

Determinación del punto
final de valoración

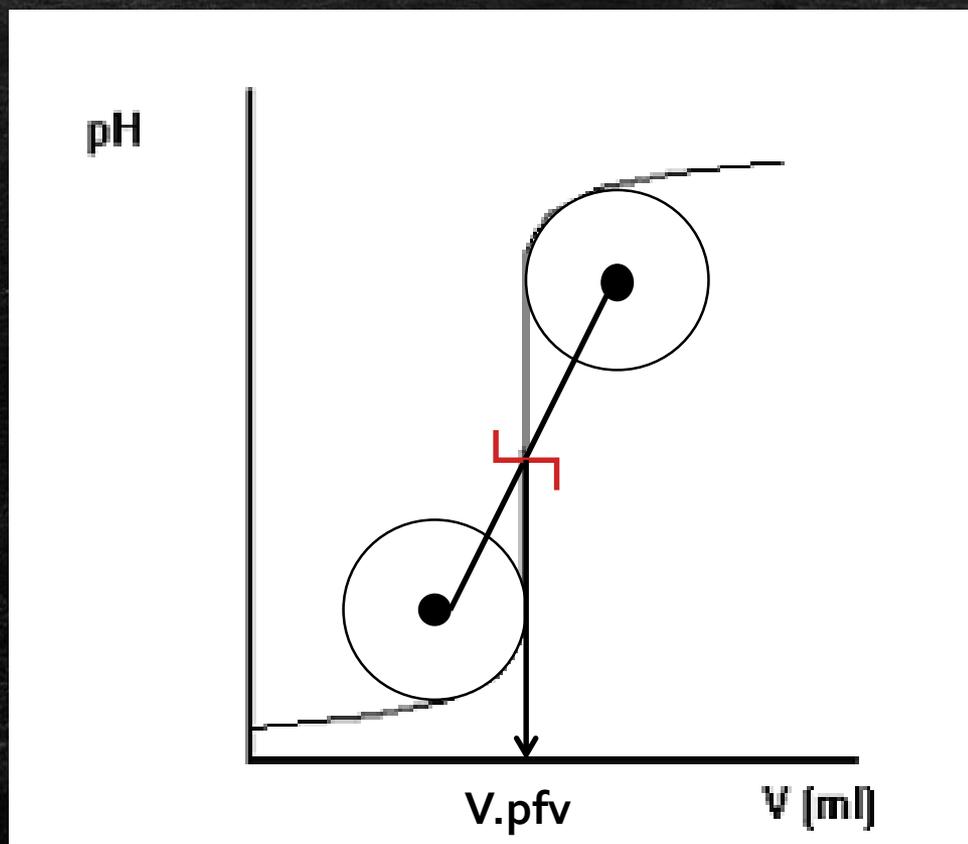
Estrategias

Marín Medina Alejandro

Facultad de Química-UNAM

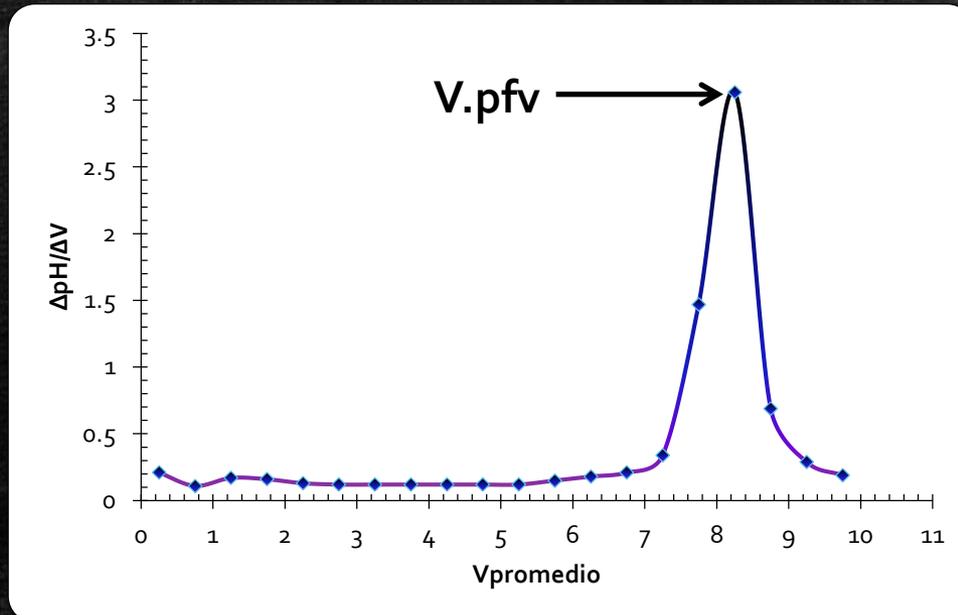
Estrategia: Gráfica

- Valoración de HCl $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ con NaOH $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$



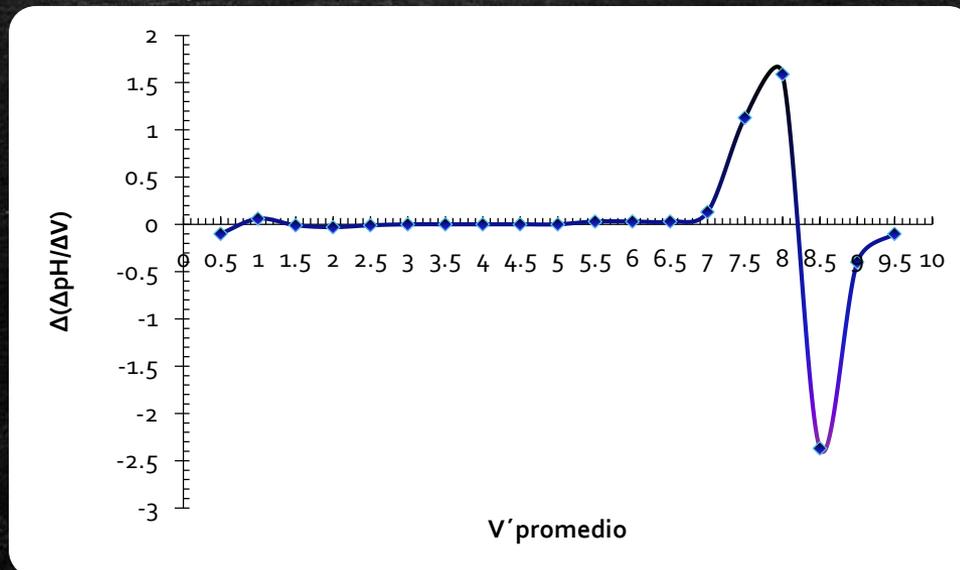
Estrategias: Algebraicas

- Primera derivada (en realidad primera razón de cambio)



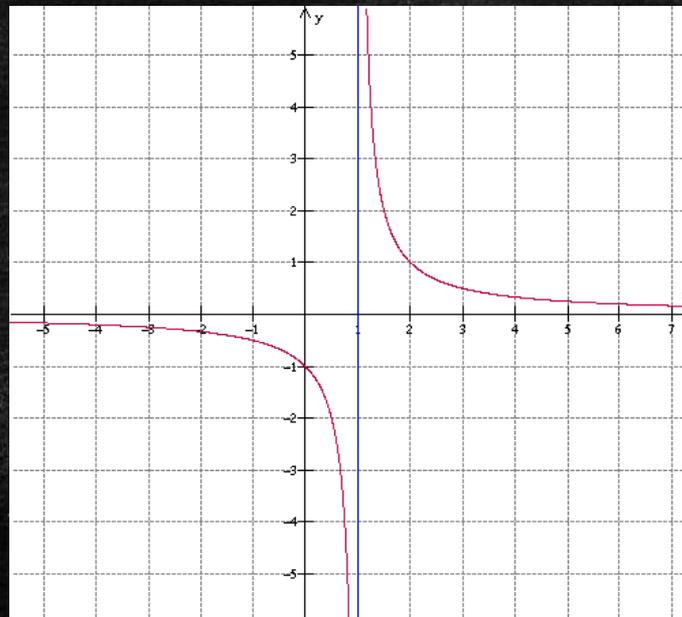
Estrategias: Algebraicas

- Segunda derivada (Segunda razón de cambio)



Errores de la segunda razón de cambio

- La hoja de calculo (Excel) une el punto máximo y mínimo de la gráfica, pero el comportamiento de la función es asintótico alrededor de estos que corresponden al valor del punto final de la valoración, por eso no es muy recomendable trazarla.



Estrategia: Química

- Función de Gran :
 - Particular
 - Tiene forma de línea recta
 - Valida para el intervalo de deducción

Función de Gran

- Ejemplo de ácido nivelado – base nivelada

	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$
Inicio	$C_0 V_0$
Agre.	$V_{agre.} C_{OH^-}$
a.p.e	$(C_0 V_0 - C_{OH^-} V_{ag})$

$$[H^+] = \left(\frac{C_0 V_0 - V_{agre.} \cdot C_{OH^-}}{V_{inicial} + V_{agre.}} \right) = 10^{-pH}$$

Función de Gran

- Arreglando algebraicamente para obtener una ecuación tipo línea recta:

$$10^{-pH} (V_{inicial} + V_{agre.}) = C_0 V_0 - V_{agre.} C_{OH^-}$$

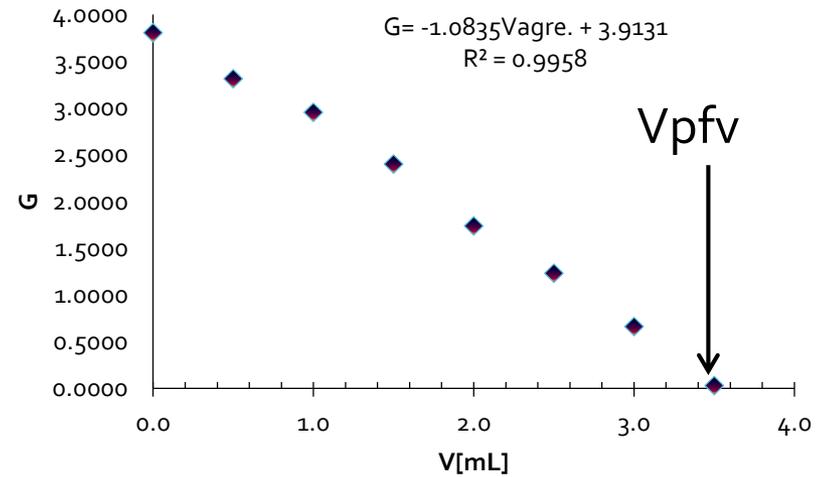
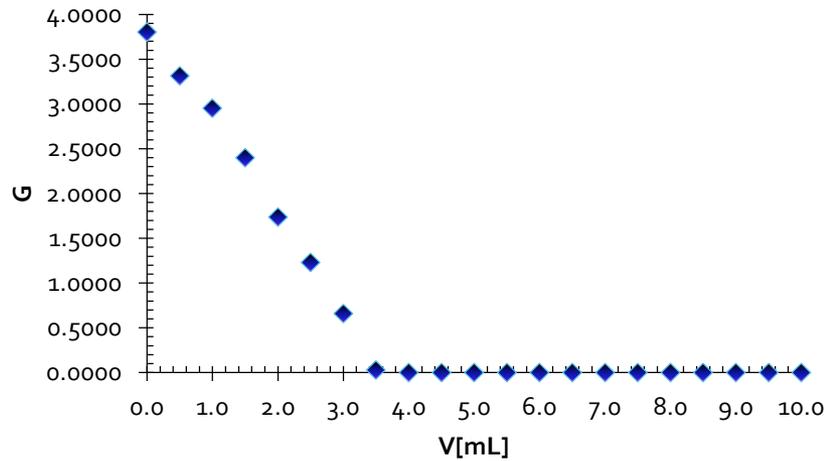
The diagram illustrates the algebraic rearrangement of the equation from the previous block into a linear form. The equation is enclosed in a box, and arrows point from its components to labels below:

$$10^{-pH} \left(\frac{(V_{inicial} + V_{agre.})}{C_{OH^-}} \right) = (C_0 V_0 / C_{OH^-}) - V_{agre.}$$

Labels below the equation:

- $G = Y$ (under the left side of the equation)
- b (under the intercept term $(C_0 V_0 / C_{OH^-})$)
- m (under the slope term, indicated by a red arrow pointing down from the minus sign)
- X (under the variable term $V_{agre.}$)

Función de Gran para los datos experimentales



Función de Gran para un no solvoácido, no nivelado. Ejemplo: para el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

- Reacción operativa

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2(\text{CrO}_4^{2-}) + \text{H}_2\text{O}$	
Inicio	$C_0 V_0$	
Agre.		$C_{\text{OH}} \cdot V_{\text{agre.}}$
a.p.e	$C_0 V_0 - 1/2(C_{\text{OH}} \cdot V_{\text{agre.}}) \epsilon$	$C_{\text{OH}} \cdot V_{\text{agre.}}$

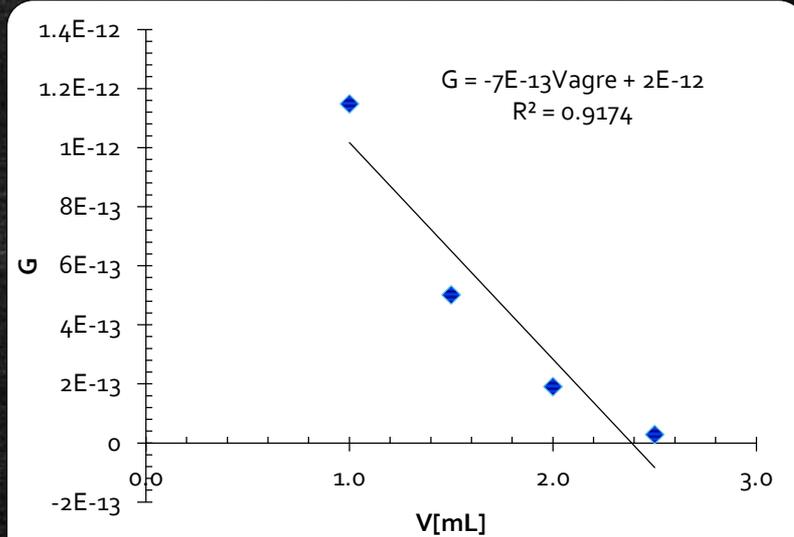
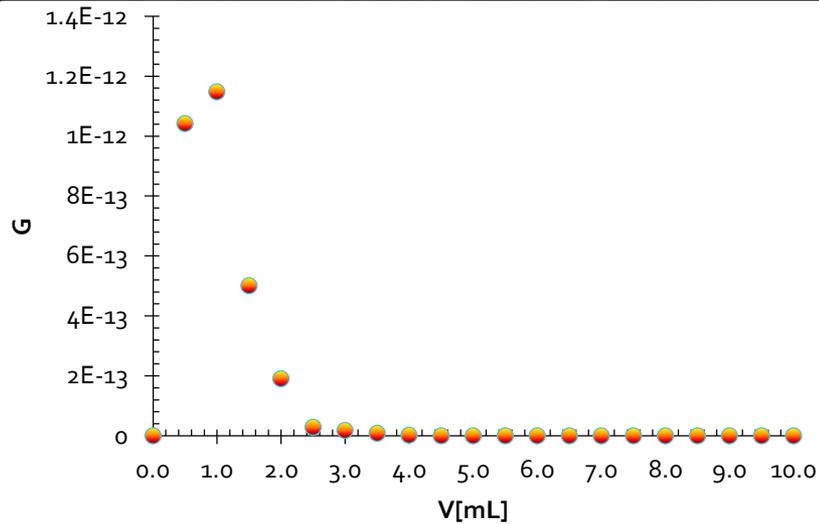
$$K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

$$K_a = \left[\frac{\left(\frac{1/2 v C_t}{(V_0 + v)} \right)^2 [\text{H}^+]^2}{\left[\frac{C_0 V_0 - v C_t}{(V_0 + v)} \right]} \right]$$

Ecuación. Después del tratamiento algebraico:

$$10^{-2pH} \left(\frac{V_0 + V_{agre.}}{V_{agre.}} \right) = \frac{K_a C_0 V_0}{(C_{OH^-})^2} - \frac{4(C_{OH^-}) K_a}{(C_{OH^-})^2} (V_{agre.})$$

Función de Gran para los datos experimentales



Función de Gran para un ácido débil

- Reacción operativa:

	$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$	
Inicio	$C_0 V_0$	
Agre.		$V_{agre} C_{OH^-}$
a.p.e	$(C_0 V_0 - C_{OH^-} V_{agre.})$	$\epsilon \quad C_{OH^-} V_{agre.}$

Constante de equilibrio

$$K_a = \left(\frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \right)$$

Sustituyendo los términos de acuerdo con la tabla de variación de especies:

$$K_a = \left(\frac{\frac{V_{agre} \cdot C_{OH^-}}{\cancel{V_{H_2O} + V_{agre} + V_0}} [H^+]}{\frac{C_0 V_0 - V_{agre} \cdot C_{OH^-}}{\cancel{V_{H_2O} + V_{agre} + V_0}}} \right)$$

Tratamiento algebraico

$$Ka = \left(\frac{V_{agre} \cdot C_{OH^-} [H^+]}{C_0 V_0 - V_{agre} \cdot C_{OH^-}} \right)$$

Despejando y si $[H^+] = 10^{-pH}$

$$10^{-pH} (V_{agre} \cdot C_{OH^-}) = Ka (C_0 V_0 - V_{agre} \cdot C_{OH^-})$$

Ejemplo para el CH_3COOH :

