

## ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}_3\text{O}^+$ POR MEDIDAS DE OSMOLALIDAD

RAQUEL LOMBARDO de de BETOLAZA (\*)

### RESUMEN

Se hace uso del método de Job (en este caso midiendo variación de osmolalidad las soluciones resultantes) para el estudio de la estequiometría en el sistema  $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}_3\text{O}^+$ .

Se trabaja con soluciones 0,1 M y 0,2 M, de manera de detener el proceso de polimerización en el anión dicromato.

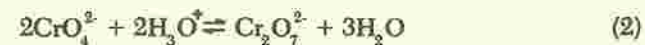
### SUMMARY

Job's method is applied for the stoichiometric study of the  $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}_3\text{O}^+$  system, measuring the osmolality variation of the resulting solutions.

0.1 M and 0.2 M solutions are used to stop polymerization process in the dichromate anion step.

### INTRODUCCION Y FUNDAMENTO TEORICO

En una solución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  acidificada, se originan los siguientes equilibrios:



La especie ácido crómico sin disociar, se considera inexistente dado el valor suficientemente alto de su primera constante de ionización. A su vez, el proceso de polimerización en las concentraciones usadas se detiene en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Los equilibrios expuestos implican un balance entre la segunda constante de acidez (1) y el verdadero equilibrio de condensación (2).

(\*) Profesora de Química Inorgánica. Facultad de Química. Montevideo, Uruguay.

Llamando  $n$  e  $i$  a los coeficientes de reacción, tenemos para los dos equilibrios la misma relación  $i/n = 1$ , es decir, que obedecen a la misma relación de combinación, ya que en los dos las especies reaccionan mol a mol. Llamando  $C$  a la concentración inicial de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\bar{N}$  a la suma de las concentraciones de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y de las especies derivadas ( $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), vemos que los valores de  $\bar{N}/C$ , están comprendidos entre los límites 1 a 1/2. Como consecuencia, al variar  $C$  la proporción de  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  varían, favoreciendo la disminución de  $C$ , la formación del ión simple.

#### USO DEL METODO DE JOB PARA LA DETERMINACION DE LA RELACION DE COMBINACION.

Dado que, los dos equilibrios involucrados tienen la misma relación de combinación, se procede como si se formara un solo compuesto. Se mezclan volúmenes de soluciones de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  de iguales concentraciones molares, en proporciones variables, y se mide una propiedad que sea función de la concentración resultante. En este caso, la propiedad elegida más que una propiedad, es una expresión de la concentración total del sistema, cuya variación es función de la estequiometría de la reacción. Se trata de la osmolalidad.

En el proceso químico considerado, hay cambio en el número de iones, por lo tanto, hay variación en la osmolalidad. Esa variación (disminución) será máxima cuando la concentración de  $\text{HCrO}_4^-$  o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sea mayor, y esto ocurre cuando los reactivos se mezclan de manera que sus fracciones molares correspondan con sus relaciones de combinación. Cualquier relación diferente a la de combinación establece un exceso para uno de los reactivos y por lo tanto menos cantidad de resultante.

Usando soluciones equimoleculares y tratándose de un sistema en que los reactivos reaccionan mol a mol, la variación máxima se producirá cuando mezclamos volúmenes iguales de ambas.

#### MATERIALES Y METODO.

Se usaron soluciones de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{HCl}$  0.1 M y 0.2 M.

Con las soluciones mencionadas se hicieron mezclas en las siguientes proporciones: 9: 1; 7: 3; 3: 7 y 1: 9.

Para las medidas de osmolalidad se usó un Osmette (osmómetro de precisión) modelo 2.007.

Las lecturas fueron las siguientes:

Usando soluciones 0.1 M		osmolalidad en mOsm.
Solución de $\text{K}_2\text{CrO}_4$	0.1 M	239
Solución de $\text{HCl}$	0.1 M	202

Osmolalidades leídas para las distintas mezclas:

$\text{K}_2\text{CrO}_4$	O.1M	$\text{HCl}$ 0.1M	osmolalidades en mOsm.
9	:	1	222
7	:	3	196
3	:	7	179
1	:	9	194

Osmolalidades teóricas calculadas para la no reacción:

$\text{K}_2\text{CrO}_4$	O. 1M	$\text{HCl}$ 0.1 M	mOsm.
9	:	1	235
7	:	3	228
3	:	7	213
1	:	9	206

Diferencias entre las osmolalidades leídas y las calculadas para la no reacción.

Relaciones	Diferencias en mOsm.
9: 1	13
7: 3	32
3: 7	34
1: 9	12

Lecturas usando soluciones 0.2 M.

Solución de $\text{K}_2\text{CrO}_4$	0.2 M	456 mOsm.
Solución de $\text{HCl}$	0.2 M	404 mOsm.

Osmolalidades leídas para las distintas mezclas:

$\text{K}_2\text{CrO}_4$	0.2 M	HCl	0.2 M	mOsm.
9	:	1		431
7	:	3		377
3	:	7		354
1	:	9		387

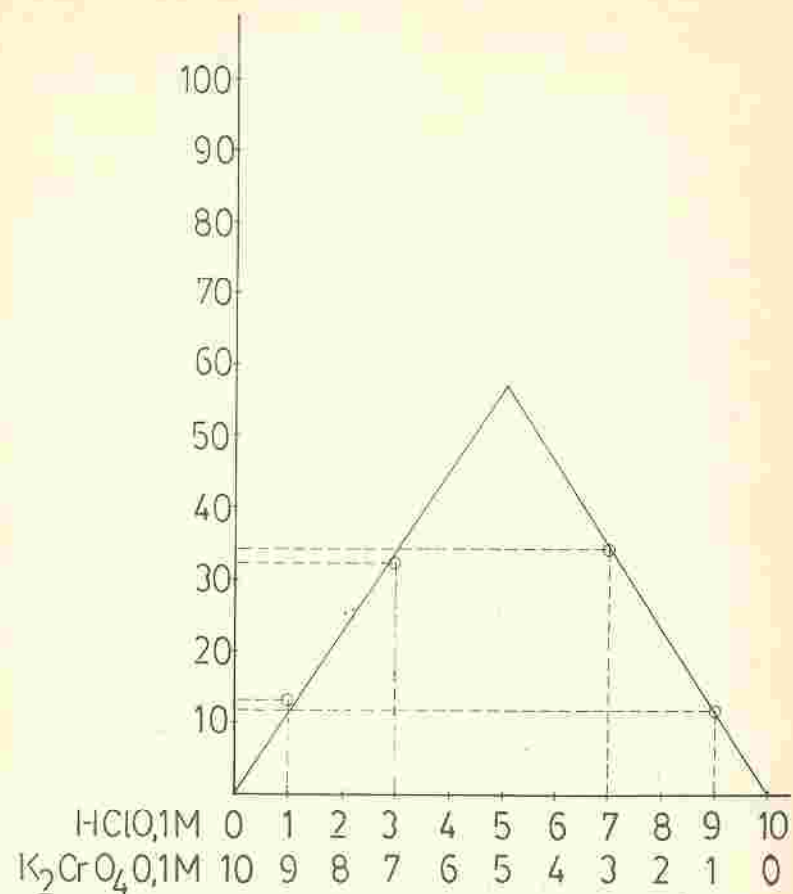
Osmolalidades calculadas para la no reacción:

$\text{K}_2\text{CrO}_4$	0.2 M	HCl	0.2 M	mOsm.
9	.	1	.....	451
7	:	3	.....	440
3	:	7	.....	420
1	:	9	.....	414

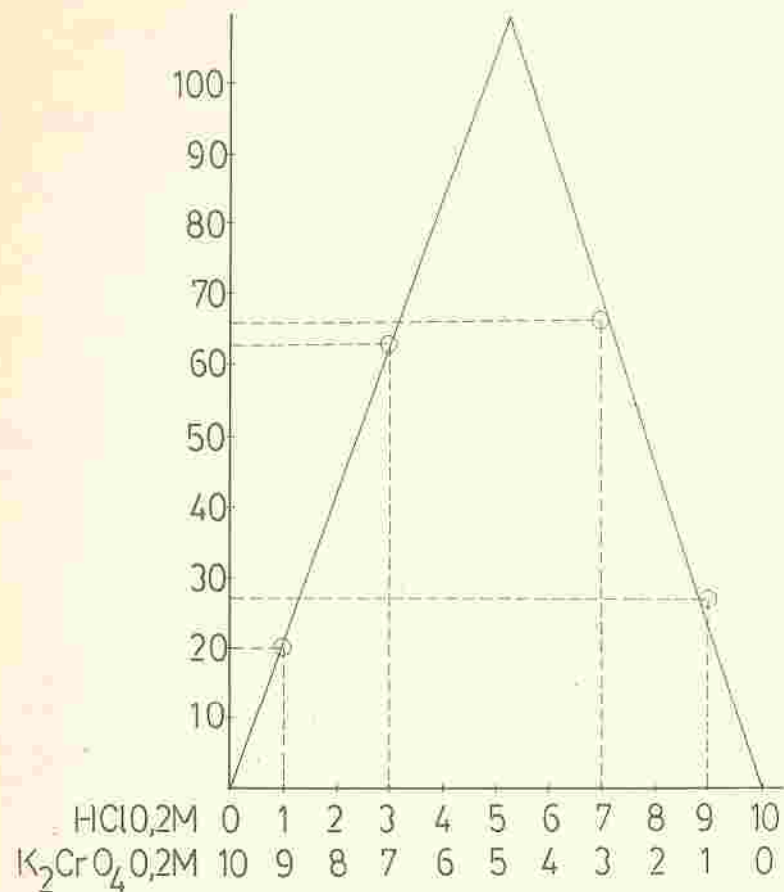
Diferencias entre osmolalidades leídas y las calculadas para la no reacción:

Relaciones	Diferencias en mOsm.
9 : 1	20
7 : 3	63
3 : 7	66
1 : 9	27

Graficando las diferencias obtenidas en correspondencia con las relaciones de volúmenes respectivas, se obtienen:



GRAFICA 1



GRAFICA 2

## CONCLUSIONES

Observando las gráficas, se constata que para las dos concentraciones usadas, los máximos se obtuvieron como consecuencia de mezclar volúmenes iguales de soluciones equimoleculares de  $K_2CrO_4$  y HCl, por lo tanto, se confirma que la relación de combinación es de mol a mol.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- *Vosburgh, W. C. y Cooper, C. R.*: "J. Amer. Chem. Soc.", 1941, 63, 437.
- *Chaberek, S. y Martell, A.*: "Organic Sequestering Agents. Wiley, Inc., New York, 1959.
- *Souchay, M.P.*, "Polyanions and Polycations". Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- *Adams, P. M. y Rapraot, J. B.*, "Química Inorgánica Práctica Avanzada", Ed. Reverté, 1966.