

Implementación de la valoración ácido fuerte–base fuerte en hoja de cálculo

Antonio Matilla y Francisco A. Ocaña

23 de febrero de 2009

Resumen

Descripción de las operaciones realizadas en el fichero Excel `valor_acidof_basef_amatilla.xls` para la valoración de un ácido fuerte–base fuerte.

1. Introducción

Se ha realizado un experimento que consiste en la valoración de un ácido fuerte (HCl) de concentración conocida 0.01M, frente a una base fuerte (KOH) de concentración 0.1M. Los datos recogidos en el laboratorio corresponden al volumen de la base KOH presente en la disolución (V) y el valor de pH registrado (pH), ambos conjuntos de datos almacenados en dos columnas dentro del fichero de Excel

`valor_acidof_basef_amatilla.xls`.

Para encontrar el punto de equivalencia, se han aplicado tres métodos de valoración ácido–base con la ayuda de Excel:

- el método de la derivada primera,
- el método de la derivada segunda y
- el método de Gran.

Precisamente, el presente documento contiene descripciones matemáticas de las operaciones implementadas en Excel, que son idénticas a las que podrían realizarse en Calc. A grandes rasgos, desde un punto de vista matemático, entre dichas operaciones vamos a considerar:

- la aproximación discreta de la derivada (primera) de una función,
- la aproximación discreta de la derivada segunda de una función,
- la caracterización de un máximo (relativo) de una función y
- la estimación de un modelo lineal.

El lector encontrará en Valderrama (1995) los fundamentos matemáticos de las operaciones enumeradas anteriormente.

2. Descripciones

Método de la derivada primera

Un primer método para localizar el punto de equivalencia consiste en el estudio de la derivada de la magnitud pH, como función dependiente del volumen de base KOH presente, es decir, $d\text{pH}/dV$. Esta función, $\text{pH} = \text{pH}(V)$, aunque desconocida teóricamente (su expresión matemática), ha sido observada en el laboratorio, obteniéndose los valores $\{(V_i, \text{pH}_i) : i = 1, 2, \dots\}$, siendo $\text{pH}_i = \text{pH}(V_i)$ el valor de pH registrado para el volumen V_i de la base presente. La hoja `GpH` proporciona una representación gráfica (aproximada) de dicha función, a través de la representación de los pares de valores (V_i, pH_i) . Además, puesto que en la experiencia en el laboratorio hemos ido añadiendo volumen de la base considerada, podemos considerar que las observaciones se encuentran ordenadas de manera que $V_1 < V_2 < \dots$.

Este contexto nos sugiere que deberemos sólo contentarnos con aproximar la derivada $d\text{pH}/dV$ a partir de las observaciones anteriores disponibles (discretas). Así, teniendo en cuenta que, para cada $i = 2, 3, \dots$, se sabe que

$$\begin{aligned} \frac{d\text{pH}}{dV}(V_i) &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\text{pH}(V_i + h) - \text{pH}(V_i)}{h} \\ &\approx \frac{\text{pH}(V_i - \Delta V) - \text{pH}(V_i)}{-\Delta V} = \frac{\text{pH}(V_i) - \text{pH}(V_{i-1})}{V_i - V_{i-1}}, \quad (1) \end{aligned}$$

podemos aproximar de forma discreta a $d\text{pH}/dV$ a través de $\Delta\text{pH}/\Delta V$. De hecho, la representación gráfica de los valores de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ frente a los de V , en la hoja `GDerivada1a`, nos proporcionan una representación gráfica aproximada de la función $d\text{pH}/dV$. Nótese que esta fórmula es aplicada para

calcular los valores contenidos en la columna $\Delta \text{pH} / \Delta V$ de la hoja **Calculos**, pudiéndose llevar a cabo en todos los valores salvo en el primero.

En teoría, el volumen V_e en el punto de equivalencia se caracteriza por ser aquel valor de V en el que $d \text{pH} / dV$ es máxima. Por tanto, podemos intentar localizarlo en la representación gráfica de su aproximación, $\Delta \text{pH} / \Delta V$, en la hoja **GDerivada1a**, buscando el valor V_e donde $\Delta \text{pH} / \Delta V$ es máxima.

Para ayudar a localizar visualmente el volumen de la base en el punto de equivalencia, se ha incluido en la hoja **AjusteGrafico** una celda para cada uno de los tres métodos especificados, con la idea de que el usuario especifique el volumen de equivalencia. Una vez especificado un valor, la gráfica correspondiente al método incluirá una línea roja y discontinua asociada a la especificación del usuario. Por ejemplo, para el primer método, el usuario puede observar la ubicación del volumen de equivalencia en **GDerivada1a** a través de la línea vertical roja que pasa por dicho valor de abscisas.

Método de la derivada segunda

El segundo método para localizar el punto de equivalencia consiste en estudiar la derivada segunda $d^2 \text{pH} / d^2 V$, quedando V_e caracterizado por el hecho de que $d^2 \text{pH} / d^2 V$ se anula cuando $V = V_e$. Recuerde que, si V_e es el valor en el que $d \text{pH} / dV$ es máxima, según establecía el método anterior, entonces V_e es un punto crítico suyo, es decir,

$$\frac{d}{dV} \left(\frac{d \text{pH}}{dV} \right) (V_e) = \frac{d^2}{dV^2} (V_e) = 0.$$

Teniendo en cuenta el razonamiento realizado para aproximar la derivada en la Ecuación (1), volvemos a aplicarlo partiendo, ahora, de $\Delta \text{pH} / \Delta V$. Así, podemos aproximar la derivada segunda de $\text{pH} = \text{pH}(V)$ a través de la ecuación siguiente:

$$\frac{d^2 \text{pH}}{dV^2} (V_i) \approx \frac{(\Delta \text{pH} / \Delta V)_i - (\Delta \text{pH} / \Delta V)_{i-1}}{V_i - V_{i-1}}, \quad i = 3, 4, \dots,$$

volviendo a perder el primer dato. En definitiva, calculamos en la columna $\Delta(\Delta \text{pH} / \Delta V) / \Delta V$ las aproximaciones de $d^2 \text{pH} / d^2 V$. La representación gráfica de $\Delta(\Delta \text{pH} / \Delta V) / \Delta V$ frente a V en la hoja **GDerivada2a** nos proporciona una imagen visual aproximada de $d^2 \text{pH} / d^2 V$.

Para localizar el valor de V en el que $d^2 \text{pH} / d^2 V$ se anula, V_e , podemos servirnos de la gráfica **GDerivada2a**. Igual que en el método anterior, la hoja

AjusteGrafico nos permite localizar visualmente el valor de V_e , ahora, en la gráfica GDerivada2a (línea discontinua vertical roja).

Método de Gran

El último método, que es debido a Gran, consiste en considerar el modelo lineal dado por

$$G_i = a + bV_i + \text{error}, \quad \forall i = 1, 2, \dots,$$

siendo $G_i = (V_i + 50)10^{-\text{pH}_i}$, en nuestro caso. Una vez ajustado este modelo lineal, el punto de equivalencia vendría dado por el valor V_e en el que

$$\widehat{G}(V_e) = \widehat{a} + \widehat{b}V_e = 0$$

(corte de la recta con el eje OX), es decir, $V_e = -\widehat{a}/\widehat{b}$.

Para llevar a cabo el método de Gran, en primer lugar, se han calculado los valores de la función de Gran, G_i , en la hoja **Calculos**. La hoja **GMetodGran** contiene la representación gráfica de los datos $\{(V_i, G_i) : i = 1, 2, \dots\}$.

En segundo lugar, se han obtenido en la hoja **Calculos** las estimaciones de los parámetros a y b del modelo lineal anterior, junto con el correspondiente valor del coeficiente de determinación R^2 , a partir de distintos conjuntos de datos, con la idea de comprobar cómo afectan a las estimaciones los datos cercanos al punto de equivalencia. Además, el lector comprobará que se han descartado en dichas estimaciones los tres primeros pares de datos, pues es sabido que están basadas en observaciones con, probablemente, un alto error experimental.

En tercer lugar, puesto que las estimaciones de a y b proporcionan valores orientativos para V_e en la hoja **Calculos**, estos parámetros pueden ser gráficamente ajustados, igual que en los métodos anteriores, en la hoja **AjusteGrafico**. De hecho, en esta última hoja se recalculan el valor de b y el valor de R^2 del modelo lineal con los nuevos parámetros modificados. El modelo lineal así re-ajustado puede ser visualizado en la hoja **GMetodGran** (línea roja).

Referencias

- [1] Gran, G. (1952), “Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II”. *The Analyst*, Vol. 77, No. 920.

- [2] Valderrama Bonnet, Mariano J. (1995), *Modelos Matemáticos en las Ciencias Experimentales*. Ediciones Pirámide: Madrid.