

pH-EXAO. Programari d'experimentació, simulació, i modelització de les corbes de valoració i del pH

Josep Maria Frigola Serra

Programa d'Informàtica Educativa, 1994.

PRESENTACIÓ

1. INTRODUCCIÓ

2. JUSTIFICACIÓ METODOLÒGICA I CURRICULAR

2.1 JUSTIFICACIÓ METODOLÒGICA

2.1 JUSTIFICACIÓ CURRICULAR

3. DESCRIPCIÓ DEL PROCEDIMENT I MEDIS PER A L'ELABORACIÓ DEL PROGRAMA

3.1 HIPÒTESI INICIAL DE TREBALL

3.2 DISSENY DEL PROGRAMARI pH - EXAO

4. DISSENY I DESCRIPCIÓ DEL MAQUINARI

4.1 DESCRIPCIÓ DEL SISTEMA DE MESURA

4.2 CONTROL DE DOSIFICACIÓ MITJANÇANT BOMBA PERISTÀLTICA

4.3 MESURA DEL VOLUM MITJANÇANT BARRERA ÒPTICA

4.4 MESURA de PH

4.5 LA PLACA D'ADQUISICIÓ DE DADES

4.6 CENTRAL DE CONNEXIONS

5 GUIA DEL PROFESSOR

Activitats d'aprenentatge

Orientacions per les activitats d'aprenentatge

6. PROCÉS D'INSTAL·LACIÓ REQUERIMENTS DE PROGRAMARI I MAQUINARI

7 GUIA DE UTILITZACIÓ

7.1 El menú Arxiu

7.2 El menú Dades

7.3 El menú Resultats

7.4 El menú Ajustaments

7.5 El menú Experiment

7.6 El menú Gràfiques

7.7 El menú R. Semilogarit

La Utilitat pHGRAF

BIBLIOGRAFIA

ANNEX 1:

LA REPRESENTACIÓ SEMILOGARÍTMICA DE VALORACIONS ÀCID - BASE

(Material de suport i de consulta pel professor / a)

ANNEX 2:

DETALLS FOTOGRÀFICS DEL MAQUINARI

UTILITZAT EN EL PROGRAMA pH-EXAO

PRESENTACIÓ

El programari d'experimentació, simulació i de modelització de valoracions àcid-base que es presenta pot considerar-se com una conseqüència d'un treball d'investigació i recerca realitzat en els dos últims anys, i orientat a l'experimentació assistida per ordinador en l'àrea de les ciències experimentals i el camp de la Química.

El fonament i el disseny teòric del programa com a tal, és fruit de treballs anteriors (1981, 84, 91,92).

De fet, el programari d'experimentació va ser dissenyat durant una llicència per estudis retribuïda, que em va concedir el departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya, durant el curs 1992-93.

Encara que l'any de llicència es va concretar en una Memòria, i en el programa VAC-BA (premiat en la 4^a convocatòria del concurs MEC-CIDE), el treball de recerca ha continuat en la vessant experimental, concretant-se en el programari pH-XAO que ara es presenta.

La incorporació del maquinari que controla el programa va ser realitzada pel professor Jordi Regalés i Barta a partir de treballs anteriors, i sobretot després de les Jornades Tècniques d'EXAO (Terrassa, febrer 1992) organitzades i realitzades pel Programa d'Informàtica Educativa (PIE), i també com a conseqüència de la col·laboració conjunta en uns Seminaris d'Experimentació per Ordinador realitzades el mateix any.

El fet de poder mesurar amb un elevat nivell de precisió, el pH i el volum de reactiu dispensat en una bureta, ens ofereix la possibilitat d'analitzar amb detall processos de valoració entre àcids i bases, difícilment realitzable pels mètodes tradicionals, i a un cost molt assequible per un centre d'ensenyament secundari.

Tenim de remarcar que tant el maquinari com el programari dels equips comercials per mesurar el pH de forma automàtica, degut al seu alt cost, resulta en la pràctica inviable de ser assumit per un centre d'ensenyament secundari.

Un dels aspectes més rellevant del programa, és la integració del mateix en el Laboratori de Química, o en l'aula de Tecnologia, en el qual els aspectes de simulació teòrica poden realitzar-se experimentalment, fent servir l'ordinador i el programa com a instruments de mesura a temps real.

En aquest sentit pensem, d'acord amb un plantejament constructivista, que es poden conjugar, en el mateix laboratori o aula, els mètodes de l'Ensenyança Assistida per Ordinador (EAO), amb les tècniques d'Experimentació Assistida per Ordinador (EXAO), sempre amb l'únic propòsit d'oferir a l'alumnat nous mètodes i eines d'ensenyament / aprenentatge.

L'autor agraeix al Programa d'Informàtica Educativa pel suport dispensat durant l'any de llicència d'estudis, i en concret al cap de l'Àrea d'Experiències, professor Santiago Manrique.

L'autor també agraeix molt especialment al professor Jordi Regalés i Barta de l'Àrea d'Experiències, per les aportacions, suggeriments i amabilitat a l'hora de buscar tant suport tècnic com recerca bibliogràfica.

Josep Maria Frigola Serra
Figueres, estiu 1994

1. INTRODUCCIÓ

El programa **pH-EXAO** i el material que es presenta és conseqüència del treball realitzat pel autor durant més de dos anys d'investigació i de recerca en el camp de l'experimentació assistida per ordinador.

De fet, el programa va ser dissenyat durant una llicència d'estudis retribuïda, que em va concedir el Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya.

(1). L'autor agraeix el suport dispensat per l'àrea d'experiències del Programa d'Informàtica Educativa, i en concret pel professor Jordi Regalés i Barta.

La incorporació del hardware al disseny del programa fou realitzada per J.Regalés a partir de treballs anteriors, i sobretot, després de les Jornades Tècniques d'Experimentació Assistida per Ordinador de l'any 1992. (2), i com a conseqüència de la col·laboració conjunta en uns Seminaris d'Experimentació per Ordinador realitzades el mateix any.

Un dels aspectes més rellevants del programa presentat, és la integració del mateix en el Laboratori de Química, o en l'aula de Tecnologia, en el qual els aspectes de simulació teòrica poden realitzar-se experimentalment, fent servir l'ordinador i el programa com a instruments de mesura real.

El fet de poder mesurar amb un elevat nivell de precisió, el pH i el volum del reactiu gastat en la bureta, ens ofereix la possibilitat d'analitzar en detall processos de valoració entre àcids i bases, difícilment realitzable pels mètodes tradicionals. A més, amb la incorporació del sensor comptagotes, i la bomba peristàltica, els dissenys dels quals s'inclouen, podent realitzar-se valoracions completament automàtiques a molt baix cost, amb uns resultats molt satisfactoris, i que solament poden trobar-se en equips comercials de preu molt elevat, i que en la majoria dels casos no poden ser assumits pels Centres d'Ensenyament Secundari. Els dispositius abans citats (sensor comptagotes i bomba peristàltica), en molts centres d'ensenyament poden ser construïts pels propis professors i alumnes en el Laboratori o a l'Aula de Tecnologia.

A l'apartat del disseny del Maquinari es donen els esquemes i la llista dels components dels dispositius abans citats.

El programa, de fet, és una aplicació pels equips d'EXAO distribuïts pel **PIE**.

En els objectius terminals del programa de simulació **VAC-BA**(3), ja es va remarcar fa dos anys, la idea de construir un programa, en el qual s'incloguessin les valoracions reals que estàvem experimentant amb els alumnes al laboratori, de forma completament automàtica

De fet, a les 1s Jornades de Software Educatiu (4), realitzades aquest curs, ja es va indicar que estava en fase de prova, un nou programa, en el qual s'incloïen tècniques d'experimentació, Simulació i Modelització de valoracions àcid-base, i

que s'estava experimentant amb els alumnes, amb material de cost reduït.

El treball que es presenta, per tant, té una triple funcionalitat. En un mateix programa s'inclouen, la tècnica de l'experimentació amb l'equip d'EXAO, el mètode de simulació de valoracions, i la modelització teòrica de valoracions experimentals. De fet, podrien ser tres programes independents, però s'han integrat en un de sol, a l'hora de tenir més funcionalitat, principalment quan s'ha de visualitzar al mateix temps la representació gràfica teòrica i la corba d'experimentació.

En la fase del disseny del programa **pH-EXAO**, s'ha intentat fer un nou tractament del mètode de modelització de valoracions experimentals, per corregir les limitacions d'alguns equips comercials. Des del punt de vista didàctic, aquestes limitacions poden portar a conceptes equivocats sobre alguns dels mecanismes de les valoracions, més quan es tracta de mesurar, simular i contrastar els resultats d'ambdós processos.

És en aquest sentit, que per a les valoracions estàndard hem introduït el mètode de la Representació Semilogarítmica. Amb aquest mètode podem fer simulacions, i també buscar models teòrics (modelització) de corbes experimentals, amb uns resultats molt satisfactoris.

A més, la modelització es realitza, no per a la gràfica completa, sinó per a cada una de les etapes, anterior i posterior al punt d'equivalència.

S'ha intentat dissenyar un programa que tingui un ampli espectre d'aplicació dins del sistema educatiu actual i futur. Partint dels processos més elementals, aquest programa pot fer-se servir dins de 3º de BUP, 4º d'ESO. Els nivells en els quals es pot fer servir a ple rendiment seria COU, 1er i 2on del nou batxillerat, i en els cicles formatius de formació professional de grau mig i superior de la família professional de química.

L'equip del maquinari necessari per a la realització de mesures en el laboratori s'ha construït a partir de materials comercials localitzables a qualsevol comerç del sector de l'electrònica.

La placa d'adquisició de dades que hem fet servir és la **PC-LABCARD** model PCL-812PG, distribuïda pel programa d'Informàtica Educativa, en alguns Centres d'ensenyament Secundari de Catalunya.

2. JUSTIFICACIÓ METODOLÒGICA I CURRICULAR

2.1 JUSTIFICACIÓ METODOLÒGICA

L'ensenyament de la Química al Batxillerat i en general a l'ensenyament Secundari, ha de contemplar, a més del coneixement de determinats conceptes i fenòmens, també la realització d'activitats que motiven als alumnes a construir

idees científiques i que siguin capaços d'explicar-les.

D'acord amb un enfocament constructiu de l'ensenyament (Novak i Gowin, 1989), creiem que en la química s'han de tractar conjuntament els continguts conceptuals, amb procediments, especialment de tipus pràctic.

Els treballs pràctics de laboratori han d'estar fonamentats, i no ser merament manipulatius. És per això, que creiem que és imprescindible el plantejament previ de la situació pràctica, per discutir-la i per fer un disseny de com portar-la a terme.

Pel cas de les valoracions àcid - base, els mètodes simultanis de simulació, experimentació i modelització teòrica, poden considerar-se un valuós instrument d'aprenentatge, per diverses raons que citem a continuació:

- Fent una simulació prèvia, els alumnes i les alumnes podran relacionar, per diferents àcids i bases, les diferents fases que tenen lloc durant una neutralització, és a dir, tindran que relacionar les diferents dissolucions reguladores o tampó que apareixen en les valoracions estàndard del tipus àcid fort i dèbil amb base forta i dèbil respectivament. Aquestes dissolucions reguladores o tampó, tenen un especial interès no solament en Química sinó també en Biologia.
- El salt brusc del pH en l'entorn del punt d'equivalència, és difícil de quantificar amb la utilització d'indicadors en el laboratori. És per això que es fa necessari l'estudi local del pH en l'entorn del citat punt, no solament per mètodes de simulació, sinó que també de forma experimental, comprovant en tot cas, que amb petites variacions de volum (gota a gota, amb el sensor comptagotes, o amb variacions de fins a 0,002 ml, si es fa servir la bomba peristàtica) són suficients per provocar un salt apreciable del pH.
- La superposició de diferents valoracions en una mateixa gràfica, per diferents concentracions dels reactius, tant de simulació, com experimentals suposa, de fet, un instrument d'aprenentatge que pot ser d'especial interès didàctic per als alumnes, o bé pel professor que vulgui saber prèviament el comportament d'una determinada valoració a realitzar.
- La possibilitat de trobar models teòrics de valoracions experimentals, realitzades en el laboratori (modelització de valoracions), constitueixen treballs pràctics que poden considerar-se propostes d'investigació. Això estaria en sintonia amb la idea de fer propostes alternatives: considerar els treballs pràctics com a investigació (Gil et al 1991)
- Els mètodes de simulació per ordinador han d'anar acompanyats, a ser possible, d'experimentació assistida amb el mateix ordinador. D'aquesta manera, els alumnes no troben el gran salt que suposa, en alguns casos, la confrontació entre el comportament teòric i la realitat experimental. Per això, hem integrat en el programa **pH-EXAO**, mètodes de simulació que poden considerar-se tècniques d'EAO (ensenyament assistida per ordinador) amb la metodologia **d'EXAO** (experimentació assistida per ordinador). En aquest sentit, l'ordinador pot considerar-se com a material de laboratori.

L'experimentació assistida per ordinador, fa servir l'ordinador per a la presa i el tractament automàtic de les dades experimentals. Per tant, pot considerar-se un instrument de mesura versàtil, capaç de registrar diverses variables amb una velocitat de captació adaptable a les necessitats de l'experiment.

L'ordinador com a " observador " d'experiències de laboratori, tal com les que s'inclouen en el programa **pH-EXAO**, realitza les següents funcions:

- L'obtenció i tractament de grans quantitats de dades.
- L'estudi experimental de fenòmens de difícil observació directa, tant per la intervenció de diverses variables, com per la velocitat d'evolució de l'experiment.
- La interpretació dels resultats: són tractats numèricament i gràficament de forma immediata, proposant possibles models de comportament.
- El registre de dades per a un posterior treball, amb diversitat d'aplicacions informàtiques (en el nostre cas, exportació de resultats al estàndard DBF, i gràfiques al format PCX).
- La repetició d'un mateix experiment en poc temps.
- La visualització per pantalla de processos en temps real.
- La difusió ràpida dels resultats, ja sigui en suport magnètic, com en paper, per ser analitzats pels alumnes, en els seus propis ordinadors domèstics.

L'objectiu, tant en l'Experimentació assistida per ordinador, com en la simulació, és que els alumnes treballin en entorns que afavoreixin l'aprenentatge significatiu, en els quals es puguin desenvolupar els conceptes i sistemes conceptuals de forma activa i participativa.

Tot el descrit anteriorment està d'acord amb una part del projecte americà (Seraphin, 1989), i més recentment amb la línia editorial del Journal of Chemical Education: Software (1992), els quals incideixen en la importància que té el plantejament previ de la situació pràctica. En el mateix sentit podem citar el projecte anglès (Ilpac, 1989).

De fet, la incorporació de medis i mètodes informàtics afavoreix la dinàmica dels treball de laboratori, simplificant els laboriosos treballs d'adquisició de dades i les de representació gràfica. En general, faciliten la formulació d'hipòtesis i la seva posterior verificació experimental. (Aranda, J; Ruiz, F, 1991)

El programa pH-EXAO, està per tant en sintonia i d'acord amb la filosofia i el mètode utilitzat en tot el projecte EXAO (Experimentació assistida per Ordinador) distribuït pel Programa d'Informàtica Educativa (PIE).

2.2 JUSTIFICACIÓ CURRICULAR

El programa pH-EXAO, i els materials que l'acompanyen es presenten

- Per a l'ensenyament Secundària Post-obligatòria (Batxillerat)
- Per als cicles formatius de Formació Professional de grau mig i superior de la

família professional de química.

- Com a mètode de treball d'experimentació, i d'aportació de la Tecnologia de la Informació en el laboratori o en l'aula de tecnologia amb suport informàtic, també està pensat per a que els professors i les professores el puguin utilitzar com a material de suport en l'Ensenyament Secundari Obligatori (ESO), en l'àrea de Ciències de la Naturalesa.

(Per exemple, com a mètode de comprovació del pH de diferents sabons líquids, begudes, etc. Mesura automàtica del volum i la temperatura en el laboratori, etc.)

Concretament, el programa i els seus materials, estan d'acord amb els objectius generals de **L'Àrea de Ciències de la Naturalesa i de la Salut**.

D'entre aquests objectius, tal com especifica el Real Decret pel que s'estableix **El Currículum Batxillerat**, citarem els següents:

- (del preàmbul): " Com a principi general, s'ha de ressaltar que la metodologia educativa en el batxillerat ha de facilitar el treball autònom de l'alumne, potenciar les tècniques d'indagació i investigació i les aplicacions i transferències de l'aprens en la vida real "
- (del punt 2 dels objectius generals de química): " resoldre problemes que se'ls plantegi als alumnes i les alumnes en la vida quotidiana, seleccionant i aplicant els coneixements químics rellevants "
- (del punt 3): " utilitzar amb autonomia les estratègies característiques de la investigació científica (plantejar problemes, formular i contrastar hipòtesis, planificar dissenys experimentals, etc.) i els procediments propis de la química per a realitzar petites investigacions. "
- (dels continguts): En l'apartat 6 s'hi citen explícitament com " reaccions d'especial interès " , les:
 - " reaccions àcid - base " , i
 - " els equilibris àcid - base en medi aquós, la dissociació de l'aigua i el concepte de pH "

Els components del disseny del maquinari, que controla el programa, també estan en sintonia amb els objectius generals de **l'Àrea de Tecnologia I i II**.

D'acord amb el Currículum abans citat, hem de remarcar els següents:

- (del punt 3 dels objectius generals de Tecnologia I i II): " valorar de forma sistemàtica aparells i productes de l'activitat tècnica per a explicar el seu funcionament, utilització i forma de control "
- (del punt 4.6 de tecnologia I): " Muntar un circuit elèctric o pneumàtic, a partir del plànol o esquema d'una aplicació característica "

- (del punt 4.5 de tecnologia II): " Muntar i comprovar un circuit de control d'un sistema automàtic a partir dels plànols o esquemes d'una aplicació característica "

En el capítol Descripció del procediment d'elaboració del programa, (apartat de maquinari), donem els plànols detallats de construcció del dispositiu comptagotes, i de la bomba peristàtica, que controla el programa pH-EXAO en els menús d'Experiment i Ajustaments.

3. DESCRIPCIÓ DEL PROCEDIMENT I MEDIS USATS PER A L'ELABORACIÓ DEL PROGRAMA

3.1 HIPÒTESI INICIAL DEL TREBALL

El problema principal que presenten les corbes de valoració entre àcids i bases és la localització gràfica dels punt d'equivalència. Aquesta localització resulta difícil en el laboratori degut al salt brusc que presenta el pH, i el gran marge de viratge que presenten els indicadors que s'utilitzen normalment.

La idea bàsica del treball fou la de trobar un algorisme general de programació de valoracions experimentals àcid - base, assistida per ordinador, de tal manera que es pogués seguir amb detall l'evolució del pH, inclòs en les proximitats del punt d'equivalència.

Els antecedents del programa es remunten a treballs anteriors (Frigola, 1981, 1984,1991)

Fins molt recentment, la majoria dels programes de simulació de valoracions eren semi estàtics, en el sentit d'utilitzar una o dues variables, com són les molaritats i els volums, per a cada tipus de valoració (Projecte Seraphin, 1989).

Amb la introducció de la Representació Semilogarítmica de valoracions (Frigola 1981,1984), es va veure que era possible de construir un algorisme general dinàmic de simulació de valoracions estàndard, inclòs per a àcids polipròtics. Aquest algorisme es va concretar informàticament en el programa VAC - BA (Frigola, 1992).

Paral·lelament amb els estudis de simulació, es varen fer experiments amb valoracions reals, trobant-se les següents dificultats que s'han anat solucionant durant aquests dos últims anys d'investigació:

- Les primeres plaques d'adquisició de dades per a ordenadors PC, eren de 8 bits, amb la qual cosa es tenia molt poca resolució per a l'escala del pH. Aquest problema és el que presentava la interfície CENT dels equips PHYWE dels primers equips LAO. Solament es podien traslladar a l'ordinador valors de pH compresos entre 3.5 i 10.5, amb unes variacions de 0.5 unitats de pH.

Les limitacions per a realitzar valoracions amb una mica de precisió eren per tant molt grans. A més, el calibrat del pH-metre, s'havia de realitzar manualment, així com el propi experiment.

La idea que teníem des d'un principi era que l'ordinador actués de pH-metre, utilitzant una sonda connectada a la interfície d'adquisició de dades i que la valoració fos completament automàtica, però amb l'opció de ser manual, en el cas de fer estudis molt a prop del punt d'equivalència (Jornades Tècniques d'EXAO, Terrassa, 1992)

Amb la introducció de les plaques d'adquisició de dades de 12 bits del tipus PC-LABCARD, el problema de la resolució del pH va quedar, en un principi, solucionat. Podíem mesurar variacions del pH de l'ordre de la centèsima. (0,01 unitats de pH)

- Per a realitzar una valoració automàtica, s'havia de controlar el volum de reactiu que sortia de la bureta. Aquesta opció solament la disposaven molt pocs equips comercials (5), amb la incorporació de l'anomenada bureta automàtica, a uns preus molt elevats, que eren impossibles de ser assumits per un centre d'ensenyament de Secundària (el preu, només de la bureta automàtica, sense cap accessori, ni programa, estava per sobre de les dues-centes mil pessetes, a l'any 1993). A més, els programes de software associats als equips, presentaven certes dificultats tècniques i gràfiques, per a ser incorporades a l'aula o al laboratori.

L'altra idea que teníem, consistia per tant, en dissenyar uns dispositius externs, de baix cost, que poguessin controlar el volum dispensat per la bureta, i que aquest control pogués ser programat i transmès a l'ordinador.

- El primer dispositiu que vàrem dissenyar fou el sensor comptagotes per infrarojos, que detectava el pas d'una gota. L'obertura d'aquest dispositiu de barrera havia de tenir unes dimensions específiques (màxim uns 20 mm.), ja que l'amplitud de la gota és relativament petita.

El dispositiu de barrera òptica de l'equip PHYWE presentava certes dificultats, degut a la seva llarga obertura. Per a experiments de mecànica, resultava idoni, però no per detectar el pas d'una gota. A més, aquest dispositiu, no portava incorporat cap potenciòmetre de regulació de la senyal. Per a la detecció d'una gota, aquest regulador potenciomètric resultava indispensable.

El dispositiu comptagotes que controla el programa **pH-EXAO**, i que descriurem en detall en l'apartat del material de hardware, incorpora les innovacions abans descrites, a un cost reduït. Amb ell es pot detectar el pas d'una gota, i per tant, controlar el volum dispensat per la bureta, sense que aquesta sigui automàtica, però amb uns resultats el suficientment fiables, per a realitzar valoracions, com si d'una bureta automàtica es tractés.

- El segon dispositiu que hem dissenyat per a controlar el volum de forma completament automàtica, ha estat la bomba peristàltica, que té les mateixes prestacions d'una bureta automàtica, però a un cost molt reduït.

La bomba amb la qual hem experimentat, té un cabal de 5 ml /min. (6), que és suficient per poder controlar amb l'ordinador variacions de 0,002 ml.

Amb la bomba s'ha incorporat un motor de corrent continu de 24 VDC.

Els plànols i les connexions dels dispositius anteriors es comenten en l'apartat de maquinari.

Amb la citada bomba es poden fer valoracions molt pròximes al punt d'equivalència, ja que podem controlar només amb el clic del ratolí de l'ordinador fins a 0,002 ml de volum de reactiu. Per això, en el tub del terminal de sortida del reactiu de la bomba, hem col·locat una agulla hipodèrmica microlance 30 G x 1/2 0,13 x 13.

Les valoracions tant amb el sensor comptagotes com amb la bomba peristàltica han estat experimentats en el laboratori amb els alumnes, havent realitzat diferents valoracions estàndard. El cost de tots els dispositius citats anteriorment, sensor comptagotes, bomba peristàltica amb els seu motor, i connexions auxiliars no sobrepassen les vint mil pessetes.

3.2 DISSENY DEL PROGRAMARI pH -EXAO

Per a controlar per ordinador tant el sensor comptagotes, com la bomba peristàltica, així com la sonda de pH, es varen presentar d'entrada diferents problemes, que es van anar solucionant durant l'últim any d'investigació. Aquestes dificultats, les podem concretar en els següents punts:

- Amb la interfície CENT, era impossible connectar simultàniament, el sensor comptagotes, la sonda de pH, la bomba peristàltica, i una possible sonda de temperatura per a fer compensació automàtica. Per això, la programació fou orientada des d'un principi per a les plaques d'adquisició de dades de 12 bits, com les anteriorment mencionades (PC - LABCARD).
- Al realitzar una valoració automàtica s'han de controlar simultàniament, com a mínim, dos sensors, la sonda de pH, i el sensor comptagotes o la bomba peristàltica.

El major problema va sorgir amb la sincronització entre el sensor comptagotes, i la sonda de pH, ja que l'ordinador no podia donar l'ordre de mesurar el pH, fins que la gota hagués arribat realment al vas de precipitats, i no hagués sortit de la bureta la següent gota.

Per a solucionar el problema hem construït un algoritme, de manera que la mesura del pH ve condicionada al fet de que el sensor comptagotes detecti el pas d'una gota, i només una, i aquesta arribi al vas de precipitats. És en aquest moment quan es produeix la mesura del pH, i sempre abans que el sensor detecti la sortida d'una nova gota que es dirigeixi cap al vas del reactiu a valorar.

Per a programar aquest algoritme hem hagut que fer ús directament de les interrupcions de software, ja que les funcions o drivers del fabricant solen ser tancades, i no contemplen casos específics.

En la presentació o portada del programa s'ha fet un esquema de la sincronització entre el sensor comptagotes i la sonda de pH.

D'aquesta manera, abans de fer una valoració amb el sensor comptagotes, convé veure el temps de sincronització entre gota i gota. De totes maneres el propi programa ens informa cada instant d'aquesta sincronització.

Amb la nostra bureta de treball, hem aconseguit valoracions amb una sincronització d'una gota cada segon, i amb un volum de la gota de 0,0525 ml. Hem d'indicar que aquest volum el mesura automàticament el propi programa, dins de l'opció ajust.

Abans de fer qualsevol experiment convé fer el calibratge de la bureta per a trobar el volum de la gota corresponent.

- Un altre dels problemes que es van plantejar en el disseny del software, fou el de l'ajust de la sonda de pH. Des d'un principi teníem clar que el programa havia de controlar qualsevol tipus de sonda, o pH-metre amb sortida per a registrador. En aquest sentit és el propi programa qui actua com a display de pH. Per això hem introduït les opcions de guardar ajust i obrir ajust, pel cas de que es treballi amb diferents sondes o pH-metres.

Per a fer l'ajust, convé només introduir la sonda en un tampó de $\text{pH} = 4$ i després en un tampó de $\text{pH} = 7$. El propi programa fa els càlculs corresponents i ens informa de que l'ajust s'ha realitzat correctament, o bé en cas contrari, ens informa de si volem repetir l'ajust. Una vegada realitzat un ajust satisfactòriament amb una sonda concreta, aquest pot guardar-se en un arxiu, per a posteriors experiments.

- Dins del programa, hem intentat fer un ampli tractament gràfic, per a poder fer un estudi molt localitzat de les corbes de valoració. Així, abans de fer una gràfica, tenim l'opció de buscar una zona concreta, i dins de cada zona, podem fer el zoom o ampliació corresponent.
- A la part de simulació de valoracions hem introduït les dades en una sola plantilla, en la qual tots els camps són variables. D'aquesta manera, es poden contemplar els resultats de totes les opcions estàndard possibles, amb els seus possibles esquemes, indicadors, punts d'equivalència, etc.

Aquest càlcul ha estat possible gràcies a la introducció de l'algoritme de la representació semilogarítmica (7) que descrivim en detall en el material del professor, i en el de suport.

Aquesta representació té l'avantatge de que podem conèixer amb una senzilla transformació gràfica el volum del reactiu necessari per a provocar qualsevol valor del pH. (per exemple, trobar el volum necessari de base per a tenir un $\text{pH} = 4,13$, en una valoració de 25 ml d'àcid dèbil + base forta de concentracions $C_a = 0,123 \text{ M}$ y $C_b = 0,156 \text{ M}$).

Un problema d'aquest tipus és de fet un problema invers, ja que la incògnita no és el pH, sinó el volum per a provocar aquest pH, que pot considerar-se com a dada.

Amb l'opció gràfica semilogarítmica que hem introduït en el programa PH -

EXAO, la solució del problema es realitza amb un senzill moviment del ratolí.

En el mateix programa s'inclouen unes ajudes i exemples sobre aquesta representació gràfica.

Hem d'indicar que aquesta opció gràfica en un principi havia estat dissenyada en suport paper i com a material de suport al professor. Finalment, decidim incorporar-la com una opció dins del mateix programa. Això ha suposat una sèrie de dificultats de programació, però creiem que tot això ha de beneficiar al professor i als alumnes. Aquesta opció és, per tant, inèdita, i esperem poder-la ampliar en un futur per a valoracions experimentals i inclòs amb àcids polipròtics.

Per altra banda, dins de la plantilla, també hem considerat la possibilitat de les valoracions no estàndard, ja que d'aquesta forma tenim guardades les dades de partida. De totes maneres, en aquests casos, s'ha de realitzar necessàriament la valoració experimental.

- Respecte al mètode de modelització de valoracions, hem intentat trobar el millor ajust teòric per a les dades experimentals. Dels programes comercials molt pocs són els que introdueixen el mètode de la modelització, tal com s'indica a Les Dossiers de L'ingenierie Educative, 1992. I si ho fan, apliquen tècniques estadístiques, com la prova del Chi - quadrat, per a tota la gràfica, amb els inconvenients que això suposa.

Nosaltres hem utilitzat les conseqüències de la Representació Semilogarítmica (R.S.), per a trobar la modelització de valoracions experimentals estàndard.

El mètode utilitzat és el següent: les corbes de valoració, en R.S. es comporten teòricament com a rectes de pendent igual a -1, amb la qual cosa hem aplicat tècniques de regressió lineal (mètode de l'ajust de mínims quadrats) als resultats experimentals, però no per a tota la valoració, sinó que per a cada una de les etapes de la mateixa.

D'aquesta manera, per a cada valoració experimental estàndard, hem pogut calcular dues rectes de regressió, una anterior i una posterior al punt d'equivalència, amb la següent estructura:

$$\text{pH} = a \cdot \text{LOG } A(\text{volum}) + b$$

Així, per a cada etapa de la valoració experimental, disposem d'un model teòric lineal en el qual qualsevol valor del pH és conegut, simplement a partir d'unes funcions que depenen directament del volum de reactiu dispensat per la bureta.

Els paràmetres **a** i **b** els calcula el propi programa pel mètode de regressió. A més, amb el model, es donen explícitament la forma de les funcions $A = A(\text{volum})$.

Per altre banda, en algunes valoracions, el paràmetre **b** resulta que coincideix

experimentalment amb el valor del pK amb la qual cosa, el mètode es pot utilitzar per a comprovar la validesa de les constants de l'àcid dèbil K . En altres casos, el paràmetre b , ens serveix per a comprovar els valors de la constant del de la base dèbil K .

Amb aquest procediment, es poden disposar, per tant, d'altres mètodes per a comprovar els valors no només de pK sinó també del pK , diferents dels utilitzats amb els ja clàssics equips assistits per ordinador anglesos **VELA** (School science review, 1985).

Hem pogut comprovar en molts casos, amb aquesta modelització, que els coeficients de correlació experimental en algunes etapes sol ser de $r^2 = 0,98$ (98%), que estan molt per sobre del coeficient $r^2 = 0,82$ (82%), obtingut amb una senzilla regressió parabòlica.

En la Guia del professor i en el material de suport, així com en les ajudes que incorpora el programa, es donen les pautes didàctiques per a realitzar aquestes modelitzacions de resultats experimentals.

4. DISSENY I DESCRIPCIÓ DEL MAQUINARI (8)

4.1 DESCRIPCIÓ DEL SISTEMA DE MESURA

El sistema usat per a la realització de les mesures experimentals es basa en la mesura de

- pH
- volum

Aquests valors són digitalitzats cap a l'ordinador a través d'un sistema d'adquisició de dades. El programa recull els valors, els processa, els emmagatzema en memòria i pot fer el tractament que es requereixi. Per exemple, realitzar una taula de valors, una gràfica cartesiana, etc.

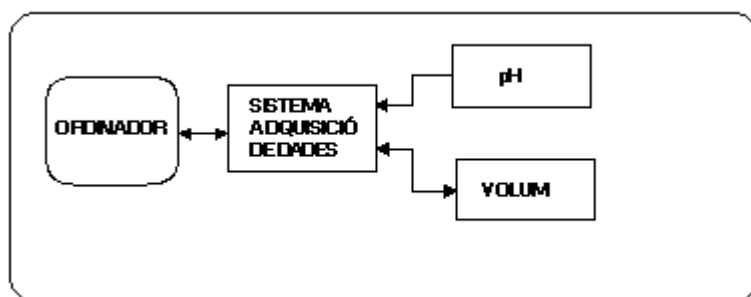


Fig. 1 Esquema d'adquisició de dades

La mesura del pH es realitza mitjançant qualsevol mesurador de pH comercial que disposi d'una sortida analògica per a enregistrator, d'aquesta manera, la versatilitat del sistema és molt més gran i es pot adaptar a les necessitats de l'usuari. Més endavant es donen indicacions dels emprats en les experiències

realitzades.

Per a la mesura de volum de líquid o dispensat es proposen dues tècniques diferents:

- Mesura i dosificació mitjançant bomba peristàltica
- Mesura mitjançant detector òptic de gotes

La primera solució és la que proporciona millors resultats ja que la precisió és més elevada, la cadència de dosificació es pot regular, i a més, el programa pot controlar la dosificació tallant el subministrament automàticament quan s'hagi acabat l'experiment.

El detector de gotes constitueix una solució adequada i de baix cost que permet la realització de tots els experiments realitzats, amb una bona precisió, però requereix més atenció per part de l'usuari. L'avantatge del detector és que treballa conjuntament amb qualsevol bureta, detectant la caiguda de les gotes.

L'adquisició de dades es pot realitzar amb qualsevol sistema d'adquisició de dades del mercat que compleixi certes especificacions tècniques. Ara bé, el programa presentat s'ha realitzat per a la placa PC - LABCARD.

En els apartats que segueixen s'explica en detall els circuits electrònics usats i la seva interconnexió. La major part dels components es troben en els comerços de components electrònics, dels més específics s'indica on pot adquirir-se. El cost dels materials anirà en funció dels que es necessitin. De forma orientativa, direm que el preu dels que es detallen pot oscil·lar al voltant de les 20.000 ptes (1994).

4.2 CONTROL DE DOSIFICACIÓ MITJANÇANT BOMBA PERISTÀLTICA

La bomba peristàltica és un tipus especial de bomba la missió de la qual és proporcionar un cabal fix d'un determinat líquid. Les bombes de laboratori es caracteritzen perquè presenten un calibratge de gran precisió.

La bomba s'acciona elèctricament, així pot ser controlada des de l'ordinador a través de la interfície adequada. El seu ús permet el control de l'experiment pràcticament sense intervenció per part de l'usuari, ja que el mateix programa permet establir les condicions de dosificació.

La bomba utilitzada en els experiments ha estat el model FPU102-24Vdc (9) que proporciona un cabal constant de 5mL/min, amb un tub de silicona de 1/16 ". L'accionament es realitza amb motor de corrent continu a un voltatge de 24 V i un consum de 350 mA. Es tracta d'una bomba de concepció simple, fàcil de mantenir i de baix cost, assequible a l'economia de qualsevol centre educatiu. El programa, tot i això, pot admetre el control d'altres bombes amb un nivell alt en tecnologia TTL.

- **Interfície de control de la bomba**

El circuit elèctric per efectuar el control des de l'ordinador és el següent:

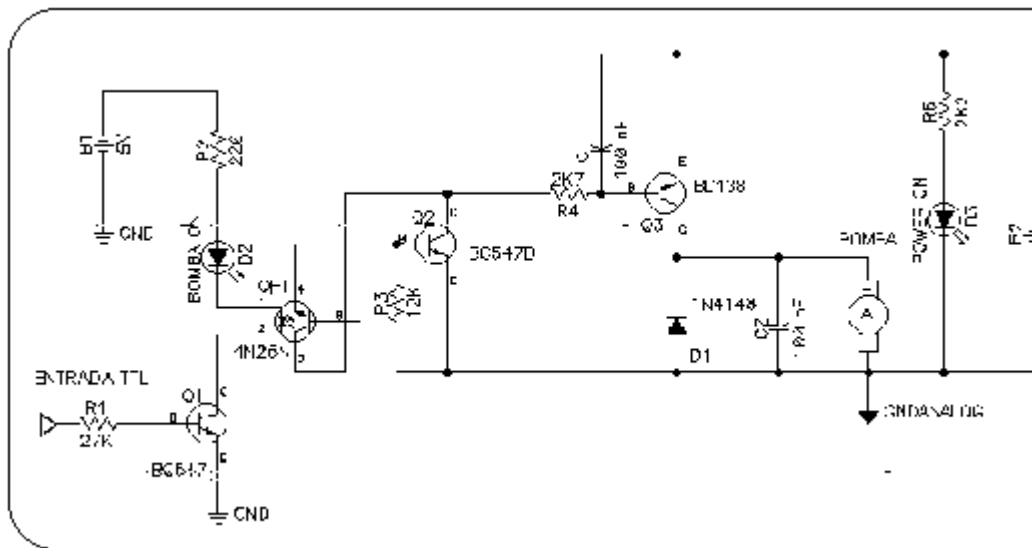


Fig. 2 Interfície de control de la Bomba Peristàtica

El circuit requereix dues fonts d'alimentació separades per a evitar inestabilitat en el disparament de la bomba. Una font de 5/6 V alimenta la part digital, i una font de 24 V 500 mA alimenta la part dedicada al control de la bomba peristàtica. La connexió entre ambdós circuits s'aconsegueix mitjançant un acoblament òptic amb l'optoacoplador 4N25. Les masses dels dos circuits estan separades. El control de marxa i parada de la bomba es realitza a través de l'entrada TTL que accedeix al transistor Q1. Amb un alt nivell TTL, s'activa el motor de la bomba i amb una nivell baix queda en repòs.

• Realització del muntatge

Si es desitja realitzar el muntatge és recomanable ubicar tots els elements a l'interior d'una caixa aïllada, així es facilita l'ús i el transport.

El muntatge dels circuits electrònics s'ha de realitzar sobre placa impresa estàndard de pas 2,5/10 " amb pistes longitudinals traçades o amb les illes de soldadura i amb les perforacions ja realitzades.

D'aquesta placa han de sortir les següents connexions:

- Cables a la bomba
- Cables a la font de 24 V
- Cables a la font de 5 V
- Cables a la interfície de l'ordinador

Segons mostra el següent esquema:

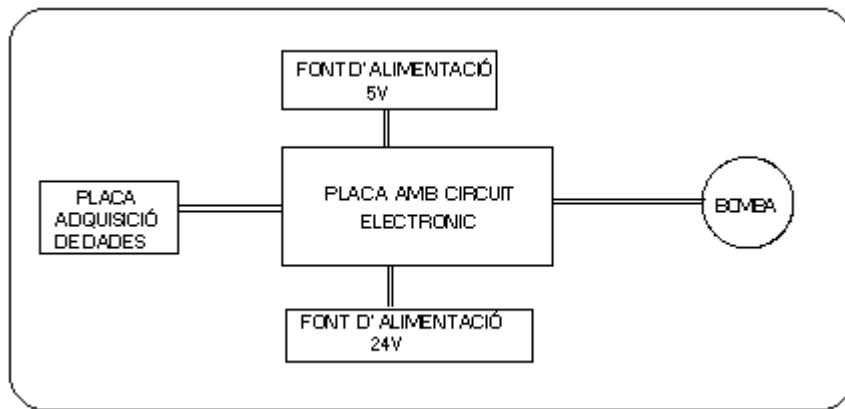


Fig. 3 Esquema del muntatge

La llista detallada de components és:

Resistors (1/2 W, 5%):

- R1, 27 K (vermell, violeta, vermell, or)
- R2, 220 W (vermell, vermell, marró, or)
- R3, 12K (marró, vermell, taronja, or)
- R4, 2K7 (vermell, violeta, vermell, or)
- R5, 2K2 (vermell, vermell, vermell, or)

Condensadors:

- C1, C2, 100 nF, poliester

Diodes:

- D1, 1N4148
- D2, Diode emissor de llum (LED) vermell
- D3, Diode emissor de llum (LED) verd

Transistors:

- Q1, Q2, BC547B
- Q3, BD138

Optoacoplador:

- Opt, 4N25

Varis:

- Font d'alimentació de 24V/500mA
- Font d'alimentació de 5V/100mA
- Bomba peristàltica FPU101-24Vdc
- Placa de circuit imprès perforada de pas 2,54
- Connectors

Per a la identificació de les plantilles dels components donem a continuació la distribució física dels més complexes:

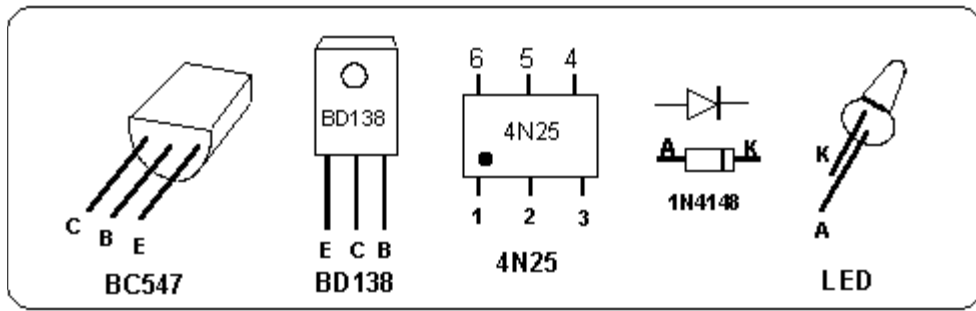


Fig. 4 Identificació física dels components

En el muntatge sobre la placa impresa s'ha de realitzar en el següent ordre:

- 1 Connectors / terminals de connexió
- 2 Resistors
- 3 Condensadors
- 4 Transistors i diodes
- 5 Optoacoplador

4.3 MESURA DEL VOLUM MITJANÇANT BARRERA ÒPTICA

Un mètode alternatiu a la bomba peristàltica per a la mesura de volum de líquid està constituït per un detector de gotes òptic que s'instal·la a la sortida d'una bureta. Cada vegada que una gota interromp la barrera òptica, el detector canvia d'estat i el programa actua com a comptador, d'aquesta manera, per acumulació, és possible saber la quantitat de volum dispensat amb la bureta. Aquest mètode es basa en el supòsit que el volum de totes les gotes dispensades per la bureta tenen el mateix volum i aquest és conegut. Empíricament s'ha comprovat aquesta premissa i els resultats han estat completament satisfactoris. Els millors resultats s'han obtingut amb buretes de qualitat, i amb obertura de pas de rosca.

En qualsevol cas, el primer pas a realitzar és el calibratge de la bureta per a poder mesurar el volum de la gota que dispensa. Aquest procés es realitza amb l'ajut del programa.

El sistema del comptador de gotes no permet el control automàtic de la dosificació, ja que solament realitza el comptat de les gotes. El control en tot cas el realitza l'usuari.

El detector de gotes es fonamenta en una barrera de llum infraroja que interromp la presència d'un objecte, i en el nostre cas una gota de líquid.

- **Realització del muntatge**

El muntatge del circuit es pot realitzar en una placa pre-impresa estàndard de pas 2,5/10 " de resina epoxy (fibra de vidre) ja que és insensible a la humitat, i presenta una millor rigidesa que la de baquelita. En primer lloc s'ha de retallar l'obertura per formar la barrera òptica fotoelèctrica, a continuació s'hi ha d'afegir una vareta per facilitar el seu ús en el laboratori. Les mesures orientatives són:

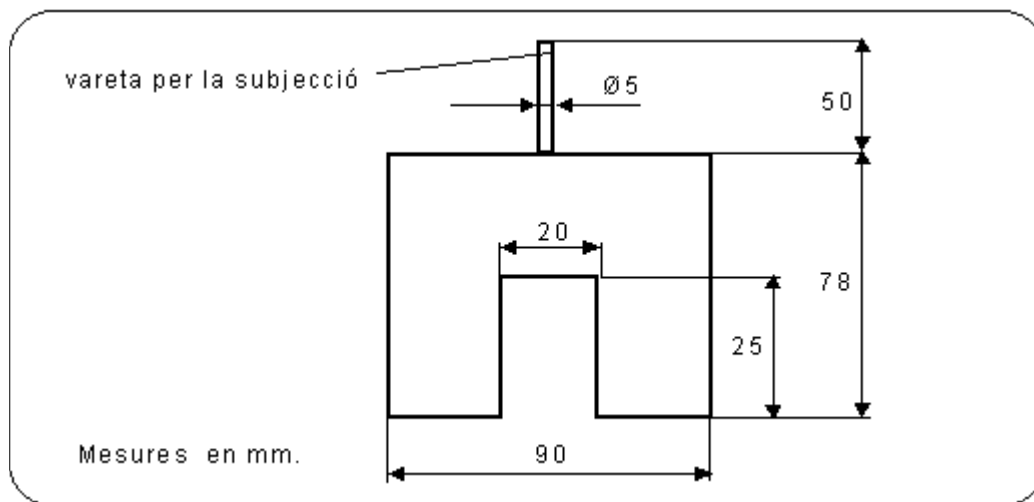


Fig. 7 Mesures orientatives del muntatge del detector òptic de gotes

El muntatge dels components es realitza sobre la mateixa placa de la que surt un cable amb tres fils cap a la interfície de l'ordinador

- Alimentació, +5V
- Massa, 0V
- Senyal de sortida

La llista detallada dels components és:

Resistors (1/2 W, 5%):

- R1, 100 W (marró, negre, marró, or)
- R2, 5K, potenciòmetre d'ajust soldable en placa impresa
- R3, 4K7 (groc, violeta, vermell, or)
- R4, 12K (marró, vermell, taronja, or)

Diodes:

- D1, TIL31
- D2, Diode emissor de llum (LED) vermell
- D3, 1N4148

Transistors:

- Q1, TIL81 o equivalent BPW77A
- Q2, BC547B

Circuit integrat:

- U1, 7414

Varis:

Font d'alimentació de 5V/100mA

Placa de circuit imprès perforada de pas 2,54

Connectors

Els components s'han de soldar en el mateix ordre que hem indicat abans.

Per la identificació de les patilles dels components donem a continuació la distribució física dels que no apareixen en el requadre anterior:

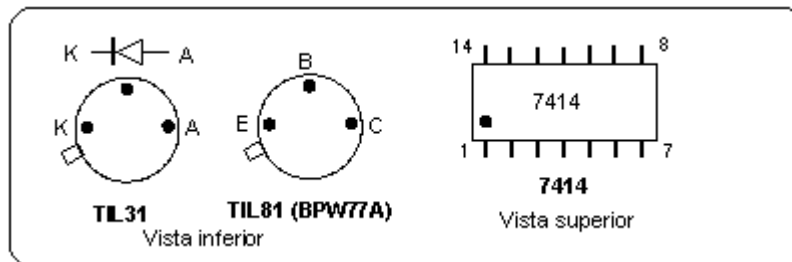


Fig. 8 Identificació de les patilles dels components

Es recomana que el muntatge del circuit integrat 7414 es faci en la mateixa placa.

L'emissor i receptor d'infrarojos s'han de muntar doblant les patilles per aconseguir que estiguin front una de l'altra. En aquests elements s'ha de prestar atenció en la identificació de les seves patilles. Abans de posar en marxa el detector, s'ha de col·locar el potenciòmetre a la meitat del seu recorregut.

Quan es posi en marxa, ja regulat, el potenciòmetre i ajustat, l'alineació de l'emissor i el receptor, s'ha de aconseguir que el diode LED D2 estigui apagat. En aquestes condicions al interrompre la barrera òptica, amb un paper o amb la mà, el LED s'ha d'encendre. A continuació s'instal·la a la sortida d'una bureta, tot ajustant el potenciòmetre perquè detecti el pas de les gotes.

4.4 MESURA DE pH

Per la mesura de pH pot utilitzar-se qualsevol pH-metre que disposi d'una sortida analògica per registrador.

En les nostres experiències hem utilitzat quatre tipus diferents, amb resultats prou equivalents.

Els instruments utilitzats han estat aquests:

- pH-metre LUTRON pH - 206 (10)
- pH-metre CRISON micropH 2001
- pH-metre Blue Box de Philip Harris
- Electrodes de pH preamplificats PHE-1304-EB de Omega Engineering

L'opció de menys cost és l'última, i la de millor precisió és la de CRISON. Existeixen

al mercat altres instruments per mesurar el pH que igualment poden servir.

4.5 LA PLACA D'ADQUISICIÓ DE DADES

La placa d'adquisició de dades ha de tenir com a mínim les següents característiques:

- Convertidor analògic - digital de 12 bits, amb uns marges de tensió d'entrada bipolars seleccionables per software entre $\pm 0.3V$ y $\pm 5V$
- Línies de sortida i d'entrada digitals TTL

En el mercat existeixen plaques que compleixen aquests requisits, de les quals hem seleccionat la placa PCL-812PG de la sèrie PC-LabCard de Advantech Co. (11) distribuïda pel PIE. És una placa que compleix les necessitats descrites i és de baix cost.

4.6 CENTRAL DE CONNEXIONS

Per connectar els diferents elements del sistema hem utilitzat una placa externa que hem anomenat central de connexions a la que podem connectar:

- **Interfície de la bomba peristàltica:**

- senyal d'activació
- alimentació +5V
- massa digital

- **Detector de gotes**

- senyal d'activació
- alimentació +5V
- massa digital

- **Mesurador de pH**

- entrada de senyal
- massa
- Alimentació de 5V (Per elèctrodes preamplificats)

- **Font d'alimentació (5V)**

- + 5V
- 0 V (massa)

- **Connexió a la placa d'adquisició de dades**

La central de connexions està condicionada al tipus de placa d'adquisició de dades, ja que el connector de connexió és diferent en cada cas.

Les connexions als diferents elements poden realitzar-se fent servir connectors apropiats tipus jack o DIN o bé mitjançant regletes de connexió amb fils soldables al circuit imprès. L'única connexió que requereix un connector adequat és la de la interfície.

- **Central de connexions per la PCL- 812PG**

En cas de fer servir la placa d'adquisició de dades PCL-812PG es requereix un connector per cable pla de 20 vies, així com un cable de connexió de 20 vies amb connector als dos costats.

La central s'ha de connectar al connector CN2 de la placa d'adquisició de dades. L'esquema de la central de connexions seria, per tant, el següent:

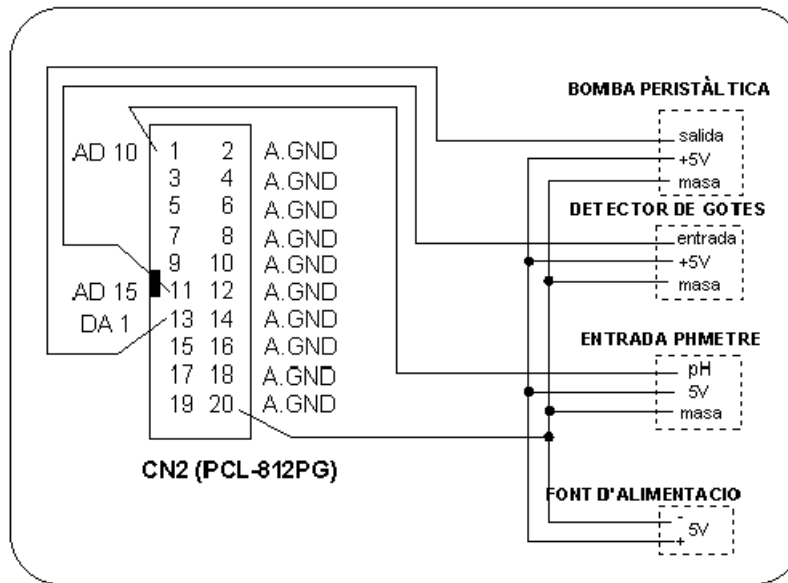


Fig. 9 Central de connexions per la interfície PCL-812PG

5. GUIA DEL PROFESSOR

pH-EXAO és un programari en el qual s'han integrat processos d'experimentació, de simulació i de modelització de valoracions àcid-base.

Creiem que amb el programa s'han de realitzar una sèrie d'activitats, que tenen per objectiu aconseguir un millor aprenentatge pels alumnes.

Aquesta guia d'activitats està dissenyada per ser utilitzada pel professorat. No obstant això, les professores i professors poden dissenyar les activitats que estimin més convenients per ser utilitzades amb el programa, o utilitzar aquelles que millor creguin que s'adapten a la seva programació.

El programari pH-EXAO, pot ser utilitzat tant en el laboratori amb la interfície PCLAB i els equips d'EXAO, com en l'aula d'informàtica per estudiar aquelles valoracions experimentals que ja incorpora el programa, o per dissenyar noves valoracions a realitzar. En tot cas, s'ha de considerar com un material de suport i d'aprenentatge.

Com a material de suport pel professorat, podeu consultar el crèdit " Corbes de

valoració àcid-base amb suport informàtic " (12). Aquest crèdit s'ha estructurat seguint les pautes derivades del Disseny Curricular i de Les Tecnologies de la Informació del Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya.

A continuació donem les activitats d'aprenentatge i les orientacions didàctiques corresponents, que creiem que poden seguir-se conjuntament amb el programari pH-EXAO.

Per veure en detall la descripció d'aquestes activitats i els exemples i exercicis que s'hi descriuen, consulteu el material del crèdit abans esmentat.

En les activitats del crèdit es presenten molts exemples i exercicis amb les solucions i orientacions didàctiques corresponents.

ACTIVITATS D'APRENTATGE

- 1. Identificació de les reaccions químiques entre àcids i bases
- 2. Definició de Neutralització. L'escala de pH. Indicadors
- 3. Distinció entre àcids i bases forts i dèbils
- 4. Identificació de les dissolucions de sals. Hidròlisi i dissolucions reguladores
- 5. Estudi de les valoracions àcid - base.
- 6. Construcció de les corbes de valoració.
- 7. Representació gràfica de les valoracions.
- 8. Presentació i descripció del programa de simulació de valoracions PH-EXAO
- 9. Preparació de gràfiques amb el programa PH-EXAO
- 10. Resolució d'exemples i exercicis amb el programa PH-EXAO
- 11. Estudi local de les corbes de valoració amb el programa PH-EXAO i la utilitat pHGRAF.
- 12. Experimentació real de les corbes de valoració.
- 13. Valoracions experimentals i models teòrics.

ORIENTACIONS PER A LES ACTIVITATS D'APRENTATGE

ACTIVITAT 1: LES REACCIONS ÀCID - BASE

ORIENTACIONS:

La primera activitat està destinada a extreure els conceptes inicials que tenen els alumnes i les alumnes sobre els àcids i les bases.

També està orientada a introduir de manera senzilla les diferents teories sobre els conceptes d'àcid i de base.

En aquesta primera activitat convé que els professors i les professores tractin els següents aspectes:

- Debat preliminar a classe sobre els pre-conceptes relatius a les reaccions àcid - base.
- Introducció dels conceptes empírics referents a les substàncies químiques anomenades àcids i bases.

- Descripció i pràctica amb indicadors com la fenolftaleïna, el vermell de metil, i el tornassol, a fi de reconèixer alguns àcids i bases típics del laboratori.
- Presentació i descripció de la Teoria de Arrhenius de la dissociació iònica amb exemples concrets.
- Presentació i descripció de la Teoria de Brønsted i Lowry fent especial atenció als parells conjugats àcid / base.
- Introducció de la Teoria de Lewis.
- Construcció d'un mapa conceptual, o bé, una taula comparativa sobre les teories que s'han descrit.

ACTIVITAT 2: L'ESCALA DE pH

ORIENTACIONS:

La segona activitat té per objectiu introduir de manera intuïtiva i senzilla el concepte de pH, utilitzant exemples concrets.

També està orientada a fer una presentació dels indicadors que més s'utilitzen en les reaccions de neutralització entre àcids i bases.

Si es disposa d'un pH-metre senzill de tipus portàtil de butxaca, els alumnes i les alumnes, podran fer comparacions sobre el pH de diferents substàncies. Aquestes comparacions tenen per objectiu fer veure la necessitat del pH-metre com instrument de precisió per mesurar el pH, i els indicadors com substàncies que canvien de color segons el valor del pH.

En aquesta segona activitat convé que els professors i les professores tractin els següents aspectes:

- Introducció del concepte de solució àcida, bàsica i neutra, a partir del producte iònic de l'aigua.
- Definició de l'escala de pH, amb exemples concrets.
- Presentació dels indicadors de pH més usuals, fent constar en cada cas, el color en solució àcida, el color en solució bàsica, i l'interval de pH.
- Realització d'exemples i experiències per reconèixer el pH de diferents substàncies.
- Realització d'activitats pràctiques i preparació d'experiències, on es posi de manifest el salt del pH que es produeix al neutralitzar un àcid amb una base, així com el canvi de color del indicador utilitzat.

ACTIVITAT 3: ÀCIDS I BASES FORTS I DÈBILS

ORIENTACIONS:

L'objectiu d'aquesta activitat està fonamentada a fer una distinció entre la força dels àcids i les bases. També té per objectiu fer un estudi detallat del mètode de càlcul del pH per cada cas, segons sigui l'àcid o la base forta o dèbil.

En aquesta tercera activitat convé que els professors i les professores tractin els següents aspectes:

- Introducció del concepte d'electròlit fort, és a dir, d'aquell que està totalment dissociat.
- Introducció del concepte d'electròlit dèbil, és a dir, d'aquell que està parcialment dissociat.
- Introducció del concepte de constant de dissociació de l'àcid o constant d'acidesa, i constant de dissociació de la base o de basicitat.
- Realització de problemes pel càlcul del pH d'àcids forts.
- Realització de problemes pel càlcul del pH d'àcids dèbils.
- Realització de problemes pel càlcul del pH de bases fortes.
- Realització de problemes pel càlcul del pH bases dèbils.
- Realització d'un quadre comparatiu pel càlcul del pH dels diferents tipus, indicant si es fa servir l'equació quadràtica o bé la solució aproximada.
- Realització d'exemples concrets d'aplicació on es posi de manifest la necessitat o no de les aproximacions previstes.

ACTIVITAT 4: HIDRÒLISI I DISSOLUCIONS REGULADORES

ORIENTACIONS:

Aquesta activitat té per objectiu introduir el concepte de dissolució reguladora de pH o dissolució tampó, i també la hidròlisi de les sals.

Aquestes dissolucions juguen un paper molt important a l'hora de comprendre l'evolució del pH que s'experimentarà en les valoracions entre àcids i bases.

En aquesta quarta activitat convé que els professors i les professores tractin els següents aspectes:

- Introducció del concepte d'hidròlisi.
- Càlcul del pH de sals d'àcid dèbil i base forta amb la realització d'exemples.
- Càlcul del pH de sals d'àcid fort i base dèbil amb la realització d'exemples.
- Càlcul del pH de sals d'àcid dèbil i base dèbil, i sals d'àcid fort i base forta amb la realització d'exemples.
- Introducció del concepte de dissolució reguladora o tampó.
- Càlcul del pH d'una dissolució d'àcid dèbil i una de les seves sals amb la realització d'exemples concrets sobre l'àcid acètic i l'acetat de sodi.
- Càlcul del pH d'una dissolució de base dèbil i una de les seves sals amb la realització d'exemples concrets sobre l'amoniàc i una sal d'amoni.
- Realització d'un mapa conceptual o quadre comparatiu pel càlcul del pH dels diferents tipus, d'hidròlisi i dissolucions reguladores, indicant si es fa servir l'equació de segon grau o bé la solució aproximada.

ACTIVITAT 5: VALORACIONS ÀCID - BASE

ORIENTACIONS:

Aquesta activitat té per objectiu introduir el concepte de neutralització i de

valoració, així com els diferents tipus que es poden presentar. Convé que els alumnes i les alumnes tinguin clar també que en una valoració es poden presentar diferents etapes o fases que no són més que dissolucions reguladores o hidròlisi de les sals que es ja varen estudiar a l'activitat 4.

Seria interessant que en aquesta activitat els professors i les professores tractessin els següents aspectes:

- Concepte de neutralització i de valoració entre àcids i bases.
- Concepte de punt d'equivalència.
- Tipus de valoracions que es poden presentar.
- Etapes o fases d'una valoració amb la construcció d'un mapa conceptual per comprendre que una mateixa etapa es pot produir en valoracions de diferent tipus. Seria interessant que en el mapa conceptual hi figurés el tipus de control del pH per cada etapa.
- Realització dels càlculs estequiomètrics en una valoració senzilla. Es pot considerar per començar la valoració de 25 ml d'àcid acètic 0,1 M a l'afegir gradualment 5 ml d'hidròxid de sodi 0,1 M fins un volum final de base de 50 ml. Convindria que els càlculs es fessin separatament per cada etapa.
- Realització dels càlculs estequiomètrics per la valoració d'un àcid fort amb una base forta, i d'un àcid fort amb una base dèbil.

ACTIVITAT 6: CONSTRUCCIÓ DE LES CORBES DE VALORACIÓ.

ORIENTACIONS:

L'objectiu bàsic d'aquesta activitat és la construcció numèrica de les corbes de valoració entre àcids i bases forts i dèbils. Es poden presentar quatre tipus ben diferenciats que són:

- valoració d'àcid dèbil i base forta (ADBF)
- valoració d'àcid dèbil i base dèbil (ADBD)
- valoració d'àcid fort i base forta (AFBF)
- valoració d'àcid fort i base dèbil (AFBD)

Convé fer la distinció que la valoració pot ser del tipus àcid + base (és a dir, s'afegeix base a l'àcid), o bé del tipus base + àcid (en aquest cas és l'àcid qui es posa en la bureta i s'afegeix a la base que es troba en el vas de precipitats).

Els punts per construir les corbes de valoració es poden trobar a partir de càlculs estequiomètrics com els que es varen estudiar a l'activitat 5.

Aquest tipus de càlculs es poden sistematitzar i generalitzar si s'utilitza el mètode de la representació semilogarítmica que es descriu en aquesta activitat 6.

Els professors i professores podran comprovar que, amb aquesta representació, el mètode de càlcul del pH en cada una de les etapes resulta molt més fàcil i còmode, ja que els resultats es poden generalitzar per diferents valors de les concentracions i constants dels àcids i bases.

Si es fa servir el mètode tradicional, que considera cada addició de volum de base com un problema diferent, pot resultar molt laboriós i pesat pels alumnes el càlcul dels punts de la gràfica d'una valoració.

En aquests casos, resulta, a vegades, que els alumnes es perden en les operacions matemàtiques, deixant de banda el tipus de valoració que s'està realitzant i l'etapa o la fase de la valoració on es troben.

Convindria que els professors i professores miressin en detall el contingut de l'activitat 6, així com les taules i els exemples concrets que hi figuren.

Aquesta activitat pot considerar-se com una generalització i sistematització dels càlculs tradicionals del pH de les valoracions estàndard.

ACTIVITAT 7: REPRESENTACIÓ GRÀFICA DE LES VALORACIONS

ORIENTACIONS:

L'objectiu d'aquesta activitat és la construcció gràfica de les corbes de valoració entre àcids i bases forts i dèbils, i la superposició en una mateixa gràfica de dues o més valoracions.

Seria convenient que els alumnes representessin les valoracions numèriques obtingudes en l'activitat 6 en un paper mil·limetrat, hi que ho fessin per a diferents valors de les concentracions dels reactius.

També seria convenient que en una mateixa gràfica es representessin diferents valoracions tant del tipus àcid + base com base + àcid.

Per exemple: resulta didàctic fer la superposició d'aquestes dues valoracions:

- valoració I: 25 ml de àcid acètic 0,1 M + hidròxid de sodi 0,1 M
- valoració II: 25 ml de àcid acètic 0,2 M + hidròxid de sodi 0,2 M

En aquesta gràfica es pot comprovar i s'hauria de comentar als alumnes que l'etapa reguladora acètic/ acetat és la mateixa en les dues valoracions, però no l'etapa d'excés d'OH⁻ (el tram de la gràfica de la valoració II, que correspon a una concentració de base igual a 0,2 M, es troba lleugerament per sobre del tram de la gràfica de la valoració I).

En aquesta activitat 7 es descriuen les gràfiques segons la representació semilogarítmica.

Si es creu convenient es poden presentar als alumnes.

Aquestes gràfiques presenten l'avantatge que són molt fàcils de construir, doncs són rectes de pendent igual a -1 en paper semilogarítmic, i són independents de les concentracions dels reactius. A més a més, per cada tram de la gràfica es té una única recta, que es pot fer servir per calcular els valors (volum, pH) de valoracions de diferents concentracions, si es coneix el punt d'equivalència de

cada una d'elles.

ACTIVITAT 8: EL PROGRAMA PH-EXAO

ORIENTACIONS:

En aquesta activitat es presenta el programa PH-EXAO de valoracions àcid - base.

És convenient que abans d'utilitzar el programa es llegeixi detalladament la guia d'utilització.

Aquesta guia es troba al final del crèdit. Les parts bàsiques de la guia són:

- Guia del professor
- Descripció d'opcions
- pantalla inicial i menús
- descripció de les opcions de cada menú
- Guia de l'alumne
- opcions del programa
- orientacions didàctiques
- Material complementari i de suport. Gràfiques

La primera opció que s'ha d'estudiar en detall és l'entrada de dades. Convé que els alumnes es familiaritzin amb la plantilla de les dades que s'entrin i amb el tipus de visualitzacions que es poden presentar amb el menú resultats.

Seria interessant que en aquesta activitat, els professors i les professores, tractessin els següents aspectes:

- Entrada de dades amb l'opció **Entrar** del menú **Dades**. I les sub-opcions d'aquest menú
- Visualització de resultats amb el menú **Resultats**
- Visualització dels esquemes de les valoracions amb l'opció **Esquema** del menú **Resultats**
- Simulació de resultats a l'entorn del punt d'equivalència.
- Com imprimir i desar els resultats de les valoracions.

ACTIVITAT 9: GRÀFIQUES AMB EL PROGRAMA PH-EXAO

ORIENTACIONS:

L'objectiu d'aquesta activitat és la construcció gràfica de les corbes de valoració entre àcids i bases forts i dèbils, fent servir les opcions gràfiques que ofereix el programa PH-EXAO.

Seria convenient que en aquesta activitat els professors i les professores tractessin els següents aspectes:

- Descripció detallat del menú **Gràfica**

- Estudi de l'opció **Corba vol - pH** i les sub-opcions corresponents.
- Practicar amb l'opció d'ampliació o zoom d'una part de la gràfica, i amb les guies i el moviment de ratolí.
- Estudi de l'opció **Superposar Corbes**. Seria convenient que es fessin, per exemple, algunes d'aquestes superposicions gràfiques:
 - valoracions àcid + base, i base + àcid del mateix tipus de valoració o diferent.
 - valoracions amb la mateixa concentració d'àcid i diferent concentració de base.
- Realització d'exemples concrets i senzills fent servir totes les opcions del menú **gràfica**.

ACTIVITAT 10: EXEMPLES I EXERCICIS

ORIENTACIONS:

En aquesta activitat es proposen uns exemples i uns exercicis que el mateix programa PH-EXAO ja incorpora.

Els exemples tenen per objectiu familiaritzar-se amb el programa i el seu entorn.

En els exercicis es presenten qüestions que s'han de resoldre utilitzant el programa. En aquests casos seria convenient que es comparessin els resultats amb els que s'obtenen fent servir el mètode de càlcul de valoracions que es va explicar en les activitats anteriors. En una finestra del programa hi figuren les respostes dels exercicis.

Tant els exemples com els exercicis constitueixen models orientatius que es poden canviar i adaptar-se a diferents dades dels reactius.

Es convenient, tant en els exemples com en els exercicis, seguir l'ordre creixent de les activitats.

Si es volen imprimir les gràfiques de les valoracions, o bé exportar-les al format estàndard *.PCX, convé que s'utilitzi el programa exterior **pHGRAF** que s'acompanya amb el disquet del programa.

ACTIVITAT 11: ESTUDI LOCAL DE LES CORBES DE VALORACIÓ

ORIENTACIONS:

En aquesta activitat es proposen uns exemples que tenen per objectiu fer un estudi localitzat d'una part de la corba de valoració, utilitzant l'opció d'ampliació o zoom de la gràfica, i la utilitat exterior pHGRAF.

Amb aquestes opcions es poden estudiar en detall parts molt localitzades d'una gràfica que per mètodes tradicionals resulta molt laboriós de fer-ho.

Seria convenient que en aquesta activitat els professors i les professores tractessin aquests aspectes:

- Estudi gràfic localitzat de l'evolució del pH en una etapa reguladora tant del tipus àctic/acetat com d'amoniàc/amoni.
- Estudi gràfic localitzat de l'evolució del pH en una etapa d'excés d'OH⁻ i d'excés d'H⁺.
- Resultat gràfic localitzat del càlcul del volum de reactiu afegit per produir un determinat valor del pH. Resulta interessant comparar aquests resultats amb els que s'obtenen amb el mètode tradicional de càlcul que resulta bastant laboriós. Convé fer pràctiques amb diferents valors del pH, tant per una com per varies gràfiques.
- Estudi numèric i gràfic de com evoluciona el pH a l'entorn del punt d'equivalència per valoracions de diferents tipus i concentracions.

ACTIVITAT 12: EXPERIMENTACIÓ REAL DE LES CORBES DE VALORACIÓ

ORIENTACIONS:

Aquesta activitat té per objectiu experimentar en el laboratori les corbes de valoració.

Les corbes de valoració reals en el laboratori s'obtenen al representar gràficament els valors que marca el pH-metre en funció dels mil·lilitres del reactiu que s'afegeix.

És convenient realitzar experimentalment els diferents tipus de valoracions que s'han estudiat teòricament.

Com se sap, el punt d'equivalència és difícil de quantificar en el laboratori, per això, amb l'ajuda d'un pH-metre i de l'indicador més apropiat, podem prendre valors pròxims a l'entorn d'aquest punt.

Matemàticament sabem que en el punt d'equivalència es produeix el fet que la derivada és màxima. Aquesta propietat ens pot permetre experimentalment de trobar el valor del volum per el qual la derivada numèrica del pH respecte del volum és màxima. Així, podem deduir, experimentalment, els valors del pH i del volum en el punt d'equivalència.

Per altra part, en les valoracions en que l'àcid és dèbil, sabem que el pKa coincideix amb el valor del pH en el punt on el volum és igual a la meitat del punt d'equivalència. Això ens permet de comprovar experimentalment els valors de la constant K.

Seria convenient que en aquesta activitat els professors i les professores tractessin els següents aspectes:

- Descripció dels estris que es necessiten per fer una valoració real en el laboratori.
- Calibratge d'un pH-metre amb els tamps estàndard pH = 4,00 i pH = 7,02
- Realització experimental de valoracions del mateix tipus amb diferents concentracions dels reactius.
- Realització experimental de valoracions de diferents tipus.

Aplicació del mètode de la derivada numèrica per trobar el volum i pH experimentals en el punt d'equivalència, i comprovar el valor de la constant de l'àcid dèbil K_a .

- Superposició gràfica de resultats experimentals i valors teòrics. En aquests casos podeu utilitzar l'opció **experimental** del menú **Gràfica** del programa **pH-EXAO**.

ACTIVITAT 13: VALORACIONS EXPERIMENTALS I MODELS TEÒRICS

ORIENTACIONS:

En la pràctica resulta interessant buscar el model teòric que s'ajusti el més fiable possible a una taula de valors experimentals del volum i pH obtinguts en el laboratori.

Aquest mètode de treball és general i molt utilitzat en tècniques de recerca i investigació.

En el cas de les valoracions àcid - base es solen utilitzar els mètodes de correlació numèrica per trobar els models teòrics (modelatge) de les valoracions experimentals realitzades.

En aquesta activitat s'utilitza el mètode correlació numèrica, i en concret la recta de regressió per buscar els models teòrics d'una determinada valoració experimental.

En el nostres exemples hem utilitzat el programa **CORREG.FW3** (13) distribuït del programa d'Informàtica Educativa.

Seria convenient que en aquesta última activitat els professors i les professores tractessin els següents aspectes:

- Experimentació i simulació de valoracions.
- Els mètodes de correlació numèrica. Descripció de les fórmules que s'han d'utilitzar, o bé descripció del programa CORREG.FW3.
- Construcció de la recta de regressió pels valors experimentals (volum, pH) en l'etapa reguladora i també per l'etapa d'excés d' OH^- .
- Construcció de la recta de regressió pels valors experimentals del pH i de les funcions de la representació semilogarítmica en l'etapa reguladora i també per l'etapa d'excés d' OH^- .
- Comparació dels coeficients de correlació en les rectes de regressió.
- Construcció de models teòrics de valoracions reals (modelatge de valoracions)
- El problema de les valoracions experimentals amb més d'un punt d'equivalència.
- Resum general i valoració final del crèdit.

6. REQUERIMENTS DE MAQUINARI I PROGRAMARI. PROCÉS D'INSTAL·LACIÓ

Per la seva amplitud, el programari pH-XAO s'ha d'instal·lar en el disc dur, per exemple en el repertori **c:\pH-EXAO**. Per fer-ho cal copiar tots els arxius del

disquet en el disc dur, o bé fer servir el arxiu **instal.bat**

L'arxiu executable ocupa 452 K. En la part gràfica fa ús del arxiu **HELVB.FON** que ocupa 51 K

Per tant, es recomana tenir la major quantitat possible de memòria base RAM lliure. És per això que es fa necessari fer servir els residents més indispensables, o bé reduir el nombre de files i buffers de l'arxiu config.sys.

Per fer córrer el programa es requereix tenir instal·lat un ratolí compatible Microsoft.

Si es volen imprimir les gràfiques que genera el programa, s'ha de tenir carregat l'arxiu GRAPHICS del sistema operatiu.

De totes formes, amb el programari **pH-EXAO**, s'adjunta una utilitat exterior independent **pH-GRAF**, que permet exportar els gràfics generats, inclòs amb la modalitat de zoom, al format estàndard **PCX**, per ser impressos si es desitja, per exemple dins l'entorn windows, o en altres paquets integrats.

Per començar el programa s'ha de teclejar **INICI** o bé **pHEXAO** i a continuació Retorn.

Durant la seva execució, el programa pot generar diferents arxius de dades, que porten les següents extensions:

arxius de resultats de simulació	* VAL
arxius de dades de simulació	*. DAT
arxius de resultats experimentals	*. EXP
arxius de dades experimentals	*. DEX
arxius d'ajust del sensor de pH	*. SEN
arxius de resultats en format text	*. TXT
arxius de resultats en format dBase	*. DBF

La utilitat exterior pHGRAF genera gràfiques que porten la nomenclatura **pH_nPCX. PCX**

En el disquet, ja s'inclouen alguns exemples d'aquests arxius que han estat generats amb el programa.

Els arxius d'ajuda que controla el programa porten l'extensió *.TXT

El programa ha estat dissenyat amb pseudocodi, i compilat amb el Professional Development System (PDS ver 7.1 de Microsoft). Els drets han estat adquirits per l'autor del programari (Número de Llicència 007-11AZV450).

També es varen fer proves beta amb el Turbo Pascal (Nº de Llicència

DA116C10299381)

Actualment el programa està en fase prèvia de disseny dins l'entorn windows. El número de Llicència del Visual Basic Profesional for Windows de Microsoft adquirit per l'autor és el N° 00-203-0300-G5597075.

Tenim que indicar que el programa detecta la NO instal·lació de la placa PCLAB. No obstant això, no hi cap inconvenient per veure els resultats experimentals obtinguts, així com els apartats dels menús de simulació i de modelització de les valoracions experimentals realitzades, amb les gràfiques corresponents. Per fer-ho s'ha d'obrir, dins el menú Arxiu, l'apartat Obrir *.EXP.

Tots els apartats d'entrada de dades de simulació i els seus resultats, es poden realitzar independentment de tenir obert o no un arxiu de tipus experimental.

7. GUIA DE UTILITZACIÓ

El programa comença amb una portada en la qual s'ha fet un disseny del dispositiu comptagotes i del sensor de pH treballant en sincronització. En la mateixa portada apareix el títol i el nom de l'autor. Després apareix el menú principal.

Per fer córrer el programa s'ha de tenir instal·lat un ratolí compatible Microsoft

PANTALLA INICIAL I MENÚS

La barra principal de menú porta els següents indicatius:

Arxiu Dades Resultats Ajustaments Experiment Gràfiques R. Semilogarit

8.1 EL MENÚ ARXIU

En aquest menú apareixen totes les opcions de control dels arxius.

NOU:

Permet crear una nova valoració eliminant els resultats i les dades actuals.

OBRIR . EXP:

Permet carregar en memòria un arxiu de valoració experimental des del disc dur, o el disquet de treball. Inicialment en el disc del programa ja s'inclouen algunes valoracions experimentals realitzades.

OBRIR . VAL:

Permet carregar un arxiu de valoració teòric o de simulació des del disc dur o el disquet de treball. En memòria s'hi poden tenir simultàniament valoracions experimentals i teòriques.

En la línia inferior dreta de la pantalla principal apareix el nom dels arxius experimentals i teòrics que són en memòria.

Per defecte aquests noms són: **SENSENOM. VAL** i **SENSENOM. EXP**

DESAR . EXP:

Amb aquesta opció es guarden en el disc dur, les dades i resultats de les valoracions experimentals realitzades amb les opcions del menú experiment. Abans de desar els resultats experimentals d'una valoració s'ha d'activar l'opció derivada del menú gràfica experimental. En tot cas, el programa ja ens indica que abans de desar resultats experimentals, hem de tenir feta la derivada gràfica. Abans de desar el resultat, el programa ens demana que li entrem un nom vàlid d'arxiu.

El nom que apareix per defecte és el que tenim en la memòria de l'ordinador.

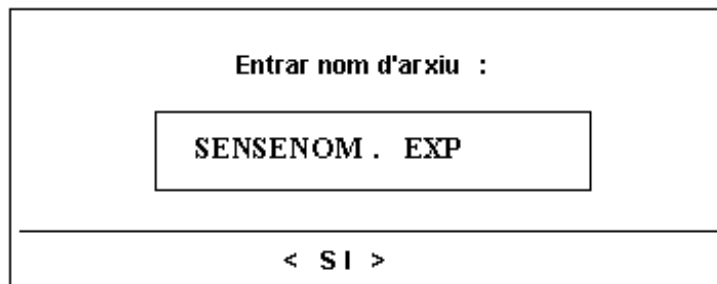


Fig. 12 Entrar Nom d'arxiu

DESAR . VAL:

Amb aquesta opció es guarden en el disc de treball els resultats i les dades de les valoracions teòriques o de simulació realitzades a partir de l'opció Entrar del menú dades.

Igual que en el cas anterior, el programa ens demana que li entrem un nom vàlid d'arxiu.

DESAR . TXT:

Aquesta opció guarda els resultats de les valoracions actuals en un arxiu de tipus text.

Al obrir el menú, el programa ens demana si volem desar el resultat experimental, o els de simulació.

Això té especial interès si es volen incloure els resultats amb altres programes com són els processadors de text.

DESAR . DBF:

Aquesta opció guarda els resultats de les valoracions actuals, tant de simulació com experimentals, en el format estàndard de base de dades *.DBF. Per defecte es creen dos camps que són VOL i pH. Amb aquesta opció es poden incloure els resultats de les valoracions, en la majoria dels paquets integrats, i en moltes de les aplicacions de l'entorn windows.

IMPRIMIR:

Aquesta opció permet imprimir les dades i els resultats de les valoracions experimentals i de simulació. En la Fig. 13 es dona un exemple de com surten les dades i els resultats per impressora.

DADES VALORACIÓ

Valoració	=	ADBF
Tipus	=	Àcid + Base
Constant Àcid Ka	=	.000018

Volum Àcid	=	25.000 cm3	Concentració Àcid	=	0.100 Mol/dm3
Volum inicial Base	=	0.500 cm3	Concentració Base	=	0.100 Mol/dm3
Incre Volum en Base	=	0.500 cm3	Volum Final Base	=	50.000 cm3

RESULTATS VALORACIÓ

pH inicial Àcid Dèbil	=	2.872
pH en el punt d'equivalència (PEQ)	=	8.722
Volum Base per produir el PEQ	=	25.000 cm3

vol(cm3)	pH	vol(cm3)	pH	vol(cm3)	pH	vol(cm3)	pH
2.500	3.79	15.000	4.92	27.500	11.68	40.000	12.36
5.000	4.14	17.500	5.11	30.000	11.96	42.500	12.41
7.500	4.38	20.000	5.35	32.500	12.12	45.000	12.46
10.000	4.57	22.500	5.70	35.000	12.22	47.500	12.49
12.500	4.74	25.000	8.72	37.500	12.30	50.000	12.52

Fig. 13 Sortida de resultats per impressora

SORTIR:

És l'opció per sortir del programa. Si no s'han desat les dades i els resultats, el programa demana confirmació abans de sortir.

8. 2 EL MENÚ DADES

En aquests menú apareixen les opcions d'entrada de dades, i les dades actuals que hi ha en memòria, tant de simulació com experimentals.

ENTRAR :

És l'opció d'entrada de dades i una de les principals del programa.

ENTRADA		DE	DADES	
<input checked="" type="checkbox"/> ADBF <input type="checkbox"/> ADBD <input type="checkbox"/> AFBF <input type="checkbox"/> AFBD	<input checked="" type="checkbox"/> Àcid + Base <input type="checkbox"/> Base + Àcid	$K_a =$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.000018"/>	$K_b =$ <input style="width: 100px;" type="text" value="0.0000181"/>	
Concentració Àcid = <input style="width: 50px;" type="text" value="0.1"/> (mol / dm ³)	Concentració Base = <input style="width: 50px;" type="text" value="0.1"/> (mol / dm ³)			
Volum Àcid = <input style="width: 50px;" type="text" value="25"/> (cm ³)	PEQ →	Vol = 25 pH = 8.72		
<input type="checkbox"/> No estàndard	<input style="width: 100px;" type="text"/>			
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: flex; justify-content: space-around;"> < SI > < CANCEL > < INDIC > < RESULT > < ESQUE > < AJUDA > </div>				

Fig. 14 Entrada de dades

En una sola plantilla s'han integrat totes les opcions d'entrada d'informació i de càlcul de les possibles valoracions a realitzar.

Es poden elegir quatre modalitats estàndard ADBF, ADBD, AFBF, AFBD, més les valoracions no estàndard experimentals que es vulguin realitzar. Per cada modalitat es pot elegir entre una valoració àcid + base o bé base + àcid.

L'entrada de dades és necessària tant per les valoracions estàndard, com per les no estàndard. D'aquesta forma, les dades de la plantilla (concentracions i volum de reactiu que hi ha inicialment en el vas de precipitats) es guarden per realitzar les valoracions experimentals que es desitgin, amb el menú experiment.

Les dades de la plantilla es fan efectives amb el clic del ratolí sobre el camp de dades corresponent. Per exemple, per entrar una concentració de base de 0,15 M, farem clic sobre aquest camp i introduïrem el seu valor.

A la graella apareix en cada moment la informació sobre el valor del PEQ (Punt d'equivalència). El valor que apareix en el requadre és el que s'obtidria amb les dades que estan editats en el camps. Si es produeix una modificació en una dada, s'actualitza automàticament el valor del PEQ.

Per sortir de la plantilla i validar les dades s'ha d'activar l'opció < SI >

Dins del pla graella d'entrada de dades, a part de l'opció < S I >, es poden activar altres opcions que són:

< CANCEL >:

És l'opció que permet canviar les dades que hi ha inicialment per defecte.

< INDIC > :

Ens dona informació sobre l'indicador de pH necessari per poder detectar el punt d'equivalència que apareix en el requadre de la plantilla.

En aquesta informació apareix el nom de l'indicador, i el color en medi àcid i en medi bàsic. També es pot consultar una llista on hi ha diferents intervals de viratge del pH.

< RESULT >:

Aquesta opció presenta els resultats de la valoració per les dades que en aquest moment hi ha a la graella. Lògicament, si canviem alguna dada de la plantilla, en activar aquesta opció, es modifiquen els resultats.

Aquesta opció és particularment interessant per fer proves sobre valoracions teòriques, sense canviar de menú, i per veure com influeixen els canvis de concentració dels reactius en la evolució del pH.

< ESQUE >:

Aquesta opció que també apareix en el menú resultats, ens fa un esquema visual de la valoració que s'obtidria amb les dades de la graella. En l'esquema apareixen les etapes anterior i posterior al punt d'equivalència, amb totes les propietats: variació de pH, variació de volum, tipus de dissolució associada a cada etapa, etc..

< AJUDA >:

Aquesta opció ens dona informació i ajuda sobre la plantilla d'entrada de dades.

ACTUALS :

És l'opció que ens dona les dades actuals que hi ha actualment en memòria.

En cas d'obrir un arxiu de valoració teòric *.VAL, es carreguen en memòria els resultats de la valoració, però també les dades associades a aquesta valoració. Si s'activa aquesta opció, apareixen les dades associades al arxiu que s'ha carregat. En la Fig. 15 es presenta un exemple de com apareixen les dades en la pantalla de l'ordinador, a l'activar aquesta opció.

ACTUALS EXPERIM:

Amb aquesta opció podem veure les dades actuals que hi ha en la memòria de l'ordinador corresponents a una valoració experimental.

A l'igual que en el cas anterior, al carregar una valoració experimental *.EXP, es carreguen simultàniament els resultats i dades de la valoració. Amb aquesta

opció podem consultar les dades associades als resultats d'una valoració experimental.

<u>DADES SELECCIONADES</u>	<u>Concentració (mol/dm³) ; Volum (cm³)</u>
Valoració	= ADBF (Àcid Dèbil - Base Forta)
Tipus	= Àcid + Base
Constant Àcid Ka	= .000018
Concentració Àcid	= .1
Concentració Base	= .1
Volum Àcid	= 25
Volum Base (Inicial)	= .5
Volum Base (Incremento)	= .5
Volum Base (Final)	= 50
Volum Base en el PEQ	= 25
pH inicial Àcid Dèbil	= 2.872
pH en el PEQ	= 8.722
pH final valoració	< 13

Fig. 15 Dades Actuals

8.3 EL MENÚ RESULTATS

En aquest menú apareixen les diferents opcions de visualització de resultats, tant teòrics com experimentals.

SIMULACIÓ:

Amb aquesta opció apareixen els resultats teòrics de la valoració obtinguts a partir de les dades entrades a la plantilla.

Els resultats apareixen en una finestra, en la qual els resultats es poden desplaçar horitzontalment amb el ratolí.

SENSE NOM . VAL

VOL = .5	pH = 3.05
VOL = 1	pH = 3.36
VOL = 1.5	pH = 3.55
VOL = 2	pH = 3.68
VOL = 2.5	pH = 3.79
VOL = 3	pH = 3.88
VOL = 3.5	pH = 3.96
VOL = 4	pH = 4.02
VOL = 4.5	pH = 4.09
VOL = 5	pH = 4.14
VOL = 5.5	pH = 4.2
VOL = 6	pH = 4.24

Diferència pH respecte PEQ = -5.67

< S I >
< DADES >
< ETAPA >

Fig. 16 . Visualització de resultats

Dins de la finestra es poden consultar tres opcions que són:

< S I >:

És l'opció de sortida de la finestra.

< DADES >:

Ens dona les dades associades als resultats que apareixen a la finestra.

< ETAPA >:

Amb aquesta opció el programa ens informa de quin tipus d'etapa pertany el resultat que tenim actualment marcat en la finestra.

Dins de la finestra tenim també la informació referent a la diferència de pH que hi ha entre el resultat marcat, i el corresponent al PEQ.

Etapa Reguladora	Tipo	AcOH / AcO-
< S I >		

Fig. 17. Exemple de visualització de < etapa >

VEURE TOTAL :

Amb aquesta opció podem veure la totalitat dels resultats en una pantalla. En aquesta es pot veure explícitament el valor del volum i pH en el PEQ. En cada pantalla es poden visualitzar fins a 240 valors del (volum, pH). En el cas de que hi hagi més valors, aquests es visualitzen en pàgines successives. Amb la sots-

opció manual, que apareix en veure total, podem visualitzar manualment els resultats de la pantalla.

VEURE PARCIAL:

Amb aquesta opció els resultats es visualitzen també en una finestra, però en parelles de valors (volum, H), que poden desplaçar-se horitzontalment amb l'acció del ratolí.

Els valors corresponents al punt d'equivalència es remarquen de color vermell.

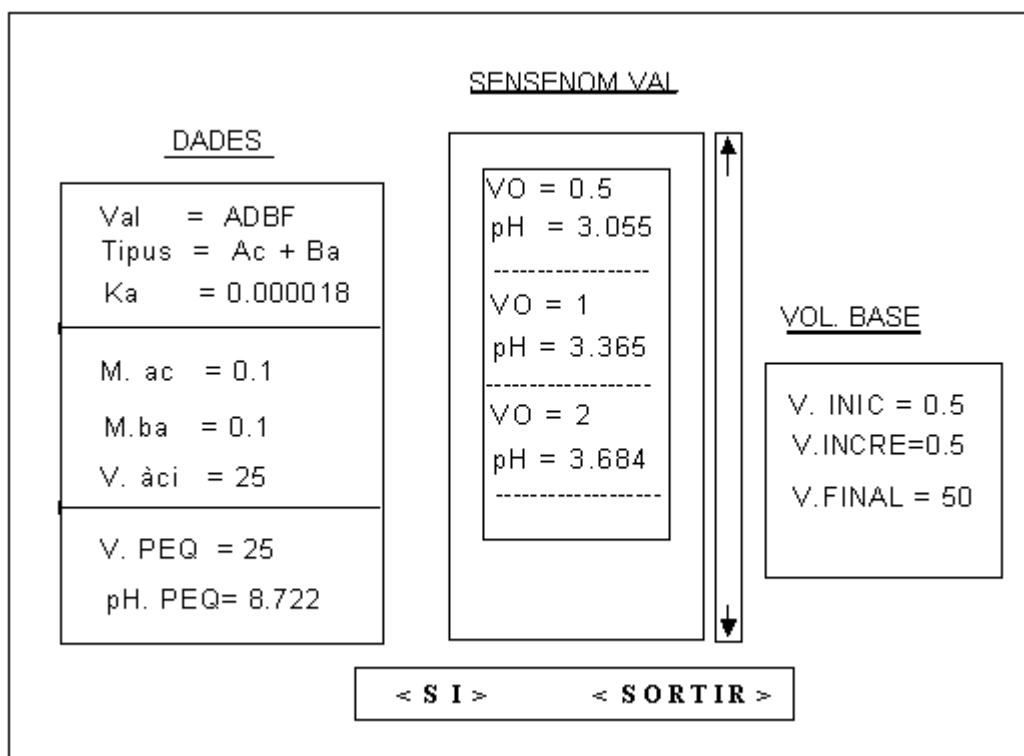


Fig. 18 Veure Parcial

ENTORN PEQ:

Dins d'aquesta opció es presenten tres possibilitats per seguir l'evolució del pH a l'entorn del punt d'equivalència. L'evolució pot seguir-se en dècimes, centèsimes i mil·lèsimes de unitats de volum.

La corba de valoració, com sabem, presenta un salt molt brusc en les proximitats del punt d'equivalència, que és molt difícil de quantificar en el laboratori.

El programa pot fer, per tant, una simulació de com evoluciona el pH en les proximitats del citat punt. A més, és possible estudiar i comprovar el grau de quantitativitat d'una valoració determinada, segons les dades entrades en la plantilla.

ESQUEMA:

Aquesta opció del menú, tal com indica el seu nom, ens fa un esquema de les característiques de la valoració corresponent a les dades actuals. En l'esquema apareixen les tres etapes que es presenten en una valoració, amb el tipus estàndard corresponent. També s'inclouen les variacions que pot presentar el pH en cada etapa.

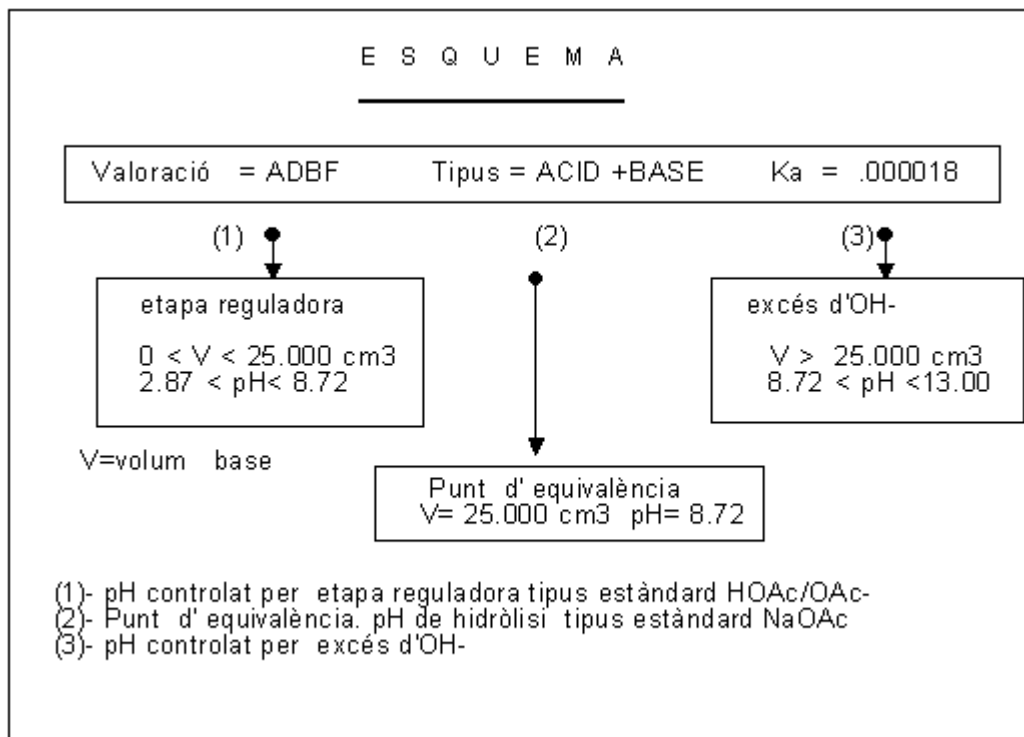


Fig. 19 Exemple d'esquema

EXPERIMENTALS:

Amb aquesta opció apareixen els resultats experimentals obtinguts amb les opcions del menú experiment, o bé després d'obrir un arxiu de tipus experimental.

La forma de visualitzar els resultats és la mateixa que per els resultats de simulació o teòrics.

VEURE TOTAL, VEURE PARCIAL :

Aquestes opcions de visualització de resultats experimentals, tenen les mateixes característiques que les corresponents a resultats teòrics.

PEQ EXPERIMENTAL:

Amb aquesta opció poden visualitzar-se els valors del volum i pH en el punt d'equivalència, obtinguts experimentalment amb l'opció derivada dins de gràfica experimental. Si s'ha carregat en memòria un arxiu experimental, amb aquesta opció es poden veure els valors del PEQ que estan associats a l'arxiu experimental.

8.4 EL MENÚ AJUSTAMENTS

Dins d'aquest menú apareixen les opcions referents als ajustaments i a la comprovació dels dispositius que controla el programa, previs a la realització de les valoracions experimentals.

COMPTADOR DE GOTES:

A l'obrir aquesta opció el programa detecta en primer lloc si hi ha instal·lada placa interna PC-LAB i la interfície comptagotes.

El comptador és operatiu en el mateix moment que s'obre la clau de pas de la bureta, i el sensor de barrera òptic detecta la senyal de la gota. Abans de començar tenim l'opció de canviar el nivell inicial de la bureta. Per defecte aquest nivell és de 0 ml.

Una vegada el sensor ha detectat el pas d'una gota, el comptador va acumulant el nombre de gotes que han caigut de la bureta des del moment inicial.

El comptador finalitza a l'instant en que, des del teclat es prem ESC.

En aquest moment apareix en la pantalla de l'ordinador, la informació referent al probable nivell final que marcaria la bureta., i el volum que tindria la gota. Aquestes magnituds poden canviar-se manualment des del teclat si es comprova una petita variació dels valors.

Per defecte el volum de la gota és de 0,005 ml.

Per exemple, si suposem que teníem un nivell inicial de 10 ml, i el comptador de gotes ha detectat per exemple 80 gotes, en aquest moment l'ordinador ens informa que el volum final probable que marcaria la bureta seria de 14 ml, i que el volum de la gota és de 0,05 ml.

Si realment hem comprovat que el volum que marcava la bureta era de 14.2 ml, podem modificar manualment aquest valor. En aquest cas el volum de la gota que ens indicaria l'ordinador seria de 0,0525 ml. Aquest valor és el que tenim que guardar com a dada per la nostre bureta de treball.

pH-XAO COMPTADOR DE GOTES

SENSOR - - - -

GOTES 80

bureta nivell inicial (ml) 10 bureta nivell final (ml) 14.20 volum gota (ml) 0.0525

Continuar Comptador gotes S / N
SORTIR ESC
Per canviar Nivell Final
tecles : ← →

Fig. 20 Comptador de Gotes

COMPROVACIÓ DE VOLUM:

Amb aquesta opció podem comprovar el volum gastat en la bureta, si s'ha entrat prèviament el volum de la gota calculat amb l'opció anterior.

Per exemple, en el cas anterior en que el volum de la gota era de 0,0525 ml, podem comprovar que amb 200 gotes, que detecta automàticament el sensor de barrera òptic, s'han gastat aproximadament 10,5 ml.

BOMBA PERISTÀLTICA:

Amb aquesta opció podem comprovar el funcionament i la posta a punt de la bomba peristàltica.

Per obrir la bomba, s'ha de prémer el botó esquerre del ratolí, i per parar-la el botó dret.

Dins del requadre de control de la bomba tenim diferents indicadors que són:

- Indicador de bomba oberta (verd) i bomba tancada (vermell)
- Indicador del volum instantani actual subministrat per la bomba en ml.
- Indicador del volum final que es pot modificar.
- Si el volum actual és igual o superior al volum final prefixat, la bomba es para automàticament.
- Indicador gràfic mil·limètric de volum (cada mil·lilitre amb divisions de 0,002)
- Indicador gràfic de cronòmetre.
- Indicadors de temps parcial i temps total.

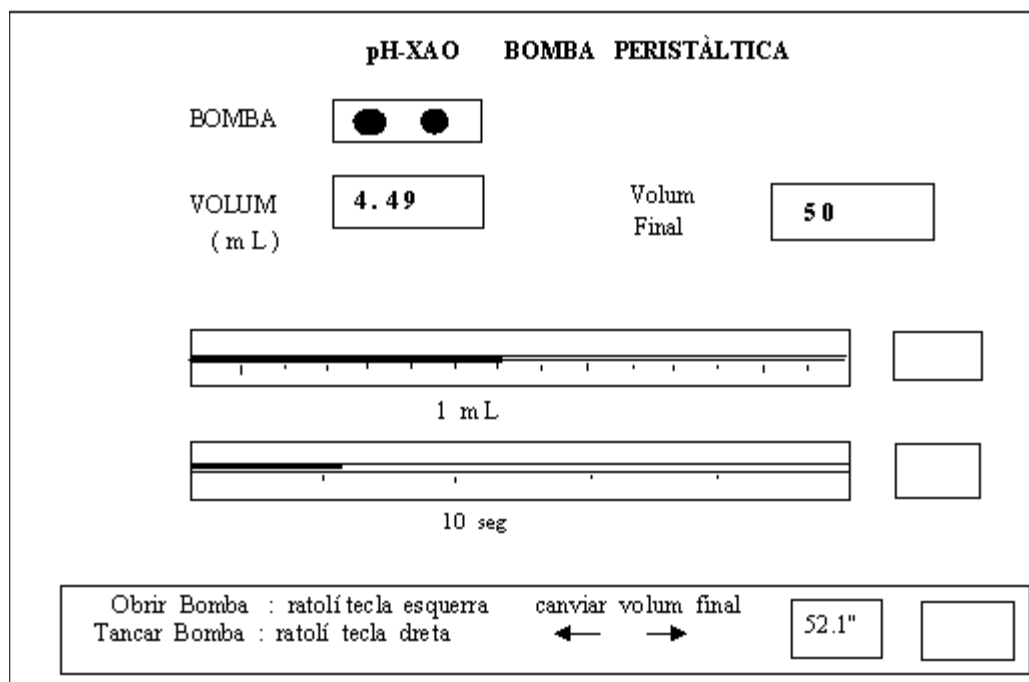


Fig. 21 Bomba Peristàltica

AJUST SONDA DE pH:

Aquesta és l'opció per realitzar un ajustament del pH-metre o la sonda de pH que està connectada a la placa d'adquisició de dades. Abans de realitzar un experiment és necessari haver realitzat un ajust, o bé tenir en memòria els resultats d'un ajustament realitzat anteriorment i obert amb l'opció obrir ajust.

Al obrir l'opció apareixen diferents indicadors que són:

- Indicador de senyal de la sonda de pH.
- Indicador de canvi d'escala segons sigui el tipus de pH-metre.
- Indicador de mV i cronòmetre

Per realitzar el ajust s'haurà de posar l'elèctrode de pH en primer lloc en un tampó de pH igual a 4,00, posteriorment en un altre de pH igual a 7,02. per comprovar que l'ajust s'ha realitzat correctament, l'ordinador ens indicarà que tornem a posar de nou l'elèctrode en el tampó de pH igual a 4,00. en cas afirmatiu l'ordinador ens indicarà que la sonda ha estat ajustada correctament. Abans de posar l'elèctrode en un nou tampó, el programa ens recordarà que hem de netejar-lo amb aigua destil·lada.Reconeixement

pH - XAO AJUST SONDA DE PH

<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">-5 V +5V</div> Escala <input type="checkbox"/>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">- - - -</div> Sensor <input type="checkbox"/>	<div style="border: 1px solid black; width: 80px; height: 20px; margin: 0 auto;"></div> m V	<div style="border: 1px solid black; width: 80px; height: 20px; margin: 0 auto;"></div> seg
---	--	---	---

El primer Ajust es farà en un tampó de pH = 4.00

Per fer-ho netegeu l'elèctrode de pH amb aigua destil·lada

y poseu-lo en un tampó de pH = 4.00

per fer l'AJUST premeu RETORN

AJUST DEL ELÈCTRODE DE PH
 Reconeixement tampons pH = 4.00 , pH = 7.00

pH = 4.00

Fig. 22. Ajust sonda de pH

Les pantalles que apareixen amb l'opció ajust es succeeixen automàticament. L'usuari únicament ha de netejar l'electrode amb aigua destil·lada i posar-lo en el tampó que s'indica.

L'ajust i la comprovació es fan automàticament

Una vegada s'ha realitzat l'ajust de forma satisfactòria, convé desar-lo amb l'opció Desar Ajust.

OBRIR AJUST SONDA pH:

Amb aquesta opció podem obrir un ajust que ha estat desat en el disc de treball. Els arxius d'ajust de sensors porten l'extensió *.SEN

DESAR AJUST SONDA pH:

Aquesta és l'opció per desar en el disc de treball les dades d'un ajust realitzat amb el menú AJUST SONDA pH. Abans de desar les dades, l'ordinador ens demana que li entrem un nom vàlid d'arxiu.

MESURA pH :

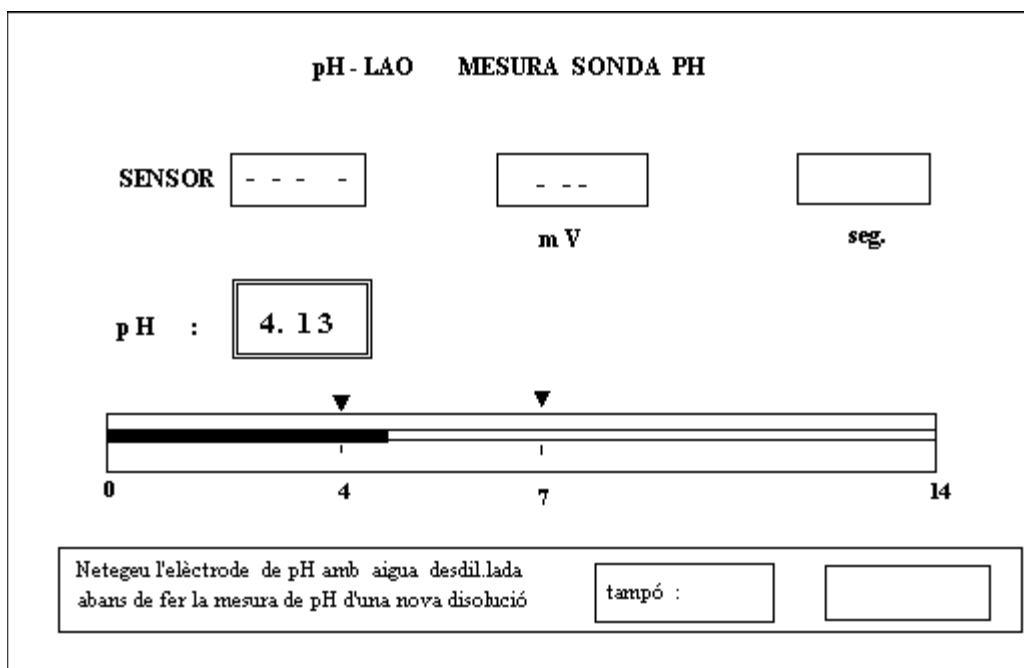


Fig. 23 Mesura pH

Amb aquesta opció podem mesurar valors de pH. L'ordinador actua com a terminal de display de pH.

Si la sonda no està ajustada, l'ordinador ens avisa de que hem de fer un ajust, o bé que s'obri l'arxiu corresponent.

Amb aquesta opció es poden reconèixer els tampons pH = 4.00 i pH = 7.02. Aquesta opció té la seva utilitat per fer comprovacions o mesures aïllades de pH.

8.5 EL MENÚ EXPERIMENT

Dins d'aquest menú apareixen les opcions referents a la realització de valoracions experimentals. Es poden presentar tres casos: **Experiment manual, amb sensor comptagotes i amb bomba peristàltica.**

En tots els casos, abans de realitzar l'experiment s'han d'entrar les dades corresponents a la valoració a realitzar. Això es fa amb l'opció **Entrar** del menú **Dades**.

També, abans de realitzar un experiment, el programa ens demana que entrem els valors de l'escala de volum, és a dir, el volum mínim i el volum màxim, per tenir l'amplitud de tota la gràfica. Per defecte aquests valors són 0 i 50 ml respectivament.

Per exemple, si sabem que el volum de reactiu de la bureta marca inicialment 0 i varem gastar 30 ml, i volem tenir tota l'amplitud de la gràfica, seria convenient posar vol mín. = 0, i vol màx. = 30.

Si en una altre valoració volem estudiar, per exemple l'evolució experimental del pH entre 22 ml i 28 ml de reactiu que es va gastar en la bureta, seria convenient

posar aquests valors prèviament, si volem que la gràfica presenti tota la seva amplitud.

ESCALA VOL MIN, VOL MÀX		
VOLUM MINIM	<input type="text" value="0"/>	ml
VOLUM MÀXIM	<input type="text" value="50"/>	ml
<div>< SI > < CANCEL·LAR > < AJUDA ></div>		

Fig. 24 Escala volum mínim, volum màxim

MANUAL:

Amb aquesta opció poden realitzar-se valoracions únicament amb la sonda de pH i sense cap altre mena de dispositiu automàtic per mesurar el volum.

Per realitzar la mesura del pH, i volum s'ha de prémer cada vegada Retorn.

Per no haver d'anotar cada vegada el volum dispensat en la bureta, i amb el propòsit de fer que la valoració sigui el més còmode possible, hem incorporat un indicador de volum que es pot augmentar amb les tecles del cursor dret (-->) i control cursor dret (ctrl -->).

Per realitzar de forma ordenada la valoració, pot fer-se de la forma següent:

Inicialment el volum marca zero, per tant al fer Retorn, tindrem el pH inicial del reactiu que hi ha en el vas de precipitats. A continuació amb -->, o Ctrl --> marcarem el volum que s'ha gastat (per exemple 1 ml). Tot seguit s'ha de prémer Retorn per tenir els valors (vol, pH) desats en la memòria. I així es repeteix el mateix procés cada vegada: es deixa caure un volum, s'anota el seu valor en el comptador de volum, i es prem Retorn.

Amb aquest mètode poden realitzar-se valoracions de precisió, ja que en les proximitats del punt d'equivalència, es poden prendre valors cada 0,05 ml (que és el volum aproximat d'una gota de la bureta).

Les valoracions experimentals que s'inclouen en el programari com la del arxiu A_DB0101.EXP s'han realitzat amb aquesta opció.

AMB SENSOR COMPTAGOTES:

Amb aquesta opció es poden realitzar valoracions automàtiques. El control de volum ve realitzat pel dispositiu comptagotes o sensor de barrera òptic.

Abans de realitzar l'experiment, apareix un quadre de diàleg on s'han d'entrar els següents camps:

- Volum de la gota
- És el volum de la gota que s'ha calculat amb el sots-menú **comptagotes** del menú **Ajust**
- Volum inicial
- Volum Final
- Mesura de pH cada X gotes.

Amb aquesta última opció tenim la possibilitat de mesurar el pH cada X gotes. Per defecte el valor de X és 10, és a dir, el programa mesurarà el valor del pH cada 10 gotes. Ara bé, durant l'experiment aquest valor pot modificar-se amb les tecles (+) i (-), de tal forma que podem mesurar el pH inclòs després de cada gota.

En el quadre de diàleg anterior apareixen unes opcions que són:

< SI >:

Dóna per vàlida l'entrada de dades de quadre de diàleg.

< CANCEL·LAR:

Posa en el quadre de diàleg els valors per defecte

< NPG >:

Amb aquesta opció tenim informació sobre el nombre de punts de la gràfica (NPG), és a dir, el número de valors experimentals (vol, pH) que apareixerien en la gràfica amb les dades actuals de quadre de diàleg. Lògicament, si disminueix el valor de X, el nombre NPG augmenta.

Convé abans de realitzar un experiment amb el comptagotes, veure quin és el valor previ de NPG. No obstant això, durant l'experiment aquest valor pot modificar-se.

< AJUDA >:

Presenta una petita ajuda sobre el quadre de diàleg previ a la valoració.

ESCALA VOL MIN , VOL MÀX		
VOLUM MINIM	0	ml
VOLUM MÀXIM	50	ml
<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> < SI > < CANCEL·LAR > < AJUDA > </div>		

Fig. 25 Quadre de diàleg DADES EXPERIÈNCIA

Una vegada s'ha donat la conformitat al quadre de diàleg anterior amb l'opció <

SI >, apareix un quadre d'avís, que ens informa que l'experiència començarà després d'obrir l'aixeta de pas de la bureta, i quan el sensor detecti el pas de la primera gota. A partir d'aquest moment tots els comptadors de l'experiència seran operatius, i la valoració podrà considerar-se com automàtica.

Els resultats de la valoració a temps real es presenten en una gràfica, i es guarden en memòria simultàniament..

En la gràfica apareixen uns indicadors que són:

- Indicadors de senyal gràfica de mesura del comptagotes i de la sonda de pH.
- Indicador de temps:

Aquest indicador ens informa del temps en segons de l'interval entre gotes. Aquest temps pot regular-se amb la clau de pas de la bureta.

- Indicador del volum dispensat per la bureta:
- Indicador del nombre de gotes dispensades per la bureta
- Indicadors dels valors de volum i pH que apareixen en la gràfica.
- Indicador de mesura del pH cada X gotes.

El valor de X pot modificar-se amb les tecles (+) i (-)

- Indicador de NPG
- L'experiència acaba al prémer **ESC**.

AMB BOMBA PERISTÀLTICA:

Amb aquesta opció poden realitzar-se valoracions automàtiques de gran precisió.

Tot el control de la valoració el realitza l'ordinador.

La forma de com apareixen els resultats a temps real és la mateixa que amb el dispositiu comptagotes.

Abans de començar l'experiència apareix un quadre d'avís, que ens informa que la bomba començarà a funcionar al prémer el botó esquerre del ratolí. A partir d'aquest moment tots els indicadors de l'experiència seran operatius.

Durant l'experiment, la bomba pot parar-se amb el botó dret del ratolí.

Per defecte, la mesura de pH es realitza cada 0.5 ml. Ara bé, aquest valor també es pot modificar amb les tecles (+) i (-), inclòs amb la bomba en marxa.

El valor del volum final també es pot canviar amb les tecles del cursor dret i cursor esquerre. Quan el volum dispensat per la bomba arribi al valor que marca el volum final, la bomba es para automàticament.

En la gràfica a temps real apareixen aquests indicadors:

- Indicadors de senyal gràfica de mesura de la sonda de pH.
- indicadors de temps real de funcionament de la bomba.
- Indicadors de volum dispensat per la bomba peristàltica.
- Indicadors dels valors del volum i el pH que apareixen en la gràfica.
- indicadors del nombre de valors experimentals (vol, pH) que hi ha desats en memòria a cada moment.

- Indicador de volum final.
 - Indicador de mesura del pH cada X ml.
- L'experiència acaba al prémer **ESC**.

8.6 EL MENÚ GRÀFIQUES

En aquest menú apareixen totes les opcions de control de les gràfiques (volum, pH). Abans de realitzar una gràfica s'han de tenir en memòria els valors corresponents. En cas contrari, l'ordinador ens indica que hem de fer **experiment** o **entrar dades**.

A l'igual que amb el menú experiment, abans de realitzar una gràfica, apareix un quadre de diàleg, que demana que entrem els valors del volum mínim i el volum màxim, a efecte de tenir tota l'amplada de l'escala gràfica. Per defecte, aquests valors són 0 i 50. Hem d'indicar, no obstant això, que amb l'opció zoom que porta incorporat el programa, poden realitzar-se ampliacions que agafen tota l'escala.

Les gràfiques, tant en les teòriques com en les experimentals, i en les de superposició, la distribució i el funcionament és el mateix. Ho resumim en aquests punts:

- Amb el cursor del ratolí podem localitzar qualsevol punt de la gràfica.
- Al moure el punter del ratolí sobre la pantalla apareixen els valors de les coordenades del eixos OX, OY.
- Si situem el punter del ratolí sobre un punt de la corba de valoració, ja sigui teòrica o experimental, apareix el seu valor en el requadre inferior de color negre.
- A efectes d'orientació i guia, al col·locar el punter del ratolí en el eix OX, o bé OY, i fer clic amb el botó esquerra apareixen unes línies paral·leles al eixos OY, OX.
- Sobre la gràfica es poden traçar requadres orientatius, com si fos una pissarra, que desapareixen amb l'opció (0,14).

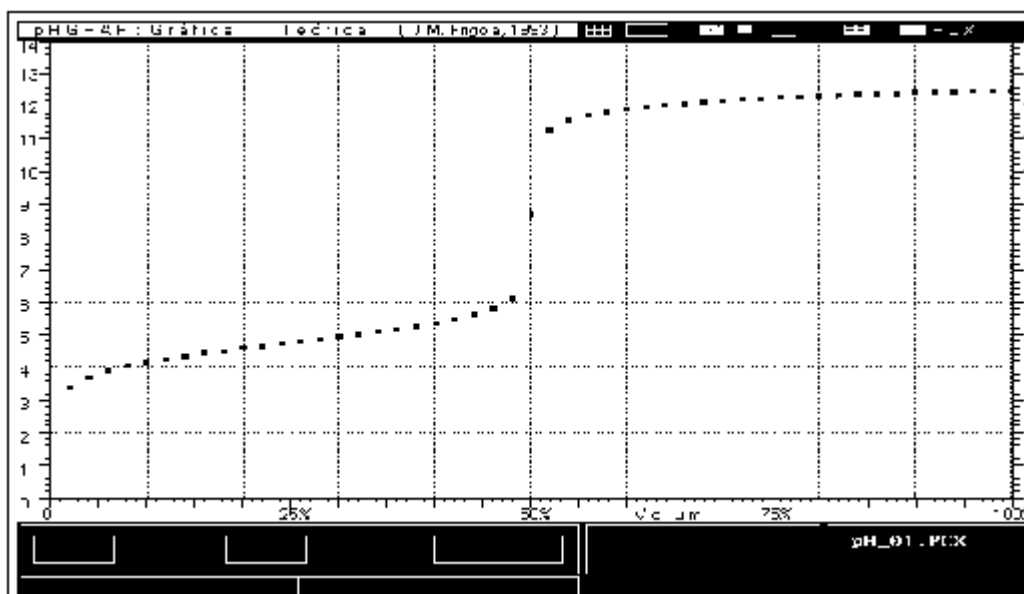


Fig. 26 Exemple de gràfica teòrica

Dins de cada gràfica apareixen una línia de menús amb les següents opcions:

- **Graella:**

Opció que permet activar la graella gràfica.

- **Zoom:**

Permet fer ampliacions molt localitzades de la gràfica.

Després d'activar aquesta opció s'ha de marcar amb el ratolí un primer punt i estirar. Automàticament apareixerà en pantalla l'ampliació corresponent. Per sortir del zoom s'ha de prémer l'opció de la gràfica [0, 14].

- **Línia punts / contínua:**

És una opció de commutació entre la línia de punts i contínua.

- **[0, 14]**

Després de qualsevol opció, aquesta permet tornar a la gràfica original.

- **Derivada:**

Calcula la derivada numèrica per valoracions experimentals.

Abans de desar els resultats d'una valoració experimental, s'ha de fer la derivada gràfica.

Amb aquesta opció el programa calcula el valor experimental de PEQ.

Dins del menú **GRÀFIQUES**, tenim els següents sots-menús:

TEÒRICA:

Realitza les gràfiques dels resultats teòrics o de simulació, obtinguts a partir de l'opció Entrar del menú Dades, o bé amb els resultats d'un arxiu *.VAL.

Abans de fer qualsevol superposició gràfica de valoracions teòriques teo / exp, s'ha d'activar aquesta opció per fixar les dades de la primera gràfica.

EXPERIMENTAL:

Realitza les gràfiques dels resultats experimentals, obtinguts amb les opcions del menú experiment, o bé amb els resultats d'un arxiu experimental *.EXP.

SUPERPOSAR:

Es poden superposar

- Dues gràfiques teòriques (TEO / TEO)
- Una teòrica i una experimental (TEO / EXP)
- I dues gràfiques experimentals (EXP / EXP).

Per fer una superposició, primer s'ha de fixar la primera gràfica amb l'opció **teòrica o experimental**.

Per exemple, si volem fer una superposició de dues valoracions teòriques, una del tipus àcid + base i altre del tipus base + àcid, ho farem de la següent forma:

- Amb l'opció Entrar del menú dades, fixarem els paràmetres de la primera valoració, per exemple àcid + base, i a continuació farem la gràfica teòrica.
- De nou, amb l'opció Entrar del menú dades, canviarem els paràmetres, per exemple base + àcid, o qualsevol altre. A continuació amb l'opció **TEO / TEO** tindrem la superposició de les dues gràfiques. En el cas de fer noves modificacions, la superposició es farà respecte a la gràfica prefixada en primer lloc (en el nostre cas és la valoració àcid + base). Per prefixar una nova gràfica, activarem l'opció **TEÒRICA**.

De la mateixa manera es procedeix per les opcions amb gràfiques experimentals. **TEO / EXP, i EXP / EXP**

IMPRIMIR:

Amb aquesta opció es poden imprimir les gràfiques de les valoracions, tant teòriques com experimentals, així com les de superposició.

NOTA: Per imprimir la gràfica s'ha de tenir carregat prèviament l'arxiu **GRAPHICS** del sistema operatiu. Per exemple **GRAPHICS deskjet /r** per una impressora tipus deskjet.

Si es fa servir la utilitat exterior **pHGRAF** que s'acompanya amb el programari **pH-XAO**, es poden generar gràfiques de les valoracions en el format *.PCX.. D'aquesta forma les gràfiques poden ser impreses des de l'entorn windows, o en qualsevol altre programa gràfic que permeti l'estàndard PCX. A més amb la utilitat pHGRAF, es poden generar gràfiques en el format PCX de les ampliacions o zooms que es vulguin.

8. 7 EL MENÚ R. SEMILOGARIT:

En aquest menú s'han inclòs una sèrie de utilitats referents a la representació semilogarítmica de valoracions i a la modelització de valoracions experimentals.

R. SEMILOG:

Aquesta opció correspon a la gràfica semilogarítmica de valoracions.

Amb aquesta gràfica podem conèixer teòricament el volum de reactiu necessari que es dispensa en la bureta, per provocar un determinat valor del pH.

Lògicament aquest plantejament té el seu interès per conèixer prèviament els possibles intervals de volum per determinades valoracions experiments del tipus estàndard.

Hem de recordar que els càlculs del pH es realitzen normalment suposant com a dada el volum que s'afegeix, o es dispensat per la bureta.

En aquest cas el plantejament és invers: hem de calcular el volum, suposant com a dada, el pH en un instant qualsevol de la valoració.

Els càlculs s'han realitzat suposant un volum de reactiu en el vas de precipitats de 25 ml.

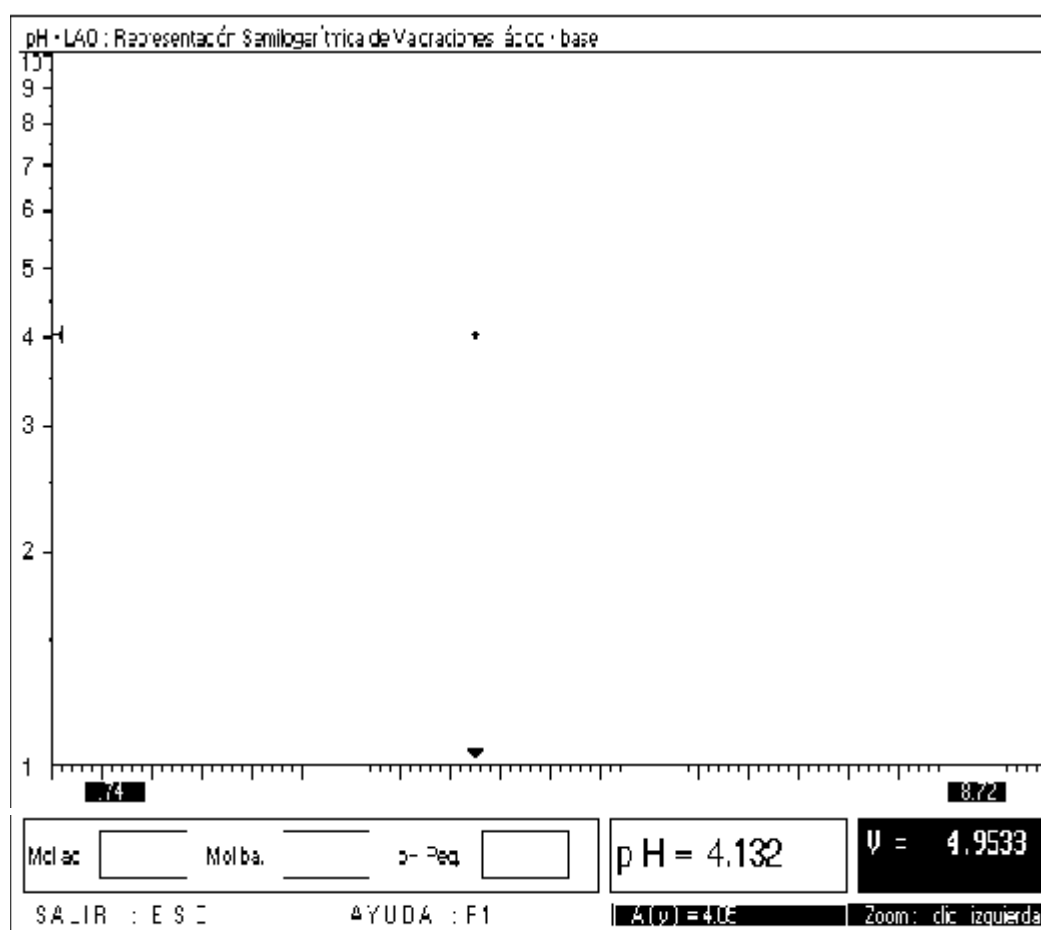


Fig. 27 Gràfica Semilogarítmica de valoracions estàndard

Amb la gràfica apareixen diferents opcions que es poden realitzar.

A continuació les detallem:

- En la gràfica, el moviment del ratolí es solament horitzontal. Aquest moviment té per objectiu fixar un determinat valor del pH. Els valors de la representació semilogarítmica R.S., es desplacen automàticament sobre les rectes.
- una vegada s'ha fixat el valor del pH, apareix en el requadre inferior negre, el valor del volum de reactiu necessari per provocar aquest pH.
- Es poden fer ampliacions de la recta de la gràfica, prement el botó esquerra del ratolí. per sortir de l'ampliació s'ha de prémer el botó dret.
- Es poden canviar les concentracions mitjançant les següents tecles:
 - concentració àcid: tecles **cursor dret i cursor esquerra**

- concentració base: tecles **Control cursor dret i**
Control cursor esquerra

- Es pot canviar de valoració amb la tecla (+). Cíclicament apareixen les valoracions ADBF, ADBD, AFBF, AFBD.
Amb la tecla (-) hi ha la possibilitat de canviar de valoració tipus àcid + base a base + àcid
- Per canviar d'etapa s'ha de prémer la barra d'espai

INFO R. S. :

Amb aquesta opció es té una informació i ajuda sobre la representació semilogarítmica i la gràfica que s'ha descrit en l'opció anterior.

EXEM R.S.:

Amb aquesta opció es poden consultar diferents exemples gràfics realitzats amb la gràfica R.SEMILOG

MODELITZACIÓ:

Amb aquesta opció es poden calcular models teòrics de valoracions experimentals estàndard.

Nosaltres hem aplicat el model teòric de la representació semilogarítmica.

La modelització de les valoracions s'ha realitzat, per les etapes anterior i posterior al punt d'equivalència.

Amb els dos casos les rectes tenen la forma:

$$pH = a \cdot \text{LOG } A (\text{volum}) + b$$

on a i b són uns paràmetres calculats per el mètode de mínims quadrats, i $A = A(\text{volum})$ són unes funcions que depenen directament del volum del reactiu dispensat per la bureta (15)

Per exemple, per la valoració experimental A_DF0101.EXP que s'acompanya amb el programa, els resultats obtinguts amb aquesta opció són:

VALORACIÓ : estàndard ADBF
Tipus : Àcid + Base
Paràmetres : $V = 25$; $C = 0.1$; $C = 0.1$

Etapa abans del punt d'equivalència:

$$pH = -1.085 \times \text{LOG } A + 4.719$$

$$A = \frac{V_{eq}}{Volum} - 1$$

Etapla després del punt d'equivalència:

$$pH = -1.067 \times LOG A + 14.075$$

$$A = \frac{\frac{V_{eq}}{Volum} \times \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_b}}{1 - \frac{V_{eq}}{Volum}}$$

INFO MODEL:

Amb aquesta opció es té informació sobre el mètode utilitzat per obtenir les rectes de modelització semilogàrímiques.

pH - XAO:

Amb aquesta opció es té informació sobre el títol del programa i l'autor.

PORTADA:

Apareix de nou la presentació o portada del programa pH-XAO

INDICADORS:

A l'activar aquesta opció, apareix una llista dels indicadors de pH més usuals classificats per l'interval de pH. Per exemple interval 8.0 - 9.6: fenolftaleïna.

La utilitat pHGRAF

Aquesta utilitat que s'acompanya amb el disquet del programa **pH-XAO** té una triple funcionalitat.

- Per una part, permet transformar arxius numèrics de valoració ***.VAL** i arxius experimentals ***.EXP** en arxius de representació gràfica (volum, pH)
- Per altra part, permet generar arxius en format ***.PCX** de les gràfiques de les corbes de valoració, i imprimir-los.
- Amb aquesta utilitat també es poden fer ampliacions molt localitzades de les corbes de valoració.

Amb els arxius de simulació ***.VAL** es poden fer les gràfiques per qualsevol part de la corba de valoració.

Després d'obrir un arxiu de valoració apareix el quadre de diàleg següent:

Escala VOL min , VOL màx		
Volum mínim :	<input type="text" value="0"/>	ml
Volum màxim :	<input type="text" value="50"/>	ml
<hr/>		
< SI >	< CANCEL·LAR >	< AJUDA >

Els valors que apareixen en els quadres de volum mínim, i volum màxim són tots modificables. Això permet, per exemple, tenir una gràfica molt localitzada de la corba de valoració.

Una vegada apareix la gràfica de la valoració, amb el ratolí es poden activar varies opcions.
Són aquestes:

graella:

Posa en pantalla una quadrícula per un millor seguiment dels punts de la gràfica. Si es posa el punter del ratolí en un punt qualsevol dels eixos OX (volum), OY (pH), i es prem el botó esquerra, el programa dibuixa respectivament unes línies verticals i horitzontals.

zoom:

Permet fer una ampliació d'una zona de la gràfica.

línia punts - contínua

Uneix amb una línia contínua els punts de la corba de valoració. Aquesta opció és commutable.

canvi de color per imprimir

Permet posar el color de fons blanc, i els punts de la gràfica de color negre

gràfica posició inicial

Després de fer una ampliació, o un canvi de color, torna la gràfica a la posició inicial.

imprimir gràfica

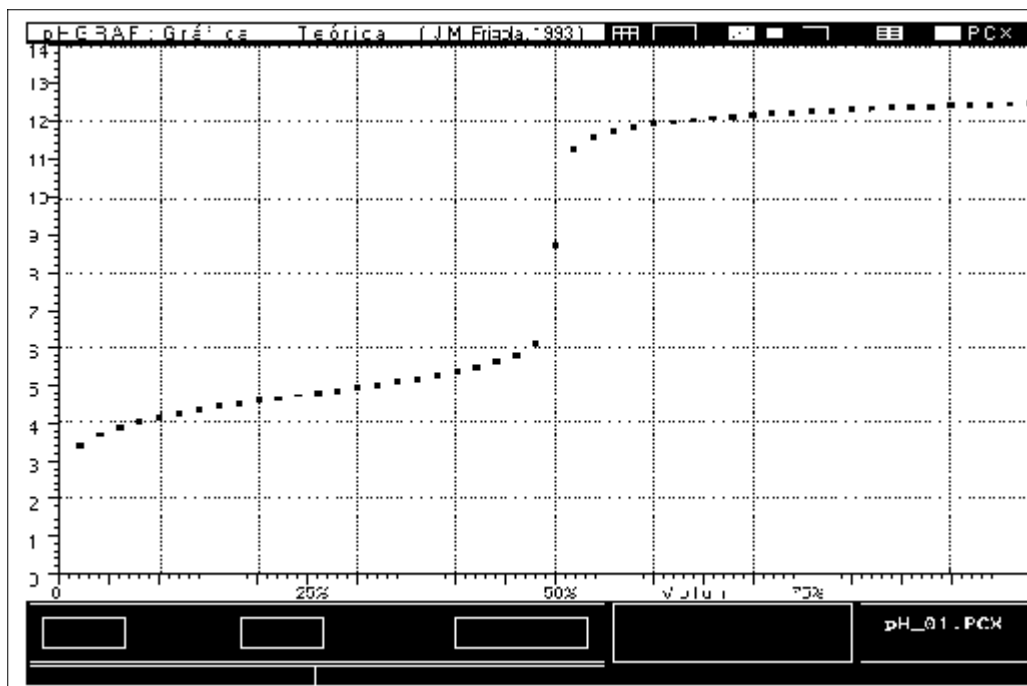
Permet imprimir la gràfica que hi ha en la pantalla. Lògicament interessa abans posar el color de fons blanc.

Abans d'imprimir convé carregar l'arxiu GRAPHICS del sistema operatiu.
Per exemple: GRAPHICS deskjet /r per una impressora tipus deskjet

genera arxius *.PCX

El primer arxiu que genera el programa porta per nom pH_01.PCX..
En general, els successius arxius tenen aquesta nomenclatura pH_n.PCX

La gràfica següent, per exemple ha estat generada amb aquesta opció, i s'ha imprès dins l'entorn windows



Gràfica pH_01. PCX

BIBLIOGRAFIA

NOVAK, J.D GOWIN, D.B. (1989) Aprendiendo a Aprender. Martinez Roca. Barcelona

DISEÑO CURRICULAR BASE. EDUCACIÓN SECUNDARIA. MADRID. MEC

LAS TECNOLOGIAS DE LA INFORMACIÓN EN LA EDUCACIÓN. MEC. MADRID.

LABORATORIO ASISTIDO POR ORDENADOR (LAO). Propuesta de aplicaciones. Coordinador J.L. Parrilla. Autores: J.L. Hernandez et al. PNTIC. MEC (1991)

LABORATORIO ASISTIDO POR ORDENADOR (LAO). A.E. Gallego, E. Lowy, J.L. Robles. PHYWE ESPAÑA (1990)

D.GIL et al (1991). LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS EN LA EDUCACIÓN SECUNDARIA. CUADERNOS DE EDUCACIÓN. ICE UNIVERSIDAD de BARCELONA

DISSENY CURRICULAR. Ensenyament Secundari Obligatori.(1989). Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.

PRESENTACIÓ DEL DISSENY CURRICULAR. (Febrer 1990) Física i Química. Etapa 16-18. Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.

ETAPA D'ENSENYAMENT SECUNDARI POSTOBLIGATORI. Batxillerat (16- 18). Febrer 1990. Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.

QUINTANA, J.; VIVANCOS, J. (1992). Dissenys Curriculars i tecnologia de la Informació, una anàlisi crítica. Barcelona. PIE.

PROJECT SERAPHIN (1989) Departament of Chemistry. University of Wisconsin - Madison. USA.

JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION: SOFTWARE (1989). The Acid - Base Package

ILPAC.(1989) Independent Learning Project for Advanced Chemistry.

VICENTE PEREZ, S (1979). Química de las disoluciones. Diagramas i cálculos gráficos. Ed. Alhambra.

VICENTE PEREZ, S (1974). Química Analítica. Unidades Didácticas de la UNED. Madrid.

AYRES, G.H (1981). Análisis Químico Cuantitativo. Ed del Castillo. Madrid

BERMEJO MARTÍNEZ, F.(1974) Cálculos Numéricos en la Química Analítica..Dto Química Analítica. F. Ciencias. Santiago de Compostela.

SIENKO, M.J. (1973). Problemas de Química. Ed. Reverté.

ARANDA, J. RUIZ, F (1991) L'ordinador al laboratori. Revista de Física. Societat Catalana de Física.. Barcelona.

FRIGOLA, J.M.(1981) Representación semilogarítmica de las curvas de valoración ácido- base. Revista de Bachillerato. Nº 19. MEC. Madrid

FRIGOLA, J.M. (1984) Cálculos gràfics i representació semilogarítmica de valoraciones con ácidos polipróticos. NREM. Ref. / FQ-88: MEC. Madrid

FRIGOLA, J.M. (1991) Programa de valoracions àcid -base (versió 3.0). Programa d'Informàtica Educativa. Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.

FRIGOLA, J.M. (1993) Programa VAC-BA. Tercer premio a programas

educativos para ordenador. MEC-CIDE. MADRID

FRIGOLA, J.M. (1993). Desenvolupament i aplicació de la simulació i experimentació assistida per ordinador a l'ensenyament de la Química. Memòria llicència per estudis retribuïda. Curs escolar 1992-93. Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.

FRIGOLA, J.M.; REGALÉS, J (1994). Simulación i Experimentación por ordenador de las curvas de valoración ácido - base. InfoDidac - Comunicación i Pedagogia Num 125 (1994).

REGALÉS, J. (1991). La experimentación asistida por ordenador. InfoDidac N° 16.Madrid

JORNADA TÈCNICA d'EXAO. PIE. (Terrassa, febrero 1992)

D.C. MARTÍN (1985). Plotting pH curves using VELA and microcomputer. School Science Review

A.KING et al (1985). Evaluating pK values for weak acids using VELA. School Science Review

PHILIP HARRIS EDUCATION.(1991) Blue Box Sensors

PHILIP HARRIS (1991) An Introduction to Datalogging. Solihull College of technology.

LES DOSSIERS DE L'INGENIERIE EDUCATIVE (1992) Centre National Documentation Pédagogique (Paris, mars 1992)

LOGICIEL CHIMIE LE pH (1989). Langage et informatique and C.N.D.P. Paris

LOGICIEL PHMETRIE(1989). JEULIN. ÉVREUX FRANCE

CASSY (Computer Assisted Science System). PacK-E de Leybold Didactic GMBH (1992)

ANNEX 1

LA REPRESENTACIÓ SEMILOGARÍTMICA

DE VALORACIONS ÀCID - BASE

Material de suport i de consulta pel professorat

LES CORBES DE VALORACIÓ

En una valoració amb àcids monopròtics hi apareixen quatre etapes o fases ben diferenciades. Per conèixer l'evolució del pH en tota una valoració és necessari saber com evoluciona el pH en cada una de les etapes.

Si representem els valors del pH en el eix OY en funció dels volums del reactiu que s'afegeix (sigui àcid o base) en el eix OX, s'obtenen les conegudes corbes de valoració.

Aquestes corbes no son analítiques en el sentit matemàtic, sinó que la seva forma depèn de molts factors.

Si es realitza una valoració real amb pH-metre, i es representa el pH en funció del volum, podem saber d'alguna manera quines són les característiques principals de la valoració que s'ha realitzat, si prèviament coneixem el model teòric que més s'ajusta a la valoració real.

Per això és interessant tenir un coneixement dels models teòrics dels quatre tipus estàndard de valoracions amb àcids monopròtics.

En aquest annex farem una generalització d'aquests càlculs, per a totes les valoracions estàndard, tal si és del tipus Àcid + Base com si és Base + Àcid, amb la finalitat de poder representar i fer una simulació de les corbes de valoració.

CONSTRUCCIÓ DE LES CORBES DE VALORACIÓ.

Per construir una corba de valoració pot seguir-se el mètode de càlcul clàssic (1), que consisteix en plantejar i resoldre diferents problemes d'equilibri químic per calcular els valors del pH en el punt inicial, i en el punt d'equivalència, i després fer el càlculs, per a 5 valors abans i 5 valors després del punt d'equivalència, per tal de tenir la corba centrada simètricament respecte d'aquest punt.

Ara bé, és interessant fer una generalització dels càlculs que es presenten, per si es volen conèixer més detalls de com evoluciona una corba de valoració concreta.

Per exemple, les següents preguntes no haurien de ser nous problemes, sinó qüestions sobre una mateixa valoració:

- Com es modifica el pH en un volum concret si la molaritat de l'àcid a passat de 0,1 a 0,2 M ?
- Com es modifica el punt d'equivalència si la molaritat de la base passa de 0,1 M a 0,15 M ?
- Com es modifiquen els valors d'una valoració si s'intercanvien les molaritats dels reactius ?
- És el mateix el punt d'equivalència en una valoració Àcid + Base que en una Base + Àcid ?

En aquest annex hem fet una generalització del càlcul del pH de les valoracions estàndard, amb el propòsit de poder fer simulacions i modelitzacions de valoracions reals.

El mètode de construcció que hem seguit en el programari **pHEXAO** i que ara indicarem és el de la representació semilogarítmica de valoracions (2)

REPRESENTACIÓ SEMILOGARÍTMICA DE LES CORBES DE VALORACIÓ ÀCID - BASE.

Considerem la valoració d'un àcid dèbil tipus CH_3COOH amb una base forta tipus NaOH a manera d'exemple. Més endavant veurem que les conseqüències obtingudes es faran extensives als altres casos.

Suposem que la valoració és Àcid + Base, és a dir que s'hi afegeix base a un volum fix d'àcid.

Sigui v el volum d'àcid i c la seva concentració ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Sigui v' el volum de base que s'hi afegeix (variable) i c' la seva concentració ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Amb aquestes dades el volum de base per produir el punt d'equivalència és

$$v' = (c / c') \cdot v$$

Si definim la variable y per

$$y = v' / v$$

és possible trobar una expressió del pH que conservi la mateixa forma en totes les quatre etapes de la valoració.

Aquesta expressió és:

$$\log A(y) = -\text{pH} + \log B$$

Com es pot veure, aquesta expressió correspon a una recta de pendent igual a -1 i ordenada en l'origen igual a $\log B$, en un diagrama semilogarítmic del tipus $(A(y), \text{pH})$. D'aquí, el nom de representació semilogarítmica.

Amb la definició de la variable y , es tenen quatre etapes ben diferenciades de la valoració que són:

- 1^a Etapa: $y \rightarrow \infty$ ($v = 0$)
estat inicial. Àcid dèbil
- 2^a Etapa: $y > 1$.
pH controlat per una dissolució reguladora del tipus $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$
- 3^a Etapa: $y = 1$.
pH controlat per una hidròlisi de CH_3COONa
- 4^a Etapa: $y < 1$.
pH controlat per un excés d' OH^-

Les funcions $A(y)$, són unes funcions que depenen del paràmetre y , i per tant de l'etapa en la qual es troba la valoració.

B és una constant característica de cada valoració. En el nostre cas resulta que $\text{Log } B = \text{p}K_a$ en la primera i segona etapa, i $\log B = 14$ en la tercera i quarta etapa.

En el cas de la valoració de CH_3COOH (àcid dèbil) amb NaOH (base forta) les funcions $A(y)$ que hem deduït s'han representat en la **Taula A.1**. En aquesta mateixa taula hi figura el volum de base v en funció de $A(y)$ corresponent a cada etapa.

Més endavant aplicarem aquestes expressions a una valoració numèrica concreta.

Etapes	y	B	A	pH	v_b
1^a Etapa estat inicial Àcid Dèbil		$1 / K_a$	$[c_a / K_a]^{1/2}$	$\text{p}K_a - \log A$	0
2^a Etapa Tampó $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$y > 1$	$1 / K_a$	$y - 1$	$\text{p}K_a - \log A$	$\frac{v_{eq}}{A + 1}$
3^a Etapa Hidròlisi CH_3COONa	$y = 1$	$1 / K_w$	$[(K_a / K_w) \cdot m]^{1/2}$	$14 - \log A$	v_{eq}
4^a Etapa Excés d' OH^-	$y < 1$	$1 / K_w$	$\frac{(y / c_a + 1 / c_b)}{1 - y}$	$14 - \log A$	$\frac{v_{eq} (A + 1 / c_a)}{A - 1 / c_b}$

Taula A.1 Paràmetres de la valoració Àcid Dèbil (tipus CH_3COOH) + Base Forta (tipus NaOH) amb Representació Semilogarítmica de la forma $\text{Log } A(y) = -\text{pH} + \log B$

$$\begin{aligned} \text{Dades : } c_a &= \text{concentració àcid (mol dm}^{-3}\text{)} \\ c_b &= \text{concentració base (mol dm}^{-3}\text{)} \\ m &= 1/c_a + 1/c_b \\ v_a &= \text{volum d'àcid} \\ v_b &= \text{volum de base que s'afegeix} \\ v_{eq} &= (c_a/c_b) \cdot v_a \quad \text{volum punt d'equivalència} \\ y &= v_{eq}/v_b \end{aligned}$$

De les expressions de la **Taula A.1** hem deduït aquestes conseqüències d'interès a l'hora de trobar els valors (vol,pH) per construir les corbes de valoració Àcid Dèbil - Base Forta.

- A partir del punt d'equivalència, (3^a etapa) si es prenen increments de volum iguals als utilitzats en la 2^a etapa resulta que les funcions $A(y)$ en la 4^a etapa (excés de OH^-) depenen linealment dels valors de y en la 2^a etapa (etapa reguladora). És a dir:

$$\text{Si} \quad v(4^a) = v + v(2^a)$$

resulta

$$A(4^a) = m y(2^a) + b$$

essent

$$m = 1/c_a + 1/c_b$$

$$b = 1/c_b$$

Això és particularment interessant per calcular el pH en l'etapa d'excés d' OH^- a partir de l'etapa reguladora.

Amb aquestes relacions i la Taula A.1 resulta

$$(\text{pH}) = \text{pK} - \log [y(2^a) - 1]$$

$$(\text{pH}) = 14 - \log [m y(2^a) + b]$$

$$\text{si es compleix que } v(4^a) = v + v(2^a)$$

- Per la valoració Base + Àcid (afegir àcid a la base), es tenen els mateixos paràmetres que per la valoració Àcid + Base, si es té en compte un intercanvi dels subíndex en les concentracions c_a i c_b , i de la variable y la seva inversa $1/y$.

Apliquem a continuació aquests resultats a una valoració numèrica concreta.

Exemple 1

- Calculeu els valors (volum, pH) de la corba de valoració corresponents a 25 ml d'àcid acètic 0,1 M al afegir gradualment 2,5 ml de NaOH 0,1 M fins un volum final de base de 50 ml. ($k = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

Resolució:

En primer lloc calculem quins són els paràmetres d'aquesta valoració:

$c = 0,1 \text{ M}$ concentració àcid

$c = 0,1 \text{ M}$ concentració base

$v = 25 \text{ ml}$ volum àcid

$v = (c / c) \cdot v = (0,1 / 0,1) \cdot 25 \text{ ml} = 25 \text{ ml}$ volum punt

d'equivalència

$$m = 1/c + 1/c = 1/0,1 + 1/0,1 = 20$$

$$b = 1/c = 10$$

$$pK = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

$$y = v / v = 25 / v \quad (\text{variable de valoració})$$

En segon lloc prepararem un quadre de valors segons la variable y

$$y = 25 / 2,5 = 10 ; y = 25 / 5 = 5 ; y = 25 / 7,5 = 3,33 ; y = 25/10 = 2,5 ; \text{etc..}$$

Després calcularem les funcions A(y) i el pH

Per exemple

$$\text{Per } v = 2,5 \text{ ml} \implies y = 10 ; A = y - 1 = 9 ; pH = 4,74 - \log(9) = \mathbf{3,79}$$

$$\text{Per } v = 5,0 \text{ ml} \implies y = 5 ; A = y - 1 = 4 ; pH = 4,74 - \log(4) = \mathbf{4,14}$$

$$\text{Per } v = 7,5 \text{ ml} \implies y = 3,33 ; A = y - 1 = 2,33 ; pH = 4,74 - \log(2,33) = \mathbf{4,37}$$

$$\text{Per } v = 10 \text{ ml} \implies y = 2,5 ; A = y - 1 = 1,5 ; pH = 4,74 - \log(1,5) = \mathbf{4,57}$$

$$\text{Per } v = 12,5 \text{ ml} \implies y = 2 ; A = y - 1 = 1 ; pH = 4,74 - \log(1) = \mathbf{4,74}$$

(pK)

En l'etapa d'excés d'OH⁻ tindrem

- Per $v = 27,5 \text{ ml}$; com $27,5 = v + 2,5$; $y = 10$; el pH serà $(pH) = 14 - \log [m y(2^a) + b] = 14 - \log [20 \cdot 10 + 10] = 14 - \log(210) = \mathbf{11,68}$
- Per $v = 30 \text{ ml}$; com $30 = v + 5$; $y = 5$; el pH serà $(pH) = 14 - \log [m y(2^a) + b] = 14 - \log [20 \cdot 5 + 10] = 14 - \log(110) = \mathbf{11,96}$
- Per $v = 35 \text{ ml}$; com $35 = v + 10$; $y = 2,5$; el pH serà $(pH) = 14 - \log [m y(2^a) + b] = 14 - \log [20 \cdot 2,5 + 10] = 14 - \log(60) = \mathbf{12,22}$
- etc...

Si construïm un quadre en forma de taula podrem calcular de manera ordenada els valors del pH per tota la valoració, i tenir en conseqüència els valors [volum, pH] per construir la corba de valoració. Vegeu **Taula A.2**

v_b (ml)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25
y	--	10	5	3,33	2,5	2	1,67	1,43	1,25	1,11	1
A(y)		9	4	2,33	1,5	1	0,67	0,43	0,25	0,11	
pH	2,87	3,79	4,14	4,37	4,57	4,74	4,92	5,11	5,35	5,69	8,72
etapa	1ª	2ª (reguladora $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$)									3ª (PEQ)

v_b (ml)	25	27.5	30	32.5	35	37.5	40	42.5	45	47.5	50
y	--	0,91	0,83	0,77	0,71	0,67	0,63	0,59	0,56	0,53	0,50
A(y)		210	110	76,7	60	50	43,3	38,6	35	32,2	30
pH	8,72	11,68	11,96	12,12	12,22	12,30	12,36	12,41	12,46	12,49	12,52
etapa	3ª	4ª (excés d' OH^-)									

Taula A.2

Exemple 2

- Calculeu els valors (volum, pH) de la corba de valoració corresponents a 25 ml d'àcid acètic 0,1 M al afegir gradualment 2,5 ml de NaOH 0,2 M fins un volum final de base de 25 ml. ($k = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

Resposta:

En aquest cas el punt d'equivalència es produirà per un volum de 12,5 ml

$$v = (c / c_0) \cdot v_0 = (0,1 / 0,2) \cdot 25 \text{ ml} = 12,5 \text{ ml} \quad \text{volum punt}$$

d'equivalència

$$m = 1/c_0 + 1/c = 1/0,1 + 1/0,2 = 15$$

$$b = 1/c = 1/0,2 = 5$$

Comproveu que els resultats de la valoració són

v_b (ml)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25
y	--	5	2.5	1,67	1,25	1	0,83	0,71	0,63	0,56	0,50
A(y)		4	1,5	0,67	0,25		80	42,5	30	23,75	20
pH	2,87	4,14	4,57	4,92	5,35	8,78	12,10	12,37	12,52	12,62	12,70
etapa	1ª	2ª				3ª	4ª				

Comproveu que en aquesta valoració el valor de $\text{pH} = \text{pK} = 4,74$ es produeix per un volum de base de $v = 6,25$ ml, és a dir, a la meitat del punt d'equivalència.

Noteu també que els valors del pH corresponents a l'etapa 2ª pels volums 2,5 ml, 5 ml, 7,5 ml, i 10 ml, són els mateixos que els de **A 6.1** pels volums 5 ml, 10 ml, 15 ml, i 20 ml respectivament.

Podeu comprovar també que si el volum de base afegit gradualment hagués estat de 1,25 ml, fins un volum de 25 ml, els resultats de la 1^a i 2^a etapa serien el mateixos que els de la **Taula A. 2**

Exemple 3. Valoració Base + Àcid

- **Calculeu els valors (volum, pH) de la corba de valoració corresponents a 25 ml de NaOH 0,1 M a l'afegir gradualment 2,5 ml de CH₃COOH 0,1 M fins un volum final de base de 50 ml. ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)**

Resolució:

Si seguim l'esquema de la representació semilogarítmica, es compleix el següent:

Per la valoració Base + Àcid (afegir àcid a la base), es tenen els mateixos paràmetres que per la valoració Àcid + Base, si es té en compte un intercanvi dels subíndex en les concentracions c_1 i c_2 , i un intercanvi de la variable y la seva inversa $1/y$.

En el nostre exemple el càlcul del pH serà (vegeu **Taula A.1**)

1^a etapa: Base Forta

$$\text{pH} = 14 - \log(c_2) = 14 - \log(0,1) = 13$$

2^a etapa: Excés d'OH⁻

$$A = \frac{(y/c_2 + 1/c_1)}{y - 1}$$

$$\text{pH} = 14 - \log(A)$$

3^a etapa: Hidròlisi de CH₃COONa

$$A = [(K_b / K_a) \cdot m]^{1/2}$$

$$\text{pH} = 14 - \log(A)$$

4^a etapa: Dissolució reguladora CH₃COOH / CH₃COO⁻

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log(A)$$

Amb aquest mètode de càlcul, comproveu que la valoració base + àcid és la que figura en la següent taula:

v_b (ml)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25
y	--	10	5	3,33	2,5	2	1,67	1,43	1,25	1,11	1
A(y)		12,22	15	18,58	23,33	30	39,85	56,51	90	191,8	
pH	13	12,91	12,82	12,73	12,63	12,52	12,40	12,25	12,05	11,72	8,72
etapa	1ª	Excés d' OH									3ª (PEQ)
v_b (ml)	25	27.5	30	32.5	35	37.5	40	42.5	45	47.5	50
y	--	0,91	0,83	0,77	0,71	0,67	0,63	0,59	0,56	0,53	0,50
A(y)		0,10	0,20	0,30	0,41	0,49	0,59	0,69	0,79	0,89	1
pH	8,72	5,74	5,44	5,27	5,14	5,05	4,97	4,90	4,84	4,79	4,74
etapa	3ª	4ª (dissolució reguladora $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$)									

D'aquests resultats es pot veure que

- El pH en el punt d'equivalència d'una valoració base + àcid té el mateix valor que en una valoració àcid + base si els paràmetres de la valoració no es modifiquen.
- En una valoració base + àcid del tipus àcid dèbil - base forta resulta que el pH per un volum igual al doble del punt d'equivalència, és igual al pK .
- Recordeu que en una valoració àcid + base del tipus àcid dèbil - base forta, el pH per un volum igual a la meitat del punt d'equivalència era igual al pKa.

Aquestes conseqüències pràctiques tindran especial interès a l'hora de comprovar experimentalment el valor de la constant K , com veurem més endavant.

ALTRES VALORACIONS

En la Taula A.1 hem resumit el mètode de càlcul per les valoracions ADBF (Àcid Dèbil - Base Forta).

A continuació (**Taula A.3**) es presenten els resultats del càlcul del pH per les valoracions AFBD (Àcid Fort - Base Dèbil) seguint el mateix esquema de la representació semilogàrítica.

Els resultats de les altres valoracions AFBF (Àcid Fort - Base Forta), i ADBD (Àcid Dèbil - Base Dèbil) es troben implícitament en les **Taules A.1 i A.3**. A continuació ho comentarem.

Etapes	y	B	A	pH	v _b
1ª Etapa estat inicial Àcid Fort		1	c _a	-log A	0
2ª Etapa Excés H ⁺	y > 1	1	$\frac{y - 1}{y/c_a + 1/c_b}$	-log A	$\frac{v_{eq} (1 - A/c_a)}{1 + A/c_b}$
3ª Etapa Hidròlisi NH ₄ Cl	y = 1	1 / K _H	$[K_H \cdot m]^{-1/2}$	14 - pK _b - log A	v _{eq}
4ª Etapa tampó NH ₃ / NH ₄ ⁺	y < 1	1 / K _H	$\frac{y}{1 - y}$	14 - pK _b - log A	$\frac{v_{eq} (A + 1)}{A}$

Taula A.3

Taula A.3 Paràmetres de la valoració Àcid Fort (tipus HCl) + Base Dèbil (tipus NH₃) amb Representació Semilogarítmica de la forma Log A (y) = - pH + log B

Dades : c_a = concentració àcid (mol·dm⁻³)
c_b = concentració base (mol·dm⁻³)
m = 1 / c_a + 1 / c_b
v_a = volum d'àcid
v_b = volum de base que s'afegeix
v_{eq} = (c_a / c_b) · v_a volum punt d'equivalència
y = v_{eq} / v_b
K_H = K_w / K_b

De la taula A. 3 deduïm aquestes conseqüències

- A partir del punt d'equivalència, (3ª etapa) si es prenen increments de volum iguals als utilitzats en la 2ª etapa resulta que les funcions A(y) en la 4ª etapa (tampó NH₃ / NH₄⁺) són iguals als valors de y en la 2ª etapa (etapa d'excés de H⁺). És a dir

$$\text{Si } v(4^a) = v + v(2^a)$$

resulta

$$A(4^a) = y(2^a)$$

- Per la valoració Base + Àcid (afegir àcid a la base), es tenen els mateixos paràmetres que per la valoració Àcid + Base, si es té en compte un intercanvi dels subíndex en les concentracions c_i i c_j, i de la variable y la seva inversa 1/y.

- Les altres valoracions AFBF (Àcid Fort - Base Forta), i ADBD (Àcid Dèbil - Base Dèbil) es troben implícitament en les **Taules A.1 i A.3**. En efecte
- Per la valoració AFBF tindrem 4 etapes. Les dues primeres corresponen a les de la **taula A.3**. La quarta etapa (excés d'OH⁻) correspon a la 4^a de la **taula A.1**
- Per la valoració ADBD tindrem també quatre etapes. Les dues primeres corresponen a les de la **taula A.1**. La quarta etapa (tampó tipus NH₃ / NH₄⁺) correspon a la 4^a de la **taula A.3**

Exemple 4

- Calculeu els valors (volum, pH) de la corba de valoració corresponents a 25 ml d'àcid HCl 0,1 M al afegir gradualment 2,5 ml de NH₃ 0,1 M fins un volum final de base de 50 ml. ($K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$)

Resposta:

Seguint el mateix esquema que l'exemple A.A.1, i d'acord amb els càlculs obtinguts en la taula 6.3 podeu comprovar que s'obtenen aquests resultats:

V_b (ml)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25
y	--	10	5	3,33	2,5	2	1,67	1,43	1,25	1,11	1
A(y)		0,082	0,067	0,054	0,043	0,033	0,025	0,018	0,011	0,005	
pH	1	1,09	1,18	1,27	1,37	1,48	1,60	1,75	1,95	2,28	5,28
etapa	1 ^a	2 ^a (Excés d' H ⁺)									3 ^a (PEQ)
V_b (ml)	25	27.5	30	32.5	35	37.5	40	42.5	45	47.5	50
y	--	0,91	0,83	0,77	0,71	0,67	0,63	0,59	0,56	0,53	0,50
A(y)		10	5	3,33	2,5	2	1,67	1,43	1,25	1,11	1
pH	5,28	8,26	8,56	8,73	8,86	8,96	9,04	9,10	9,16	9,21	9,26
etapa	3 ^a	4 ^a (Dissolució reguladora NH ₃ / NH ₄ ⁺)									

Noteu que en aquest tipus de valoracions el pH per un volum igual al doble del V_{eq} és igual a $pH = 14 - pK_b = 14 - 4,74 = 9,26$

Exemple 5. Valoració Base + Àcid

- Calculeu els valors (volum, pH) de la corba de valoració corresponents a 25 ml de NH₃ 0,1 M al afegir gradualment 5 ml de HCl NH₃ 0,1 M fins un volum final de base de 50 ml. ($K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$)

Resposta:

Comproveu que en aquest els resultats de la valoració són:

V_b (ml)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
y	--	5	2.5	1,67	1,25	1	0,83	0,71	0,63	0,56	0,50
A(y)		0,25	0,67	1,49	4		0,009	0,017	0,023	0,028	0,033
pH	11,13	9,86	9,43	9,09	8,66	5,28	2,04	1,77	1,64	1,55	1,48
etapa	1 ^a	2 ^a				3 ^a	4 ^a				

Comproveu també que les funcions A(y) i el pH en cada etapa són les següents:

1ª etapa: Base Dèbil

$$\text{pH} = 14 - \log (K \cdot c)^{1/2} = 14 - \log (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1)^{1/2} = 11,13$$

2ª etapa: Dissolució reguladora $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$

$$A = \frac{1}{y - 1}$$
$$\text{pH} = 14 - \text{pK} - \log (A)$$

3ª etapa: Hidròlisi de NH_4Cl

$$A = [(K \cdot m)^{-1}]^{1/2}$$
$$\text{pH} = 14 - \text{pK} - \log (A)$$

4ª etapa: Excés d' H^+

$$A = \frac{1 - y}{1/c + y/c}$$
$$\text{pH} = -\log (A)$$

Observeu que les funcions $A(y)$ en la valoració Base + Àcid s'han obtingut al fer un intercanvi dels subíndex en les concentracions c_1 i c_2 , i de la variable y la seva inversa $1/y$, en les funcions corresponents a la valoració Àcid + Base (Taula A.3)

Exemple 6

■ Calculeu els valors (volum , pH) de la corba de valoració corresponents a 25 ml de HCl 0,1 M al afegir gradualment 5 ml de NaOH 0,1 M fins un volum final de base de 50 ml .

Resposta :

[0 , 1] ; [5 , 1.18] ; [10 , 1.37] ; [15 , 1.60] ; [20 , 1.95] ; [25 , 7]
[30 , 11.96] ; [35 , 12.22] ; [40 , 12.36] ; [45 , 12.46] ; [50 , 12.52]

LES GRÀFIQUES (VOLUM, pH)

Si representem en uns eixos cartesianes OX, OY els valors del pH en funció dels volums de reactiu que s'afegeix (és a dir, els volums que marca la bureta),

s'obtenen les gràfiques o corbes de valoració. Com hem vist, la funció $\text{pH} = f(\text{volum})$ no és una funció analítica, que representa tota la valoració.

De fet, a cada etapa es tenen diferents comportaments del pH en funció del volum. Concretament en el punt d'equivalència es produeix un punt d'inflexió en la corba de valoració, que fa que la derivada sigui màxima.

Les gràfiques experimentals de les valoracions s'obtenen al representar els valors que marca el pH-metre directament en funció del volum de reactiu que s'ha afegit.

Pels casos que hem estudiat, és a dir, per les valoracions amb àcids monopròtics estàndard, és possible, com hem vist, fer aproximacions a les equacions de segon grau que descriuen el comportament del pH en cada etapa. Amb això es poden fer simulacions de les valoracions reals que es realitzen al laboratori.

En la figura **fig. A.1** hem representat la corba de la valoració de 25 ml de CH_3COOH 0,1 M a l'afegir gradualment 0,5 ml de NaOH 0,1 M. Els valors corresponen al càlcul realitzat en l'exemple 1.

Les corbes de valoració (volum, pH) depenen de les concentracions c_i i c_f dels reactius, de les constants K_a o K_b , i dels volums v_i i v_f . Per això, per cada valoració, es té una gràfica diferent, que canvia si es modifiquen alguns dels paràmetres de la valoració com poden ser, per exemple les molaritats de l'àcid o de la base.

A la gràfica anterior un canvi en la molaritat de l'àcid, i/o en la base suposa una modificació en una part o en tota la gràfica.

A la **Fig. A.2** hem representat la superposició de la valoració de la **fig. A.1**, amb la que s'obté al considerar una concentració de l'àcid $c_a = 0,2$ M, i una concentració de base $c_b = 0,2$ M.

Noteu que el pH en els punts d'equivalència són diferents (8,72 i 8,87 respectivament), encara que en ambdues es produeix per un volum de 25 ml de base.

Observeu que l'etapa reguladora tipus $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ és la mateixa per les dues valoracions, no així l'etapa d'excés d' OH^- (la valoració que correspon a $c_b = 0,2$ M està lleugerament per sobre de la $c_b = 0,1$ M).

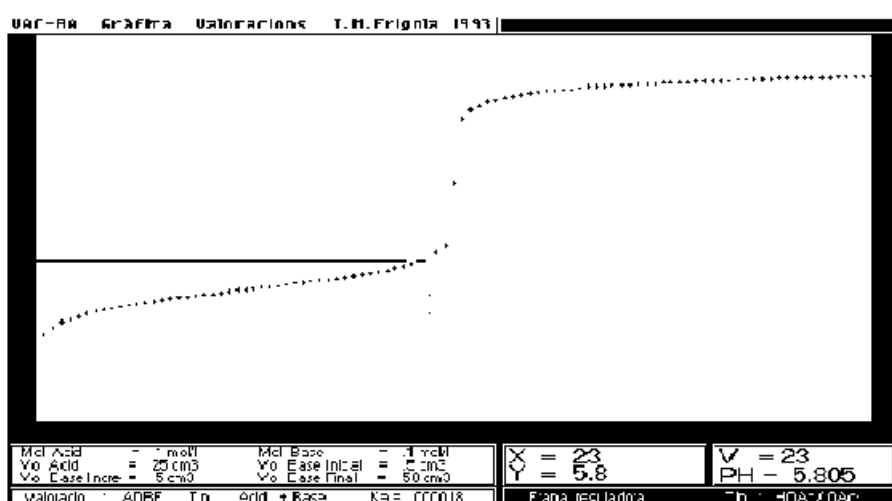


Fig. A.1

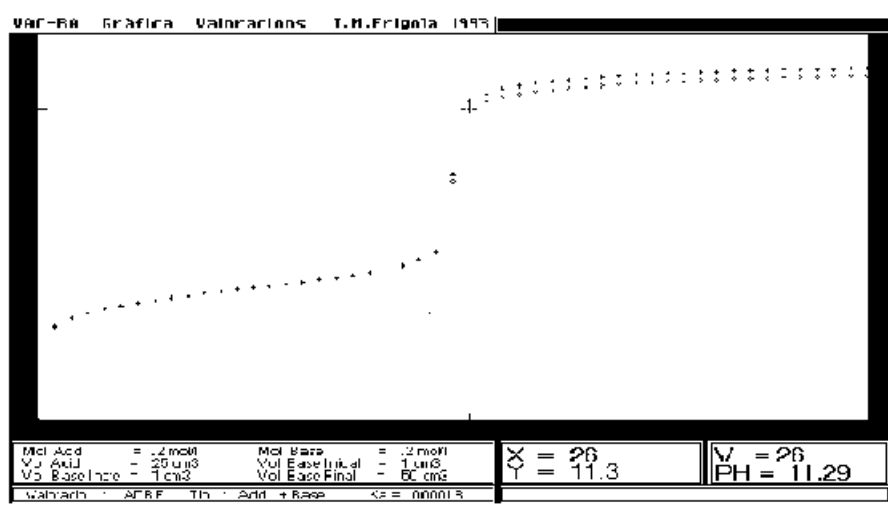


Fig. A. 2

LES GRÀFIQUES SEGONS LA REPRESENTACIÓ SEMILOGARÍTMICA

Per construir les gràfiques teòriques estàndard de la forma (volum, pH), s'han de realitzar, com hem vist abans, els càlculs corresponents per cada una de les etapes de la valoració.

Això, de fet, presenta uns inconvenients, ja que un canvi en alguna de les dades de la valoració, suposa un nou plantejament de les equacions i dels càlculs.

La Representació Semilogarítmica (RS) es va introduir amb l'objectiu de poder fer una programació ordenada de totes les valoracions estàndard àcid - base, a més de facilitar els càlculs per cada una de les etapes.

A més, les gràfiques en representació semilogarítmica [pH, A(y)] tenen l'avantatge de ser independents de les concentracions dels reactius.

Així, a un valor del pH li correspon un únic valor d'A(y) que està associat a una

etapa concreta de la valoració. Aquest valor d'A(y) pot correspondre a diferents valoracions, segons els valors de les concentracions dels reactius, i per tant a diferents valors dels volums dels reactius.

Per exemple, el valor $\text{pH} = 4,14$, pot correspondre a diferents volums de NaOH, en una valoració de 25 ml de CH_3COOH a l'afegir NaOH, però el valor d'A(y) que li correspon té per valor $A(y) = 4$ (vegeu **taula A.2**)

Si les concentracions són iguals el volum de NaOH serà de 5 ml, però si les concentracions canvien, el volum de NaOH també canviarà.

Així si $c_1 = 0,1 \text{ M}$, i $c_2 = 0,2 \text{ M}$, el volum de base per produir un $\text{pH} = 4,14$ serà $v_2 = 2,5 \text{ ml}$, mentre que si $c_1 = 0,2 \text{ M}$, i $c_2 = 0,1 \text{ M}$, el volum que fa falta és $v_2 = 10 \text{ ml}$.

Si $c_1 = 0,15 \text{ M}$ i $c_2 = 0,25 \text{ M}$, es pot comprovar que el volum necessari per produir un pH igual a 4,14 és igual a $v_2 = 3 \text{ ml}$.

A continuació anem a fer una descripció de les gràfiques segons la R.S.

El pH en representació semilogarítmica tal com s'ha vist és:

$$\text{Log } A(y) = -\text{pH} + \text{log } B$$

Com veiem aquesta és l'equació d'una recta de pendent igual a -1 i ordenada en l'origen igual a $\text{log } B$ en un diagrama cartesià en que l'eix OX correspon al pH , i l'eix OY correspon a la funció A(y).

En l'eix OY hi representarem els valors de A(y). Per tant aquest eix ha de ser logarítmic, mentre que l'eix OX que correspon al pH serà decimal. És per això que parlarem de gràfiques en representació semilogarítmica (eix OX decimal, eix OY logarítmic). Les gràfiques seran, per tant, rectes de pendent igual a -1, fàcils de construir.

Concretament les gràfiques pel cas de la valoració $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$.

En l'etapa 2^a (dissolució reguladora) l'equació de la recta és

$$\text{log } A(y) = -\text{pH} + \text{pK} \quad (\text{pK} = 4,74)$$

En l'etapa 4^a (excés d' OH^-) l'equació de la recta és

$$\text{log } A(y) = -\text{pH} + 14$$

Si tenim paper semilogarítmic comercial les gràfiques seran rectes de pendent igual a -1 i ordenades en l'origen igual a pK i $\text{pK} + 14$ respectivament.

Si no tenim paper semilogarítmic, podem construir les gràfiques a partir de paper mil·limetrat decimal.

A continuació indiquem com fer-ho. (vegeu **fig. A.3**)

Agafarem paper mil·limetrat decimal del tipus DIN A-4.

En l'eix OX hi representarem els valors del pH.

Per construir l'escala logarítmica en l'eix OY tindrem en compte que

$\log 1 = 0$; $\log 2 = 0,30$; $\log 3 = 0,48$; $\log 4 = 0,60$; $\log 5 = 0,70$
 $\log 6 = 0,78$; $\log 7 = 0,85$; $\log 8 = 0,90$; $\log 9 = 0,95$; $\log 10 = 1$

Si agafem una distància de 100 mm en l'eix OY a partir d'un origen, els indicadors de l'escala logarítmica 1, 2, 3, 4,...,9,10, els situarem a 0, 30, 48, 60,...,95, 100 mm respectivament d'aquest origen..

En la **fig. A.3** hem representat la gràfica RS corresponent a l'etapa reguladora de la valoració $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$.

Observeu que

Si $A(y) = 1$ resulta $\text{pH} = \text{pK} = 4,74$

Si $A(y) = 10$ resulta $\text{pH} = \text{pK} - 1 = 3,74$

Lògicament si $A(y) = 0,1$ resulta $\text{pH} = \text{pK} + 1 = 5,74$.

Aquests resultats permeten construir les rectes de la **figura A.3**, que són paral·leles i de pendent igual a -1. En el eix OX hem representat els valors del pH entre $\text{pK} - 1$ i $\text{pK} + 1$ que correspon a la zona reguladora. També podríem haver agafat valors entre 2 i 7, però en aquest cas es perd resolució gràfica. En tot cas, per extrapolació i amb les dues rectes anteriors podem tenir representat qualsevol valor de la zona reguladora.

En el menú R.Semilogarit del programari **pHEXAO** hem utilitzat aquesta representació, per trobar el volum de reactiu necessari per produir un determinat valor del pH de forma instantània, fent servir solament el moviment horitzontal del ratolí.

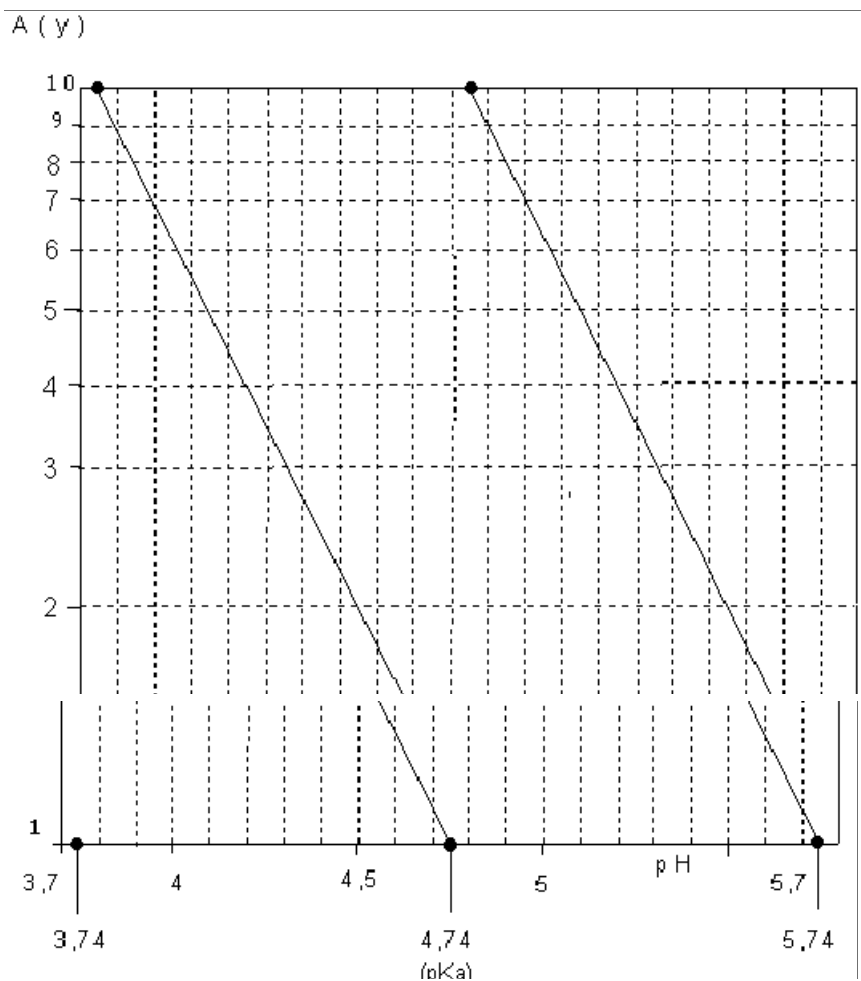


Fig. A.3 Representació gràfica semilogarítmica de la forma $\log A(y) = -\text{pH} + \text{pK}$ de la valoració $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ corresponent a l'etapa reguladora

Eix OX: pH

Eix OY: funcions $A(y)$

Anem a veure a continuació alguns exemples concrets d'aplicació de la gràfica de la fig. 7.3., juntament amb l'esquema de la representació R.S

Exemple 7

Considerem un $\text{pH} = 4$. De la gràfica **A.3** tenim un valor $A(y) = 5.5$

Si suposem un volum d'àcid $v = 25 \text{ ml}$ i les concentracions iguals tindrem un $v = 25 \text{ ml}$

Per tant per provocar aquest valor del pH fa falta un volum de base igual a

$$v = v / (A + 1) = 25 / 6.5 = \mathbf{3,85 \text{ ml}}$$

• Si $v = 25 \text{ ml}$, i $c = 0,1 \text{ M}$ i $c = 0,2 \text{ M}$, tindrem $v = 12.5 \text{ ml}$.

El volum de base per produir el mateix pH serà

$$v = v / (A + 1) = 12.5 / 6.5 = 1,92 \text{ ml}$$

• Si $v = 25 \text{ ml}$, i $c = 0,2 \text{ M}$ i $c = 0,1 \text{ M}$, tindrem $v = 50 \text{ ml}$.

El volum de base per produir el mateix pH serà

$$v = v / (A + 1) = 50 / 6.5 = \mathbf{7,69 \text{ ml}}$$

Si $v = 25 \text{ ml}$, i $c = 0,15 \text{ M}$ i $c = 0,12 \text{ M}$, tindrem $v = 31.25 \text{ ml}$.

El volum de base per produir el mateix pH serà

$$v = v / (A + 1) = 31.25 / 6.5 = \mathbf{4,81 \text{ ml}}$$

Exemple 8

- Quin és el volum de NaOH 0,14 M que s'ha d'afegir a 15 ml d'àcid acètic 0,08 M per tenir un pH = 4,9 .?

I per tenir un pH = 5,2 ?

Resposta:

D'acord amb la gràfica semilogarítmica de la fig. 7.3 tenim que

$$\text{pH} = 4,9 \implies A(y) = 0,7$$

$$\text{pH} = 5,2 \implies A(y) = 0,35$$

El volum del punt d'equivalència és $v = 15 (0,08 / 0,14) = 8,57 \text{ ml}$

El volum de base per produir un pH = 4,9 serà:

$$v = v / (A + 1) = 8,57 / (1,7) = \mathbf{5,05 \text{ ml}}$$

El volum de base per produir un pH = 5,2 serà:

$$v = v / (A + 1) = 8,57 / (1,35) = \mathbf{6,35 \text{ ml}}$$

En la **fig. A.4** hem representat la gràfica RS corresponent a l'etapa d'excés d'OH⁻ de la valoració de CH₃COOH + NaOH.

Observeu que

Si $A(y) = 1$ resulta $\text{pH} = \text{pK} = 14$

Si $A(y) = 10$ resulta $\text{pH} = \text{pK} - 1 = 13$

Si $A(y) = 100$ resulta $\text{pH} = \text{pK} - 2 = 12$

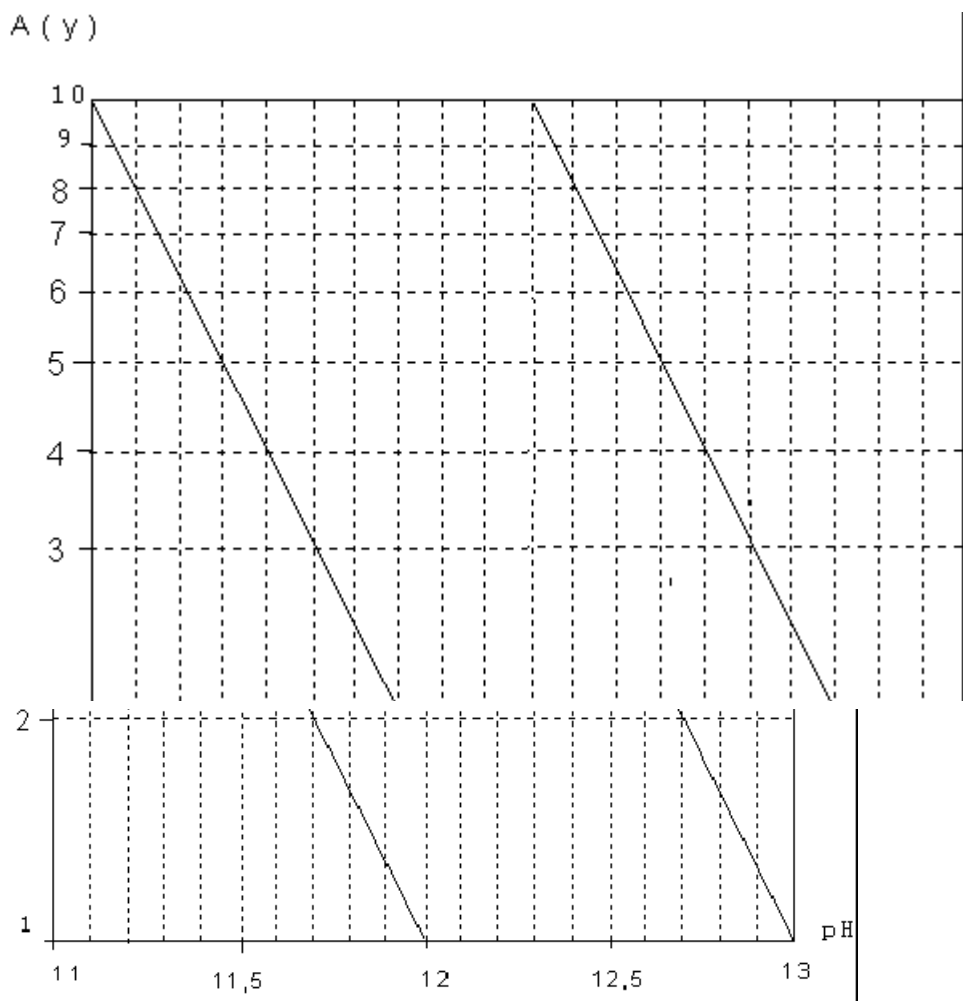


Fig. A.4 Representació gràfica semilogarítmica de la forma $\log A(y) = -\text{pH} + 14$ de la valoració $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ corresponent a l'etapa d'excés d' OH^-

Eix OX: pH

Eix OY: funcions $A(y)$

Exemple 9

- Considerem un $\text{pH} = 12.30$. De la **fig. A.3** tenim un valor $A(y) = 50$
Per provocar aquest valor del pH fa falta un volum de base igual a

$$v = v_a \cdot \left[\frac{(A + 1/c)}{(A - 1/c)} \right]$$

- Si suposem un volum d'àcid $v_a = 25 \text{ ml}$ i les concentracions $c_a = 0,1 \text{ M}$; i $c_b = 0,1 \text{ M}$ tindrem $v_b = 25 \text{ ml}$, per tant
 $v_b = v_a \cdot \left[\frac{(A + 1/c)}{(A - 1/c)} \right] = 25 \cdot \left[\frac{(50 + 10)}{(50 - 10)} \right] = \mathbf{37.5 \text{ ml}}$

- Si $v_a = 25 \text{ ml}$, i $c_a = 0,1 \text{ M}$ i $c_b = 0,2 \text{ M}$, tindrem $v_b = 12.5 \text{ ml}$.

El volum de base per produir el mateix pH serà

$$v_b = v_a \cdot \left[\frac{(A + 1/c)}{(A - 1/c)} \right] = 12.5 \cdot \left[\frac{(50 + 10)}{(50 - 5)} \right] = \mathbf{16,67 \text{ ml}}$$

- Si $v = 25$ ml, $i c = 0,2$ M i $c = 0,1$ M, tindrem $v = 50$ ml

El volum de base per produir el mateix pH serà

$$v = v \cdot \left[\frac{(A + 1/c)}{(A - 1/c)} \right] = 50 \cdot \left[\frac{(50 + 5)}{(50 - 10)} \right] = \mathbf{68.75 \text{ ml}}$$

- Si $v = 25$ ml, $i c = 0,15$ M i $c = 0,12$ M, tindrem $v = 31,25$ ml

El volum de base per produir el mateix pH serà

$$v = v \cdot \left[\frac{(A + 1/c)}{(A - 1/c)} \right] = 50 \cdot \left[\frac{(50 + 1/0,15)}{(50 - 1/0,12)} \right] = \mathbf{42,50 \text{ ml}}$$

Exemple 10

- Quin és el volum de NaOH 0,14 M que s'ha d'afegir a 15 ml d'àcid acètic 0,08 M per tenir un pH = 11,50 .?

I per tenir un pH = 12,10 ?

Resposta:

D'acord amb la gràfica semilogarítmica de la fig A.3 tenim que

$$\text{pH} = 11,50 \implies A(y) = 315$$

$$\text{pH} = 12,10 \implies A(y) = 80$$

El volum del punt d'equivalència és $v = 15 (0,08 / 0,14) = 8,57$ ml

El volum de base per produir un pH = 11,5 serà:

$$v = v \cdot \left[\frac{(A + 1/c)}{(A - 1/c)} \right] = 8,57 \cdot \left[\frac{(315 + 1/0,08)}{(315 - 1/0,14)} \right] = \mathbf{9,12 \text{ ml}}$$

El volum de base per produir un pH = 12,10 serà:

$$v = v \cdot \left[\frac{(A + 1/c)}{(A - 1/c)} \right] = 8,57 \cdot \left[\frac{(80 + 1/0,08)}{(80 - 1/0,14)} \right] = \mathbf{10,88 \text{ ml}}$$

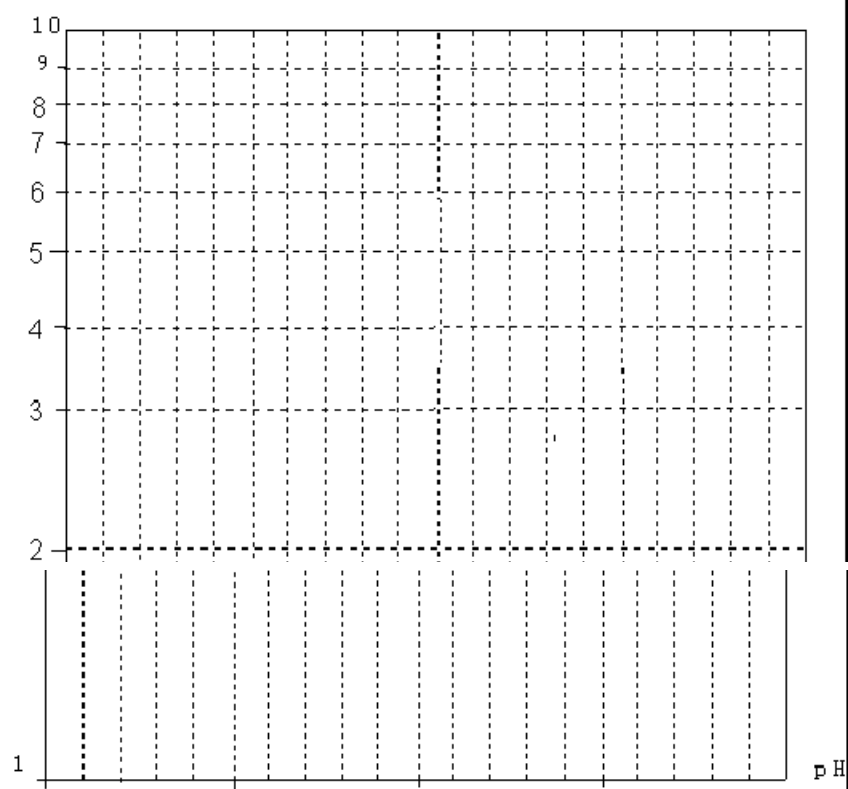
Exemple 11

- Seguint el mètode de construcció de la gràfica A.3, construïu la gràfica semilogarítmica per l'etapa reguladora $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ corresponent a la valoració d'àcid fort HCl al afegir NH_3 . ($\text{pK} = 4,74$)

En aquesta valoració l'etapa reguladora té per equació semilogarítmica

$$\log A(y) = -\text{pH} + 14 - \text{pK} \quad \text{és a dir} \quad \log A(y) = -\text{pH} + 9,26$$

A (γ)



ANNEX 2

DETALLS FOTOGRÀFICS DEL MAQUINARI UTILITZAT EN EL PROGRAMA pH-EXAO

1. Vista general del conjunt de l'equip: sondes de pH, detector de gotes de la bureta, bomba peristàltica, central de connexions.
2. pH-metres utilitzats a l'experiència: Crison, Lutron, i sonda Omega (color blau)
3. El detector òptic de gotes. Observeu l'emissor i el receptor d'infrarojos formant la barrera òptica.
4. El detector de gotes instal·lat a la sortida de la bureta.
5. La bomba peristàltica. Noteu que absorbeix el líquid del matràs i el diposita en el vas de precipitats.
6. Detall de la bomba peristàltica i l'electrònica auxiliar per la seva connexió a l'ordinador
7. La central de connexions. Si connecta el pH-metre, el detector de gotes, la bomba peristàltica, la font d'alimentació de 5 V, i la placa d'adquisició de dades.
8. Detall de la central de connexions.

1 J.M. Frigola Serra. " Desenvolupament i aplicació de la Simulació i Experimentació Assistida per Ordinador en l'ensenyament de la Química ". Memòria Llicència per estudis retribuïda. Curs 1992-93. Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.

2 J. Regalés Barta. L'experimentació assistida per Ordinador. InfoDidac Nº 16 (1991) Jornades Tècniques d'EXAO. Programa d'Informàtica Educativa (P.I.E.). Realitzades a Terrassa (1992).

3 J.M. Frigola Serra. VAC-BA. Programa premiat a la 4^a convocatòria del Concurs MEC-CIDE.

4 1as Jornades de Software Educatiu. Organitzat per CIDE; DP - MEC; i PNTIC. Madrid 1994.

5 Les Dossiers de L'ingenierie Educative. Centre National Documentation Pédagogique. Paris, mars 1992.

6 La bomba peristàltica utilitzada és la FPU-102 de Omega Engineering, INC. Amb el model FPU-101 de 3 ml /min, es poden controlar variacions de 0,001 ml.

7 J.M. Frigola (1981). Representació semilogarítmica de les corbes de valoració àcid - base. Revista de batxillerat. N° 19. MEC. MADRID

8 El maquinari que es descriu en aquest apartat ha estat realitzat pel professor Jordi Regalés i Barta, de l'àrea d'experiències del Programa d'Informàtica Educativa.

9 OMEGA ENGINEERING, Telf. 07-44 455 285520, fax 07-44 455 283912. Regne Unit

10 Distribuït per Activox S.L. Tel 942 88 06 02, fax 942 89 25 40

11 Distribuïda per Tempel Instrumentos, tel.93-338 61 54, i per Omega Engineering.

12 J.M. Frigola Serra, 1994. " Corbes de valoració àcid-base, amb suport informàtic ". crèdit variable. Ensenyament Secundari Postobligatori. PIE. Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.

13 S. Manrique, J.M. Bujosa (1991). Aplicacions Estadístiques amb Framework. Programa d'Informàtica Educativa. (PIE.)

14 Per veure amb detall l'esquema teòric de la modelització, vegeu aquests treballs: J.M. Frigola Serra, 1992. " Desenvolupament i aplicació de la simulació i experimentació assistida per ordinador a l'ensenyament de la química. Memòria llicència d'estudis retribuïda, 1992-93 ".

15 J.M. Frigola serra, 1994. " Corbes de valoració àcid-base amb suport informàtic ". Crèdit variable. Ensenyament Secundari Postobligatori.

1 Vegeu per exemple entre d'altres, el clàssic llibre de Sienko, M T. Problemes de Química. Ed Reverté

2 J. M^a Frigola Serra. Representació Semilogarítmica de les corbes de valoració àcid - base. Revista de bachillerato N° 19 (1981). MEC. Madrid.

J.M^a Frigola Serra. Desenvolupament i aplicació de la simulació i experimentació assistida per ordinador a l'ensenyament de la Química. Memòria llicència per estudis retribuïda. curs 1992-93. Departament d'Ensenyament. Generalitat de Catalunya.