

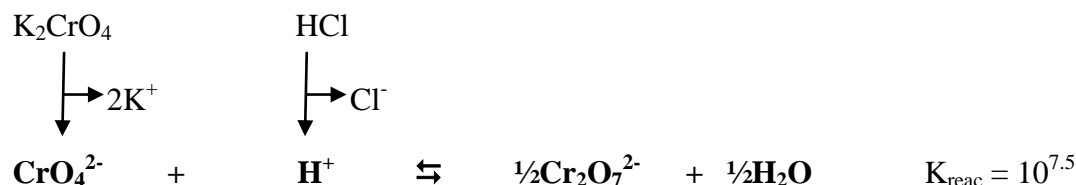
MELEC-MEC

2012-II

Ejercicio de clase: Titulación de cromato de potasio con monitoreo conductimétrico .

Dr. Alejandro Baeza.

La reacción operativa de titulación es:



A) Estudio en función de C_0 , V_0 y v para $F_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = F_{\text{HCl}} = C_0' = 1 \text{ mF}$, $V_0 = 10 \text{ mL}$.

Tabla de variación de especies:

	CrO_4^{2-}	+	H^+	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
in	C_0V_0						
agr			vC_0				
a.p.e	$C_0(V_0-v)$		εV_0		$\frac{1}{2} vC_0$		---
p.e.							
$v=V_0$	εV_0		εV_0		$\frac{1}{2} V_0C_0$		---
d.p.e.	$\varepsilon_1 V_0$		$C_0(v-V_0)$		$\frac{1}{2} V_0C_0$		---

Para $v = 0$, la conductividad inicial, κ_0 , para $C_0 = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, es igual a^[1]:

$$\kappa_0 = (2\lambda_K^0 + \lambda_{\text{CrO}_4}^0)C_0 = (152 + 82)C_0 = 234 \mu\text{S/cm}$$

Para el intervalo $0 < v < 10 \text{ mL}$ y considerando el efecto de dilución:

$$[K^+] = 2 \left(\frac{C_0V_0}{V_0+v} \right); [CrO_4^{2-}] = C_0 \left(\frac{V_0-v}{V_0+v} \right); [Cr_2O_7^{2-}] = C_0 \left(\frac{\frac{1}{2}v}{V_0+v} \right); [Cl^-] = C_0 \left(\frac{v}{V_0+v} \right)$$

$$\kappa = 2\lambda_K^0 \left(\frac{C_0V_0}{V_0+v} \right) + \lambda_{\text{CrO}_4}^0 C_0 \left(\frac{V_0-v}{V_0+v} \right) + \lambda_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 C_0 \left(\frac{\frac{1}{2}v}{V_0+v} \right) + \lambda_{\text{Cl}}^0 C_0 \left(\frac{v}{V_0+v} \right)$$

$$\kappa = \left\{ 2\lambda_K^0 \left(\frac{V_0}{V_0 + v} \right) + \lambda_{CrO_4}^0 \left(\frac{V_0 - v}{V_0 + v} \right) + \lambda_{Cr_2O_7}^0 \left(\frac{\frac{1}{2}v}{V_0 + v} \right) + \lambda_{Cl}^0 \left(\frac{v}{V_0 + v} \right) \right\} C_0$$

Sustituyendo para $V_0 = 10$ mL, $C_0 = 10^{-6}$ mol/cm³ y sendos valores de conductividades iónicas límites:

$$\kappa = \left\{ 152 \left(\frac{10}{10 + v} \right) + 82 \left(\frac{10 - v}{10 + v} \right) + 70 \left(\frac{\frac{1}{2}v}{10 + v} \right) + 79 \left(\frac{v}{10 + v} \right) \right\} 10^{-6}$$

Claramente se observa que la función $\kappa = f(v)$ no es lineal a causa de la dilución.

Al punto de equivalencia $v = 10$ mL, se tiene que $v_{eq} = V_0$:

$$[K^+] = 2 \left(\frac{C_0 V_0}{2V_0} \right); [CrO_4^{2-}] = \varepsilon; [Cr_2O_7^{2-}] = C_0 \left(\frac{\frac{1}{2}V_0}{2V_0} \right); [Cl^-] = C_0 \left(\frac{V_0}{2V_0} \right)$$

$$[K^+] = C_0; [CrO_4^{2-}] = \varepsilon; [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{C_0}{4}; [Cl^-] = \frac{C_0}{2}$$

$$[K^+] = \frac{4}{4} C_0; [CrO_4^{2-}] = \varepsilon; [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{C_0}{4}; [Cl^-] = \frac{2}{4} C_0$$

$$F_{KCl} = \frac{C_0}{2}; F_{K_2Cr_2O_7} = \frac{C_0}{4}$$

Por tanto la conductividad está dada por:

$$\kappa = \left\{ 76 + \frac{70}{4} + \frac{2(79)}{4} \right\} 10^{-6} = (76 + 17.5 + 39.5) = 133 \mu S/cm$$

Para $v > v_{eq}$, se sigue diluyendo la concentración de KCl y K₂Cr₂O₇ y aparece el exceso de HCl:

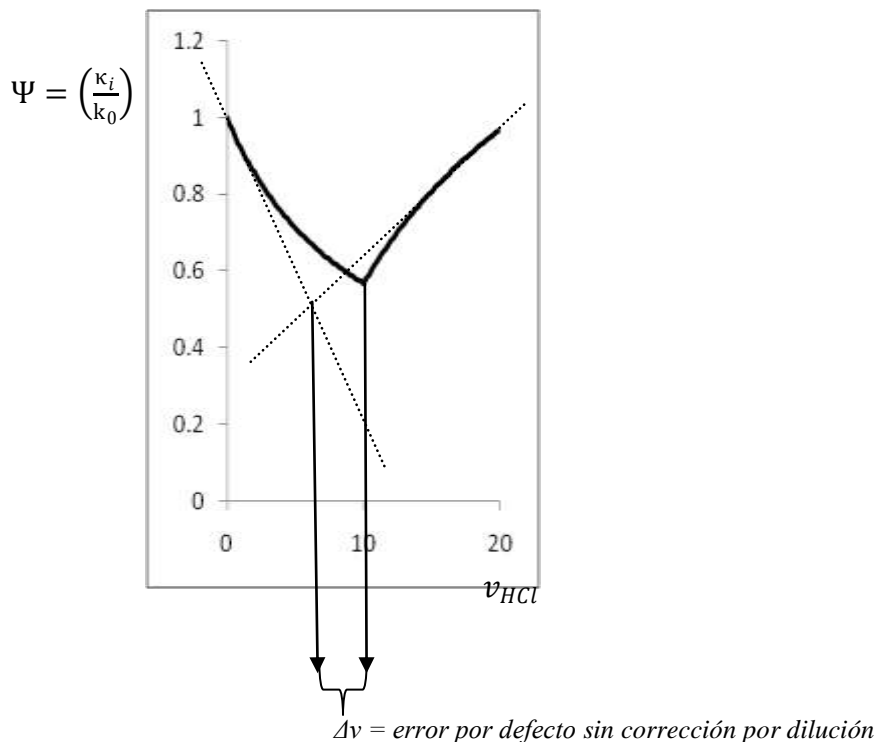
$$[K^+] = 2 \left(\frac{10}{10+v} \right) C_0; [CrO_4^{2-}] = \varepsilon_1; [Cr_2O_7^{2-}] = C_0 \left(\frac{\frac{1}{2}V_0}{V_0+v} \right); [Cl^-] = C_0 \left(\frac{v}{V_0+v} \right)$$

$$[H^+] = C_0 \left(\frac{v - V_0}{V_0 + v} \right)$$

Sustituyendo para $V_0 = 10$ mL, $C_0 = 10^{-6}$ mol/cm³ y sendos valores de conductividades iónicas límites:

$$\kappa = \left\{ 152 \left(\frac{10}{10 + v} \right) + 70 \left(\frac{\frac{1}{2}v}{10 + v} \right) + 79 \left(\frac{v}{10 + v} \right) + 300 \left(\frac{v - 10}{10 + v} \right) \right\} 10^{-6}$$

Se asignan valores discretos de volumen agregado a las funciones y se elabora el gráfico adimensional $\Psi = f(f)$ para, $\Psi = \left(\frac{\kappa_i}{\kappa_0}\right)$:



En la gráfica anterior se muestra con líneas punteadas la extrapolación que tendría que hacerse con la curva experimental para deducir *por extrapolación* el **volumen de equivalencia experimental**. Se observa que el efecto de dilución provoca un error muy grande en la determinación experimental del punto de equivalencia experimental.

En la literatura se propone *corregir* por efecto de dilución de acuerdo al factor de concentración:

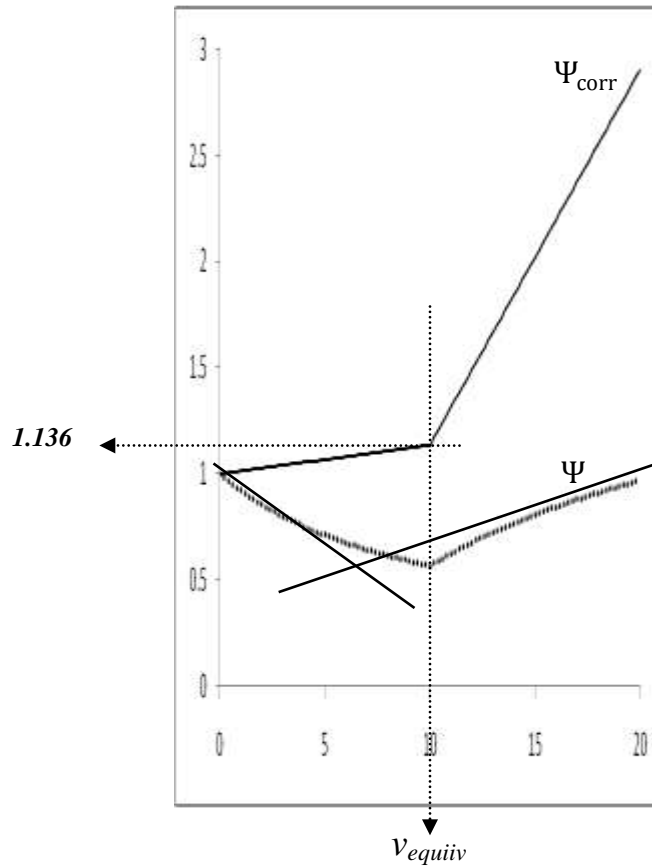
$$\Psi_{\text{corr}} = \Psi \left(\frac{V_0 + v}{V_0} \right)$$

La gráfica siguiente muestra la curva de titulación teórica en función del volumen agregado con y sin corrección por dilución en la cual se muestra que se los datos se **linearizan** neutralizando el efecto de la dilución.

En efecto se puede demostrar que si se evita el efecto de dilución concentrando el titulante se cumple que:

$$\text{Si } C_{\text{titulante}} \gg C_0 \rightarrow v_{\text{eq}} \ll V_0 \quad \therefore (V_0 + v) \approx V_0$$

en tales condiciones es conveniente utilizar el parámetro adimensional de operación analítica, $f = \frac{v C_t}{C_0 V_0}$, para efectuar el estudio teórico y obviar el efecto de la dilución **ab initio**.



Curva de titulación de 10 mL de cromato de potasio 1 mF por adiciones de HCl 0.1F, $\Psi = f(f)$, con y sin corrección por efecto de dilución.

B) Estudio en función de f y de Co , $F_{K_2CrO_4} = Co' = 1$ mF.

Tabla de variación de especies:

	CrO_4^{2-}	+	H^+	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}$	+	$\frac{1}{2}H_2O$
in	Co						
agr			fCo				
a.p.e	$Co(1-f)$		ϵ		$\frac{1}{2}fCo$		---
p.e.							
$f=1$	ϵ		ϵ		$\frac{1}{2}fCo$		---
d.p.e.	ϵ_1		$Co(f-1)$		$\frac{1}{2}fCo$		---

Para $f = 0$, la conductividad inicial, κ_0 , para $C_0 = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, es igual a^[1]:

$$\kappa_0 = (2\lambda_K^0 + \lambda_{CrO_4}^0)C_0 = (152 + 82)C_0 = 234 \mu S/cm$$

$$\Psi = 1$$

Para el intervalo $0 < f < 1$:

$$[K^+] = 2C_0; [CrO_4^{2-}] = C_0(1 - f); [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{1}{2}fC_0; [Cl^-] = fC_0$$

$$\kappa = \{2\lambda_K^0 + \lambda_{CrO_4}^0 - \lambda_{CrO_4}^0 f + \lambda_{Cr_2O_7}^0 \frac{1}{2}f + \lambda_{Cl}^0 f\}C_0$$

$$\kappa = \{2\lambda_K^0 + \lambda_{CrO_4}^0 + (\frac{1}{2}\lambda_{Cr_2O_7}^0 + \lambda_{Cl}^0 - \lambda_{CrO_4}^0)f\}C_0$$

$$\kappa = \{152 + 82 + (\frac{1}{2}(72) + 79 - 82)f\}C_0$$

$$\kappa = \{152 + 82 + (\frac{1}{2}(72) + 79 - 82)f\}C_0$$

$$\kappa = (234 \times 10^{-6}) + (33 \times 10^{-6})f$$

$$\Psi = 1 + 0.14f,$$

$$\text{Si } f = 0 \quad \rightarrow \quad \Psi = 1 + 0.14(0) = 1$$

Para $f = 1$:

$$\Psi = 1 + 0.14(1) = 1.14$$

Para $f > 1$:

$$[K^+] = 2C_0; [CrO_4^{2-}] = \varepsilon_1; [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{1}{2}C_0; [Cl^-] = fC_0$$

$$[H^+] = C_0(f - 1)$$

$$\kappa = \{152 + \frac{1}{2}(70) + 79f + 300f - 300\}10^{-6}$$

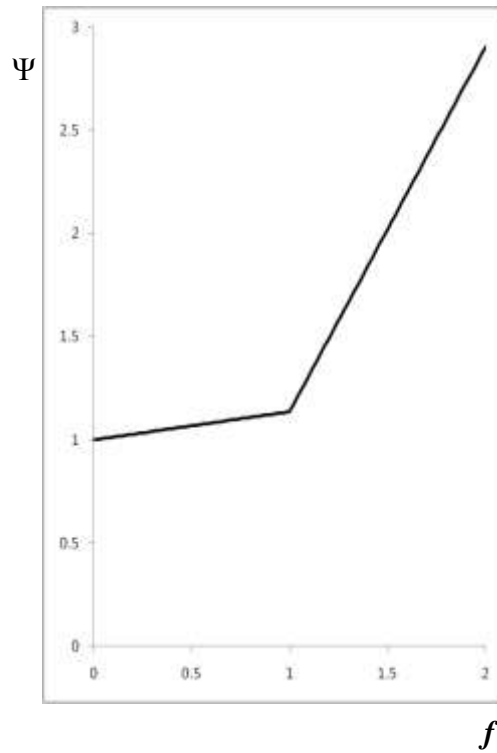
$$\kappa = \{152 + \frac{1}{2}(70) - 300 + (79 + 300)f\}10^{-6}$$

$$\kappa = \{-113 \times 10^{-6} + (379 \times 10^{-6})f\}$$

$$\Psi = -0.48 + 1.62f,$$

se cumple que para $f = 1$, $f = 1.14$.

La gráfica de $\Psi = f(f)$ es la misma que $\Psi_{\text{corr}} = f(v)$ para $f = \left(\frac{v}{v_0}\right)$.



Curva de titulación, $\Psi = f(f)$, de cromato de potasio 1 mF por adiciones fCo de HCl.