



Química Analítica III

Función de Gran



FQ UNAM Alejandro Baeza

Alejandro Baeza

FUNCION DE GRAN

G. Gran

Acta Chemica Scandinavica 4:559-577 (1950):

$$\frac{1}{\Delta pH} = f(v)$$

G. Gran

Analyst 77:661 (1952)

$$F[v] = f(v)$$

G. Gran

Analytica Chimica Acta 206:111 (1988)

VOLUMEN AL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

$$n_A = CoVo$$

$$n_t = (n_1/n_2)n_A$$

$$v_{eq}C_t = CoVo$$

$$v_{eq} = \frac{(n_1 / n_2)CoVo}{C_t}$$

FUNCION DE GRAN CON DATOS ANTERIORES AL PUNTO DE EQUIVALENCIA:

Hipótesis: $\log \frac{K_d}{C_0} \leq -2$

(*Journal of Chemical Education* 64:947(1987))

El pX esta impuesto por el par A/P1:

$$K_{n1X}^{P1} = \frac{[A][X]^{n1}}{[P1]} = K_d$$

$$[X]^{n1} = \frac{K_d[P1]}{[A]}$$

$$[X]^{n1} = \frac{K_d[(n_2 / n_1)vCt]\left(\frac{1}{Vi + v}\right)}{[CoVo - (n_2 / n_1)vCt]\left(\frac{1}{Vi + v}\right)}$$

$$[X]^{n1} = \frac{K_d[(n_2 / n_1)vCt]}{[CoVo - (n_2 / n_1)vCt]}$$

$$[X]^{-n1} = \frac{[CoVo - (n_2 / n_1)vCt]}{K_d[(n_2 / n_1)vCt]} = \frac{CoVo}{K_d[(n_2 / n_1)vCt]} - \frac{(n_2 / n_1)vCt}{K_d[(n_2 / n_1)vCt]}$$

$$[X]^{-n1} = \frac{CoVo}{K_d[(n_2 / n_1)vCt]} - \frac{1}{K_d}$$

$$[X]^{-n1}(v) = \frac{CoVo}{K_d[(n_2 / n_1)vCt]} - \frac{1}{K_d}(v)$$

$$F[v] = b - m(v)$$

$$[X]^{-n1}(v) = F[v] = 10^{n1px} v$$

A C T A C H E M I C A S C A N D I N A V I C A 4 (1950) 559 - 577

**Determination of the Equivalent Point in
Potentiometric Titrations**

GUNNAR GRAN

*Department of Analytical Chemistry, Swedish Forest Products Research Laboratory,
Stockholm, Sweden*

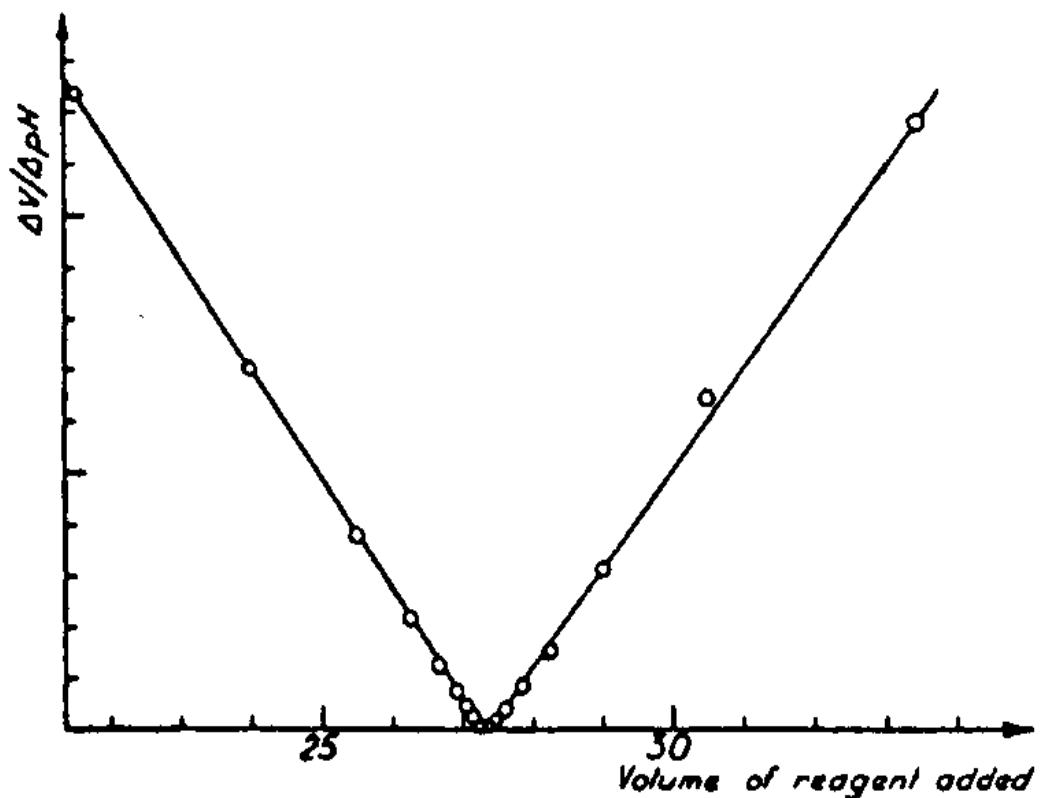


Fig. 3. $\Delta V/\Delta pH$ curve for the titration of HCl with $NaOH$.

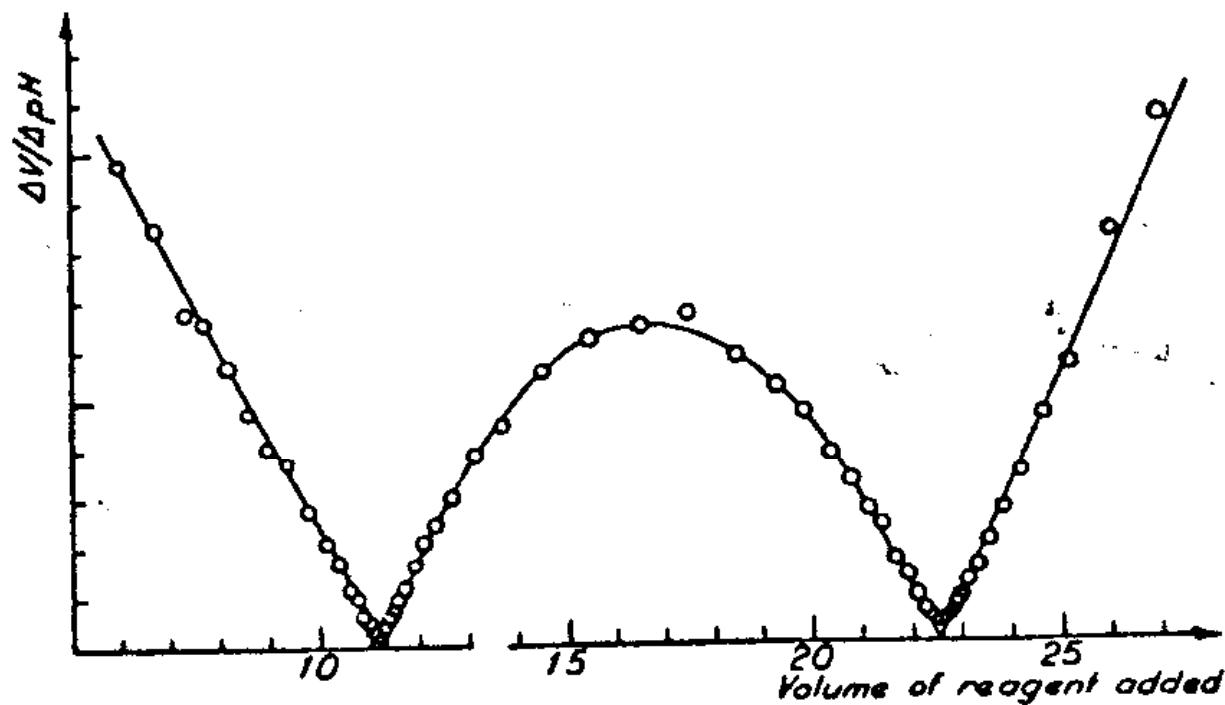


Fig. 5. $\Delta V/\Delta pH$ curve for the titration of H_3PO_4 with $NaOH$.

CHEMICAL EQUILIBRIUM

A PRACTICAL INTRODUCTION FOR THE PHYSICAL AND LIFE SCIENCES

William B. Guenther

Department of Chemistry
The University of the South
Sewanee, Tennessee

PLENUM PRESS • NEW YORK AND LONDON

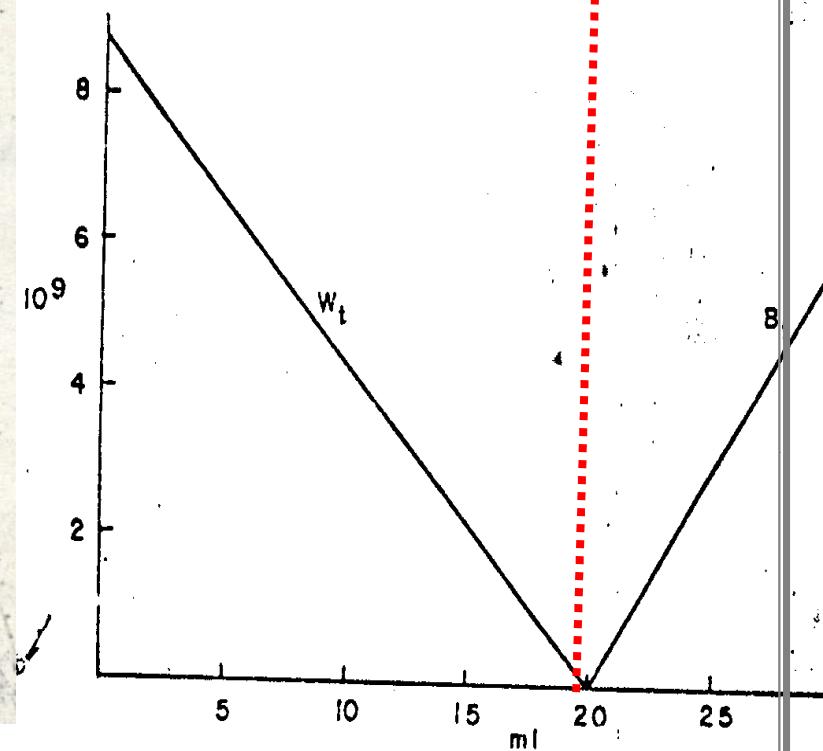
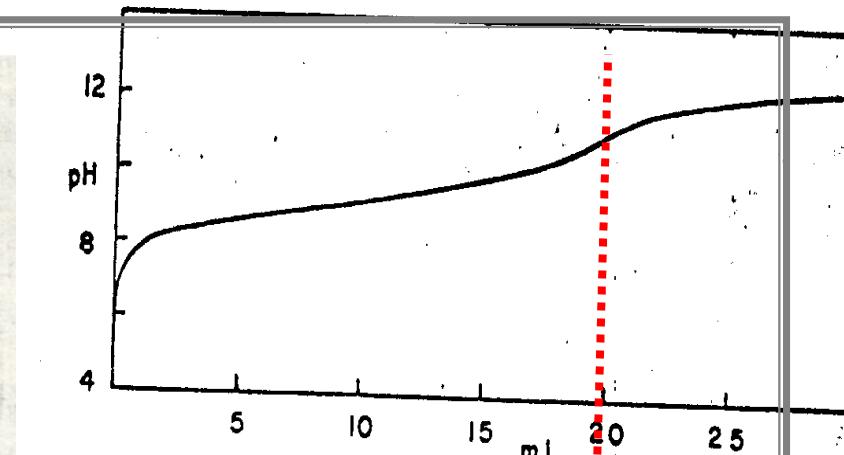


Figure 7.2 Calculated titration curve and its Gran plot for 0.100 M NH_4^+ with 0.100 M NaOH . Here F is the acid, or the base Gran function.

Acid-Base Titration Curves

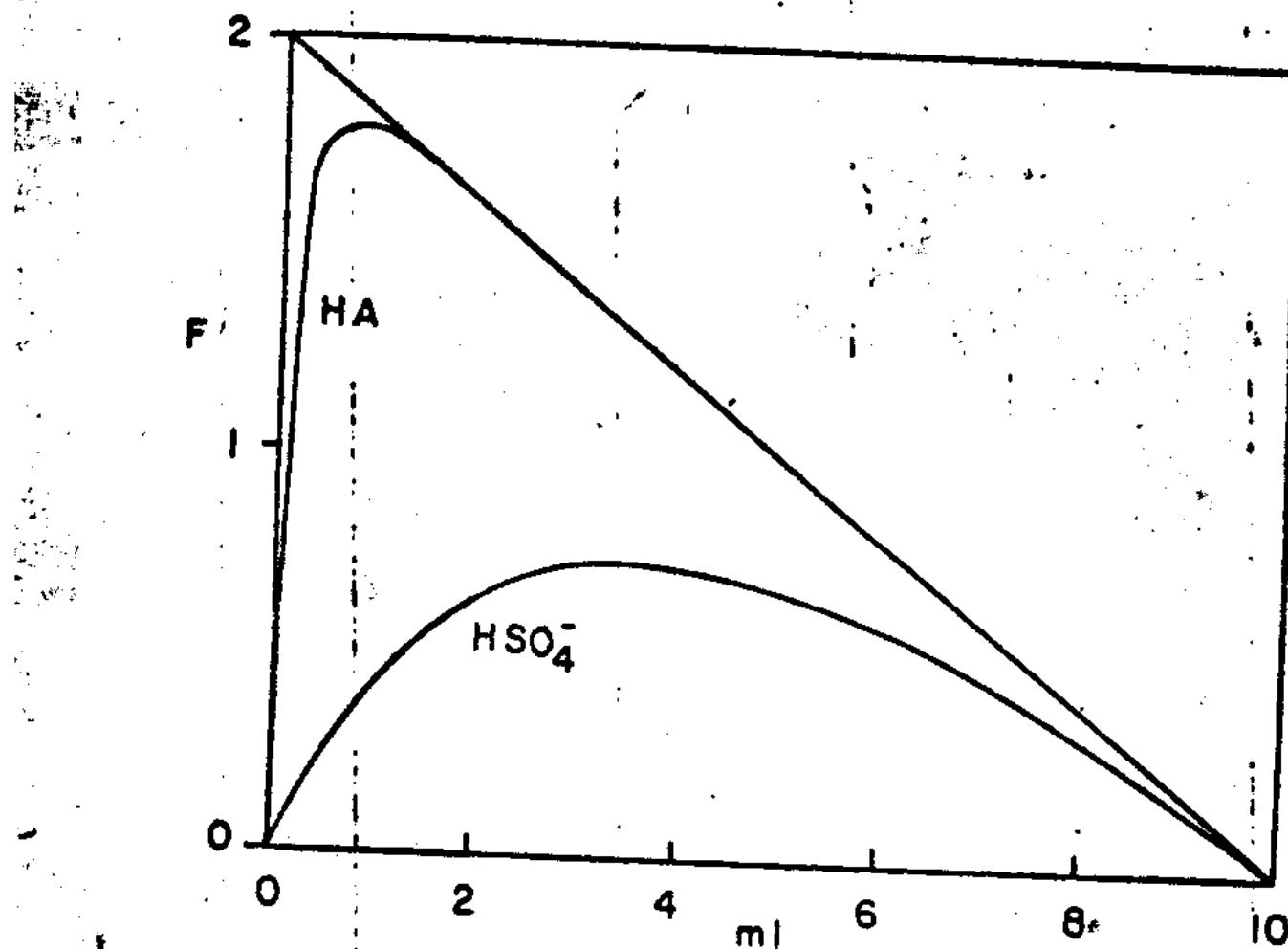


Figure 7-3. Calculated Gran plots by approximate and complete equations for a weak acid (acetic, HA) and a less weak case (HSO_4^-). The complete equation gives the straight line. Normalized to 2 at $c_b = 0$.

EQUILIBRIO Y ANALISIS QUIMICO

RICHARD W. RAMETTE
Carleton College

Versión española de

Peter Fiedler
*Universidad Técnica Federico Santa María
Valparaíso, Chile*

con la colaboración de

Reynaldo Treviño Cisneros
Universidad Iberoamericana, México



FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO
MEXICO • BOGOTA • CARACAS • SANTIAGO • SAN JUAN • PANAMA

394 EQUILIBRIO Y ANÁLISIS QUÍMICO

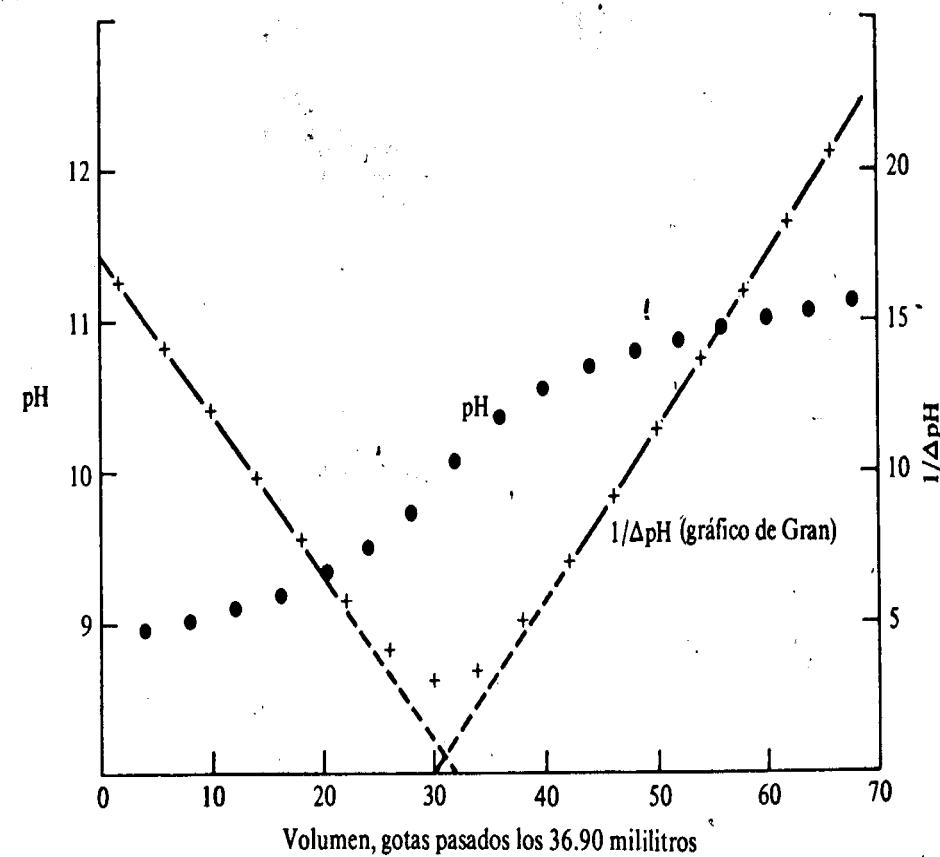


Fig. 11.8 Datos para la titulación potenciométrica de un ácido muy débil ($\text{pK} = 7.5$).
Punto final según el gráfico de Gran:

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO

Daniel C. Harris

Michelson Laboratory

China Lake, California

E.U.A.

2 Instrumentos de Laboratorio

CUADERNO DE NOTAS DE
BAJANZA ANALÍTICA

Elenco de Empuje Aeronáutico 16

Errores en las Operaciones de
Balanza Electrónica 47

BURETAS 19

Acuñado 22 - Deteriores de

los instrumentos de medición

de la balanza analítica

500 mg. 20

400 mg. 19

300 mg. 18

200 mg. 17

100 mg. 16

50 mg. 15

25 mg. 14

10 mg. 13

5 mg. 12

2 mg. 11

1 mg. 10

0.5 mg. 9

0.2 mg. 8

0.1 mg. 7

0.05 mg. 6

0.02 mg. 5

0.01 mg. 4

0.005 mg. 3

0.002 mg. 2

0.001 mg. 1

Traductor:

Dr. Alain Quere

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Revisor Editorial:

Roberto Palacios Martínez

Universidad Autónoma de Baja California, México

Revisor General:

Ing. Francisco Paniagua Bocanegra

Universidad Nacional Autónoma de México

Miembro de la U.S. Metric Association

Editorial:

Instituto de Química
Cinvestav de México 54

Requadro #1- La t de Student y la t Ley 53

MANEJO DE DATOS DUDOSOS 57

CONVERSIÓN AL SISTEMA METRICO 61

USO DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO 63

¿Qué Confidencialidad Tienen los Parámetros de los

Métodos Clásicos? 61

Requadro #2- El efecto de la dilución en el análisis 65

Requadro #3- El efecto de la dilución en la titulación 67

Requadro #4- La dilución en la titulación 69

Requadro #5- La dilución en la titulación 71

Requadro #6- La dilución en la titulación 73

Requadro #7- La dilución en la titulación 75

Requadro #8- La dilución en la titulación 77

Requadro #9- La dilución en la titulación 79

Requadro #10- La dilución en la titulación 81

Requadro #11- La dilución en la titulación 83

Requadro #12- La dilución en la titulación 85

Requadro #13- La dilución en la titulación 87

Requadro #14- La dilución en la titulación 89

Requadro #15- La dilución en la titulación 91

Requadro #16- La dilución en la titulación 93

Requadro #17- La dilución en la titulación 95

Requadro #18- La dilución en la titulación 97

Requadro #19- La dilución en la titulación 99

Requadro #20- La dilución en la titulación 101

Requadro #21- La dilución en la titulación 103

Requadro #22- La dilución en la titulación 105

Requadro #23- La dilución en la titulación 107

Requadro #24- La dilución en la titulación 109

Requadro #25- La dilución en la titulación 111

Requadro #26- La dilución en la titulación 113

Requadro #27- La dilución en la titulación 115

Requadro #28- La dilución en la titulación 117

Requadro #29- La dilución en la titulación 119

Requadro #30- La dilución en la titulación 121

Requadro #31- La dilución en la titulación 123

Requadro #32- La dilución en la titulación 125

Requadro #33- La dilución en la titulación 127

Requadro #34- La dilución en la titulación 129

Requadro #35- La dilución en la titulación 131

Requadro #36- La dilución en la titulación 133

Requadro #37- La dilución en la titulación 135

Requadro #38- La dilución en la titulación 137

Requadro #39- La dilución en la titulación 139

Requadro #40- La dilución en la titulación 141

Requadro #41- La dilución en la titulación 143

Requadro #42- La dilución en la titulación 145

Requadro #43- La dilución en la titulación 147

Requadro #44- La dilución en la titulación 149

Requadro #45- La dilución en la titulación 151

Requadro #46- La dilución en la titulación 153

Requadro #47- La dilución en la titulación 155

Requadro #48- La dilución en la titulación 157

Requadro #49- La dilución en la titulación 159

Requadro #50- La dilución en la titulación 161

Requadro #51- La dilución en la titulación 163

Requadro #52- La dilución en la titulación 165

Requadro #53- La dilución en la titulación 167

Requadro #54- La dilución en la titulación 169

Requadro #55- La dilución en la titulación 171

Requadro #56- La dilución en la titulación 173

Requadro #57- La dilución en la titulación 175

Requadro #58- La dilución en la titulación 177

Requadro #59- La dilución en la titulación 179

Requadro #60- La dilución en la titulación 181

Requadro #61- La dilución en la titulación 183

Requadro #62- La dilución en la titulación 185

Requadro #63- La dilución en la titulación 187

Requadro #64- La dilución en la titulación 189

Requadro #65- La dilución en la titulación 191

Requadro #66- La dilución en la titulación 193

Requadro #67- La dilución en la titulación 195

Requadro #68- La dilución en la titulación 197

Requadro #69- La dilución en la titulación 199

Requadro #70- La dilución en la titulación 201

Requadro #71- La dilución en la titulación 203

Requadro #72- La dilución en la titulación 205

Requadro #73- La dilución en la titulación 207

Requadro #74- La dilución en la titulación 209

Requadro #75- La dilución en la titulación 211

Requadro #76- La dilución en la titulación 213

Requadro #77- La dilución en la titulación 215

Requadro #78- La dilución en la titulación 217

Requadro #79- La dilución en la titulación 219

Requadro #80- La dilución en la titulación 221

Requadro #81- La dilución en la titulación 223

Requadro #82- La dilución en la titulación 225

Requadro #83- La dilución en la titulación 227

Requadro #84- La dilución en la titulación 229

Requadro #85- La dilución en la titulación 231

Requadro #86- La dilución en la titulación 233

Requadro #87- La dilución en la titulación 235

Requadro #88- La dilución en la titulación 237

Requadro #89- La dilución en la titulación 239

Requadro #90- La dilución en la titulación 241

Requadro #91- La dilución en la titulación 243

Requadro #92- La dilución en la titulación 245

Requadro #93- La dilución en la titulación 247

Requadro #94- La dilución en la titulación 249

Requadro #95- La dilución en la titulación 251

Requadro #96- La dilución en la titulación 253

Requadro #97- La dilución en la titulación 255

Requadro #98- La dilución en la titulación 257

Requadro #99- La dilución en la titulación 259

Requadro #100- La dilución en la titulación 261

Requadro #101- La dilución en la titulación 263

Requadro #102- La dilución en la titulación 265

Requadro #103- La dilución en la titulación 267

Requadro #104- La dilución en la titulación 269

Requadro #105- La dilución en la titulación 271

Requadro #106- La dilución en la titulación 273

Requadro #107- La dilución en la titulación 275

Requadro #108- La dilución en la titulación 277

Requadro #109- La dilución en la titulación 279

Requadro #110- La dilución en la titulación 281

Requadro #111- La dilución en la titulación 283

Requadro #112- La dilución en la titulación 285

Requadro #113- La dilución en la titulación 287

Requadro #114- La dilución en la titulación 289

Requadro #115- La dilución en la titulación 291

Requadro #116- La dilución en la titulación 293

Requadro #117- La dilución en la titulación 295

Requadro #118- La dilución en la titulación 297

Requadro #119- La dilución en la titulación 299

Requadro #120- La dilución en la titulación 301

Requadro #121- La dilución en la titulación 303

Requadro #122- La dilución en la titulación 305

Requadro #123- La dilución en la titulación 307

Requadro #124- La dilución en la titulación 309

Requadro #125- La dilución en la titulación 311

Requadro #126- La dilución en la titulación 313

Requadro #127- La dilución en la titulación 315

Requadro #128- La dilución en la titulación 317

Requadro #129- La dilución en la titulación 319

Requadro #130- La dilución en la titulación 321

Requadro #131- La dilución en la titulación 323

Requadro #132- La dilución en la titulación 325

Requadro #133- La dilución en la titulación 327

Requadro #134- La dilución en la titulación 329

Requadro #135- La dilución en la titulación 331

Requadro #136- La dilución en la titulación 333

Requadro #137- La dilución en la titulación 335

Requadro #138- La dilución en la titulación 337

Requadro #139- La dilución en la titulación 339

Requadro #140- La dilución en la titulación 341

Requadro #141- La dilución en la titulación 343

Requadro #142- La dilución en la titulación 345

Requadro #143- La dilución en la titulación 347

Requadro #144- La dilución en la titulación 349

Requadro #145- La dilución en la titulación 351

Requadro #146- La dilución en la titulación 353

Requadro #147- La dilución en la titulación 355

Requadro #148- La dilución en la titulación 357

Requadro #149- La dilución en la titulación 359

Requadro #150- La dilución en la titulación 361

Requadro #151- La dilución en la titulación 363

Requadro #152- La dilución en la titulación 365

Requadro #153- La dilución en la titulación 367

Requadro #154- La dilución en la titulación 369

Requadro #155- La dilución en la titulación 371

Requadro #156- La dilución en la titulación 373

Requadro #157- La dilución en la titulación 375

Requadro #158- La dilución en la titulación 377

Requadro #159- La dilución en la titulación 379

Requadro #160- La dilución en la titulación 381

Requadro #161- La dilución en la titulación 383

Requadro #162- La dilución en la titulación 385

Requadro #163- La dilución en la titulación 387

Requadro #164- La dilución en la titulación 389

Requadro #165- La dilución en la titulación 391

Requadro #166- La dilución en la titulación 393

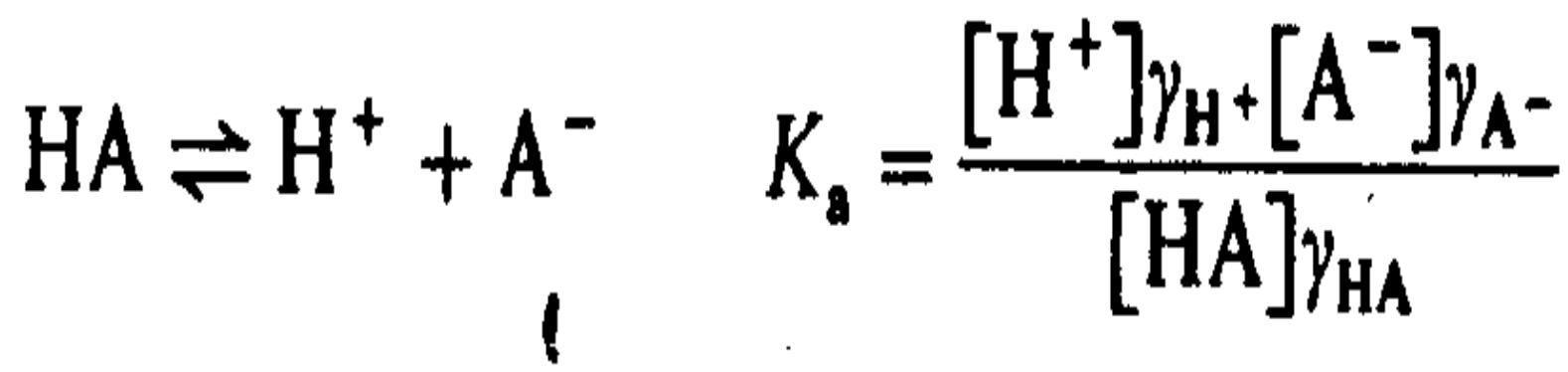
Requadro #167- La dilución en la titulación 395

Requadro #168- La dilución en la titulación 397

Requadro #169- La dilución en la titulación 399

Requadro #170- La dilución en la titulación 401

Requadro #171- La dilución en la titulación 40



$$V_b \cdot 10^{-\text{pH}} = \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{A}^-}} K_a (V_e - V_b)$$

Gráfica de Gran:

Representación de $V_b \cdot 10^{-\rho H}$
en función de V_b

Abscisa al origen = V_e

Pendiente = Abscisa al origen

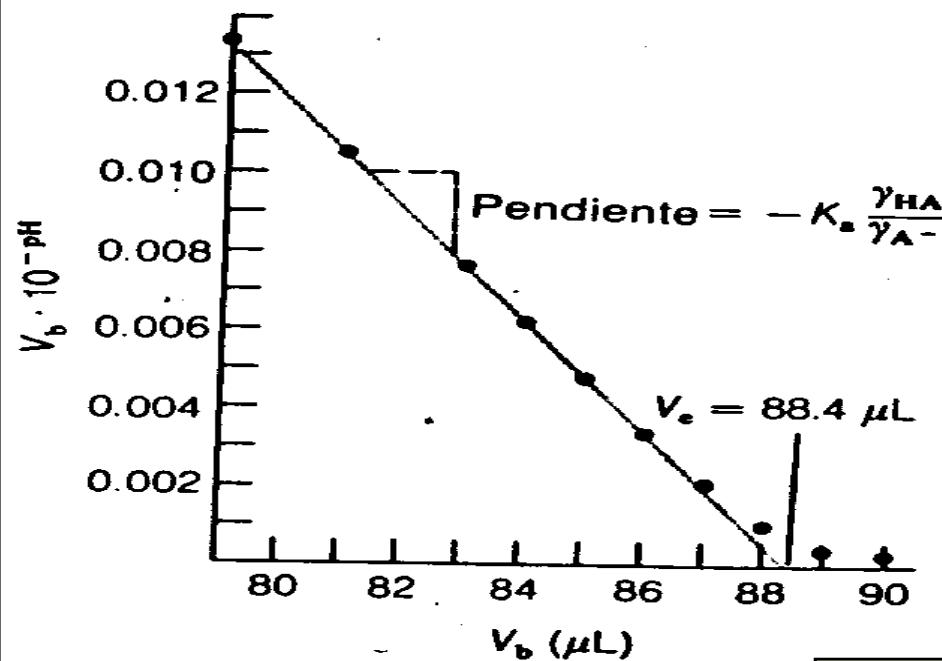


Figura 11-8

Gráfica de Gran para los valores experimentales obtenidos en la vecindad del punto de equivalencia de la Fig. 11-7. El último 10 a 20% del volumen antes de V_e no pertenece a la región útil para la gráfica de Gran.

Ejemplos particulares de función de Gran

;

Valoración de HCl por NaOH:

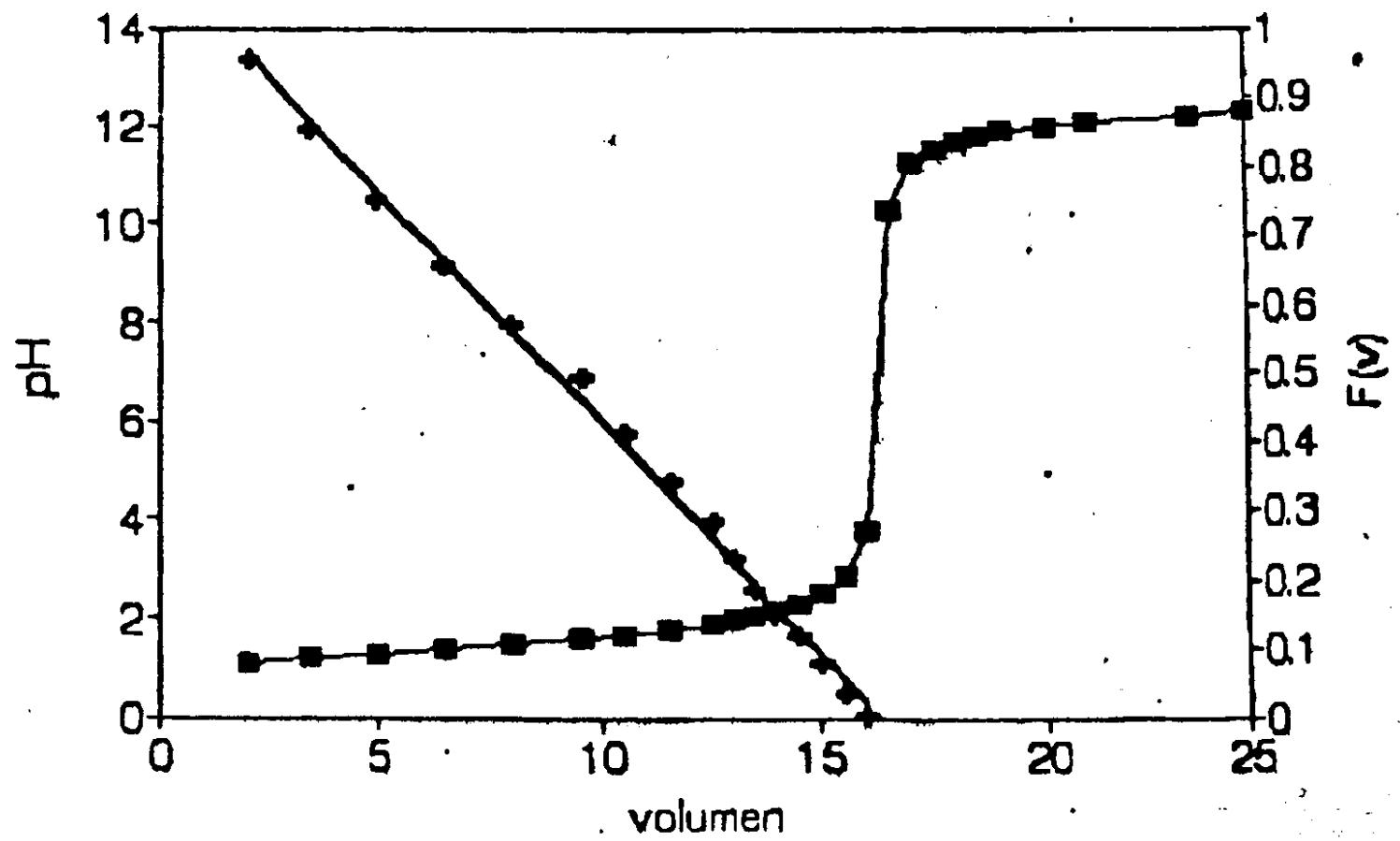
$$[H^+] = \frac{CoVo - vCt}{Vi + v}$$

$$[H^+](Vi + v) = CoVo - Ct(v)$$

$$F[v] = [H^+](Vi + v) = 10^{-pH}(Vi + v)$$

$$10^{-pH}(Vi + v) = f(v)$$

$$[\text{pH} = f(v)] , [F(v) = f(v)]$$



■ Valoracion ♦ $F(v), \text{exp.}$ — $F(v), \text{corr.}$

Reaccion de titulacion: “*titration reaction*” *reacción operativa*



In CoVo

Agr vCt

Ape CoVo-(1/3(vCt) (1/3)vCt

Reacciòn al equilibrio “*intertitration reaction*”



$$Ka = (\text{H})^3/(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3pH}/(\text{CoVo} - (1/3)\text{vCt})/(\text{Vo} + \text{v})$$

Re-arreglando according to Gran's method:

$$10^{-3pH}(\text{Vo} + \text{v}) = \frac{\text{FQ UNAM Alejandro Baeza}}{\text{KaCoVo} - (1/3)\text{KaCt}(\text{v})}$$

El volumen de equivalencia

.

$$3CoVo = n_{OH}$$

$$vCt = n_{OH} = 3CoVo$$

$$v_{eq} = (3CoVo)/Ct$$

$$10^{-3}pH(Vo+v) = KaCoVo - (1/3)KaCt(v)$$

$$10^{-3}pH(Vo+v) = KaCoVo - (1/3)KaCt((3CoVo/Ct))$$

$$10^{-3}pH(Vo+v) = 0$$

$$10^{-3}pH(Vo+v)$$

