Curvas de Valoración

GENERALIDADES

- Hay una reacción química asociada
- Keq>>>1
- "X" "Y" o "Z" pueden dar la propiedad
- Se debe de cumplir la ley de aditividades ($P_T=K_X[X]+K_Y[Y]+K_Z[Z]$)
- El volumen de TODOS los sistemas es DIFERENTE.

CURVAS DE VALORACION

	aX	$+$ bY	$\leftrightarrow$	cZ
inicio	V_oC_o			
Agrega		VC		
APE	$V_oC_o - \frac{a}{b}VC$	$b\varepsilon$		$\frac{c}{b}VC$
PEQ	$a\varepsilon$	$b\varepsilon$		$\frac{c}{b}V_{peq}C = \frac{c}{a}V_oC_o$
DPEQ	$a\varepsilon$	$VC - \frac{b}{a}V_oC_o$		$\frac{c}{a}V_oC_o$

Para este tipo de análisis:

1. La propiedad siempre se tiene que corregir por efecto de dilución
2. V_T = volumen inicial (V_o) +volumen agregado (V_a)
3. Se tendrá un **único** punto al inicio
4. Se tendrán n puntos APE
5. Se tendrá un **único** punto PEQ
6. Se tendrán n puntos DPEQ
7. V_{peq} corresponde al volumen del punto de equivalencia

1^{er} Caso: **X** da la propiedad

$K_Y = K_z = 0$

$K_X \neq 0$

$$P_X = K_X [X]$$

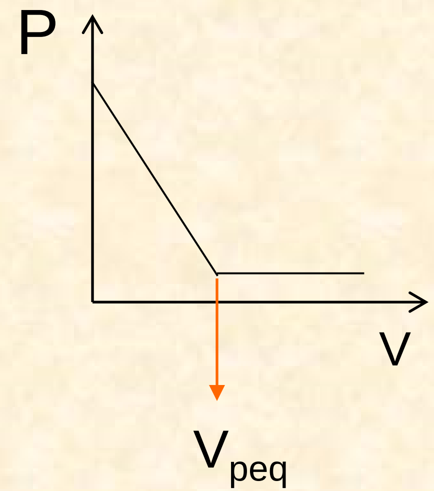
$$[X] = \frac{V_o C_o}{V_o + V_a}$$

$$P_X = K_X \left[\frac{V_o C_o}{V_o + V_a} \right] \qquad \text{El Factor de dilución (FD)} = \left[\frac{V_o + V_a}{V_o} \right]$$

$$P_X = K_X \left[\frac{V_o C_o}{V_o + V_a} \right] * FD$$

$$P'_X = K_X \left[\frac{V_o C_o}{V_o} \right] = K_X [C_o]$$

inicio $$P'_x = K_x[C_o]$$



APE $$P_x = K_x\left[\frac{V_oC_o - \frac{a}{b}VC}{V_T}\right]$$

$$P'_x = K_x[C_o] - K_x\left[\frac{\frac{a}{b}VC}{V_o}\right]$$

$$b = K_x[C_o] \quad y \quad m = K_x\left[\frac{\frac{a}{b}C}{V_o}\right]$$

$$P'_x = b - mV$$

PEQ $$P'_x = K_x\left[\frac{a\varepsilon}{V_o}\right] \approx 0$$

DPEQ $$P'_x = K_x\left[\frac{a\varepsilon}{V_o}\right] \approx 0$$

Para obtener V_{peq} se igualan las funciones de APE con la DPEQ

APE) $P'_x = b - mV$

DPE) $P'_x \approx 0$

Igualando

$b - mV = 0$

$V = b/m = \mathbf{V_{peq}}$

Para obtener K_x se calcula a partir de la ordenada al origen (b)

$$b = K_x / C_o$$

Es necesario conocer la concentración del problema C_o

Para calcular Co se requiere el Vpeq y la [Y] y Vo

NO OLVIDAR QUE SE DEBE CONSIDERAR LA ESTEQUIOMETRÍA DE LA REACCIÓN

2^{do} Caso: **Y** da la propiedad

$K_X = K_z = 0$

$K_Y \neq 0$

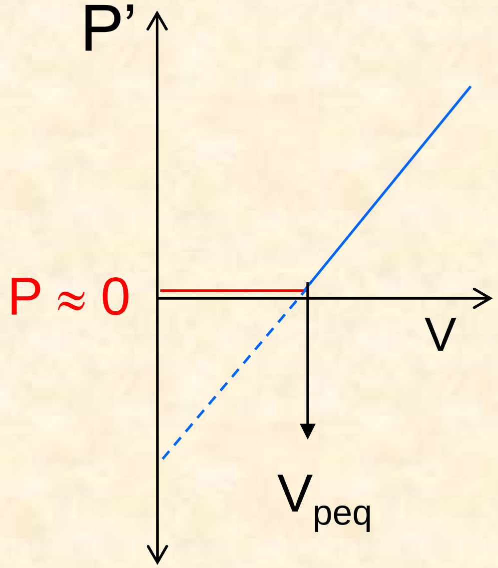
$P_y = K_Y[Y]$

inicio	$P'_Y \approx 0$
APE	$P'_Y \approx 0$
PEQ	$P'_Y \approx 0$

DPEQ $$P_Y = K_Y\left[\frac{VC - \frac{b}{a}V_oC_o}{V_T}\right]$$

$$P'_Y = K_Y\left[\frac{VC}{V_o}\right] - K_Y\left[\frac{b}{a}C_o\right]$$

$$m = K_Y\left[\frac{C}{V_o}\right] \quad \text{y} \quad b = -K_Y\left[\frac{b}{a}C_o\right]$$



Para obtener V_{peq} se igualan las funciones APE y DPEQ

$$0 = mV_{peq} - \underline{b} \quad \Rightarrow \quad V_{peq} = \underline{b}/m$$

Para obtener K_Y

$$\underline{b} = -K_Y(b/a)C_o$$

$\underline{b}$= ordenada al origen

b= coeficiente estequiométrico

a= coeficiente estequiométrico

3^{er} Caso: **Z** da la propiedad

$$K_Y = K_x = 0$$

$$K_z \neq 0$$

inicio $\quad P'_Z = 0$

APE $\quad P'_Z = K_Z \left[\frac{\frac{c}{b} VC}{V_o} \right]$

$b = 0 \quad m = \left[\frac{\frac{c}{b} C}{V_o} \right]$

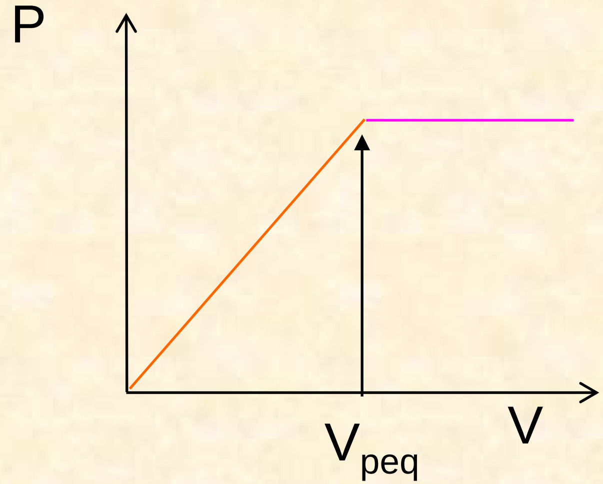
$$P'_Z = mV$$

PEQ $\quad P'_Z = K_Z\left[\frac{c}{a}C_o\right] = K_Z\left[\frac{\frac{c}{b}V_{peq}C}{V_o}\right]$

DPEQ $\quad P'_Z$ es constante y $\neq 0$

En el punto de equivalencia se obtendrá la propiedad más alta para Z, DPEQ se mantendrá constante y será diferente de cero.

Para las propiedades DPEQ se debe de sacar un promedio $\overline{(P'_Z)}$



Para el V_{peq} se igualan las funciones APE y DPEQ

APE $\quad P'_Z = mV \qquad$ DPEQ $\quad P'_Z = \overline{P'_Z}$

$$\overline{P'_Z} = mV$$

$$\frac{\overline{P'_Z}}{m} = V = V_{peq}$$

Para obtener K_Z se puede realizar por:

De la ecuación correspondiente a DPEQ

$$\overline{P'_Z} = K_Z\left[\frac{c}{a}C_o\right]$$

$$\frac{\overline{P'_Z}}{C_o}\frac{c}{a} = K_z$$

De la ecuación correspondiente a PEQ

$$P'_Z = K_Z\left[\frac{\frac{c}{b}V_{peq}C}{V_o}\right]$$

$$\frac{P'_Z * V_o * b}{V_{peq} * C * c} = K_Z$$

4to caso X y Y dan la propiedad

$$K_Z=0$$
$$K_Y\neq 0$$
$$K_X\neq 0$$

$$P_T=P_X+P_Y$$

inicio $\quad P'_T = K_X C_o$

$$\text{APE} \qquad P_T = K_X\left[\frac{V_oC_o - \tfrac{a}{b}VC}{V_T}\right] + K_Y\left[\frac{b\varepsilon}{V_T}\right]$$

$$P'_T = K_XC_o - K_X\left[\frac{\tfrac{a}{b}VC}{V_o}\right]$$

$$b_1 = K_XC_o \;\text{ y }\; m_1 = -K_X\left[\frac{\tfrac{a}{b}C}{V_o}\right]$$

$$P'_T = b_1 - m_1V$$

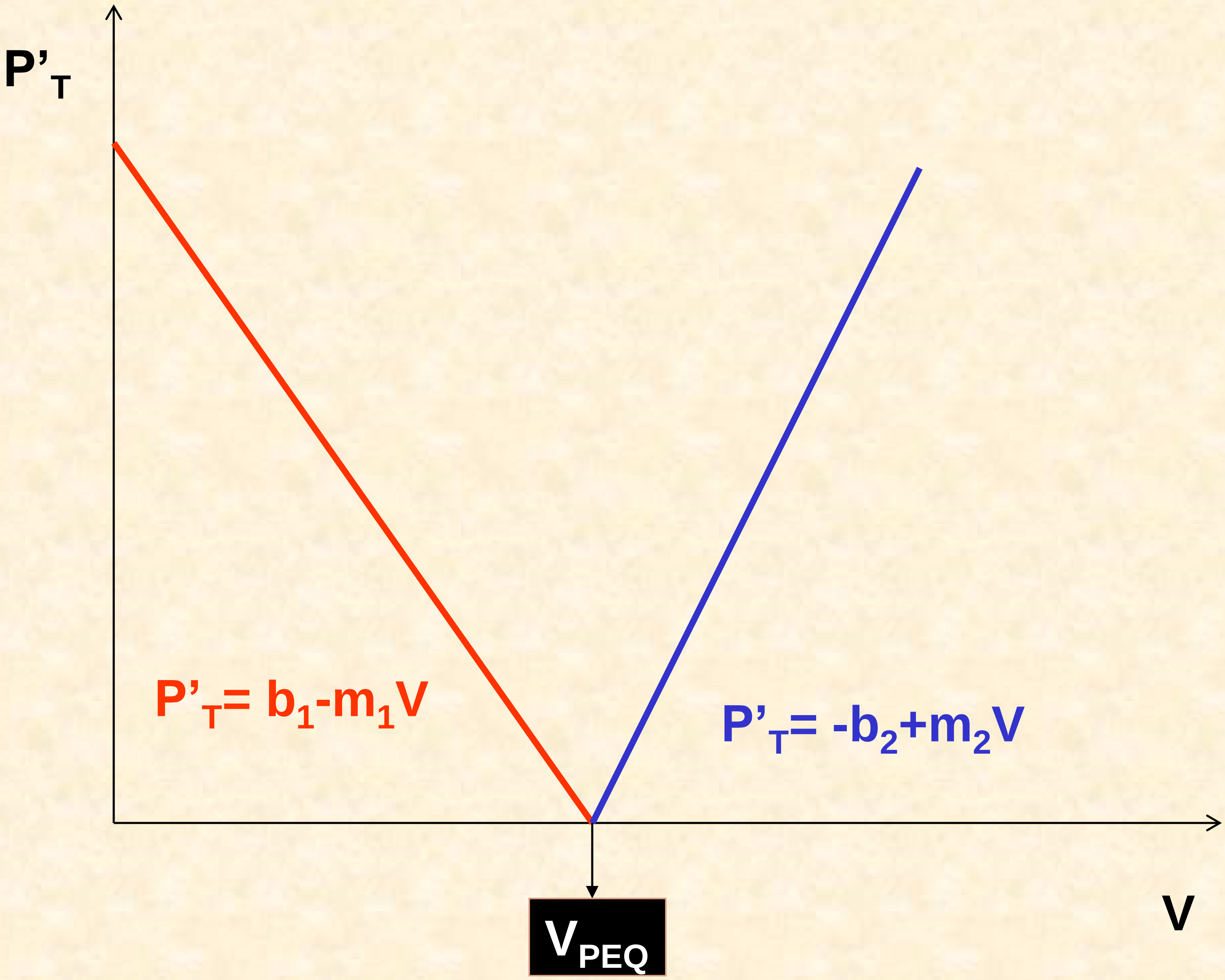
$$\text{PEQ} \qquad P'_T \approx 0$$

DPEQ $$P_T = K_X\left[\frac{a\varepsilon}{V_T}\right] + K_Y\left[\frac{VC - \frac{b}{a}V_oC_o}{V_T}\right]$$

$$P'_T = K_Y\left[\frac{VC}{V_o}\right] - K_Y\frac{b}{a}C_o$$

$$b_2 = -K_Y\frac{b}{a}C_o \quad y \quad m_2 = K_Y\left[\frac{C}{V_o}\right]$$

$$P'_T = m_2V - b_2$$


P'T
P'T= b1-m1V
P'T= -b2+m2V
VPEQ
V

Para obtener el V_{PEQ} se igualan las funciones de APE y DPEQ.

$$b_1 - m_1 V = m_2 V - b_2$$

$$\frac{b_1 + b_2}{m_2 + m_1} = V = V_{PEQ}$$

Para obtener el K_X y K_Y

$$b_1 = K_X C_o$$

$$b_2 = -K_Y \tfrac{b}{a} C_o$$

$$m_2 = K_Y \frac{C}{V_o}$$

$$m_1 = -K_X \frac{\tfrac{a}{b} C}{V_o}$$

Para conocer las constantes de proporcionalidad a partir de las dos primeras ecuaciones es necesario obtener primero Co.

5^{to} caso X y Z dan la propiedad

$K_Z \neq 0$

$K_Y = 0$

$K_X \neq 0$

$P_T = P_X + P_Z$

inicio $\quad P'_T = K_X C_o$

APE

$$P_T = K_X\left[\frac{V_oC_o - \frac{a}{b}VC}{V_T}\right] + K_Z\left[\frac{\frac{c}{b}VC}{V_T}\right]$$

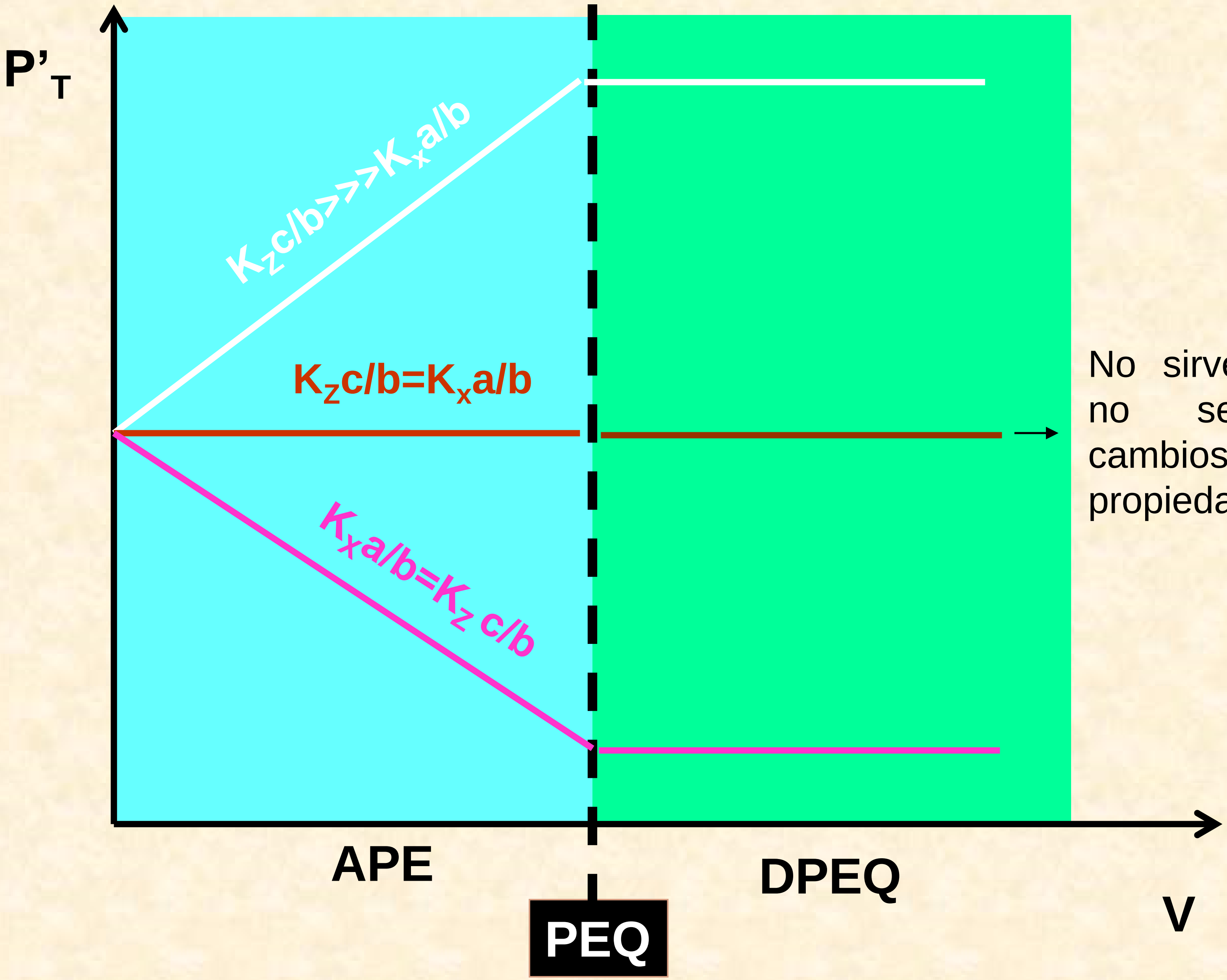
$$P'_T = K_XC_o - K_X\left[\frac{\frac{a}{b}VC}{V_o}\right] + K_Z\left[\frac{\frac{c}{b}VC}{V_T}\right]$$

$$P'_T = K_XC_o + \frac{VC}{V_o}\underbrace{\left[K_Z\frac{c}{b} - K_X\frac{a}{b}\right]}_{\text{determinante}}$$

Dependiendo del valor de $K_z c/b$ y $K_x a/b$ la pendiente será positiva o negativa (ver gráfica)

PE $$P'_T = K_Z \left[\frac{\frac{c}{b} VC}{V_o} \right] = K_Z \left[\frac{C}{a} Co \right]$$

DEPQ $$P'_T = K_Z \left[\frac{C}{a} C_o \right] = \overline{P'_T}$$



No sirve, ya que no se verían cambios en la propiedad

6^{to} caso Y y Z dan la propiedad

$$K_Z \neq 0$$

$$K_Y \neq 0$$

$$K_X=0$$

$$P_T=P_Y+P_Z$$

inicio $\quad P'_T = 0$

$$\text{APE} \qquad P'_Z = K_Z \left[\frac{\frac{c}{b} VC}{V_o} \right]$$

$$b_1 = 0 \qquad m_1 = \left[\frac{\frac{c}{b} C}{V_o} \right]$$

$$P'_T = m_1 V$$

$$\text{PEQ} \qquad P'_Z = K_Z \left[\frac{c}{a} C_o \right] = K_Z \left[\frac{\frac{c}{b} V_{peq} C}{V_o} \right]$$

$$\text{DPEQ} \quad P'_T = K_Y \left[\frac{VC - \frac{b}{a} C_o}{V_o} \right] + K_Z \left[\frac{c}{a} C_o \right]$$

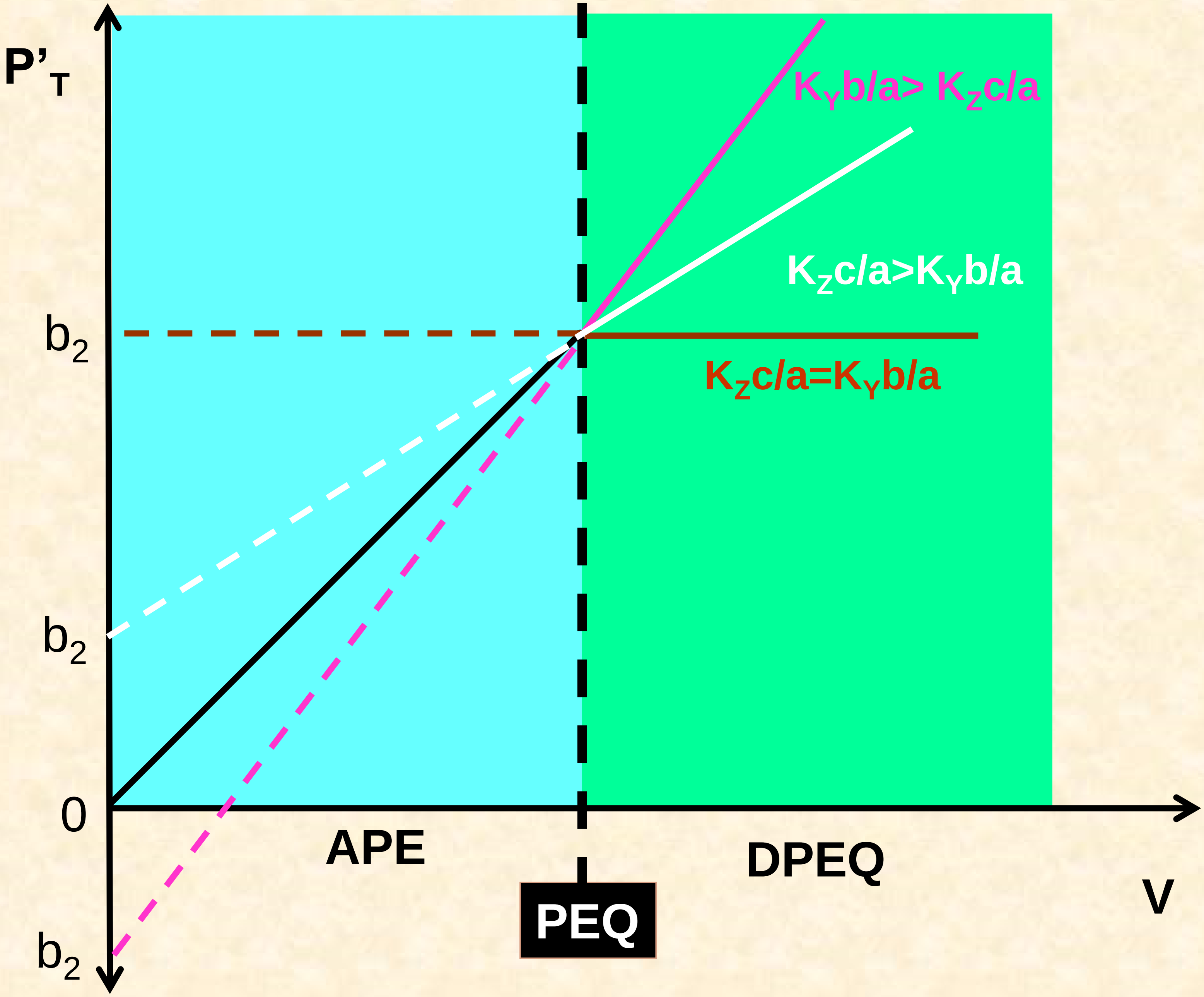
$$P'_T = K_Y \left[\frac{VC}{V_o} \right] + C_o \left[K_Z \frac{c}{a} - K_Y \frac{b}{a} \right]$$

$$P'_T = K_Y \left[\frac{VC}{V_o} \right] + C_o \left[K_Z \frac{c}{a} - K_Y \frac{b}{a} \right]$$

$$b_2 = C_o \left[K_Z \frac{c}{a} - K_Y \frac{b}{a} \right] \qquad m_2 = K_Y \left[\frac{C}{V_o} \right]$$

El valor de b_2 puede ser positivo o negativo, ya que depende del determinante de $K_Z c/a$ y $K_Y b/a$.

Para obtener el Vpeq se igualan las funciones de APE y DPEQ.



P'T
$K_Yb/a> K_Zc/a$
$K_Zc/a>K_Yb/a$
b_2
$K_Zc/a=K_Yb/a$
b_2
0
APE
DPEQ
PEQ
V
b_2

7mo caso X, Y y Z dan la propiedad

$$K_Z \neq 0$$
$$K_Y \neq 0$$
$$K_X \neq 0$$

$$P_T = P_X + P_Y + P_Z$$

inicio $\quad P'_T = K_X C_o$

APE $$P_T = K_X \left[\frac{V_o C_o - \frac{a}{b} VC}{V_T} \right] + K_Z \left[\frac{\frac{c}{b} VC}{V_T} \right]$$

$$P'_T = K_X C_o - K_X \left[\frac{\frac{a}{b} VC}{V_o} \right] + K_Z \left[\frac{\frac{c}{b} VC}{V_T} \right]$$

$$P'_T = K_X C_o + \frac{VC}{V_o} \underbrace{\left[K_Z \tfrac{c}{b} - K_X \tfrac{a}{b} \right]}_{\text{Determinante}}$$

PEQ $$P'_T = K_Z\left[\frac{c}{a}C_o\right] = K_Z\left[\frac{\frac{c}{b}V_{peq}C}{V_o}\right]$$

DPEQ $$P'_T = K_Y\left[\frac{VC}{V_o}\right] + C_o\left[K_Z\frac{c}{a} - K_Y\frac{b}{a}\right]$$

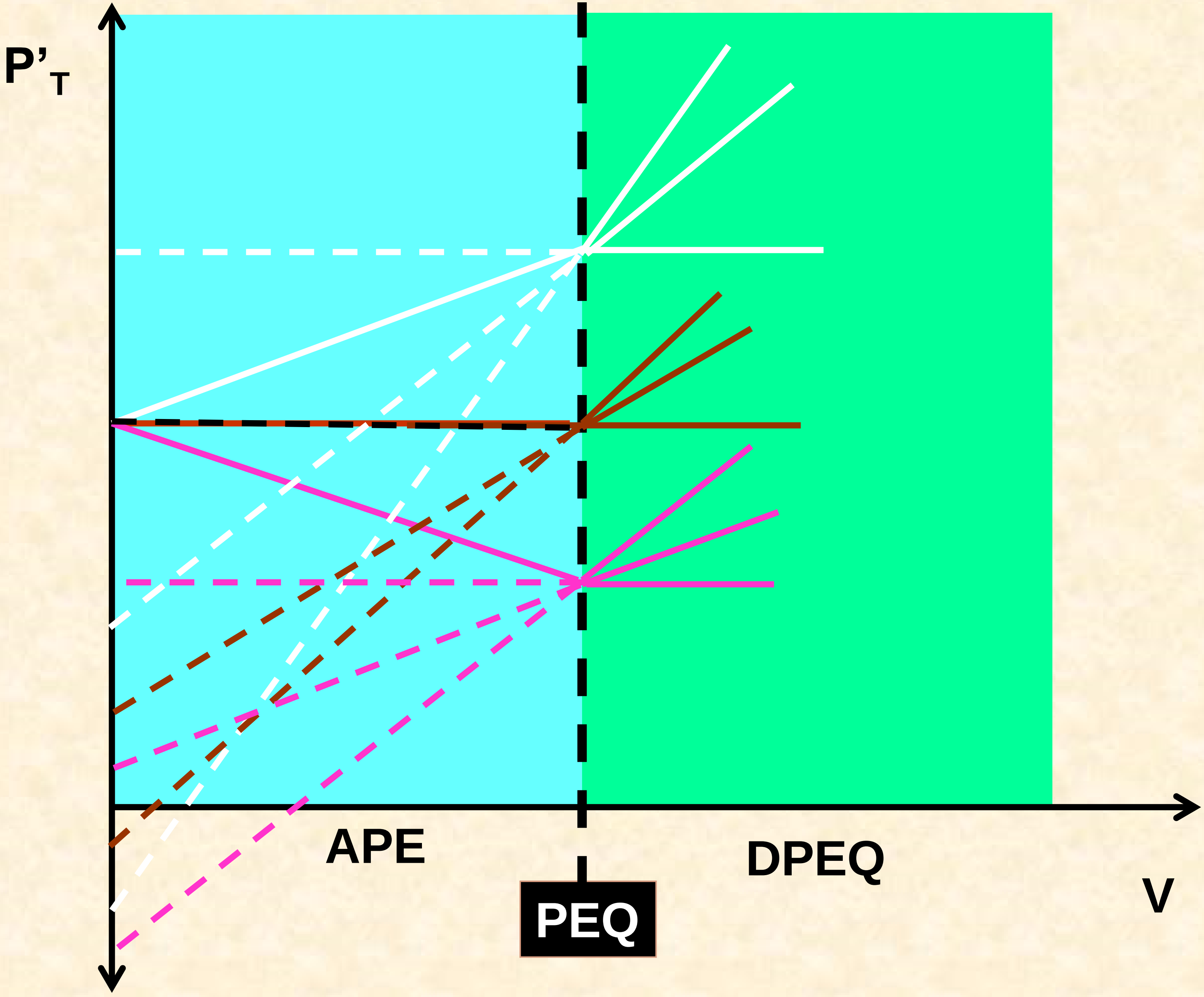
$$b_2 = C_o\underbrace{\left[K_Z\frac{c}{a} - K_Y\frac{b}{a}\right]}_{\text{Determinante}} \qquad m_2 = K_Y\left[\frac{C}{V_o}\right]$$

APE	
Determinante	**Pendiente**
$K_Z c/b > K_x a/b$	Será positiva
$K_Z c/b = K_x a/b$	Será cero
$K_x a/b > K_Z c/b$	Será negativa

Como se puede observar en la tabla anterior la representación gráfica de las ecuaciones matemáticas correspondientes a APE son tres, debido al determinante que se encuentra en la pendiente. Independientemente si la pendiente es positiva, negativa o cero la ordenada al origen será la misma.

En el PEQ únicamente se tiene un valor.

La función matemática para despúes del punto de equivalencia (DPEQ) contiene otro determinante (en la ordenada al origen), es importante notar que en este caso todas las pendientes serán positivas pero no así la ordenada al origen, consecuentemente se tendrán tres representaciones para cada una de las rectas correspondientes a APE.



P'T
APE
DPEQ
PEQ
V