesis alternativa. Nivel de significación. Riesgo  $\alpha$ . Prueba de hipótesis para  $\mu$  utilizando las distribuciones normal y de Student. Pruebas de hipótesis para  $\sigma$ . Distribución  $\chi^2$ ; comparación de dos medias muestrales.

  
MARIA MARTA SZLAGOWSKI  
Directora Area Enseñanza

28.- Correlación lineal. Coeficiente  $r$ . Covarianza. Transformada de Fisher. Línea de regresión. Coeficiente  $b$ . Descomposición de la varianza total. Varianza residual. Límites de confianza para una mediación de  $y$ .

Dr. Roberto Romagnoli  
Profesor Adjunto



Dra. Mónica L. Casella  
Profesora Adjunta

  
MARIA MARTA SZLACHOWSKI  
Directora Area Enseñanza



Métodos volumétricos.

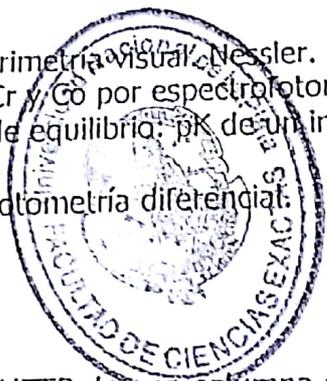
1. Preparación de  $KMnO_4$ . Valoración con oxalato. Valoración de  $H_2O_2$
2. Determinación de Fe por permanganimetría. Determinación de  $Ca^{+2}$ .
3. Preparación de una solución de  $K_2Cr_2O_7$ . Determinación de Fe por dicromatometría.
4. Preparación y valoración de  $I_2$  y  $Na_2S_2O_3$ . Valoración de  $NaClO$ .
5. Determinación de una mezcla de As(III) y As(V) por iodo-iodimetría. Determinación de Cu(II) por iodometría.
6. Determinación de Pb(II)

Métodos potenciométricos

7. Electrodo de vidrio: valoración de ácido fuerte con base fuerte. Determinación de  $H_3PO_4$  en gaseosa cola.
8. Electrogravimetría: electrólisis de Cu. Conductimetría: Valoración de ácido fuerte con base fuerte.
9. Valoraciones potenciométricas con electrodo de Ag:  $Cl^-$  vs.  $Ag^+$ . Mezclas de halogenuros.
10. Valoración potenciométrica con electrodo de Pt: Fe vs. Ce. Valoración con electrodos polarizados.
11. Coulombimetría: determinación de Sn en hojalata.

Métodos ópticos

12. Estudio de Spectronic 20. Colorimetría visual. Nessler.
13. Resolución de una mezcla de Cr y Co por espectrofotometría.
14. Determinación de constantes de equilibrio:  $pK$  de un indicador,  $K_{est}$  de un complejo por variaciones continuas.
15. Fotometría de llama. Espectrofotometría diferencial.
16. Colorimetría tris estímulo.



Separaciones

17. Destilación. Determinación del HETP de una columna de destilación.
18. Extracción: A) determinación del pH óptimo de extracción. B) Separación de Fe y Co a pH óptimo como oxinatos.
19. Intercambio iónico. Determinación de la capacidad de una resina. Cromatografía de intercambio: separación y determinación de Cu y Co.
20. Cromatografía gaseosa: separación y determinación de solventes en muestra.

Estadística (sólo para alumnos de Licenciatura en Química)

- I. Distribución de frecuencias. Medidas de centralización y dispersión.
- II. Distribución normal, discreta: binomial, Poisson.
- III. Teoría de estimación estadística. Pequeñas muestras. Distribución "T".
- IV. Teoría de decisión estadística. Ensayos de hipótesis.
- V. Prueba "chi cuadrado". Bondad de ajuste.
- VI. Correlación y regresión. Corredor de errores.

  
MARIA MARTA SZELAGOWSKI  
Directora Área Enseñanza