

Primera Parte: Equilibrios en Soluciones Acuosas de Electrolitos**1. Equilibrio químico**

El estado de equilibrio. Equilibrio y Termodinámica. Interacciones en solución: actividad. Estados estándar y actividad en soluciones de electrolitos. Fuerzas interiónicas y constantes de equilibrio. Estimación de coeficientes de actividad de iones.

2. Equilibrio ácido - base.

La autoprotólisis del agua. Teorías de ácidos y bases. Ácidos y bases fuertes. Ácidos monopróticos débiles. Bases monopróticas débiles. Soluciones de sales. Sales de ácido y base débiles. Ácido sulfúrico. Soluciones reguladoras. Ácidos polipróticos. Ácidos polipróticos originados por gases. Cálculo del pH de soluciones de sales de ácidos polipróticos. Bases polipróticas. Buffers de ácidos polipróticos. Aminoácidos.

3. Equilibrio precipitado - solución.

El producto de solubilidad. Relación entre solubilidad y producto de solubilidad. Efecto del ion común. Solubilidad y concentración de iones hidrógeno. Separaciones por precipitación. Solubilidad e interacciones en solución.

4. Equilibrio en la formación de complejos

Complejos en solución acuosa. Formación en etapas de complejos en solución. Ligantes protonables. Autocomplejación y solubilidad de sales. Disolución de precipitados con reacciones complejantes. Hidrólisis de iones metálicos. Disolución de óxidos o hidróxidos anfóteros.

5. Equilibrio redox

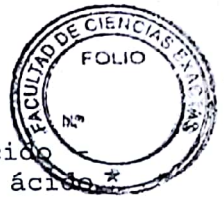
Reacciones redox. Revisión de magnitudes eléctricas básicas. Reacciones redox y celdas galvánicas. Celdas galvánicas, celdas electrolíticas y potenciometría. Notación empleada para representar celdas electroquímicas. Relaciones termodinámicas y convención de signos. Potencial estándar de electrodo. Cálculo de la fem de celdas en condiciones estándar. Ecuación de Nernst. Cálculo de potenciales estándar de electrodo. Cálculo o medición de constantes de equilibrio.

6. Reacciones de precipitación. Características y propiedades de los precipitados

Importancia de las reacciones de precipitación en Química Analítica. Separaciones analíticas. Precipitación y tipos de precipitado. Precipitación homogénea. Reacciones de precipitación con fines separativos.

Segunda Parte: Química Analítica Cuantitativa Clásica**7. Métodos gravimétricos.**

La formación y propiedades de los precipitados. Mecanismo de precipitación: nucleación, crecimiento, envejecimiento. Contaminación. Secado. Gravimetría. Determinación gravimétrica de azufre como sulfato. Determinación de hierro.



8. Nociones generales de volumetría y volumetría ácido - base.

Nociones generales de volumetría. Fundamentos de la volumetría ácido base. Indicadores ácido-base, errores sistemáticos. Titulación de ácido fuerte con base fuerte y viceversa: curva de titulación elección de indicador. Titulación de ácido débil con base fuerte. Titulación de base débil con ácido fuerte. Factibilidad de las titulaciones. Valoración de una muestra con dos ácidos. Titulación de una solución de carbonato con ácido clorhídrico. Preparación y titulación de soluciones de ácidos fuertes y de bases fuertes: cuidados, patrones primarios, titulación, cálculos. Aplicaciones: ácidos carboxílicos, aminas, ésteres, mezclas alcalinas, nitrógeno (Método de Kjeldahl), sales de amonio, nitratos y nitritos, azufre.

9. Volumetría de precipitación.

Cálculo de la curva de titulación de cloruros contra nitrato de plata. Método de Mohr. Determinación de plata o de cloruros por el método de Volhard. Errores sistemáticos de ambos métodos.

10. Volumetría de complejación

Comparación de ligantes mono- y polidentados como reactivos titulantes. Titulaciones con ligantes monodentados: halogenuros con nitrato mercúrico y cianuros con nitrato de plata (método de Liebig y la modificación de Denigés). Quelatometría: el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Constantes de disociación ácida del EDTA y de estabilidad de sus quelatos con iones metálicos. Constantes condicionales de equilibrio. Curvas de titulación de calcio y de zinc con EDTA. Indicadores metalocrómicos, su uso en las titulaciones de zinc y de calcio. Aplicaciones del EDTA: titulación de dureza de aguas, titulaciones de hierro y cromo.

11. Volumetría redox.

Ejemplo de titulación: hierro ferroso contra cerio cérico. Cálculo de la curva de titulación. Indicadores redox; error sistemático en relación con el potencial de reducción en el punto de equivalencia. Curva de titulación de uranilo con cerio cérico. Aplicaciones: reactivos auxiliares oxidantes y reductores, soluciones estándar reductoras (Fe(II), tiosulfato de sodio,) y oxidantes (permanganato, Ce(IV), dicromato, yodo); reactivos patrones para su titulación.

Bibliografía

Existe en la bibliografía un gran desnivel en el tratamiento dado a los temas correspondientes a este curso; de hecho no hay un único texto impreso que responda cabalmente a las necesidades de la asignatura. En consecuencia se ha redactado un texto, tomando como fuente a numerosos libros, que edita el Centro de Estudiantes y que está disponible en el sitio de la cátedra en Internet. La confección demandó mucho tiempo, pero la experiencia recogida durante estos dos años de su utilización nos indica que el trabajo estaba justificado. Por otro lado, y según el capítulo que se este abordando, se sugieren a los alumnos los siguientes textos básicos:

Qualitative Analysis and Electrolytic Solution

E.J. King

Harcourt, Brace & World, 1959.

Química Analítica Cualitativa



F. Burriel Martí, F. Lucera Conde, S. Arribas Jimeno y J. Hernández
Mendez
Paráninfo, 1985.

Ionic Equilibrium
J.N. Butler
J. Wiley & Sons, 1998

Química Analítica
D.A. Skoog, D.M. West y F.J. Holler
McGraw - Hill, 1995

Análisis Químico Cuantitativo
D.C. Harris
Grupo Editorial Iberoamérica, 1991.

Análisis Químico Cuantitativo
R.B. Fischer y D.G. Peters
Interamericana, 1970

Análisis Químico Cuantitativo
G.H. Ayres
Harper & Row Latinoamérica, 1970
Chemical Analysis. An Advanced Text and References
H.A. Laitinen & W.E. Harris
McGraw - Hill, 1975.

