

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1$$

$$\Delta v = v_2 - v_1$$

$$v_{promedio} = \frac{v_1 + v_2}{2}$$

$$\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_2 - \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_1$$

$$\Delta v_{promedio} = (v_{promedio})_2 - (v_{promedio})_1$$

$$(v_{promedio})_{promedio} = \frac{(v_{promedio})_2 + (v_{promedio})_1}{2}$$

Ejemplo: En la siguiente tabla se muestran los resultados (1ª y 2ª columna) de la valoración de una solución de una Base con HCl de concentración 0,1 F normalizado como reactivo titulante. Las columnas restantes muestran los cálculos usando las fórmulas escritas al inicio de este documento.

v (mL)	pH	v_{prom} (mL)	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	$(v_{prom})_{prom}$	$\frac{\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)}{\Delta v_{promedio}}$	$10^{pH} * v$
0.0	9.36	0.25	-0.22	0.5	0.12	0
0.5	9.25	0.75	-0.16	1	-0.08	889139705
1	9.17	1.25	-0.2	1.5	-0.04	1479108388
1.5	9.07	1.75	-0.22	2	-0.08	1762346332
2	8.96	2.25	-0.26	2.5	0	1824021679
2.5	8.83	2.75	-0.26	3	-0.16	1690207438
3	8.7	3.25	-0.34	3.5	-0.12	1503561701
3.5	8.53	3.75	-0.4	4	-0.32	1185954546
4	8.33	4.25	-0.56	4.5	-2.12	855184836
4.5	8.05	4.75	-1.62	5	-13.6	504908304
5	7.24	5.25	-8.42	5.5	15.52	86890041.4
5.5	3.03	5.75	-0.66	6	0.56	5893.35618
6	2.7	6.25	-0.38	6.5	0.36	3007.1234
6.5	2.51	6.75	-0.2	7	-0.04	2103.35877
7	2.41	7.25	-0.22	7.5	0.16	1799.27705
7.5	2.3	7.75	-0.14	8	0.04	1496.44674
8	2.23	8.25	-0.12	8.5	0.04	1358.59492
8.5	2.17	8.75	-0.1	9	-2.8033E-15	1257.24213
9	2.12	9.25	-0.1	9.5	-0.00421053	1186.43106
9.5	2.07	9.75	-0.06			1116.15268
10	2.04					1096.4782

Los datos del ejemplo fueron calculados con las fórmulas anteriores para obtener la **Primera derivada**. Para las primeras parejas de datos se tiene que:

PRIMERA COORDENADA

$$v_{promedio} = \frac{v_1 + v_2}{2} = \frac{(0.0 + 0.5)}{2} = 0.25 \text{ mL}$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = (9.25 - 9.36) = -0.11$$

$$\Delta v = v_2 - v_1 = (0.0 - 0.5) \text{ mL} = 0.5 \text{ mL}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta pH = pH_2 - pH_1 = (9.25 - 9.36) = -0.11 \\ \Delta v = v_2 - v_1 = (0.0 - 0.5) \text{ mL} = 0.5 \text{ mL} \end{array} \right\} \frac{\Delta pH}{\Delta v} = -0.22$$

SEGUNDA COORDENADA

$$v_{promedio} = \frac{v_1 + v_2}{2} = \frac{(0.5 + 1.0)}{2} = 0.75 \text{ mL}$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = (9.17 - 9.25) = -0.08$$

$$\Delta v = v_2 - v_1 = (1.0 - 0.5) \text{ mL} = 0.5 \text{ mL}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta pH = pH_2 - pH_1 = (9.17 - 9.25) = -0.08 \\ \Delta v = v_2 - v_1 = (1.0 - 0.5) \text{ mL} = 0.5 \text{ mL} \end{array} \right\} \frac{\Delta pH}{\Delta v} = -0.16$$

TERCERA COORDENADA

$$v_{promedio} = \frac{v_1 + v_2}{2} = \frac{(1.0 + 1.5)}{2} = 1.25 \text{ mL}$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = (9.07 - 9.17) = -0.1$$

$$\Delta v = v_2 - v_1 = (1.5 - 1.0) \text{ mL} = 0.5 \text{ mL}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta pH = pH_2 - pH_1 = (9.07 - 9.17) = -0.1 \\ \Delta v = v_2 - v_1 = (1.5 - 1.0) \text{ mL} = 0.5 \text{ mL} \end{array} \right\} \frac{\Delta pH}{\Delta v} = -0.20$$

y así sucesivamente...

Los datos del ejemplo fueron calculados con las fórmulas anteriores para obtener la **Segunda derivada**. Para las primeras parejas de datos se tiene que:

PRIMERA COORDENADA

$$(v_{promedio})_{promedio} = \frac{(v_{promedio})_2 + (v_{promedio})_1}{2} = \frac{(0.25 + 0.75)}{2} = 0.5$$

$$\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_2 - \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_1 = (-0.16 - (-0.22)) = 0.06$$

$$\Delta v_{prom} = (v_{prom})_2 - (v_{prom})_1 = (0.75 - 0.25) = 0.5$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_2 - \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_1 = (-0.16 - (-0.22)) = 0.06 \\ \Delta v_{prom} = (v_{prom})_2 - (v_{prom})_1 = (0.75 - 0.25) = 0.5 \end{array} \right\} \frac{\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)}{\Delta v_{prom}} = 0.12$$

SEGUNDA COORDENADA

$$(v_{promedio})_{promedio} = \frac{(v_{promedio})_2 + (v_{promedio})_1}{2} = \frac{(0.75 + 1.25)}{2} = 1.0$$

$$\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_2 - \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_1 = (-0.2 - (-0.16)) = -0.04$$

$$\Delta v_{prom} = (v_{prom})_2 - (v_{prom})_1 = (1.25 - 0.75) = 0.5$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_2 - \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_1 = (-0.2 - (-0.16)) = -0.04 \\ \Delta v_{prom} = (v_{prom})_2 - (v_{prom})_1 = (1.25 - 0.75) = 0.5 \end{array} \right\} \frac{\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)}{\Delta v_{prom}} = -0.08$$

TERCERA COORDENADA

$$(v_{promedio})_{promedio} = \frac{(v_{promedio})_2 + (v_{promedio})_1}{2} = \frac{(1.25 + 1.75)}{2} = 3.0$$

$$\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_2 - \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)_1 = (-0.22 - (-0.20)) = -0.02$$

$$\Delta v_{prom} = (v_{prom})_2 - (v_{prom})_1 = (1.75 - 1.25) = 0.5$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = -0.02 \\ \Delta v_{prom} = 0.5 \end{array} \right\} \frac{\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)}{\Delta v_{promedio}} = -0.04$$

y así sucesivamente...

Los datos del ejemplo fueron calculados con las fórmulas anteriores para obtener la **Función de Gran**. Para las primeras parejas de datos se tiene que:

v (mL)	pH	10 ^{pH} * v
0.0	9.36	0
0.5	9.25	889139705
1	9.17	1479108388
1.5	9.07	1762346332



$$10^{pH} * v = 10^{9.36} * 0.0 = 0$$

$$10^{pH} * v = 10^{9.25} * 0.5 = 889139705$$

$$10^{pH} * v = 10^{9.17} * 1.0 = 1479108388$$

$$10^{pH} * v = 10^{9.07} * 1.5 = 1762346332$$

y así sucesivamente...

Guía de colores para la gráfica deseada:

Función de Gran $pH = f(v)$ **Segunda derivada** $\left(\frac{\Delta \left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right)}{\Delta v_{promedio}} \right) = f(v_{promedio})_{promedio}$

Primera derivada $\left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} \right) = f(v_{promedio})$ **Función de Gran** $10^{pH} * v = f(v)$

En TODOS los casos es importante tener en cuenta cuales son las "parejas" de datos que se utilizaran para calcular los diferentes parámetros, o sea, SIN SALTARSE EL DATO ANTERIOR para cada coordenada nueva.

Es importante hacer notar que la valoración del ejemplo anterior corresponde al uso de HCl 0,1F como titulante, ya que si fuese NaOH, la ecuación de la Función de Gran es $10^{-pH} * v = f(v)$

Bibliografía.

1. Daniel C. HARRIS, QUIMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA, 3ª. edición. Barcelona 2007. Edit. Reverté