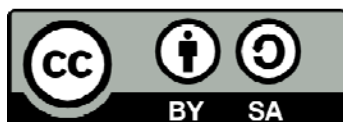




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

L'alcohol terc-butílic com a solvent d'interés analític: equilibris protolítics i les seves aplicacions

Martí Rosés Pascual



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartitqual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartitqual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License.**

**L'ALCOHOL TERC-BUTILIC
COM A SOLVENT D'INTERES
ANALITIC: EQUILIBRIS
PROTOLITICS I LES
SEVES APLICACIONS**



Memòria presentada per aspirar al
Grau de Doctor en Ciències Químiques
per Martí Rosés i Pascual.

Barcelona, abril del 1986.

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Martí Rosés i Pascual". The signature is stylized and slanted.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700280651

*vii. relacions entre
diferents solvents*

XIX

*Diré del vell foc i de l'aigua.
Si crema molt la neu,
glaçava més la flama.*

*Diré de l'espasa i de l'aigua.
Si m'ha ferit la font,
em guarirà l'espasa.*

*Diré de l'ocell i de l'aigua.
Si llum de cims al riu,
fosca de terra l'ala.*

*Diré de la rosa i de l'aigua:
la mort de la mar fa
la flor més perdurable.*

*Diré dels meus ulls i de l'aigua.
Si tot ho mira el llac,
jo tinc les nines blanques.*

*Dic la pluja, la pluja, la pluja clara
i el plor de l'endinsat
sense retorn per l'aigua.
Dic el nom del no-res
enllà del fons de l'aigua.*

*Salvador Espriu,
'FINAL DE LABERINT'*

INFLUENCIA DE LA CONSTANT DIELECTRICA DEL MEDI EN LES CONSTANTS D'ASSOCIACIO I DE DISSOCIACIO

Nombrosos autors (3,101-107) han constatat que existeix una relació lineal entre el logaritme de la constant d'associació d'una substància (K_{assoc}) i la inversa de la constant dielèctrica (D) del medi.

Una de les primeres explicacions teòriques va ésser la desenvolupada per Denison i Ramsey (101). Aquests autors basen la seva demostració en les equacions desenvolupades teòricament per Bjerrum (108) i per Fuoss i Kraus (25). Segons aquests últims autors la constant d'associació (o de formació de parells iònics) d'una substància ve donada per l'expressió:

$$K_{assoc} = (4\pi N/1000)(e^2/DkT)^2 Q(b) \quad (7.1)$$

on $b=e^2/aDKT$ i $Q(b)$ és una funció de b , e la càrrega de l'electró, 'a' la distància entre els centres del parell iònic, K la constant de Boltzmann, T la temperatura i N el nombre d'Avogrado.

Denison i Ramsey van aplicar l'anomenat cicle de Born a la formació d'un parell iònic (és a dir van considerar que hom podia descomposar la formació del parell iònic en un medi determinat, en tres etapes: pas dels ions del medi al buit, formació del parell iònic en el buit i pas del parell iònic del buit al medi) i van deduir la següent expressió:

$$\ln K_{assoc} = e^2/aDKT \quad (7.2)$$

Més tard Gilkerson (109) va aplicar la funció de partició desenvolupada per Kirkwood (110) al problema de la formació dels parells iònics i va arribar a una expressió del tipus:

$$\ln K_{\text{assoc}} = \ln K^{\circ} + e^2/aDKT \quad (7.3)$$

on K° és un factor que inclou l'efecte de la interacció entre el solvent i el solut i a més l'efecte del volum lliure de solut.

Fuoss (104) va deduir la mateixa equació per un mètode diferent del de Gilkerson i va obtenir l'expressió:

$$K^{\circ} = 4\pi Na^3/3000 \quad (7.4)$$

on K° representa la constant d'associació que tindrien dos hipotètics ions sense càrrega.

Ramsey i col·laboradors (107) han assenyalat que les expressions de Fuoss i Gilkerson només són vàlides si hom considera que l'atracció electrostàtica és l'única força que determina l'estabilitat del parell iònic, condició que únicament és certa per a ions simètrics i no polaritzables l'un per l'altre.

D'Aprano i Fuoss (102,103) van desenvolupar una expressió més exacta, per a parells iònics formats per un ió simètric i un asimètric. Aquesta expressió és del tipus:

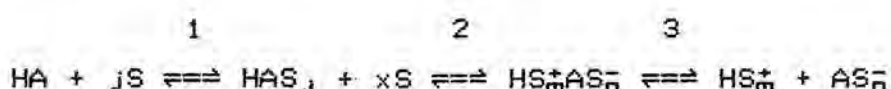
$$\ln K_{\text{assoc}} = \ln K^{\circ} + e^2/aDKT + \mu e^2/DkTd^2 \quad (7.5)$$

on μ és el moment dipolar de l'ió asimètric i d la distància del centre de l'ió simètric al centre del dipol format per l'ió asimètric.

Una teoria molt més completa sobre la formació de parells iònics és la desenvolupada per Izmailov (111,3). Izmailov considera que la dissociació d'un àcid en un solvent passa per tres etapes (un procés similar ocorre en el cas d'una base), cada una d'elles regida per un equilibri determinat:

1. Canvis en el grau d'associació de les molècules neutres d'àcid, acompanyats d'una solvatació parcial d'aquestes.
2. Dilució de les molècules d'àcid, ionització d'aquestes i, en solvents de baixa constant dielèctrica, formació de parells iònics.
3. Dissociació parcial dels parells iònics.

Els equilibris implicats i les seves constants són els següents:



$$K_1 = a_{\text{HAS}_j} / a_{\text{HA}} a_{jS} \quad (7.6)$$

$$K_2 = a_{\text{HS}_m^+} a_{\text{AS}_n^-} / a_{\text{HAS}_j} \quad (7.7)$$

$$K_3 = a_{\text{HS}_m^+} a_{\text{AS}_n^-} / a_{\text{HS}_m^+} a_{\text{AS}_n^-} = K_{\pm}^{-1} \quad (7.8)$$

$$K_{\text{HA}} = a_{\text{HS}_m^+} a_{\text{AS}_n^-} / (a_{\text{HA}})_{\text{total}} \quad (7.9)$$

$$(a_{\text{HA}})_{\text{total}} = a_{\text{HA}} + a_{\text{HAS}_j} + a_{\text{HS}_m^+} a_{\text{AS}_n^-} \quad (7.10)$$

$$K_{\text{HA}} = K_2 K_3 / (1 + K_1 + K_2) \quad (7.11)$$

$$K_{\text{HA}} = K_D / \alpha_{\text{HA}(S)} \quad (7.12)$$

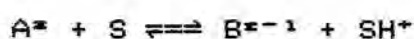
on K_D és la constant d'equilibri per a una dissociació completa de tot l'àcid solvatat i $\alpha_{HA(S)}$ indica la presència d'altres formes protonades a més de la HA_S . Si la concentració de molècules d'àcid no solvatades i la de parells iònics és negligible $\alpha_{HA(S)}=1$ i $K_D=K_{HA}$ que és el que succeeix en solvents d'alta constant dielèctrica.

Hom pot escriure la inversa de l'equació anterior i hom arriba a:

$$K_{HA}^{-1} = (1+K_1)/K_D + K_{assoc} \quad (7.13)$$

El primer terme d'aquesta equació representa la formació d'espècies neutres no dissociades i juga un paper predominant en solvents amb alt poder ionitzant. En canvi en solvents de baixa constant dielèctrica predomina el segon terme de l'equació i per tant la constant de dissociació convencional d'un àcid és igual a la inversa de la constant de formació de parells iònics o constant d'associació (K_{assoc}).

Per a un equilibri acid-base del tipus:



Izmailov calcula el valor de la constant de dissociació de l'àcid prenent com a estat de referència el buit, i mitjançant el cicle de Born obté l'expressió:

$$\log K_A = \log K_B - \log (m_{SH^+})_{buit} - \log (m_B)_{buit} - \log \alpha_{A(S)} + \log (m_A)_{buit} \quad (7.14)$$

on K_B és la constant de dissociació de l'àcid en el buit i m_X l'anomenat "efecte del medi" per a l'espècie X, que és un coeficient que relaciona l'activitat de l'espècie X entre

dos solvents diferents (en aquest cas el solvent S i el buit).

$$m\gamma_x = (a_x)_{\text{buit}} / (a_x)_S \quad (7.15)$$

Aquest efecte del medi inclou efectes de tipus químic (per exemple l'afinitat química del protó pel solvent) i de tipus electrostàtic i efectes en el canvi de la calor de solvatació. Izmailov calcula quant valen aquests efectes i dedueix l'expressió:

$$\log K_A = \log K_A^0 + \log K_{H^+}^0 + \log a_S - \log (m\gamma_A)_{\text{buit}} - \log (m\gamma_{H^+})_{\text{buit}} - \log \alpha_{\text{AcS}} + \log (m\gamma_A)_{\text{buit}} + \Sigma G_{\text{solv}} / 2.303RT - (e^2 N / 4.606RT) (1 - 1/D) (z^2 / r_A - 1 / r_{H^+} - (z-1)^2 / r_B) \quad (7.16)$$

on ΣG_{solv} és la suma de l'energia de solvatació dels diferents ions, $\log (m\gamma_x)_{\text{buit}}$ indica l'efecte del medi de tipus químic, r el radi dels ions i z la càrrega formal.

Si hom considera un radi mig igual per a tots els ions i admet algunes altres simplificacions (33), l'expressió esdevé:

$$\log K_A = \log K_A^0 + \log K_{H^+}^0 + \log a_S - e^2 N (z-1) / 2.303 r D RT \quad (7.17)$$

Expressió que indica que la força d'un àcid depèn no només de la seva acidesa sinó també de la basicitat del solvent ($pK_{H^+}^0 + \log a_S$)

Hom observa de les expressions anteriors que existeix una relació lineal entre el logaritme de la constant d'associació d'una determinada substància (o el valor del pK de dissociació) i la inversa de la constant dielèctrica del medi. Hom pot escriure la relació anterior mitjançant les expressions:

$$\log K_{\text{assoc}} = C + C'/D \quad (7.18)$$

$$pK = C + C'/D \quad (7.19)$$

on C' depèn, a més de la grandària molecular de la substància, de la seva càrrega i C és només constant per a un sistema àcid-solvent particular, ara bé hom la pot considerar aproximadament constant per a una mateixa substància dissolta en diferents solvents del mateix tipus (per exemple alcohols).

Per tant la representació gràfica del pK d'un àcid en diferents solvents, en front de la inversa de la constant dielèctrica del solvent, ha de donar aproximadament una línia recta. El pendent d'aquesta recta depèn fonamentalment del tipus d'equilibri acid-base implicat i en menor grau de la grandària de les molècules d'àcid. Així per exemple, la dissociació d'una base protonada (BH^+ i $z=1$) donaria una recta de pendent nul, i per tant, suposant que es complissin exactament les simplificacions efectuades, la seva constant de dissociació no dependria de la constant dielèctrica del solvent, fet que és previsible ja que en un equilibri d'aquest tipus hom no crea ni destrueix cap càrrega. En canvi la dissociació d'un àcid no carregat donaria una recta de pendent $e^2N/2.303rRT$ i la segona dissociació d'aquest àcid una altra de pendent aproximadament doble, és a dir que la força d'aquests àcids disminueix en disminuir la constant dielèctrica del solvent, especialment en el segon cas, això és lògic ja que segons l'equilibri de dissociació apareixen dues noves càrregues i per tant aquest procés és afavorit en medis d'alta constant dielèctrica. Un cas interessant és el d'una base diprotonada (BH^{2+}), aleshores el pendent és $-e^2N/2.303rRT$ i la força d'aquest tipus d'àcid augmenta en disminuir la constant dielèctrica del medi.

Les expressions anteriors són només aproximades degut a les simplificacions efectuades i els resultats experimentals no s'ajusten, en general, a elles sinó amb un cert grau d'inexactitud.

RESULTATS I DISCUSSIO

Hom ha representat gràficament, en front de la inversa de la constant dielèctrica del medi (46), els valors de pK obtinguts en t-butanol (Capítols III, IV i VI) pels àcids següents: pícric, acètic, cloroacètic, dicloroacètic, roig neutre, primer i segon viratges del blau de timol i segon viratge de: blau de bromotimol, porpra de bromocresol, verd de bromocresol, blau de bromofenol i vermell de metil, juntament amb els que hom pot trobar a la bibliografia (17,21,22,77,78,81,112-122) per a aquests àcids en altres solvents de característiques similars (metanol, etanol, isopropanol i t-butanol). Els resultats obtinguts són a les Figures 7.1 i 7.2. Hom dona els valors de pK pels diferents solvents representats juntament amb el valor de pK en aigua a les Taules 7.1 i 7.2. Aquest últim valor no ha estat representat ja que en tractar-se d'un solvent força diferent dels altres els valors de pK s'apartaven molt de la recta. A les Figures 7.1 i 7.2 hom ha representat per a cada solvent la mitja dels valors de pK de les Taules 7.1 i 7.2.

Hom dona a la Taula 7.3 les ordenades en l'origen i els pendents calculats per a les diferents línies rectes obtingudes. Hom pot observar a aquesta taula i a la Figura 7.1 que el pendent de les rectes segueix (pels àcids acètics) l'ordre acètic > cloroacètic > dicloroacètic tal com és d'esperar segons l'expressió (7.17) ja que els radis d'aquests ions segueixen l'ordre acètic < cloroacètic < dicloroacètic i per tant els resultats estan d'acord amb el que prediu la

teoria.

Hom observa també que el pendent del roig neutre és molt baix ja que es tracta d'una base protonada i la teoria prediu, com ha estat assenyalat, que aquest pendent hauria d'ésser nul; aixó no s'acompleix exactament ja que de fet la teoria només és aproximada. Hom observa també que el pendent corresponent a la segona dissociació del blau de timol és, aproximadament, el doble del de la primera, tal com era d'esperar. El pendent del vermell de metil és encara més elevat ja que correspon també a la seva segona dissociació i, a més, la grandària d'aquesta substància és menor que la del blau de timol com hom pot observar a les Figures 5.1 i 5.3.

Cal assenyalar que en la Figura 7.2 i en la Taula 7.3 hom no ha considerat en el càlcul de l'equació de la recta els punts corresponents al pK dels indicadors en isopropanol (77,78) ja que s'aparten ostensiblement de la recta; aquest fet és explicable ja que aquests valors de pK van ésser determinats a força iònica molt diferent de zero, mentre que els valors de pK en els altres medis van ser-ho a força iònica zero, si hom efectués la correcció adequada els valors de pK en isopropanol augmentarien, tal com ha estat assenyalat al Capítol V, i s'aproparien més a la recta.

Taula 7.1

Constants de dissociació (pK) en diferents solvents

àcid:	H ₂ O	MeOH	EtOH	i-PrOH	t-BuOH
àcid pícric	.3 (k)	3.8 (b)	4.1 (b)	3.74(c)	5.35(d)
				3.73(e)	4.77(c)
				3.60(f)	5.06(g)
				3.81(d)	4.96(g)
				4.02(h)	5.46(l)
picrat de tetrabutilamoni				3.18(h)	4.36(d)
				2.96(l)	4.00(g)
					4.33(l)
hidròxid de tetrabutilamoni				3.79(h)	4.91(d)
àcid acètic	4.73(k)	9.7 (a)	10.33(i)	11.35(a)	14.60(d)
			10.4 (b)		14.27(a)
àcid cloroacètic	2.81(k)	7.8 (b)	8.25(i)	9.23(a)	12.30(d)
		7.84(i)	8.5 (b)		12.24(a)
àcid dicloroacètic	1.30(k)	6.36(j)	7.30(i)	7.80(a)	10.41(d)
		6.33(i)	6.9 (b)		10.27(a)
àcid tricloroacètic	0.0 (k)				8.90(d)

referències: a: (22), b: (114), c: (117-119), d: aquest treball, e: (120), f: (122), g: (17), h: (121), i: (113), j: (115), k: (116), l: (21).

Taula 7.2

Constants de dissociació (pK) dels indicadors en diferents solvents

indicador:	H ₂ O	MeOH	EtOH	i-PrOH	t-BuOH
roig de cresol (1)	1.2 (a)	-	-	4.33(a)	6.62(b)
(2)	8.46(c)	-	-		16.93(b)
blau de timol (1)	1.65(c)	4.7 (d)	5.35(d)	4.94(a)	6.87(b)
(2)	9.20(c)	14.0 (c)	15.2 (d)	15.00(a)	18.75(b)
blau de bromofenol	4.10(c)	8.9 (c)	9.60(d)	9.07(a)	11.01(b)
	4.23(f)				
verd de bromocresol	4.90(c)	9.8 (c)	10.65(d)	9.78(a)	12.12(b)
	4.96(f)				
Porpra de bromocresol	6.38(c)	11.3 (c)	12.05(d)	11.85(a)	14.15(b)
	6.39(f)				
blau de bromotimol	7.30(c)	12.4 (c)	13.20(d)	13.40(a)	15.95(b)
	7.39(f)				
vermell de metil (2)	5.00(c)	9.2 (c)	10.45(d)	11.22(a)	14.19(b)
	4.98(f)				
roig neutre	7.4 (c)	8.2 (c)	8.2 (d)	7.24(a)	9.30(b)
NQT	9.27(e,g)	-	-	12.44(e)	15.73(b)

referències: a: (77,78), b: aquest treball, c: (81), d: (112), e: (79,91), f: (116), g: en etanol-aigua 1:4 v.

Figura 7.1

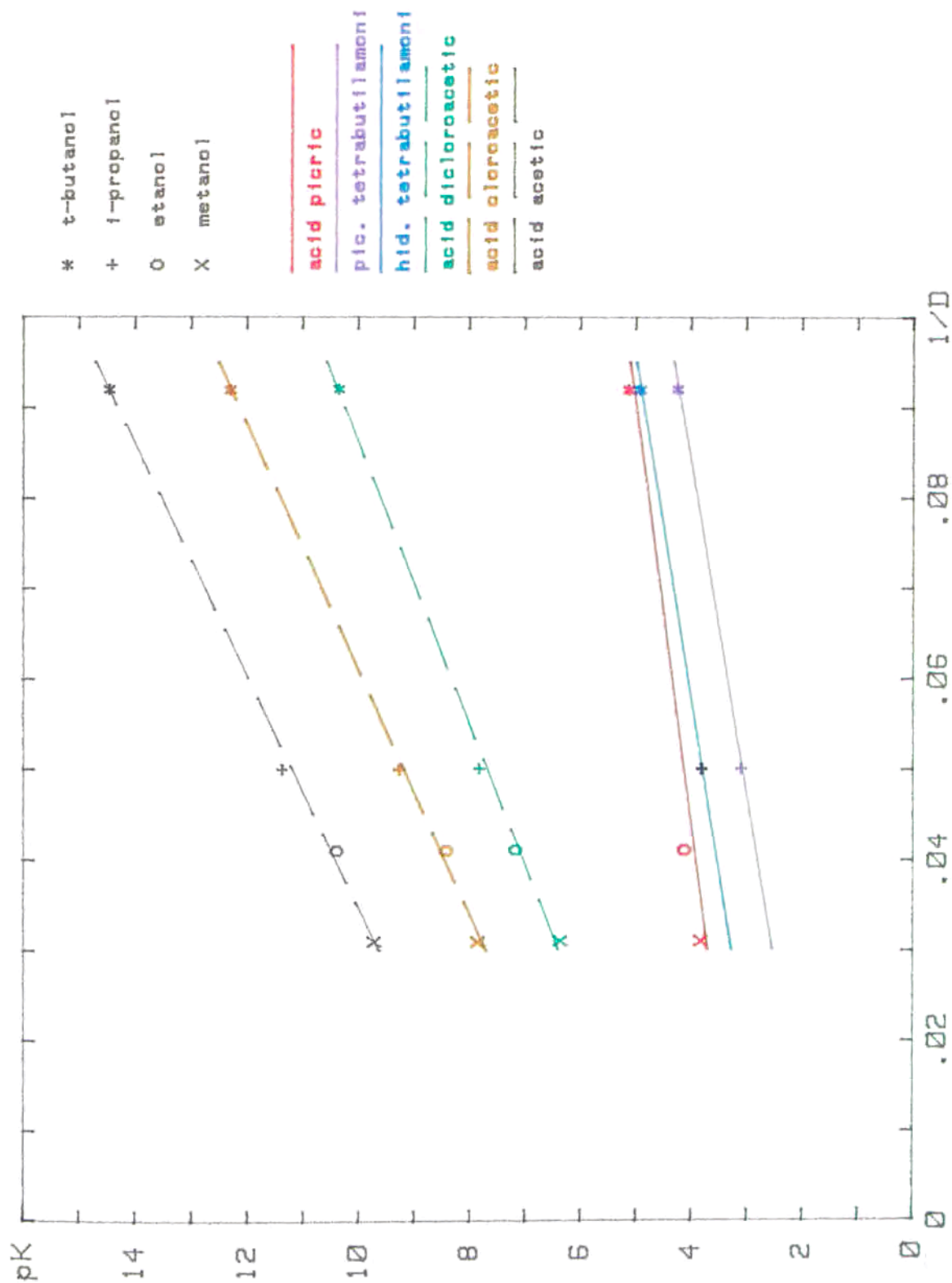
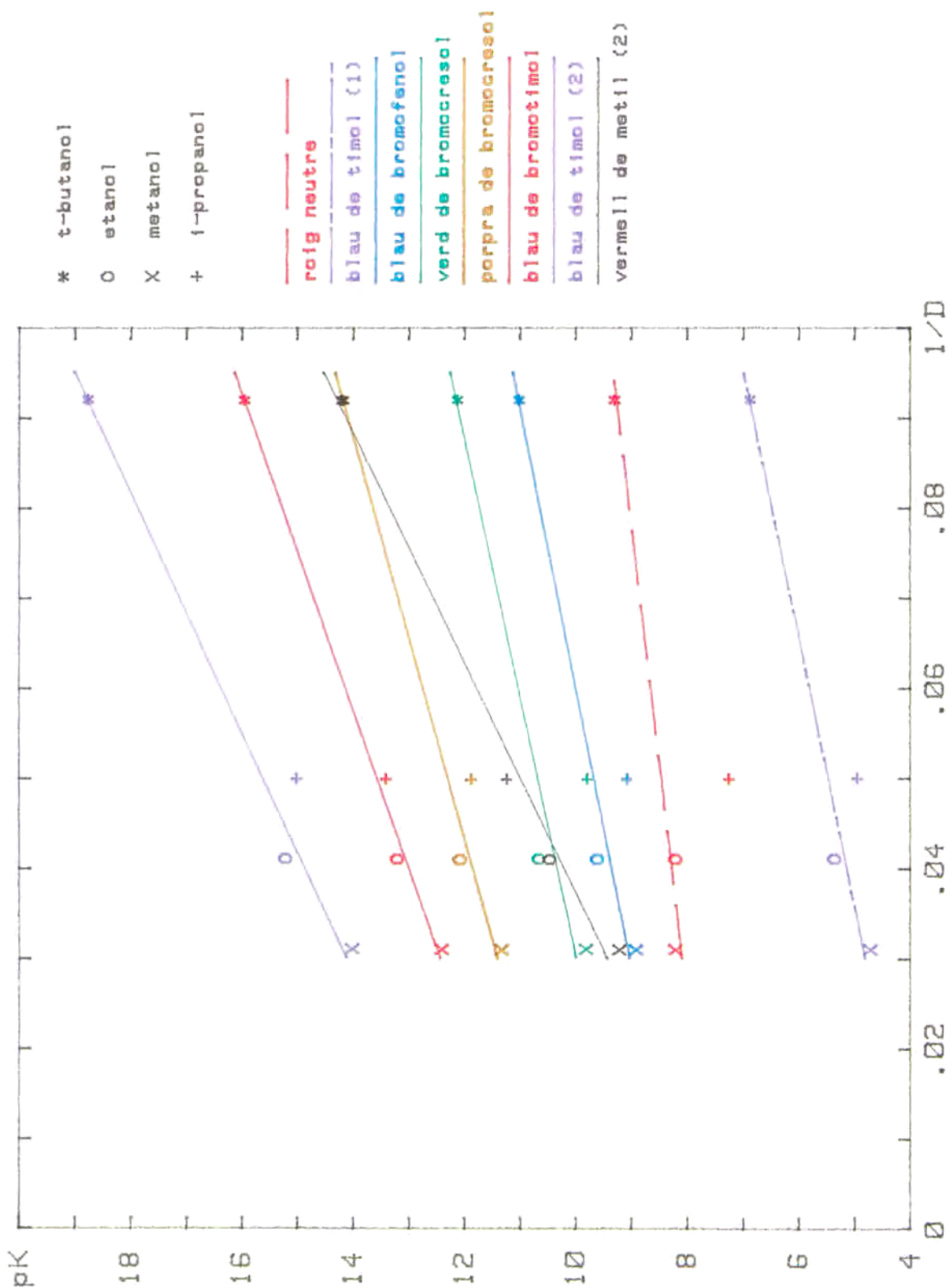


Figura 7.2



Taula 7.3

Equacions de les rectes obtingudes en la representació gràfica de pK en front de 1/D

Substància:	Ordenada	Pendent
àcid pícric	3.03	21.9
picrat de tetrabutylamoni	1.69	27.6
hidroxid de tetrabutylamoni	2.46	26.7
àcid dicloroacètic	4.47	64.2
àcid cloroacètic	5.47	73.9
àcid acètic	7.29	78.0
roig neutre	7.52	19.2
blau de timol (1)	3.80	33.7
blau de bromofenol	8.07	32.3
verd de bromocresol	8.94	35.0
porpra de bromocresol	10.04	44.9
blau de bromotimol	10.74	56.8
blau de timol (2)	11.87	75.2
vermell de metil (2)	7.06	78.5

EFFECTE DEL MEDI EN LES CONSTANTS DE DISSOCIACIÓ DE SÈRIES D'ÀCIDS

L'aplicació directa de les equacions (7.16) i (7.17) és difícil i inexacta ja que hom no coneix normalment les energies de solvatació dels ions (3). Generalment és més pràctic conèixer el valor relatiu de la constant de dissociació d'una substància en un solvent respecte un altre (hom pren normalment l'aigua com a solvent de referència). La diferència de pK d'un mateix àcid A entre dos solvents S1 i S2 valdrà segons l'expressió (7.16):

$$\begin{aligned} pK_{As1} - pK_{As2} = & \log (K_{S2H^+}^0 / K_{S1H^+}^0) + \log (a_{S2} / a_{S1}) + \\ & (e^2 N / 4.606 RT) (z^2 / r_A - 1 / r_{SH^+} - (z-1)^2 / r_B) (1 / D_{S1} - 1 / D_{S2}) + \\ & \Delta ZG_{solv} / 2.303 RT - \Delta \log (m^{\gamma_A})_{quim} + \Delta \log (m^{\gamma_B})_{quim} - \\ & \log (\alpha_{A(S2)} / \alpha_{A(S1)}) \end{aligned} \quad (7.20)$$

on hom ha considerat que el radi dels diferents ions no varia d'un solvent a l'altre. Hom pot deduir una expressió més simplificada a partir de la (7.17):

$$\begin{aligned} pK_{As1} - pK_{As2} = & pK_{S2H^+}^0 - pK_{S1H^+}^0 - \\ & (e^2 N (z-1) / 2.303 r D RT) (1 / D_{S2} - 1 / D_{S1}) \end{aligned} \quad (7.21)$$

Hom pot escriure aquesta última expressió com:

$$pK_{As1} = pK_{As2} + Ct \quad (7.22)$$

on

$$Ct = pK_{S2H^+}^0 - pK_{S1H^+}^0 - (e^2 N (z-1) / 2.303 r D RT) (1 / D_{S2} - 1 / D_{S1}) \quad (7.23)$$

Segons les expressions anteriors la representació gràfica dels valors de pK de diferents àcids en dos solvents determinats hauria de donar varies rectes de pendent unitat, cada una d'elles corresponent a un tipus d'àcid diferent, és a dir tots els àcids amb el mateix valor de z estarien situats sobre la mateixa recta. Això no ocorre generalment així, ja que degut a les simplificacions efectuades les equacions anteriors són només aproximades, i el que hom observa és que els àcids corresponents a una mateixa família (per exemple fenols, àcids alifàtics etc.) formen una mateixa recta, diferenciada de les d'altres famílies d'àcids encara que tinguin el mateix valor de z . El pendent d'aquesta recta s'aparta sovint de la unitat, tant més quant més difereixen els solvents en característiques químiques i en constant dielèctrica, i hom l'anomena molt sovint "resolució de la força àcida" (22).

La desviació de les rectes obtingudes de les esperades teòricament segons l'expressió (7.22), pot ésser deguda a varies causes: així si els solvents comparats són molt diferents químicament (per exemple aigua i acetona) és evident que les energies de solvatació per a una família d'àcids donada en un i en l'altre solvent poden diferir molt, així mateix també poden diferir els termes $\log (\epsilon_{rx})$ i per tant hom no pot simplificar aquests termes en passar de les expressions (7.16) a la (7.17), o de la (7.20) a la (7.21). Desviacions també importants poden aparèixer en solvents químicament similars però de constant dielèctrica força diferent (per exemple aigua i t-butanol): en solvents de baixa constant dielèctrica com el t-butanol la formació de parells iònics juga un paper important i per tant, a diferència de solvents d'alta constant dielèctrica com l'aigua, el terme $\log \alpha_{A_2B}$ no val 0, sinó que depèn de la constant d'associació i aquesta, com hom ha vist a l'apartat anterior, de la constant dielèctrica del medi i del radi de la substància; àcids de la mateixa família i amb radis

similars formaran una recta diferenciada de la de les altres famílies (3).

RESULTATS I DISCUSSIO

Per tal de comprovar la major resolució del t-butanol en front d'altres solvents similars, hom ha representat gràficament els valors de pK en t-butanol, per a les diferents famílies d'àcids estudiats, en front del seu valor de pK en aigua. Hom ha representat també els valors de pK que hom pot trobar a la bibliografia per a aquestes mateixes substàncies en diferents alcohols (metanol, etanol i i-propanol) en front del pK en aigua. Per a aquestes representacions hom ha utilitzat els valors de pK de les Taules 7.1, 7.2, 7.4 i 7.5.

Per a les representacions gràfiques hom ha utilitzat la mitja dels valors de pK de la bibliografia quan n'hi havia més d'un, excepte en el cas del 3-bromofenol on dels dos valors de pK que dona la bibliografia, 8.87 i 9.03, hom ha utilitzat l'últim ja que si hom utilitzava el de 8.87 el punt corresponent a aquest fenol s'apartava molt de la recta formada pels altres fenols. En el cas del t-butanol hom ha utilitzat només els valors de pK calculats en aquest treball (Capítols IV i VI), en el cas de l'i-propanol hom ha utilitzat els de la referència (121).

Hom mostra els resultats a les Figures 7.3-7.6. Les equacions obtingudes per a les diferents rectes són a la Taula 7.6. En el cas dels àcids derivats de l'acètic (Figura 7.3) els pendents de les rectes obtingudes en metanol, etanol i i-propanol (en front d'aigua) són molt propers a 1, tal com preveu la teoria desenvolupada anteriorment; en canvi en el cas del t-butanol el pendent és sensiblement superior a la unitat (1.21) fet que hom interpreta que és degut, com ha estat esmentat anteriorment, a la formació de parells iònics en

aquest solvent, donada la seva baixa constant dielèctrica, i per tant la simplificació del terme $\log \alpha_{A \leftarrow S}$ en l'expressió (7.20) no és correcta per a aquest solvent. Aquest valor del pendent superior a la unitat indica que hom obtindrà una major resolució en la valoració de mesclades d'àcids acètics en t-butanol que en els altres alcohols o en l'aigua.

En el cas dels fenols (Figura 7.5) hom observa que per a cada solvent hom obté tres rectes: una formada pels fenols que no tenen cap substituent electronegatiu en posició "orto", una segona formada pels que tenen un substituent en aquesta posició, i una tercera pels que en tenen dos. Hom observa que tant en i-propanol com en t-butanol el pendent de les rectes és força superior al dels àcids acètics, i per tant a la unitat. Chantooni i Kolthoff expliquen aquest fet en funció de l'increment en la interacció de dispersió de l'anió aromàtic amb el solvent quan hom introdueix substituents electronegatius. Les forces de dispersió han estat estudiades per Grunwald i Price (141), que dedueixen que la interacció de dispersió esdevé apreciable, especialment en solvents apròtics, quan la càrrega, en un ió del tipus RO^- , esdevé deslocalitzada amb un monopoli en R. Quan l'anió RO^- està en un medi fortament donador de ponts d'hidrogen, com és el cas de l'aigua o d'un alcohol normal, la càrrega negativa esdevé localitzada en l'oxigen ($R-O^{\ominus} \cdots H-O$) a expenses de la interacció de dispersió (142), per tant en solvents amb poca capacitat donadora de ponts d'hidrogen (com el t-butanol i l'i-propanol) la presència de substituents electronegatius afavoreix molt més la deslocalització de la càrrega negativa que no pas en els altres alcohols i l'aigua i per tant augmenta en major grau la força àcida i la resolució. En una comunicació privada de Grunwald a Chantooni i Kolthoff (22), aquell autor suggereix que la dispersió podria ésser molt gran en t-butanol, ja que aquest podria formar una estructura molt tancada amb dos grups metil del t-butanol a la part superior de l'anell

aromàtic.

L'efecte de la interacció de dispersió explicaria també el fet que el pendent de la recta dels fenols di-orto-substituïts és força superior al dels mono-orto-substituïts i aquest al dels altres fenols. L'efecte electronegatiu d'un substituent en posició orto és molt més gran que no pas el d'un substituent en una altra posició i per tant la interacció de dispersió és molt més gran quant més substituents hi ha en posició orto, i major és la resolució. Per altra banda, l'efecte estèric dels substituents en posició orto explicaria el desplaçament de la recta dels fenols orto i di-orto substituïts cap a valors de constants de dissociació més baixos que pels altres fenols, tal com ha estat comentat al Capítol V per a les constants de dissociació de les seves sals.

A la Figura 7.4 hom dona les rectes obtingudes per a les sulfonftaleïnes en diferents solvents, hom observa que en metanol i en etanol el pendent de les rectes obtingudes és força proper a la unitat, mentre que en i-propanol i t-butanol és força superior, hom explica aquest fet donat que aquestes substàncies contenen grups fenol amb substituents electronegatius i per tant l'efecte degut a la dispersió de la càrrega actua també en ells. Hom ha representat també a la Figura 7.4 els valors de pK dels indicadors que no pertanyen a la família de les sulfonftaleïnes, com era d'esperar hom observa clarament que els punts representats no pertanyen a la mateixa recta. El que hom pot observar és que les rectes obtingudes pel t-butanol i l'i-propanol contenen els punts corresponents a la primera i a la segona dissociació del roig de cresol i del blau de metil, mentre que pel metanol i l'etanol només contenen els de la segona dissociació, com és d'esperar de l'expressió (7.22). Hom pot atribuir aquest fet a que en t-butanol i en i-propanol l'efecte determinant majoritàriament de l'equació de la recta és el degut a la

dispersió i aquesta deu ésser similar tant per a la primera com per a la segona dissociació de l'indicador.

En el cas de les mercaptopirimidines (Figura 7.6) hom observa dues rectes pel t-butanol (hom no ha trobat a la bibliografia dades per a altres solvents). Una recta està formada pel 4,5-diamino-2-tiouracil, la 2-mercaptopirimidina i el 4-amino-2-tiouracil i l'altra pel ditiouracil, el 4-metilditiouracil, el 2-tiouracil, el 4-metil-2-tiouracil i la 4,5-diamino-6-mercaptopirimidina. La presència de la 2-mercaptopirimidina en una recta i la d'una 6-mercaptopirimidina en l'altra fa pensar que una de les rectes estaria formada per les mercaptopirimidines que es dissocien en posició 2, i l'altra per les que es dissocien en posició 6. També el fet de que al primer grup pertanyin els 4-amino-2-tiouracils insinúa que el 4-amino afavoreix la dissociació en posició 2, fet reforçat per la baixa constant de dissociació de la 4,5-diamino-6-mercaptopirimidina que indica que l'anió d'aquesta no és massa estable. Al grup de les 6-mercaptopirimidines pertanyen els 2-tiouracils, aquestes substàncies tenen un grup -OH en comptes d'un grup -SH, com és el cas de les altres substàncies del seu grup, en posició 6, i per tant hom dedueix que els dos grups, a efectes de resolució de la força àcida, són pràcticament equivalents.

Els pendents de les dues famílies de mercaptopirimidines són superiors a la unitat, si bé no tant com els dels fenols. L'explicació rau en que les mercaptopirimidines són substàncies aromàtiques i per tant experimenten una dispersió semblant a la dels fenols, si bé la menor resolució indica que aquesta no és tant forta, possiblement degut a la diferent estructura de l'anell de la pirimidina respecte a l'anell del fenol, o bé a la diferència dels substituents estudiats.

Hom no ha representat gràficament els valors de pK en

t-butanol en front dels d'aigua pels àcids barbitúrics estudiats (Taula 7.7), ja que la representació no donava cap línia recta, per tant cal deduir la dissociació d'aquestes substàncies varia molt d'un medi a l'altre i hom no pot donar un esquema vàlid per a elles (al menys pels barbitúrics estudiats) en els dos medis.

Dels pendents de la Taula 7.6 hom dedueix que la resolució del t-butanol és major, per a totes les famílies estudiades, que la dels altres solvents comparats (aigua, metanol, etanol i i-propanol), i per tant aquest solvent és el més adequat per a la valoració i resolució de diferents mescles d'àcids de diferent força àcida.

Taula 7.4

Constants de dissociació (pK) de fenols en diferents solvents

fenol:	H ₂ O	i-PrOH	t-BuOH
4-nitrofenol	7.15(a)	14.48(b)	14.60(d)
		12.44(c)	14.48(b)
3-nitrofenol	8.38(a)	17.17(b)	16.99(d)
	8.40(e)	13.92(c)	17.17(b)
4-clorofenol	9.40(a)	-	18.96(d)
	9.39(e)		
4-bromofenol	9.34(a)	14.38(b)	18.88(d)
	9.36(e)	15.36(c)	19.16(b)
3,5-diclorofenol	8.38(b)	12.54(b)	17.04(d)
	8.18(e)		17.12(b)
2,4-diclorofenol	7.85(a)	14.48(c)	17.26(d)
	7.89(e)		
3-bromofenol	8.87(a)	15.87(c)	18.52(d)
	9.03(e)		
2,4,6-triclorofenol	6.42(e)	-	14.82(d)
2-nitrofenol	7.23(a)	13.30(c)	15.88(d)
2-clorofenol	8.48(a)	15.83(c)	18.54(d)
2,6-diclorofenol	6.79(e)	-	16.38(d)

referències: a: (116), b: (22), c: (121), d: aquest treball,
e: (123).

Taula 7.5

Constants de dissociació (pK) de mercaptopirimidines en aigua i en t-butanol

mercaptopirimidina	H ₂ O	t-BuOH(d)
2-tiouracil	7.65(a)	14.79
	7.49(b)	
	8.10(c)	
4-metil-2-tiouracil	7.83(b)	15.08
	8.33(c)	
	8.02(e)	
ditiouracil	6.54(f)	12.99
4-metilditiouracil	6.73(f)	13.24
4-amino-2-tiouracil	7.25(a)	15.08
4,5-diamino-2-tiouracil	6.84(f)	14.59
2-mercaptopirimidina	7.04(a)	14.76
4,5-diamino-6-mercaptopirimidina	9.34(a)	17.09

referències: a: (124), c:(125), d: aquest treball, e: (126), f: (127). b: Garrett, E.R.; Weber, D.J. *J. of Pharmaceutical Sciences* (1970), 59, 1383.

Figura 7.3

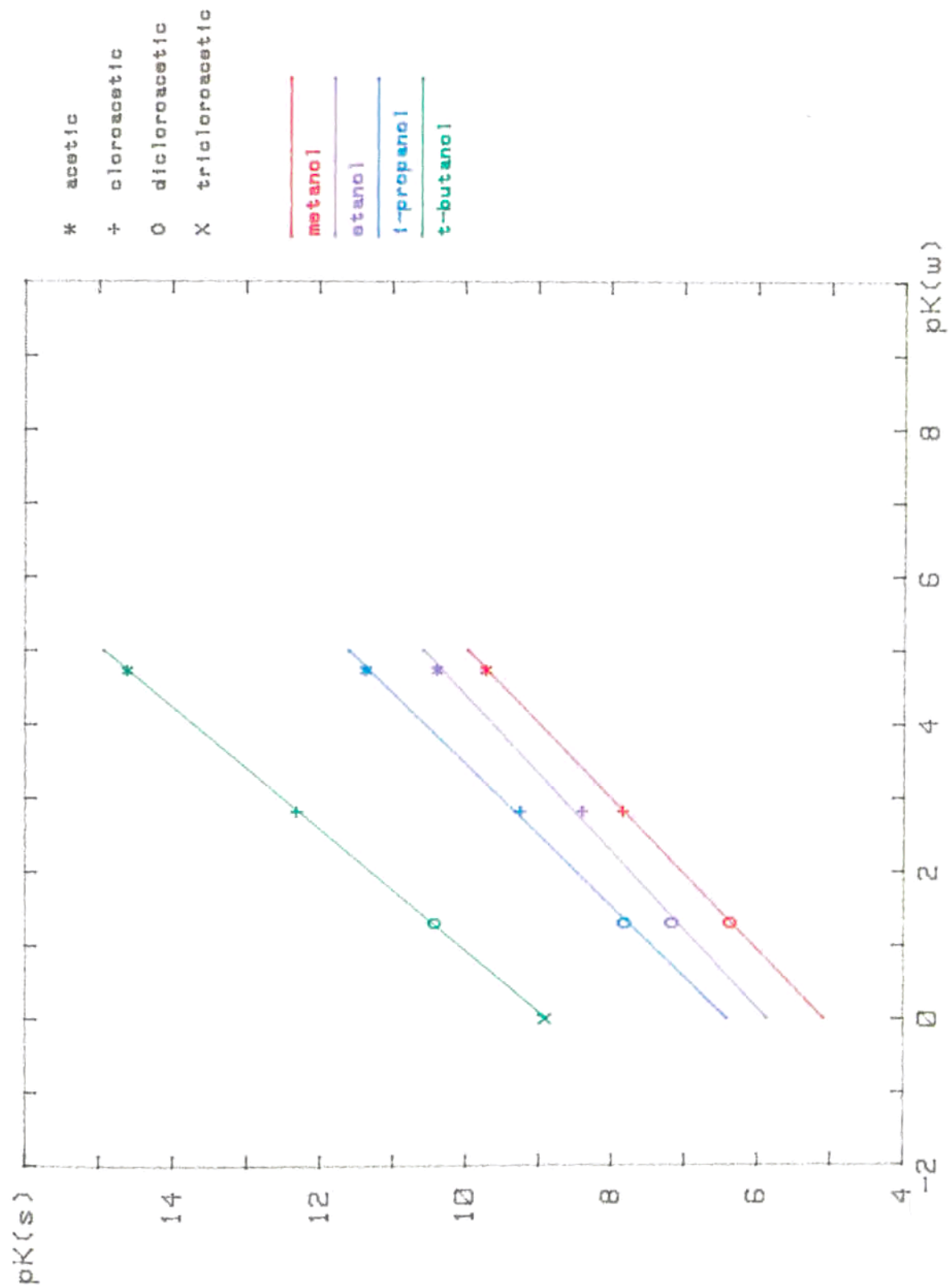


Figura 7.4

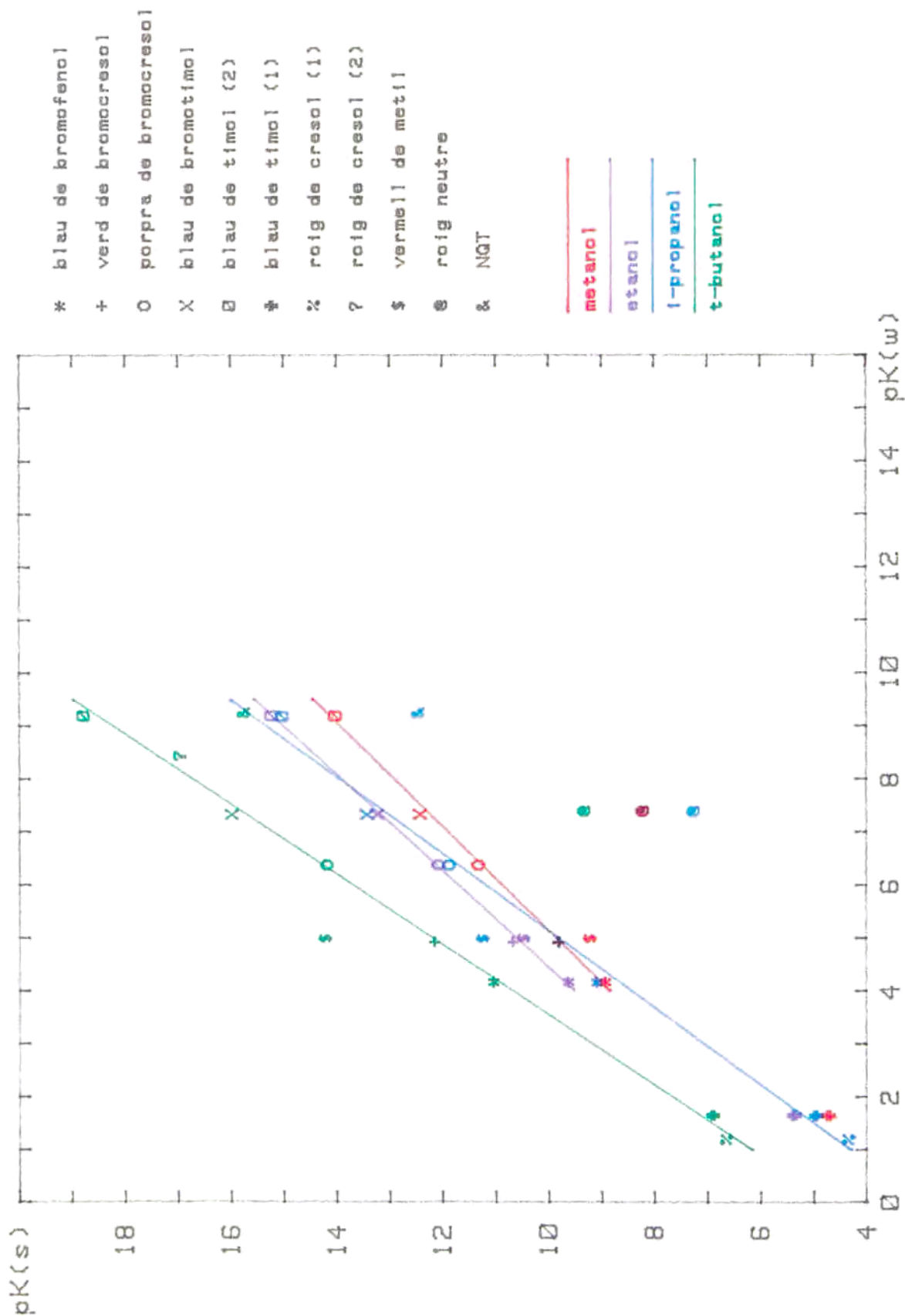


Figura 7.5

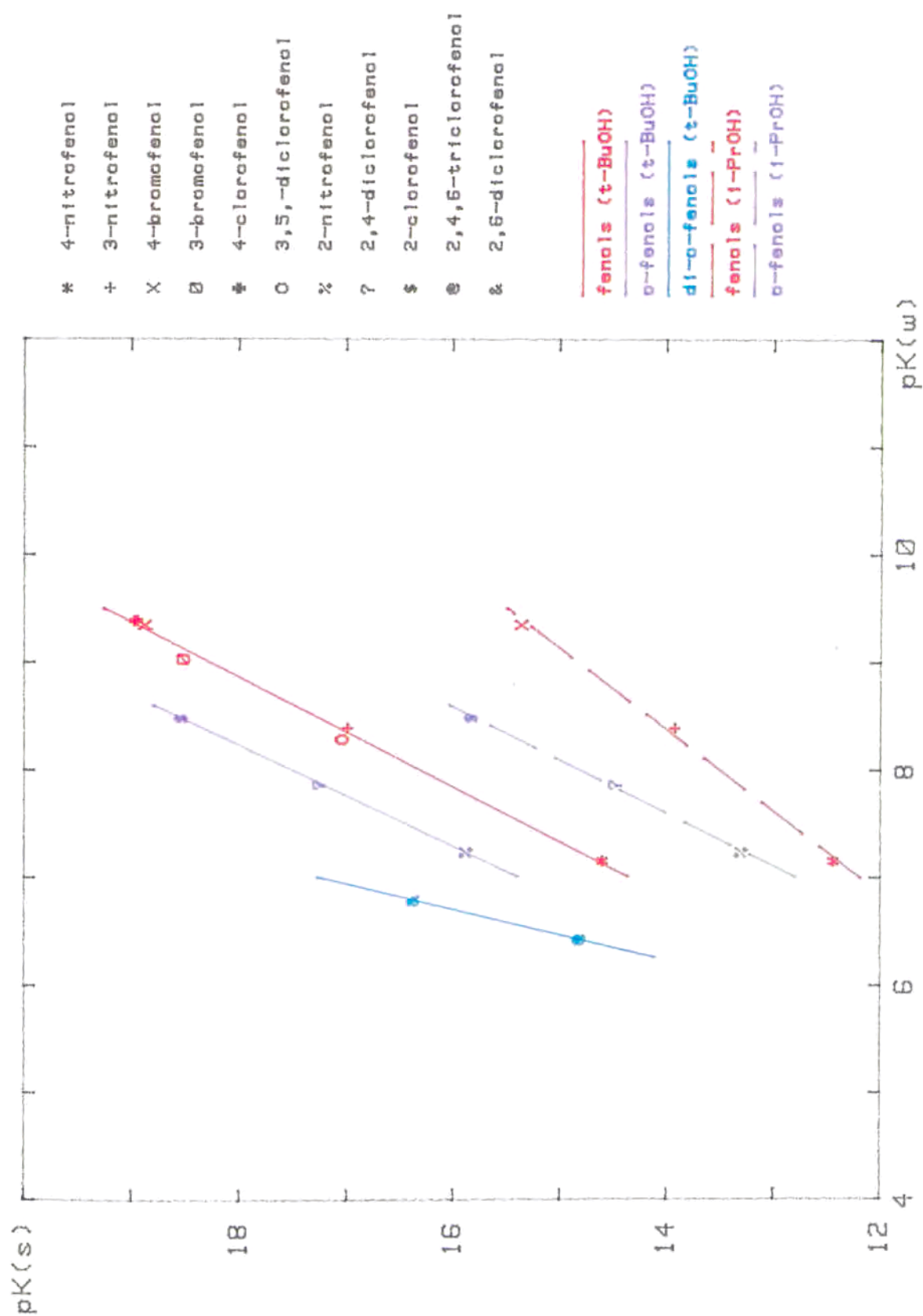
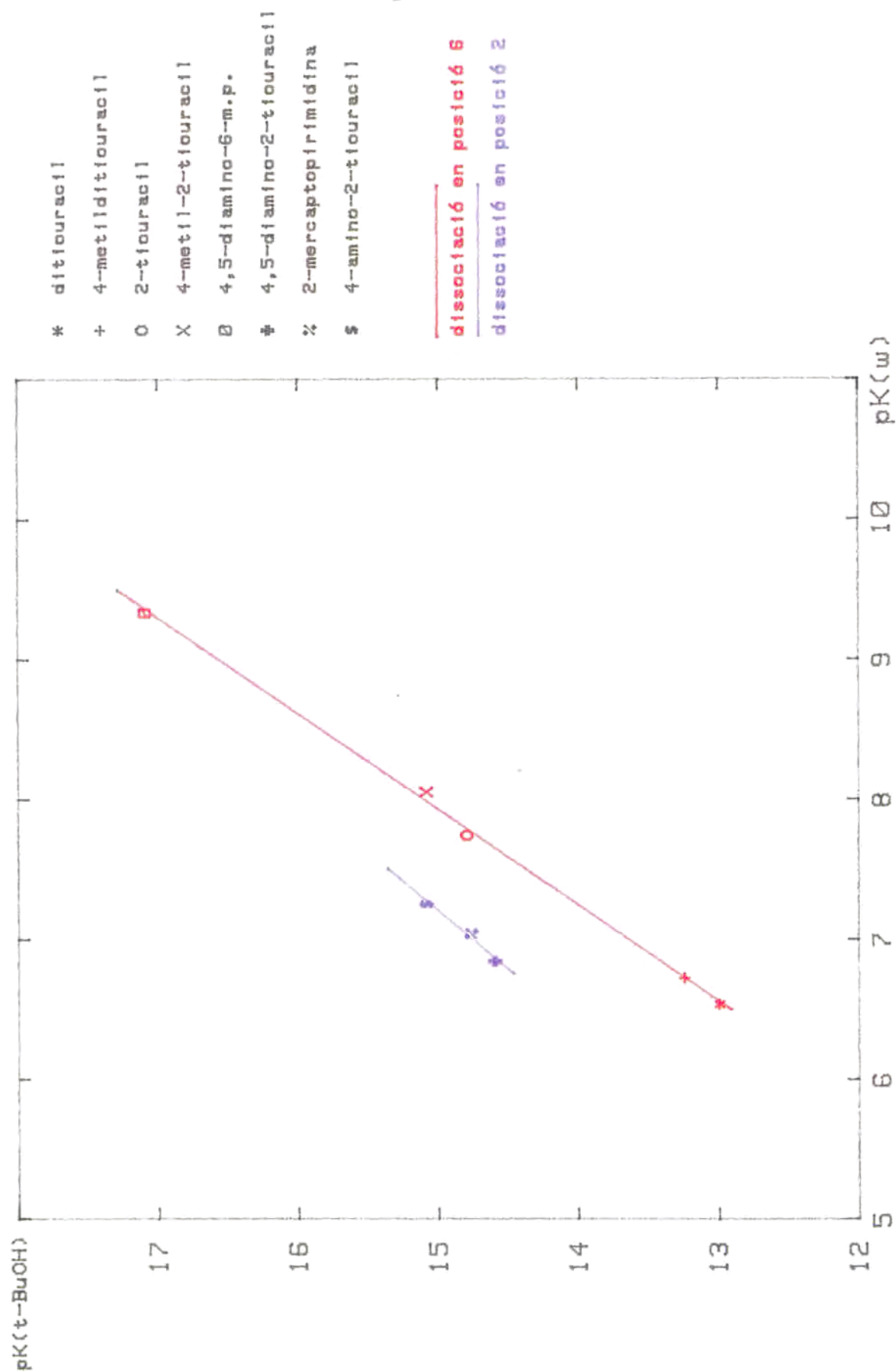


Figura 7.6



Taula 7.6

Equació de les rectes obtingudes

família d'àcids	solvent	ordenada	pendent
àcids acètics	metanol	5.08	.98
	etanol	5.85	.94
	i-propanol	6.40	1.04
	t-butanol	8.88	1.21
sulfonftaleïnes	metanol	4.77	1.02
	etanol	5.12	1.10
	i-propanol	2.91	1.38
	t-butanol	4.64	1.51
fenols	i-propanol	2.95	1.32
	t-butanol	.67	1.96
o-fenols	i-propanol	-1.36	2.02
	t-butanol	.50	2.13
di-o-fenols	t-butanol	-12.25	4.22
m.pirim. en posició 6	t-butanol	3.42	1.46
m.pirim. en posició 2	t-butanol	6.37	1.20

Taula 7.7

Constants de dissociació (pK) d'àcids barbitúrics en aigua i en t-butanol

barbitúric	H ₂ O				t-BuOH(m)
barbital	7.91(a)	7.97(b)	7.86(c)	8.02(d)	16.60
	7.72(e)	7.91(f)	7.98(h)	7.43(i)	
	7.98(j)	8.00(k)	8.0 (l)		
fenobarbital	7.41(a)	7.45(b)	7.36(c)	7.44(d)	16.19
	7.18(e)	7.21(g)	7.44(h)		
heptabarbital		7.45(c)			16.64
hexobarbital		8.37(d)	8.7 (l)		16.69

referències: a: (128), b: (129), c: (130), d: (131), e: (132), f: (133), g: (134), h: (135,136), i: (137), j: (138) k: (139), l: (140), m: aquest treball.

VARIACIO DE LA CONSTANT DE DISSOCIACIO EN MESCLES DE SOLVENTS

Hom ha vist en els apartats anteriors que la constant de dissociació d'una substància (àcid, base o sal) depèn fonamentalment de la constant dielèctrica del medi.

Aquesta constant dielèctrica és normalment coneguda per a la major part dels solvents emprats en química analítica; ara bé sovint és desconeguda quan hom treballa amb solvents mixtos, i per tant els resultats obtinguts en aquests solvents són difícils de comparar, i fins i tot d'interpretar, en relació amb els obtinguts en solvents purs.

El problema es presenta moltes vegades encara que hom treballi amb un solvent teòricament pur, ja que en la pràctica tots els solvents presenten, en major o en menor grau, impureses; i a més, quan hom valora una solució en medi no aquós, el valorant comercial sovint és dissolt en un altre solvent o mescla de solvents.

Es important, per tant, conèixer l'efecte que pot tenir en el pK d'una substància, dissolta en determinat solvent pur (en aquest cas t-butanol), l'addició d'altres solvents. Hom estudiarà seguidament l'efecte de l'addició de solvents en la constant dielèctrica del medi i a partir de la variació d'aquesta constant la variació en el pK de la substància, a través de les expressions dels apartats anteriors. Hom restringirà l'estudi al cas de petites addicions de solvents com les que es produeixen en el curs d'una valoració.

Els primers estudis teòrics sobre la constant dielèctrica de gasos i líquids van ésser realitzats per Debye (143). Debye va manllevar la teoria del "camp intern", desenvolupada per Clausius i Mosotti, per explicar el que succeïa en una mescla de molècules polaritzables. Segons aquesta teoria el "camp intern" polaritza una molècula en un valor de $4\pi/3$ vegades el moment elèctric, per unitat de volum, induït per un camp extern.

El desenvolupament de la teoria de Debye porta a l'equació:

$$(D-1)/(D+2) = 4\pi/3 \sum N(\rho + \mu^2/3kT) \quad (7.24)$$

on D és la constant dielèctrica del medi, ρ la polaritzabilitat de la molècula, μ el seu moment elèctric permanent, kT l'energia d'agitació tèrmica i N la concentració (en molècules per mililitre). Hom extén el sumatori a totes les espècies de molècules presents.

Onsager (144) desenvolupa l'expressió de Debye, relacionant la polaritzabilitat i el radi (r) de cada component amb una constant pròpia del component anomenada "índex de refracció intern" (n) segons:

$$\rho = (n^2-1)r^3/(n^2+2) \quad (7.25)$$

Per a una solució que conté N_1 molècules esfèriques de cada espècie (de moment dipolar en el buit μ_1) per unitat de volum, Onsager obté l'expressió:

$$(D-1)/D = 4\pi \sum N_1 \left(\frac{(n_1^2+2)}{(2D+n_1^2)} \right) (\rho_1 + \left(\frac{(n_1^2+2)}{3} \right) \left(\frac{(2D+1)}{(2D+n_1^2)} \right) (\mu_1^2/3kT)) \quad (7.26)$$

La resolució d'aquesta expressió exigeix conèixer a més dels

índexos de refracció interns les polaritzabilitats i els moments dipolars de totes les espècies presents i per tant no és massa pràctica de manejar. Altres autors (145,146) han relacionat aquestes magnituds amb la constant dielèctrica de cada component (D_i) i obtenen per a una solució de constant dielèctrica D la següent expressió:

$$(D-1)(2D+n^2)/D = \sum v_i (2D_i+n^2)(D-1)/D_i \quad (7.27)$$

on v_i representa la fracció de volum del component i en la mescla (tant per u) i n un índex de refracció intern mig per a tots els components de la solució.

L'expressió anterior és més senzilla que les de Debye o d'Onsager, malgrat tot hom ha de conèixer el valor d' n per poder calcular la constant dielèctrica d'una mescla a partir de les dels seus components. Per un solvent no polar $n^2=D$ i hom pot resoldre fàcilment l'expressió; ara bé per a un solvent polar $n^2 < D$ (143) i per tant hom necessita conèixer directament n . Onsager (143) ha calculat a partir de les dades de Wyman (147) els valors d' n per a una gran quantitat de solvents. Un valor típic d' n és el de 1.46 i en general oscil·la entre 1.275 i 1.64. Si el valor d' n cau dins aquest interval n^2 és molt proper a 2 i el terme $(D-1)(2D+n^2)$ pot ser substituït sense massa error pel terme $2(D^2-1)$.

Hom proposa doncs en aquest treball substituir, amb molt bona aproximació, l'expressió (7.27) aplicada a una mescla de dos components, per la següent:

$$(D^2-1)/D = v_1(D^2_1-1)/D_1 + v_2(D^2_2-1)/D_2 \quad (7.28)$$

Considerant que $v_1+v_2=1$, hom pot escriure:

$$D + 1/D_1 - 1/D = D_1 + v_2(D_2-D_1+1/D_1-1/D_2) \quad (7.29)$$

Si v_2 és petit i D_1 relativament gran, $1/D$ és molt similar a $1/D_1$ i l'expressió (7.29) pot ésser escrita com:

$$D/D_1 = 1 + Bv_2 \quad (7.30)$$

$$\text{on } B = (D_2 - D_1 + 1/D_1 - 1/D_2)/D_1 \quad (7.31)$$

De l'expressió (7.31) hom pot simplificar els termes $1/D$ si els solvents tenen una constant dielèctrica alta ($D > 20$ aproximadament) ara bé aquesta simplificació no és en general acceptable ja que molts solvents tenen constants dielèctriques baixes.

Si $D_2 > D_1$, B és positiu i negatiu en el cas contrari; és a dir que si hom afegeix a un solvent de determinada constant dielèctrica un altre de constant major la constant de la mescla és superior a la del solvent inicial, tal com és d'esperar.

Hom pot escriure l'expressió (7.30) com:

$$D_1/D = 1 - Bv_2 D_1/D \quad (7.32)$$

o bé:

$$D_1/D = 1 + B'v_2 \quad (7.33)$$

$$\text{on } B' = -BD_1/D \quad (7.34)$$

i hom pot considerar B' constant i aproximadament igual a $-B$ per a petites diferències entre D i D_1 .

Les dues expressions anteriors només són vàlides si la quantitat de solvent 2 en la mescla és suficientment petita

($D_1 \neq D$) o bé si les constants dielèctriques dels dos solvents són similars.

Les equacions desenvolupades fins el moment permeten calcular la variació de la constant dielèctrica d'un solvent en afegir-n'hi un altre i mostren que aquesta variació és lineal (al menys per a petites addicions de solvent). Les dades experimentals que hom troba a la bibliografia mostren aquesta linealitat per a petites addicions, en particular Akerlof (43) dóna dades per a mescles de diferents alcohols (metanol, etanol, propanol, i-propanol i t-butanol) amb aigua que són lineals en els punts a prop dels dos solvents purs, per tant cal considerar que aquesta linealitat existeix i que hom pot aplicar-la a l'estudi de la variació del pK d'una substància en addicionar altres solvents a la solució.

Hom pot utilitzar l'expressió (7.19) per veure la variació del pK amb la constant dielèctrica del medi. Per major facilitat hom escriurà aquesta expressió com:

$$pK = C + AD_1/D \quad \text{on } A=C'/D_1 \quad (7.35)$$

L'equació anterior pot ésser escrita com:

$$D/D_1 = A/(pK-C) \quad (7.36)$$

Aplicant l'expressió (7.30) a la (7.36) hom obté:

$$1/(pK-C) = 1/A + v_2 B/A \quad (7.37)$$

Aleshores la representació gràfica de la inversa de la diferència entre el pK d'una substància en una solució i el pK d'aquesta substància en un medi de constant dielèctrica infinita (C) en front del tant per u de volum addicionat d'un altre solvent donarà una recta d'ordenada en l'origen $1/A$ i de

pendent B/A .

Per representar gràficament aquesta equació cal conèixer (a més del pK en cada punt de l'addició) el valor de C . Hom pot calcular aquest valor a partir d'expressions teòriques del tipus de la (7.4) o millor a partir de la representació gràfica del pK en front de $1/D$. Si hom no coneix el valor de C hom pot veure l'efecte de l'addició de solvent en el pK de la substància emprant l'expressió (7.33), més senzilla però no sempre tant exacta, en comptes de la (7.30). Seguint els passos anteriors hom obté:

$$pK = C + A + AB'v_2 \quad (7.38)$$

Es a dir la representació gràfica del pK en front de la fracció de volum de solvent 2 addicionada donarà també una recta, d'ordenada en l'origen $C+A$ i pendent B' .

DETERMINACIO EXPERIMENTAL DE LA VARIACIO DE LA CONSTANT DE DISSOCIACIO AMB L'ADDICIO DE SOLVENTS

Hom ha determinat experimentalment l'efecte de l'addició de determinats solvents en el pK de l'àcid pícric, el picrat de tetrabutilamoní i l'hidròxid de tetrabutilamoní, aplicant les expressions anteriors. Els solvents adicionats han estat solvents no polars (hexà i benzè), alcohols (i-propanol, etanol i metanol) i aigua, cobrint un interval de constants dielèctriques que va des d'aproximadament 2 pels solvents no polars fins a aproximadament 75 per a l'aigua.

El mètode emprat pel càlcul del pK ha estat el de Shedlovsky, hom ha calculat per a cada addició de solvent el grau de dissociació a partir de l'expressió (3.21), mesurant la conductivitat de la solució i considerant que la conductivitat equivalent a dilució infinita (hom ha utilitzat les de la Taula 3.7, Capítol III) no varia amb l'addició de solvent, consideració que és certa si l'addició és suficientment petita. A partir del grau de dissociació i de la concentració de substància hom calcula els coeficients d'activitat (per l'equació de Debye-Hückel) i el valor de pK. Hom ha escollit el mètode de Shedlovsky ja que l'expressió (3.21) dóna valors de grau de dissociació més exactes que la (3.18) del mètode de Fuoss, tal com hom ha demostrat al Capítol III.

Per calcular el pK de les substàncies i realitzar les representacions gràfiques hom ha desenvolupat un programa de càlcul anomenat DIELECTRIC que hom pot trobar a l'annex. En aquest programa hom té en compte, en calcular el pK de la substància, la variació en la constant dielèctrica de la

solució en addicionar solvent, aplicant l'expressió (7.30) calculada a partir dels valors de B obtinguts pel propi programa a partir de les dades experimentals.

INSTRUMENTACIO

Hom ha utilitzat el conductímetre Radiometer CDM 83 i la cel.la CDC 304 habituals, així com el muntatge experimental de la Figura 3.1 (Capítol III).

SUBSTANCIES I SOLVENTS

Acid pícric Doesder RA >99.8 ACS, hidròxid de tetrabutilamoni 0.1 N en isopropanol i picrat de tetrabutilamoni preparat per neutralització de l'àcid pícric amb l'hidròxid de tetrabutilamoni.

Hexà Scharlau >98, Benzè Scharlau >99.5, i-propanol Merck GR >99.7, etanol absolut Merck >99.8, metanol Merck >99.8, t-butanol Merck GR >99.5, aigua tridestil.lada.

PROCEDIMENT

El procediment ha consistit en addicionar amb microbureta volums mesurats de cada solvent a una solució inicial de cada substància en t-butanol, mesurant la conductivitat de la solució després de cada addició de solvent. Hom ha considerat els volums additius. Les solucions de partida han estat: àcid pícric 4.57×10^{-4} , picrat de tetrabutilamoni 1.92×10^{-4} i hidròxid de tetrabutilamoni 1.96×10^{-4} .

RESULTATS I DISCUSSIO

Hom ha calculat el pK de cada substància per a cada addició de solvent, i ha representat gràficament aquest valor de pK en

front de la fracció de volum addicionada (Figura 7.7) i també la relació $1/(pK-C)$ en front de la mateixa fracció de volum (Figura 7.8); com a valor de C hom ha utilitzat els de la Taula 7.3. Hom observa en aquestes figures que hi ha una relació lineal entre el pK o $1/(pK-C)$ i v , tal com prediu la teoria desenvolupada anteriorment.

Les dades experimentals, juntament amb els valors de pK calculats i les altres variables utilitzades són a l'annex.

A les Figures 7.9 i 7.10 hom dona la variació del pK de les substàncies estudiades amb la variació de la constant dielèctrica (D_1/D i D_1'/D') calculada respectivament a partir dels pendents de les Figures 7.7 (B) i 7.8 (B') i les equacions (7.33) i (7.30). Hom pot observar que les dues figures són molt similars i lineals (excepte per a l'aigua en la solució d'àcid pícric) en la zona propera a $D_1/D=1$, aproximadament entre els valors 0.7 i 1.1 per a la major part dels solvents.

Un cas especial és el de l'aigua en la solució d'àcid pícric. Hom pot observar a les Figures 7.7 i 7.8 que pel picrat i l'hidròxid de tetrabutilamoní la corba de l'aigua és molt similar a la del metanol (el solvent més similar a ella dels estudiats) i que és lineal al menys fins una fracció de volum addicionat de 0.3. En canvi per a l'àcid pícric la corba s'aparta molt de les dels altres solvents, perdent-se la linealitat a fraccions de volum molt baixes, i hom observa valors de pK molt inferiors als previsibles teòricament. Hom pot observar aquest fet també a les Figures 7.9 i 7.10, on hom ha emprat el valor de B i B' de la solució de picrat de tetrabutilamoní per calcular la relació de constants dielèctriques en el cas de l'addició d'aigua a l'àcid pícric, donada la no linealitat d'aquesta.

Com que això només es dona en addicionar aigua a la solució

d'àcid pícric, cal atribuir el fet al protó, bé sigui perquè s'estabilitza més en solvatar-se en aigua que en altres solvents, bé sigui perquè en addicionar aigua augmenta la seva conductivitat equivalent.

Kolthoff i Chantooni (21) assenyalen que l'aigua, i en menor grau el metanol, actuen com a base (acceptors de protons) en t-butanol i per tant la seva presència afavorirà la dissociació dels àcids.

Aquests autors plantegen l'equilibri:



$$K^+(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ROH}]}{[\text{ROH}_2^+][\text{H}_2\text{O}]} = 12.5$$

Segons aquesta expressió la concentració d'aigua protonada és igual a la d'alcohol protonat per a una concentració d'aigua igual a la inversa de la constant, i equival a una fracció de volum d'aigua de 0.0014, és a dir per a una addició molt petita (situada abans de la primera addició experimental) la quantitat de t-butanol protonat es ja molt inferior a la d'aigua protonada i per tant cal no esperar linealitat en les Figures 7.7 i 7.8. Pel metanol la constant de formació val aproximadament 0.5 i la concentració de metanol protonat és igual a la de t-butanol quan la fracció de volum afegit és de l'ordre de 0.05, és a dir la linealitat es perderà per a una addició molt més gran.

Kolthoff i Chantooni (21) diuen també que el protó no té en t-butanol una conductivitat anormalment alta com en aigua, ja que les conductivitats equivalents a dilució infinita de l'àcid pícric i del picrat de tetrabutylamoni són força semblants i expliquen el fet dient que en el cas d'alcohols de cadena voluminosa, com el t-butanol, la rotació de les molècules de

solvent, per tal de poder-se alinear i transmetre el protó per ponts d'hidrogen, està impedida estèricament i el protó té una conductivitat "normal".

Kolthoff i Chantooni es basen en el model de Conway, Bockris i Linton (148) per explicar el mecanisme pel qual es transmet el protó. Aquests autors assenyalen que en afegir aigua a solucions alcohòliques la conductivitat del protó passa per un mínim, doncs en alcohol pur el protó es pot transmetre per ponts d'hidrogen d'ions ROH_2^+ a molècules ROH convenientment orientades. L'addició d'aigua feria possible un altre camí per transmetre el protó de ROH_2^+ a H_2O , obtenint-se H_3O^+ ; en canvi el procés contrari seria improbable ja que seria energèticament desfavorable, per tant l'addició de petites quantitats d'aigua disminuiria la conductivitat del protó fins a valors "normals". Tanmateix quan hi hagués suficient aigua seria també possible la transmissió del protó d'ions H_3O^+ a molècules H_2O i per tant tornaria a augmentar la conductivitat del protó. La diferència entre la conductivitat del protó en un punt i la del mínim és la conductivitat "anormal" del protó i disminueix en augmentar el volum de la molècula d'alcohol, i es pràcticament nul·la en el cas del t-butanol.

La teoria de Kolthoff i Chantooni ha estat críticament discutida per De Lisi i altres (149), que basant-se en consideracions teòriques han calculat la conductivitat "anormal" del protó en diferents solvents, obtenint resultats concordants amb els experimentals que indiquen que el protó té en alcohols voluminosos una conductivitat "anormal" força diferent de zero, i que la presència de diferents quantitats d'aigua en el solvent pot explicar els diferents valors de conductivitat del protó trobats per diferents autors. Per tant, segons les consideracions d'aquests autors, la variació en la conductivitat del protó podria també explicar, al menys parcialment, l'aparent augment de la constant de dissociació de

l'àcid pícric en addicionar aigua a la solució alcohòlica.

A la Taula 7.8 hom dóna les dades inicials de cada solució (volum inicial, concentració inicial, conductivitat equivalent a dilució infinita (L_0) i grandària de la molècula en cm. (a_0) calculada pel mètode de Sing (Capítol II)) així com el valor de C utilitzat (Taula 7.3), el calculat teòricament per l'equació (7.4) (C_{teo}). Hom dóna també la mitja (A) dels valors d' A calculats a partir de la representació gràfica de l'equació (7.37) pels sis solvents addicionats al t-butanol (Figura 7.8), i la suma d' A amb la constant C considerada ($C+A$) que equival al pK de la substància en t-butanol pur (equació (7.35)). Hom dóna seguidament el valor de les constants A , B , $C+A$ i B' calculades, per a cada substància i solvent addicionat, de les Figures 7.7 i 7.8 (expressions (7.37) i (7.38)), hom pot veure que els valors d' A i de $C+A$ concorden pels diferents solvents i que el valor $C+A$ per a cada substància (que de fet és el valor del seu pK en t-butanol pur) concorden amb els determinats al Capítol III, Taula 3.7.

Hom observa també a la Taula 7.3 que els valors de B' són aproximadament els de B canviats de signe tal com indica l'expressió (7.34), aquests valors concorden, en general, pel picrat i l'hidròxid de tetrabutilamoní, especialment pels solvents no polars o poc polars (hexà, benzè, i-propanol i etanol); mentre que per a l'àcid pícric difereixen possiblement degut a les característiques especials del protó; en el càlcul de la constant dielèctrica de les mesclades hom no ha considerat l'efecte del solut, que també pot polaritzar les molècules de solvent, aquest efecte seria més important en el cas del protó que en els altres, especialment en el cas de l'addició de solvents poc o gens polars ja que la polarització seria aleshores deguda primordialment al solut i no al solvent

addicionat, i per tant hom obtindria en aquest cas valors de B i B' menys similars al dels altres soluts tal com hom observa a la Taula 7.3.

Hom dona també a la Taula 7.3 el valor de la constant B calculada per a cada solut adicionat a partir de la constant dielèctrica (46) del solvent (D) i del t-butanol segons l'expressió (7.31). Hom observa que els valors teòrics concorden apreciablement amb els experimentals només pels solvents no polars (hexà i benzè), especialment en les solucions de picrat de tetrabutilamoní que polaritzarien menys les solucions que les d'àcid o d'hidròxid. Pels altres solvents, si bé es manté la linealitat, hom troba valors de B i B' superiors en valor absolut al previstos teòricament, això indica que en adicionar aquests solvents (alcohols i aigua) hom obté valors de constants dielèctriques superiors a les previstes teòricament. Un fet similar ha estat senyalat a la bibliografia, Wyman (147) indica que un grup de substàncies tenen constants dielèctriques molt superiors a les calculades teòricament, en aquest grup estan incluits l'aigua, els alcohols i l'amoniac. Onsager (144) explica aquest fet a partir de la formació de ponts d'hidrogen en aquests solvents, que incrementen el moment elèctric del grup portador de l'hidrogen i per tant la constant dielèctrica global. Hom pot interpretar doncs els valors de B superiors als teòrics com deguts a la formació de ponts d'hidrogen en adicionar solvents donadors d'aquests.

A la Taula 7.3 hom dona a més l'interval de linealitat de les Figures 7.7 i 7.8 que va des de 0 fins a V_{max} . En els casos estudiats els dos intervals de linealitat de les dues gràfiques (Figures 7.7 i 7.8) són aproximadament els mateixos per a cada substància i solvent.

Taula 7.8

Variació del pK amb l'addició de solvents

Subst. Vi	Ci	L0	a0	C	Cteo	A	C+A
HPI	55	4.57E-04	17.8	7.4E-08	3.03	.02	2.18 5.21
Bu4NPI	52	1.92E-04	11.9	1.0E-07	1.69	.43	2.67 4.35
Bu4NOH	51	1.96E-04	11.4	1.1E-07	2.46	.47	2.62 5.07

1 HPI 2 Bu4NPI 3 Bu4NOH

solvent	A			B			C+A			B'		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Hexa	2.17	2.66	2.63	-1.7	-.9	-1.1	5.20	4.35	5.09	1.9	.9	1.2
Benze	2.18	2.67	2.61	-2.5	-.7	-1.1	5.21	4.36	5.07	2.7	.7	1.1
Isopropanol	2.18	2.67	2.65	2.4	2.0	1.9	5.20	4.36	5.10	-2.1	-1.7	-1.7
Etanol	2.19	2.67	2.60	5.1	4.6	4.7	5.22	4.36	5.05	-4.4	-3.9	-3.7
Metanol	2.18	2.67	2.62	8.6	8.6	11.6	5.21	4.35	5.07	-7.4	-7.3	-9.4
Aigua	2.19	2.67	2.62	71.6	9.0	12.8	5.22	4.35	5.07	-63.3	-7.7	-10.2

solvent	D	Bteor.	Vmax		
			1	2	3
Hexa	1.9	-.9	.07	.07	.07
Benze	2.3	-.8	.04	.05	.05
Isopropanol	19.9	.8	.07	.10	.11
Etanol	24.3	1.2	.04	.05	.07
Metanol	32.6	2.0	.03	.03	.03
Aigua	78.3	6.2	0.00	.03	.03

Figura 7.7

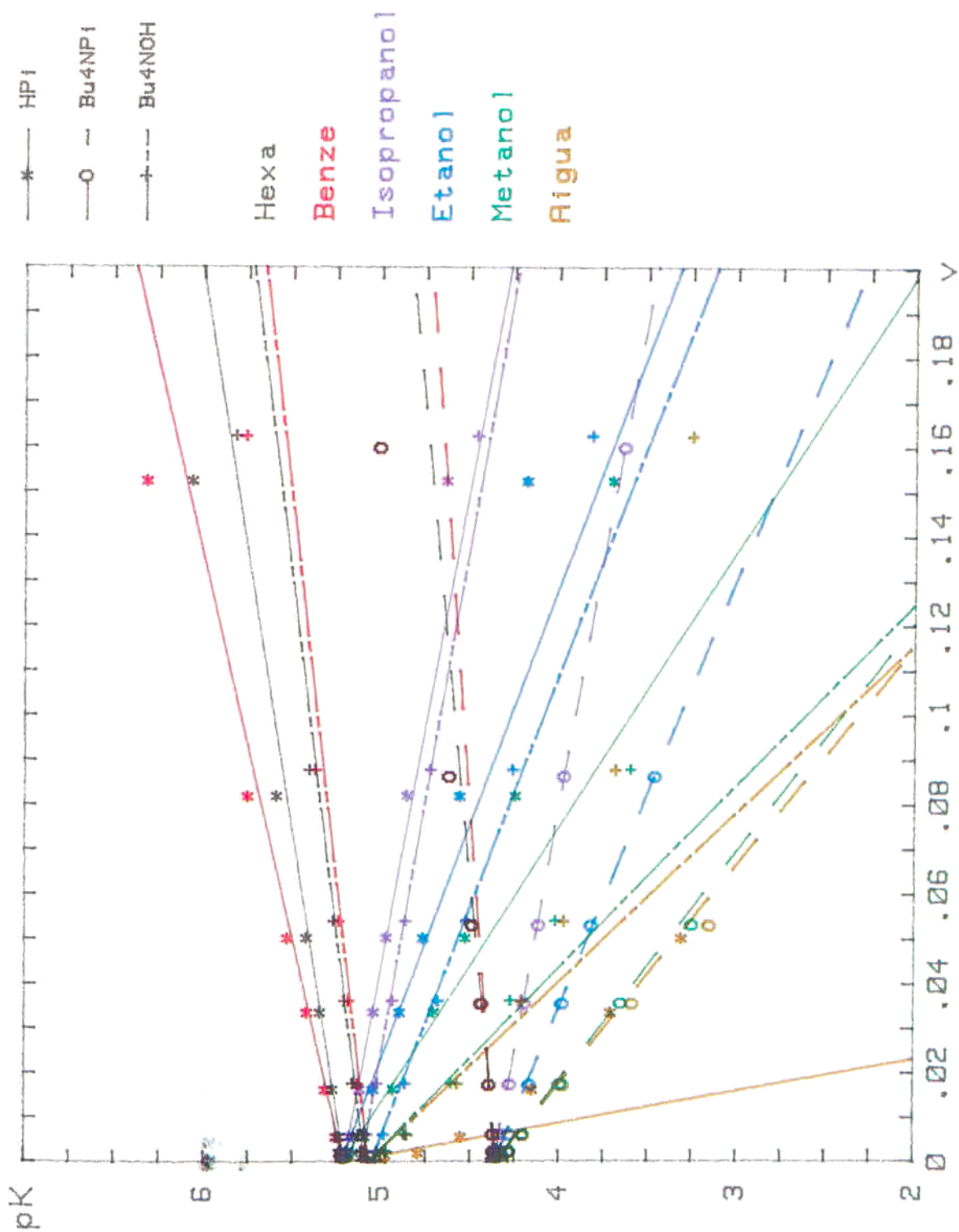


Figura 7.8

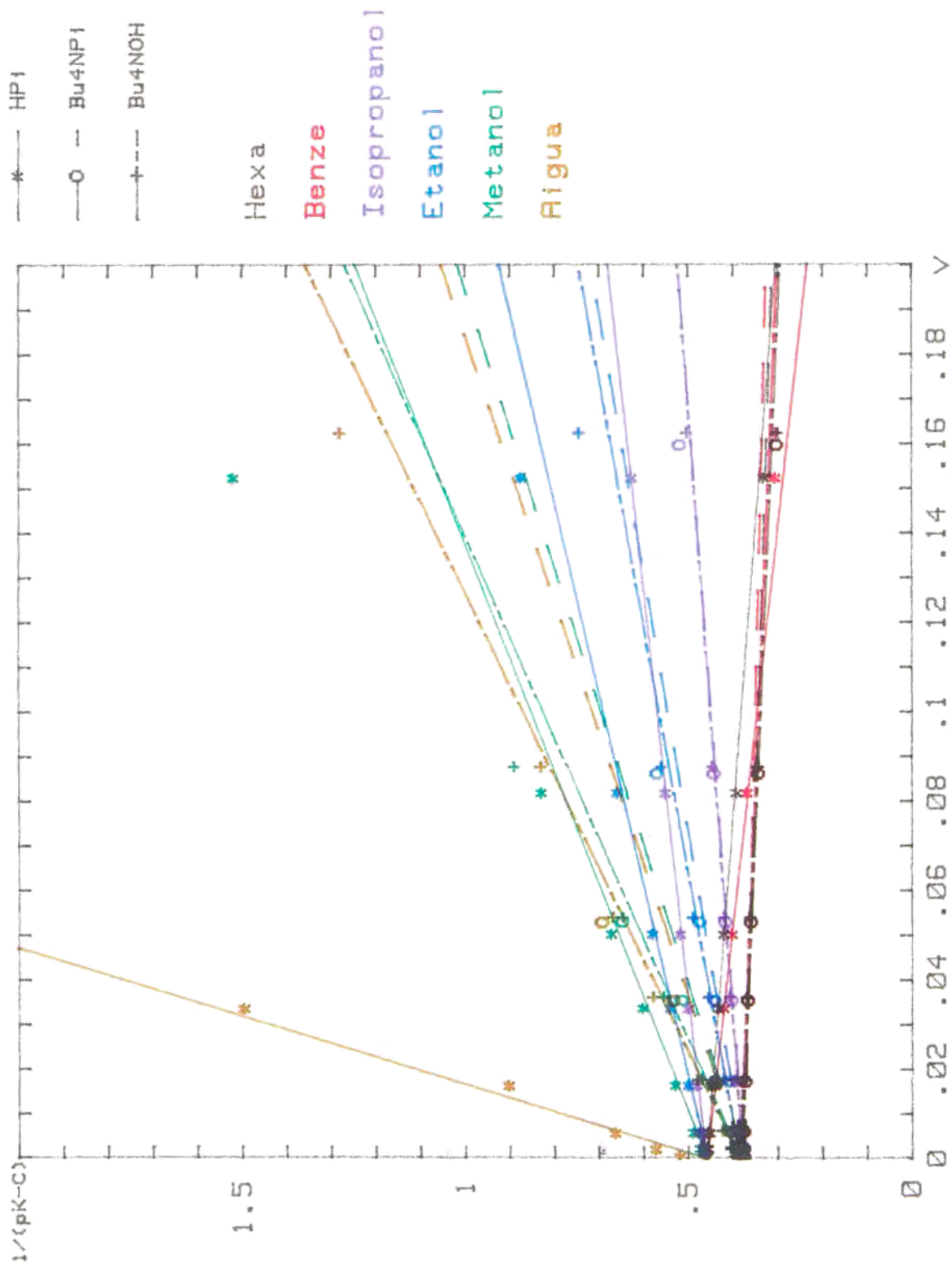


Figura 7.9

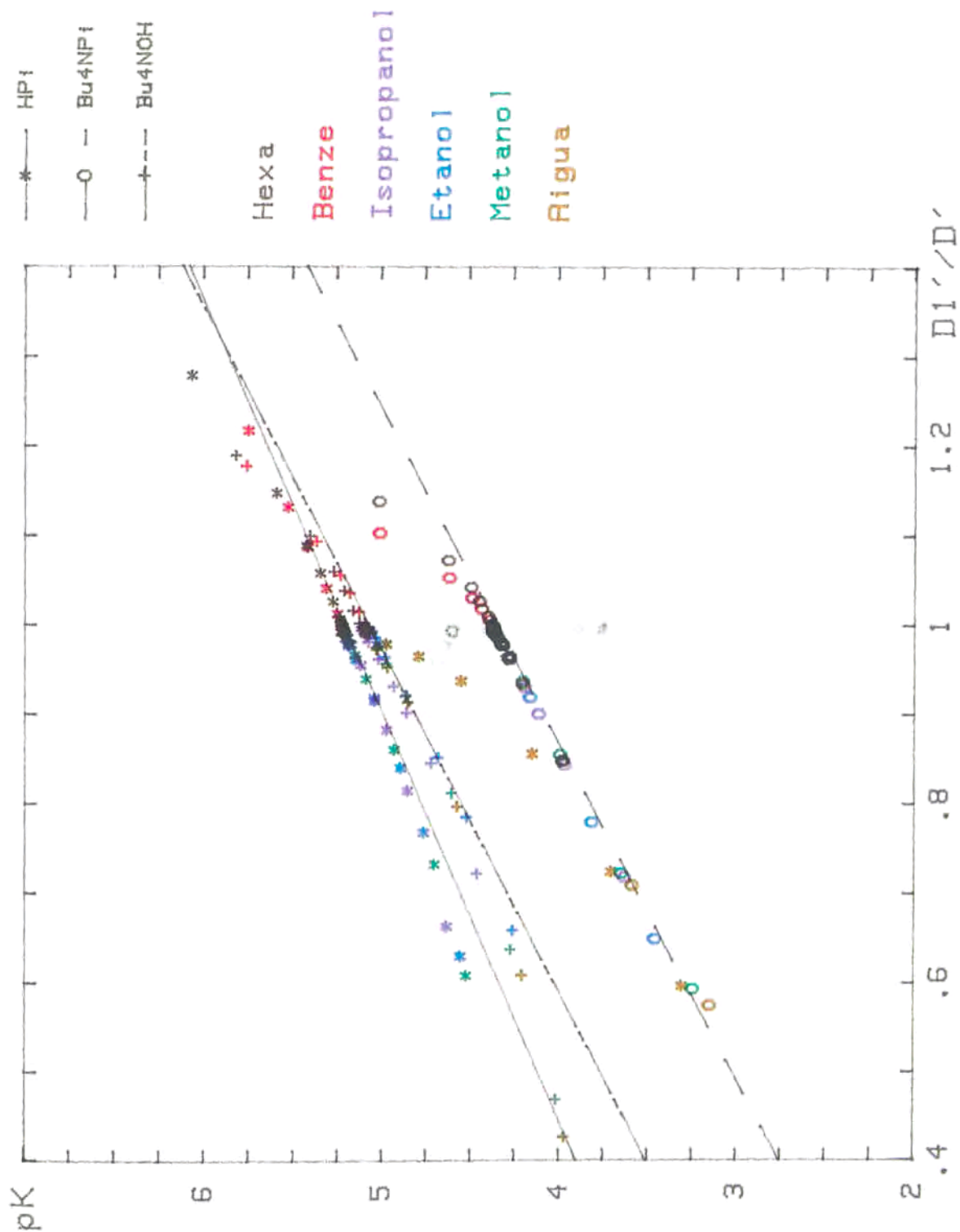
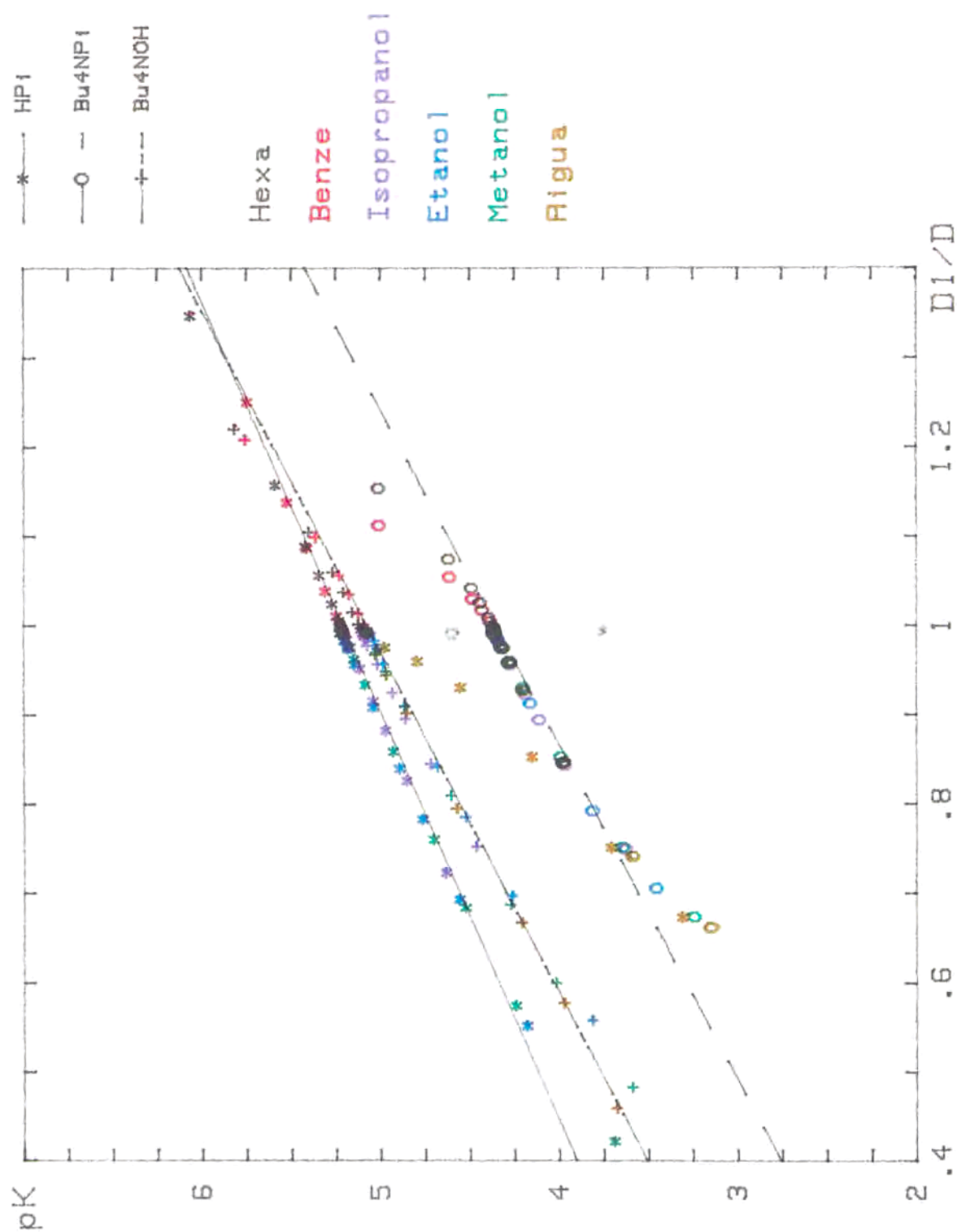


Figura 7.10



*Viii. aplicacions
analitiques*

CANÇO LILA

*Intensament, mot lila, m'apareixes,
zigzaguejant sobre el celatge gris,
mentre el globus del sol cau a la mar
i s'allunyen del port vaixells extàtics
amb els llums apagats i fressa d'hèlixs.
No te m'apaguis tu, mot lila, torna't ara
silenciosa fulguració,
que ve la nit. Però no, ja t'esvaeixes
amb un rictus amarg i sobc de nou immers
dins l'aigua negra, escafandrista mut
sense ampolles d'oxigen. Per morir negat?
Pogues atènyer l'àmfora que salva!*

Joan Vinyoli

VALORACIONS CONDUCTIMÈTRIQUES

Marple i Scheppers (20) han valorat conductimètricament diferents àcids amb hidròxid de tetrabutilamoni, obtenint bones corbes de valoració, si bé els resultats no són tant precissos com els obtinguts potenciomètricament.

En aquest treball hom ha valorat pel mateix mètode la major part de les substàncies estudiades, concretament tots els fenols, barbitúrics i mercaptopirimidines excepte el 4,5-diamino-2-tiouracil que es descomposa i el 4-amino-2-tiouracil que precipita en el transcurs de les valoracions. A més, hom ha valorat els àcids pícric i benzoïc. Hom ha emprat les solucions utilitzades en els Capítols III i IV, i la mateixa cel.la conductimètrica i vas de valoració termostatitzat (Figura 3.1). La solució valorant també ha estat la mateixa (hidròxid de tetrabutilamoni 0.01 M), en el cas del 4-metilditiouracil hom ha diluït aquesta solució cinc vegades, donada la poca solubilitat de la substància en t-butanol.

Les corbes obtingudes són a les Figures 8.1 i 8.2 (pel 4-metilditiouracil hom ha ampliat l'escala tres vegades). Hom observa que en general obté bones corbes de valoració, amb punts finals fàcilment detectables, excepte pel 3-nitrofenol, el 2-tiouracil i el 4-metil-2-tiouracil que presenten rectes passat el punt d'equivalència molt semblants a les anteriors a aquest punt i per tant, en aquests casos, és difícil i imprecisa la seva determinació.

A les Taules 8.2 i 8.3 hom dona per a cada substància les equacions de les rectes obtingudes (2 o 3 segons tingui 1 o 2 punts d'equivalència), junt amb el nombre de punts considerat

(N) i el coeficient de correlació (R). Hom dona a més el volum equivalent (V_e), en aquest cas hom indica el volum teòric, esperat segons el pes de mostra valorada, amb (a), el trobat experimentalment amb (b) i el trobat experimentalment pel segon punt d'equivalència de les substàncies amb dos protons àcids (ditiouracil i 4-metilditiouracil) amb (c). Hom pot observar que els coeficients de correlació són molt bons i que els volums teòrics concorden acceptablement amb els experimentals excepte pel 3-nitrofenol i el 2-tiouracil degut a les raons expressades en el paràgraf anterior, que hom pot confirmar observant els pendents de les rectes d'aquestes dues substàncies. Hom pot observar que pel ditiouracil i el 4-metilditiouracil el volum del segon punt d'equivalència és just el doble del del primer, tal com cal esperar.

A la Figura 8.1 hom observa que no hi ha diferències significatives entre les corbes de valoració de les tres famílies de fenols, substituïts en posició "normal", substituïts en posició "orto" o disubstituïts en posició "orto", contradint l'afirmació de Marple i Scheppers (20) de que els punts finals dels fenols o,o-disubstituïts no són observables degut a que les seves sals estan molt més dissociades, per efectes estèrics, que les dels o-substituïts. La diferència pot estar en el tipus de substituents estudiats, així Marple i Fritz estudien fenols o-substituïts amb grups etil, fenil i t-butil que són molt més voluminosos que els estudiats aquí, cloro i nitro. De fet les constants de dissociació d'aquestes substàncies, calculades al Capítol III, no són massa diferents entre si.

Pels barbitúrics i l'àcid benzoic (Figura 8.2) hom obté corbes similars a les dels fenols; en canvi per les mercaptopirimides hom obté tres tipus de corbes.

Un tipus de corba és molt similar a les dels fenols i

barbitúrics. És la corba que presenten les mercaptopirimidines amb un sol protó àcid (2-mercaptopirimidina i 4,5-diamino-6-mercaptopirimidina), i sembla ésser que la posició d'aquest protó àcid (2 o 6) no afecta apreciablement a la corba.

Un altre tipus de corba és la dels ditiouracils (amb dos protons àcids), aquests presenten dos punts finals molt aguts. En anar valorant i fins el primer punt d'equivalència la conductivitat augmenta, del primer al segon punt d'equivalència disminueix, i passat el segon punt d'equivalència torna a augmentar. Marple i Scheppers han trobat també aquest tipus de corba en valoracions d'àcids dicarboxílics i d'àcid sulfúric i interpreten que la disminució de conductivitat és deguda a que la conductivitat de la sal de ditetrabutilamoní és menor que la de la sal de monotetrabutilamoní (20). Pel 4-metilditiouracil aquesta disminució és molt menys apreciable que pel ditiouracil ja que està molt més diluït i per tant, tant la monosal com la disal estan bastant dissociades i la seva conductivitat és més semblant. Hom ha observat que en augmentar la concentració de 4-metilditiouracil la disminució de conductivitat és més evident.

El tercer tipus de corba és el dels 2-tiouracils, també amb dos protons àcids si bé no tant com els dels ditiouracils. Per aquestes substàncies hom obté punts finals molt dolents ja que l'augment de conductivitat passat el primer punt d'equivalència és molt similar al augment abans d'aquest punt. Hom pot interpretar que en aquest cas la conductivitat de la disal és molt similar a la de la monosal, de fet és lleugerament superior. Passat el segon punt d'equivalència l'augment de conductivitat és també similar i només lleugerament superior al d'abans d'aquest segon punt. En cap dels dos punts hom pot obtenir, doncs, resultats satisfactoris. A la Taula 8.1 hom presenta les dades corresponents a la valoració del 2-tiouracil.

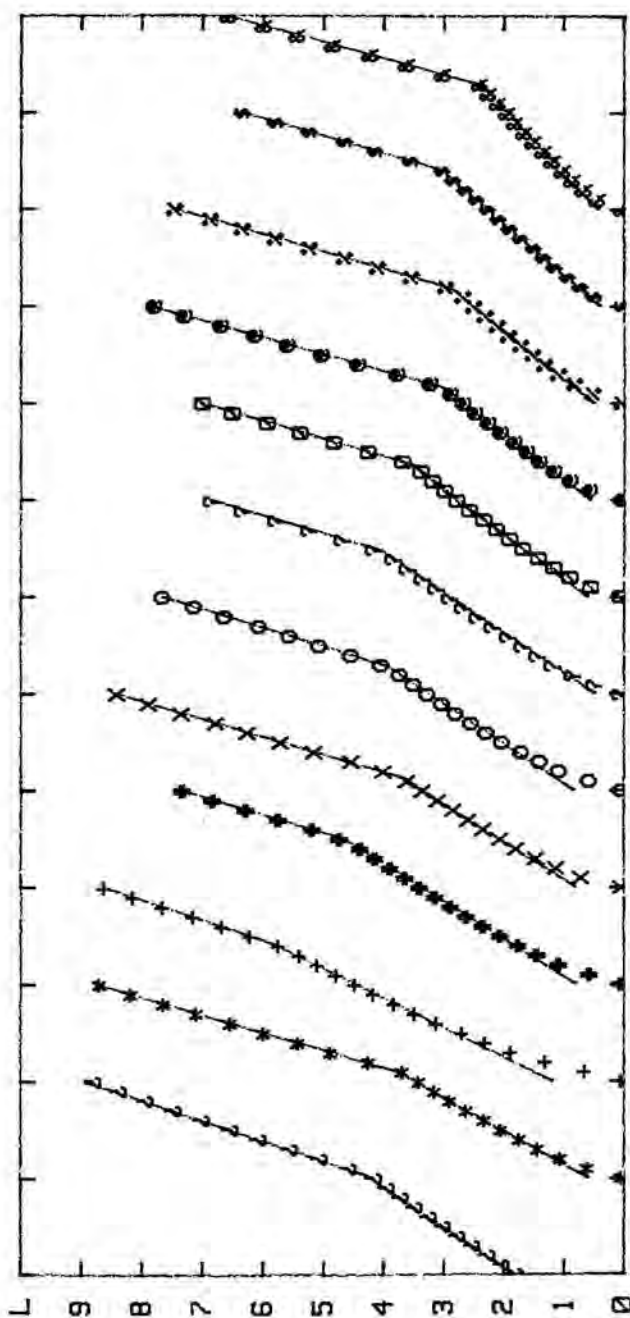
junt amb els increments de conductivitat entre dos punts consecutius (els volums són donats en mL i les conductivitats específiques (κ) en $\mu(\text{ohm}^{-1})$). Hom observa en aquesta taula el lleuger augment de la conductivitat.

Taula 8.1

Valoració conductimètrica del 2-tiouracil

V	κ	$\Delta\kappa$	V	L	$\Delta\kappa$	V	κ	ΔL
0.0	0.03	--	0.9	3.38	0.23	1.8	6.76	0.45
0.1	0.69	0.66	1.0	3.70	0.32	1.9	7.18	0.42
0.2	1.22	0.53	1.1	4.03	0.33	2.0	7.60	0.41
0.3	1.61	0.39	1.2	4.40	0.37	2.1	8.03	0.43
0.4	1.95	0.34	1.3	4.79	0.39	2.2	8.45	0.42
0.5	2.27	0.32	1.4	5.16	0.37	2.3	8.87	0.42
0.6	2.58	0.31	1.5	5.56	0.40	2.4	9.35	0.48
0.7	2.87	0.29	1.6	5.98	0.42	2.5	9.77	0.42
0.8	3.15	0.28	1.7	6.31	0.33			

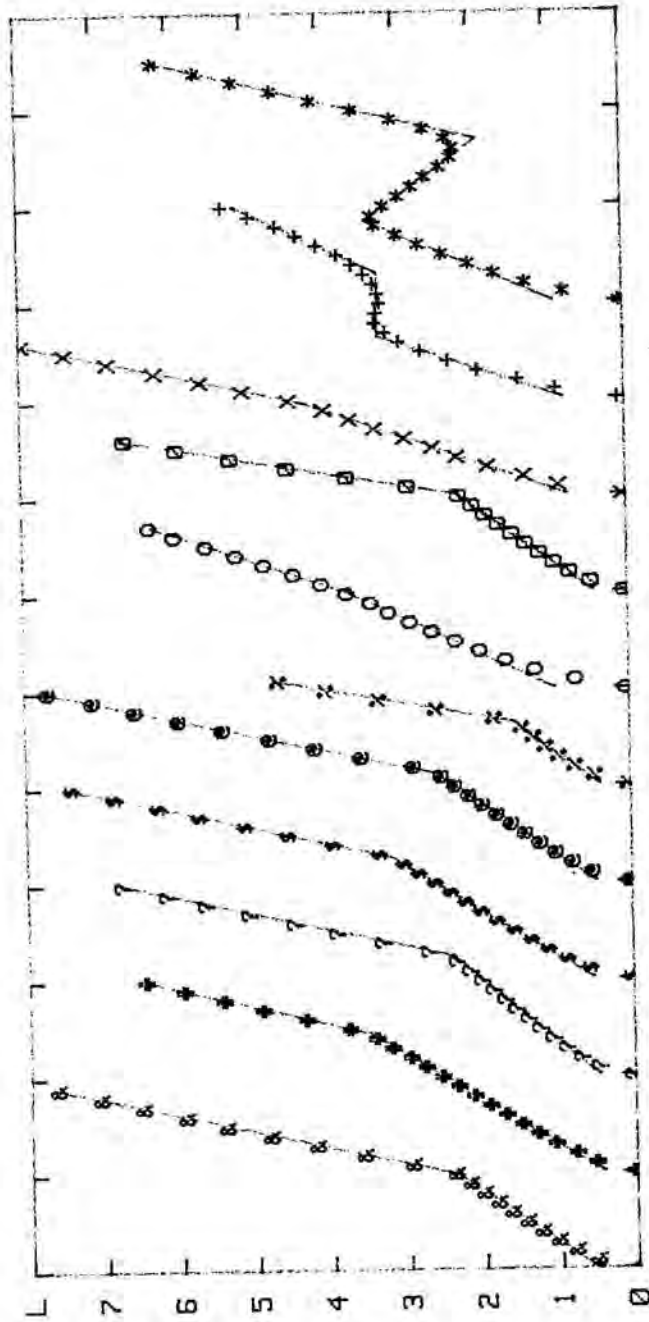
Figura 8.1



FENOLS

- | | | |
|--------------------|-----------------|-----------------------|
| ∩ ACID PICRIC | * 4-NITROFENOL | + 3-NITROFENOL |
| # 4-CLOROFENOL | X 4-BROMOFENOL | o 3,5-DICLOROFENOL |
| ? 2,4-DICLOROFENOL | ∅ 3-BROMOFENOL | ⊙ 2,4,6-TRICLOROFENOL |
| % 2-NITROFENOL | \$ 2-CLOROFENOL | & 2,6-DICLOROFENOL |

Figura 8.2



BENZOIC-BARBITURICS-MERCAPTOPIRIMIDINES

- | | | |
|----------------------|----------------------|------------------------|
| & ACID BENZOIC | # BARBITAL | ? FENOBBARBITAL |
| \$ HEXOBBARBITAL | @ HEPTABARBITAL | % 2-MERCAPTOPIRIMIDINA |
| O 2-TIOURACIL | Ø 4,5-DIAMINO-6-M.P. | X 4-METIL-2-TIOURACIL |
| + 4-METILDITIOURACIL | * DITIOURACIL | |

Taula 8.2

Valoracions conductimètriques

FENOLS

(a): teoric (b): experimental

Nom	N	Ord	Pend	R	Ve
ACID PICRIC	10	1.80	2.40	.9999	1.00 (a)
	8	-.70	4.81	.9999	1.04 (b)
4-NITROFENOL	7	.59	2.87	.9995	1.12 (a)
	9	-2.34	5.53	.9998	1.10 (b)
3-NITROFENOL	7	1.19	3.27	.9996	1.26 (a)
	7	-1.02	4.81	.9999	1.43 (b)
4-CLOROFENOL	10	.80	2.57	.9997	1.47 (a)
	5	-3.42	5.38	.9998	1.50 (b)
4-BROMOFENOL	6	.80	2.54	1.0000	1.13 (a)
	7	-2.46	5.44	.9999	1.13 (b)
3,5-DICLOROFENOL	8	.83	2.42	.9997	1.23 (a)
	8	-2.72	5.18	.9999	1.29 (b)
2,4-DICLOROFENOL	12	.48	2.41	.9998	1.42 (a)
	6	-3.95	5.40	.9999	1.48 (b)
3-BROMOFENOL	9	.62	2.13	.9997	1.31 (a)
	6	-3.98	5.50	.9998	1.37 (b)
2,4,6-TRICLOROFENOL	8	.55	2.12	.9999	1.19 (a)
	8	-3.74	5.81	.9998	1.16 (b)
2-NITROFENOL	9	.50	2.01	.9991	1.18 (a)
	8	-3.73	5.59	.9999	1.18 (b)
2-CLOROFENOL	11	.40	1.87	.9999	1.41 (a)
	6	-4.81	5.58	.9999	1.41 (b)
2,6-DICLOROFENOL	8	.43	1.52	.9998	1.29 (a)
	7	-5.28	5.94	.9999	1.29 (b)

Taula 8.3

Valoracions conductimètriques

BENZOIC-BARBITURICS-MERCAPTOPIRIMIDINES

(a): teoric (b): intersecció 1 (c): intersecció 2

Nom	N	Ord	Pend	R	Ve
ACID BENZOIC	7	.51	1.88	.9999	1.00 (a)
	10	-3.42	5.85	.9997	.99 (b)
BARBITAL	11	.43	2.12	.9999	1.43 (a)
	6	-4.28	5.37	.9997	1.45 (b)
FENOBARBITAL	8	.46	1.54	.9998	1.25 (a)
	8	-4.75	5.75	.9998	1.24 (b)
HEXOBARBITAL	8	.52	2.09	.9997	1.24 (a)
	8	-4.18	5.80	.9999	1.27 (b)
HEPTABARBITAL	7	.47	1.86	.9999	1.15 (a)
	8	-4.10	5.90	.9999	1.13 (b)
2-MERCAPTOPIRIMIDINA	5	.40	1.73	.9979	.69 (a)
	5	-3.18	7.15	.9991	.66 (b)
2-TIOURACIL	4	.99	2.68	.9986	.89 (a)
	6	-.06	3.74	.9996	.99 (b)
4,5-DIAMINO-6-M.P.	7	.45	1.77	.9999	1.00 (a)
	6	-5.31	7.49	.9995	1.01 (b)
4-METIL-2-TIOURACIL	5	.77	3.58	.9995	.94 (a)
	7	-1.46	5.90	.9999	.96 (b)
4-METILDITOURACIL	3	.27	1.25	.9996	.65 (a)
	5	1.08	0.00	0.0000	.65 (b)
	6	-.10	.90	.9962	1.31 (c)
DITOURACIL	4	.91	2.93	.9997	.84 (a)
	7	4.93	-1.81	-.9996	.85 (b)
	7	-6.94	5.24	.9999	1.68 (c)

VALORACIONS POTENCIOMÈTRIQVES

Fritz i Marple (16) han valorat nombrosos àcids en t-butanol i han obtingut corbes de valoració molt bones, amb zones amortides molt horitzontals, que indiquen que el t-butanol és molt adequat per a la valoració potenciomètrica d'àcids. Els àcids valorats comprenen tant àcids minerals com carboxílics, dicarboxílics i fenols.

Hom ha valorat aquí les substàncies estudiades. Les solucions, elèctrodes i pont salí emprats són els mateixos del Capítol IV.

Les corbes obtingudes són a les Figures 8.3-8.6. En aquestes figures hom representa els punts experimentals obtinguts en una valoració de cada una de les substàncies estudiades i la corba teòrica (representada per la línia de traç continu) calculada a partir de les constants de dissociació de l'àcid i de la sal (determinades en els Capítols III i IV). Hom pot veure que les corbes teòriques s'ajusten als punts experimentals amb una bona exactitud.

Fritz i Marple (16) han emprat les valoracions potenciomètriques per resoldre mescles de diferents àcids, en especial de fenols. Aquests autors senyalen, a partir de les corbes de valoració individuals dels fenols, que donada la major escala de pH del t-butanol, ha d'ésser possible valorar fins a cinc fenols dins la mateixa solució. Concretament ells valoren mescles de fenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol i àcid pícric amb un error inferior a l'u per cent.

Marple i Fritz (16) indiquen, també, que el t-butanol és un solvent adequat per a la valoració d'àcids molt febles, així per exemple en el cas de la valoració de fenol l'exactitud (

obtinguda en t-butanol és superior a l'obtinguda en piridina. En alguns casos l'acidesa de substàncies molt poc àcides, com el 2,6-di-t-butilfenol, la succinimida i l'acetoacetat d'etil, pot ésser exaltada mitjançant l'addició a la solució de bromur de tetrabutilamoni, obtenint-se corbes de valoració molt més bones (19). L'explicació rau en que l'equilibri de dissociació de l'àcid és afectat per la dissociació de la sal. L'addició d'una sal de tetrabutilamoni d'un àcid fort incrementa la concentració d'ions tetrabutilamoni en la solució i desplaça l'equilibri de dissociació de la sal de l'àcid valorat cap a la formació de sal no dissociada, disminuint la concentració de l'anió de l'àcid i per tant augmentant la dissociació d'aquest per tal de mantenir l'equilibri. Aquesta diferència amb l'aigua, on la dissociació de la sal no ha d'ésser normalment tinguda en compte, permet valorar àcids molt més febles.

La dissociació de la sal en t-butanol ha d'ésser tinguda en compte encara que hom no addicioni cap altra sal, ja que la pròpia sal formada al llarg de la valoració pot modificar la dissociació de l'àcid restant, quant més petita sigui la constant de dissociació de la sal més disminuirà la concentració d'anions en la solució i la dissociació de l'àcid serà més gran. Hom pot veure aquest efecte en les corbes de les Figures 8.3-8.6 si hom les compara amb les corbes que obtindria en aigua. En aigua el valor de pH del punt de semiequivalència de la valoració coincideix amb el valor de pK de l'àcid, en canvi hom pot veure a les Figures 8.3-8.6 que aquest no és el cas en t-butanol sinó que els valors de pH en el punt de semiequivalència són força inferiors al valor de pK, és a dir que les substàncies són més àcides del que hom esperaria en principi.

En algun cas l'efecte de la sal pot arribar a alterar l'ordre d'acidesa esperat, així per exemple el fenol de major constant d'acidesa dels estudiats (sense comptar l'àcid pícric)

és el 4-nitrofenol (pK 14.60) mentre que a la Figura 8.3 hom observa que el més àcid és el 2,4,6-triclorofenol (pK 14.82) ja que la constant de dissociació de la seva sal (pK 4.54) és força més petita que la de la sal del 4-nitrofenol (pK 3.85). El 3,5-diclorofenol (pK 17.04) hauria d'ésser lleugerament menys àcid que el 3-nitrofenol (pK 16.99) mentre que és el contrari (pK de les sals 4.41 i 4.07 respectivament), també el 2,4-diclorofenol (pK 17.25) hauria d'ésser menys àcid que el 3-nitrofenol mentre que és igual d'àcid ja que la constant de dissociació de la seva sal és molt més petita (pK 4.43).

Pels barbitúrics (Figura 8.5) l'ordre d'acidesa hauria d'ésser fenobarbital (pK 16.19) > barbital (pK 16.60) > heptabarbital (pK 16.64) > hexobarbital (pK 16.69) mentre que l'ordre és fenobarbital > hexobarbital > heptabarbital > barbital ja que l'ordre de les constants de dissociació de les sals dels tres últims és barbital (pK 4.40) > heptabarbital (pK 4.61) > hexobarbital (pK 4.87).

Hom pot deduir una equació que calculi aquest augment d'acidesa a partir de les expressions generals del Capítol II per la mescla d'un àcid i la seva sal. Si hom considera que la constant de dissociació de l'àcid és força més petita que la de la sal, com és habitual, la concentració de protons serà força inferior a la d'anions i a la concentració analítica d'àcid (c_A) i les expressions (2.35) i (2.36) poden ésser escrites com:

$$c_S = [A^-](1 + [A^-]y_S^2/K_S) \quad (8.1)$$

$$[A^-] = c_A K_A / [H^+] y_A^2 \quad (8.2)$$

on c_S és la concentració analítica de sal i K_S i K_A les constants de dissociació total de la sal i de l'àcid.

Substituint l'expressió (8.2) en la (8.1) hom obté:

$$c_s = (c_a K_a / |H^+| \gamma_a^2) (1 + c_a K_a \gamma_s^2 / K_s |H^+| \gamma_a^2) \quad (8.3)$$

Resolent l'equació:

$$|H^+| = (c_a K_a K_s \gamma_a^2 \pm ((c_a K_a K_s \gamma_a^2)^2 + 4 c_a K_s \gamma_a^4 (c_a K_a \gamma_s^2)^2)^{1/2} / 2 c_a K_s \gamma_a^4 \quad (8.4)$$

Simplificant termes:

$$|H^+| \gamma_a = c_a K_a (1 + (1 + 4 c_s \gamma_s^2 / K_s)^{1/2}) / 2 c_s \gamma_a \quad (8.5)$$

I finalment hom arriba a:

$$pH = pK_a + \log c_s / c_a - \log (1 + (1 + 4 c_s \gamma_s^2 / K_s)^{1/2}) / 2 \gamma_a \quad (8.6)$$

Aquesta expressió indica que l'acidesa de l'àcid augmentarà en augmentar la concentració de sal i en disminuir la constant de dissociació d'aquesta.

En concret per a valors de $pK_s=4$ com són aproximadament per a la majoria de substàncies estudiades en t-butanol el terme $\log (1 + (1 + 4 c_s \gamma_s^2 / K_s)^{1/2}) / 2 \gamma_a$ val aproximadament (considerant els coeficients d'activitat iguals a la unitat) 0, 0.2, 0.6 i 1.0 per a concentracions de sal 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} i 10^{-2} respectivament.

Així mateix la forma de les corbes de valoració és diferent en t-butanol que en aigua, segons hom desprèn de l'equació (8.6). En aigua la diferència de pH entre els punts de la valoració on hom ha valorat l'u i el noranta-nou per cent de l'àcid és de 4 unitats. En t-butanol és diferent i depèn de la concentració i de la constant de dissociació de la sal; per exemple per a un $pK_s=4$ i una concentració d'àcid a valorar

de 10^{-2} la diferència és de 3.4 unitats, ja que quan l'àcid valorat és l'ú per cent del total la concentració de sal és de 10^{-2} i la d'àcid 10^{-2} aproximadament, i el pH val $pK_A - 2 - 0$ segons l'expressió (8.6), així mateix quan l'àcid valorat és el noranta-nou per cent la concentració de sal és 10^{-2} i la d'àcid 10^{-2} aproximadament, i el pH val $pK_A + 2 - 0.6$. Si la concentració és de 10^{-2} la diferència és de 3.2 unitats. Es a dir, en t-butanol hom obté corbes de valoració més planes que en aigua i ho són tant més quant major és la concentració d'àcid a valorar i menor la constant de dissociació de la sal.

La resolució potenciomètrica de mescles d'àcids està influïda d'igual forma per la concentració i la constant de dissociació de la sal. Així, en aigua, per valorar el noranta-nou per cent d'un àcid, valorant alhora només l'ú per cent d'un altre, la diferència entre les valors de pK_A dels dos àcids ha d'ésser, també, de 4 unitats de pH (si les concentracions dels dos àcids són similars) mentre que en t-butanol serà menor, tant menor quant major sigui la concentració i menor la constant de dissociació de la sal. Aquest efecte i la major resolució del t-butanol, degut a la seva major escala de pH, el converteixen en un solvent idoni per a la valoració de mescles d'àcids.

Figura 8.3

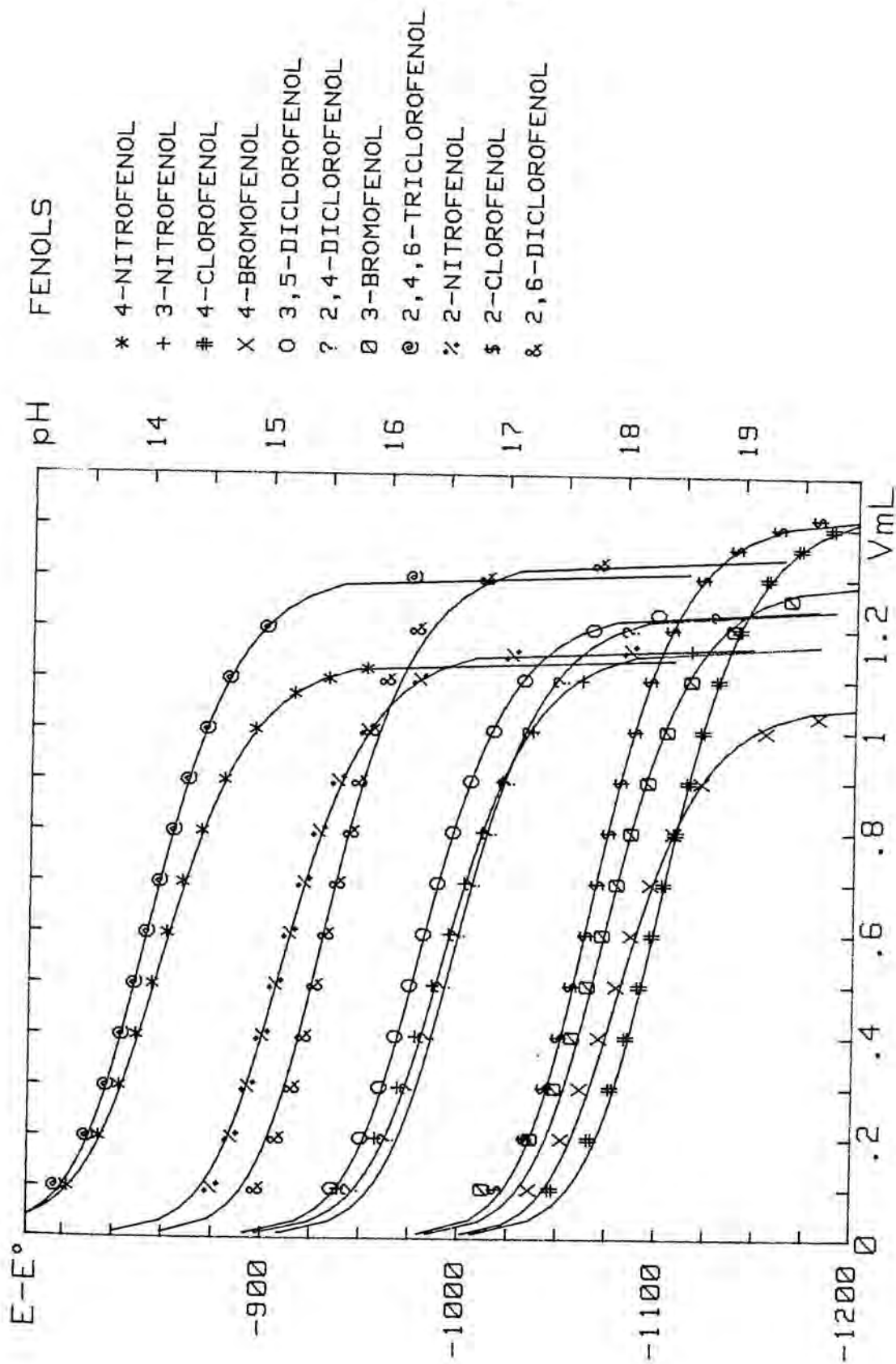


Figura 8.4

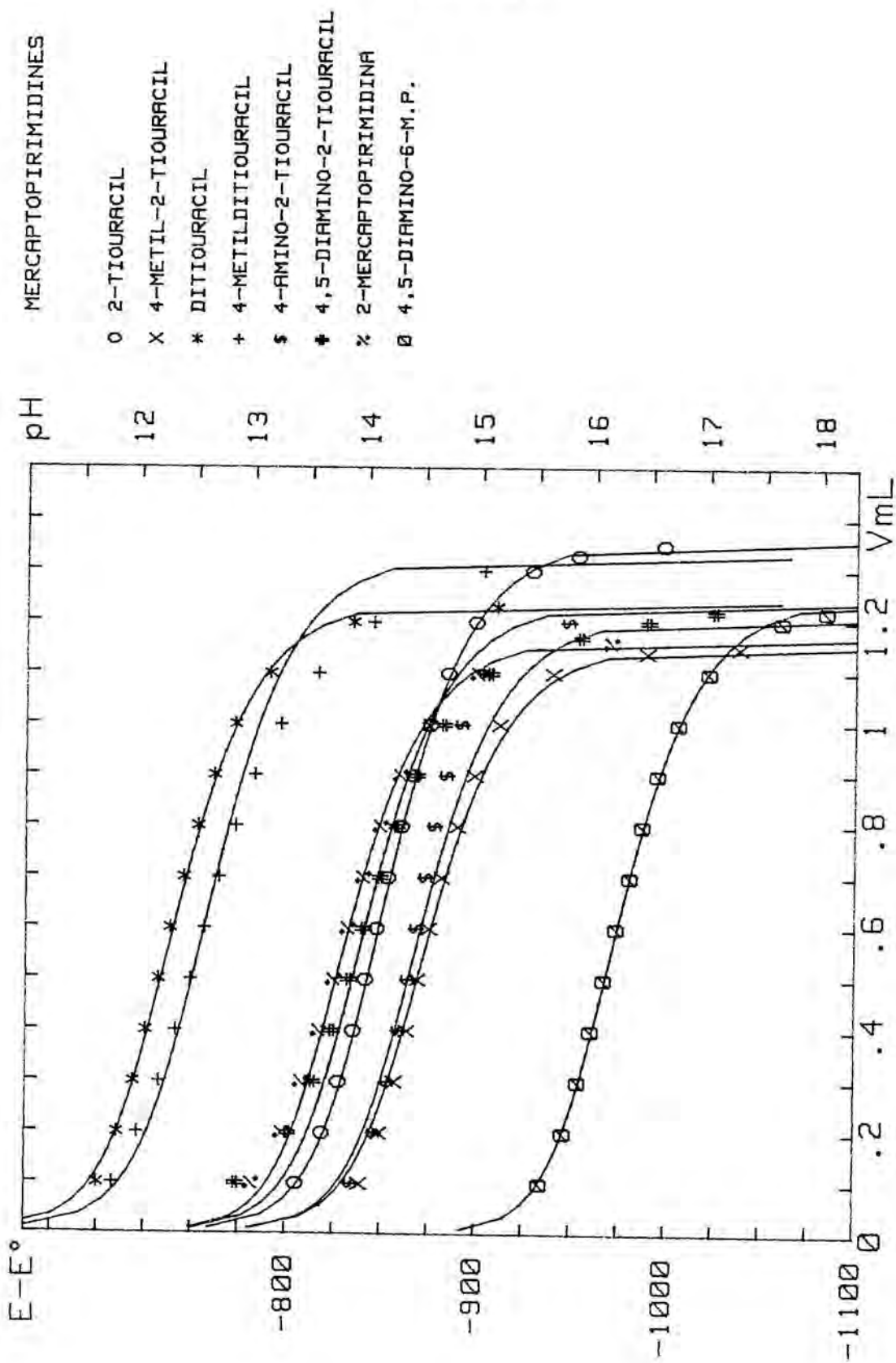


Figura 8.5

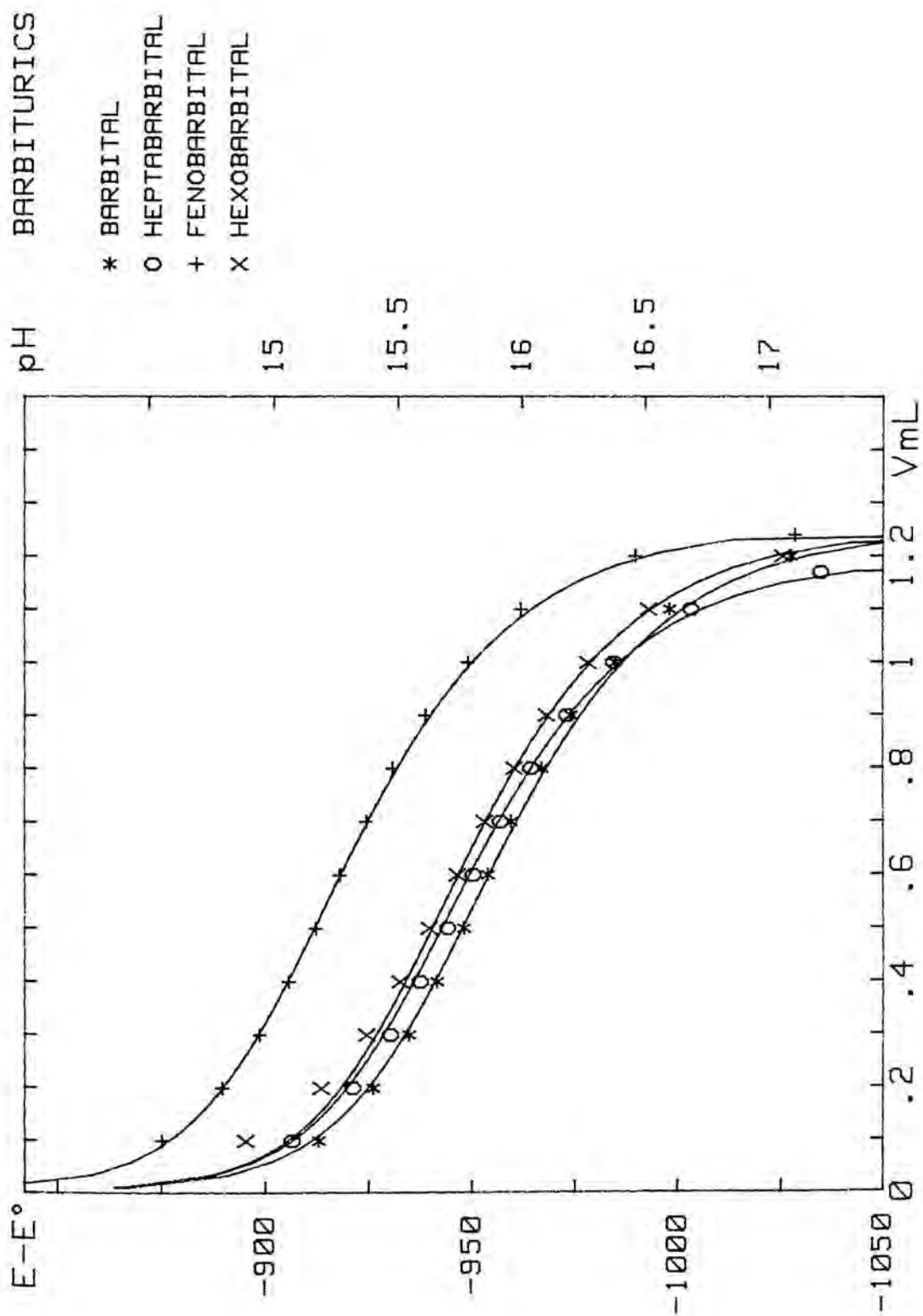
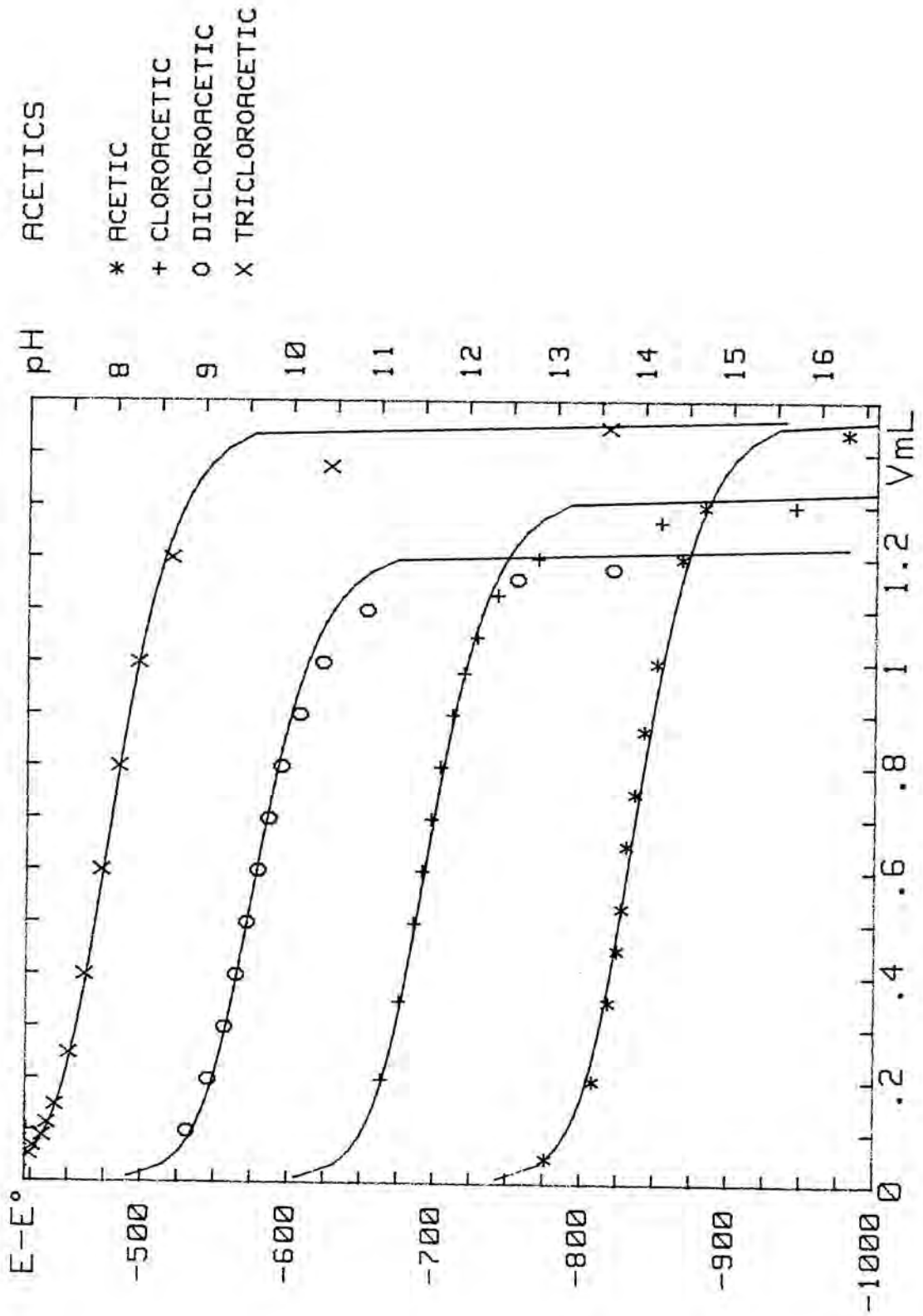


Figura 8.6



VALORACIONS VISUALS

L'establiment d'una escala d'indicadors (Capítol V) permet utilitzar aquests indicadors per a la valoració de diferents àcids en t-butanol, escollint l'indicador més apropiat segons les característiques del problema.

SOLUCIONS

- Blau de timol (BT) 6×10^{-3} M en i-propanol
- NQT 4×10^{-3} M en i-propanol
- Vermell de metil (VM) 2×10^{-4} M en t-butanol
- Blau de bromotimol (BBT) 10^{-3} M en t-butanol
- Porpra de bromocresol (PBC) 10^{-3} M en t-butanol

RESULTATS I DISCUSSIO

De tots els indicadors estudiats, la bibliografia (14) recomana emprar el blau de timol per a valoracions en medi no aquós. Aquest indicador és el que presenta el viratge en medi més bàsic i per tant el que pot ésser emprat per a la valoració individual d'un major nombre d'àcids. Hom ha valorat satisfactòriament la major part dels àcids estudiats emprant el blau de timol com a indicador. El procediment ha consistit en dissoldre una quantitat adequada de l'àcid a valorar en un volum adequat de t-butanol del que hom pren diferents alíquotes i les valora amb hidròxid de tetrabutilamoní 0.01 M, estandarditzat amb àcid benzoic emprant blau de timol com a indicador (14). La concentració d'indicador en la solució és aproximadament l'òptima tenint en compte el camí òptic que suposa el treballar amb un erlenmeyer (Capítol V). Hom efectua

un blanc que consumeix 0.03-0.04 mL de valorant en la major part de les valoracions. Els resultats obtinguts són a les Taules 8.3-8.6. En aquestes taules hom dóna la substància valorada, el pes d'ella dissolt, el volum d'hidròxid de tetrabutilamoní gastat (descomptant el blanc), el pes de substància trobat en la valoració i l'error relatiu comès. En aquestes taules hom dóna en general els resultats obtinguts per a dues alíquotes de dues solucions diferents.

A la Taula 8.3 hom dóna els resultats pels fenols valorats. El volum de cada solució de fenol ha estat de 25 mL, i les alíquotes preses de 5 mL. L'hidròxid de tetrabutilamoní emprat tenia un factor de 1.004. Hom no ha pogut valorar el 4-bromofenol i el 4-clorofenol donat que eren àcids massa febles i el viratge era poc brusc, hom tampoc no ha pogut valorar el 3-nitrofenol ja que el fenolat d'aquest és intensament acolorit i no permet observar el color de l'indicador, els altres nitrofenolats són també acolorits, si bé força menys i permeten observar el canvi de color i per tant, aquests nitrofenols han estat valorats satisfactòriament. Els errors obtinguts pel 2-clorofenol han estat força elevats, tal vegada degut a que la substància contenia impureses. Hom pot observar que els errors obtinguts pels altres fenols són de l'ordre de l'u per cent o inferiors i per tant el blau de timol pot ésser emprat com a indicador per a valorar-los.

A la Taula 8.4 hom dóna els mateixos resultats per a les mercaptopirimidines. Els volums de solució preparada i d'alíquota presa varien d'una substància a l'altra, ja que la seva solubilitat és diferent, si bé força limitada per a totes elles. Per aquesta mateixa raó l'error comès en les valoracions és, en general, superior al dels fenols, si bé és acceptable per a la major part d'elles. Tanmateix algunes mercaptopirimidines (4-metil-ditiouracil i 4,5-diamino-2-tiouracil) no han pogut ésser valorades degut a

la seva baixa solubilitat. L'hidròxid de tetrabutilamoní emprat era de factor 1.004.

Hom dona les valoracions efectuades pels barbitúrics i pels àcids acètics a les Taules 8.5 i 8.6 respectivament. El volum de solució preparat ha estat de 25 mL i les alíquotes de 5 mL. El factor de l'hidròxid de tetrabutilamoní emprat ha estat d'1.006 pels barbitúrics, 0.992 pel tricloroacètic i el cloroacètic i 1.028 per a l'acètic i el dicloroacètic. Totes aquestes substàncies han estat valorades satisfactòriament.

Un altre indicador emprat satisfactòriament en valoracions en i-propanol (79) és la NQT. En aquest medi han estat valorats amb errors inferiors a l'u per cent, els àcids salicílic, nicotínic, benzoic i ascòrbic. Aquests mateixos àcids han estat també valorats en t-butanol emprant el mateix indicador, hom ha valorat també els àcids cloroacètic, dicloroacètic i tricloroacètic. El procediment emprat ha estat el de pesada directa de la quantitat adequada d'àcid, la seva dissolució en t-butanol i la valoració amb hidròxid de tetrabutilamoní 0.1 M (factor 1.004). El consum del blanc és menyspreable. La concentració d'indicador és l'òptima. Hom dona els resultats obtinguts a la Taula 8.7, tots ells inferiors a l'u per cent d'error.

L'interés del t-butanol com a solvent radica principalment en la seva major diferenciació de la força àcida respecte de l'aigua que ha de permetre resoldre mescles d'àcids que no poden ésser resoltes en aigua. Per aixó hom ha valorat diferents mescles d'àcids en t-butanol. Els criteris seguits en l'elecció d'aquestes mescles han estat els següents: hom ha considerat només aquelles substàncies de les estudiades que són suficientment solubles en t-butanol i que, a més, poden ésser valorades correctament emprant blau de timol com a indicador (Taules 8.3-8.7). De totes aquestes substàncies hom ha escollit

aquelles mescles binàries que presenten una diferència de pK en t-butanol superior a 3 unitats i en aigua igual o inferior a 4 unitats, és a dir aquelles que segons els criteris adoptats en l'apartat anterior de valoracions potenciomètriques podien ésser valorades en t-butanol amb errors inferiors a l'ú per cent, mentre que en aigua aixó no és possible, hom no ha considerat les mescles que malgrat complir les consideracions anteriors presenten diferències de pK en t-butanol molt similars a les diferències de pK en aigua (per exemple la mescla d'àcid cloroacètic amb 2,6-diclorofenol amb una diferència de pK de 4.1 i 4.0 en t-butanol i aigua respectivament) ja que la seva valoració en t-butanol no ofereix gaires avantatges respecte a la seva valoració en aigua.

Les possibles mescles de les diferents substàncies estudiades que compleixen els criteris anteriors són a la Taula 8.8. En aquesta taula hom dona per a cada possible mescla la seva diferència de pK en t-butanol i en aigua, el pH corresponent al punt mig del primer salt (pH_m), calculat a partir de les Figures 8.3-8.6, l'indicador (o indicadors) d'interval de viratge més proper a aquest valor de pH i el valor de pH de màxim canvi de color (pH_{mx}) per a aquest indicador (Taula 5.14). Cal esmentar que el fet de que la diferència de pK de dos àcids sigui superior a 4 unitats de pH no és suficient per a poder valorar-los separatament en un solvent determinat, ja que en general hom no disposa d'un indicador que viri exactament al punt mig del salt de pH, aquest fet ocorre en t-butanol i a més en aquest cas la diferència en les constants de dissociació de les sals dels dos àcids pot influir en la valoració, apropant o separant les corbes de valoració dels dos àcids i per tant perjudicant o afavorint la resolució de la mescla. En general doncs, la diferència de pK entre els dos àcids a valorar ha d'ésser superior en les valoracions visuals que en les

potenciomètriques.

De les mescles proposades a la Taula 8.8, les que presenten més interès són les que contenen ditiouracil, 4-nitrofenol i 2-tiouracil, ja que són les que donen una major diferència de pK en t-butanol en relació a la diferència en aigua, i algunes d'elles han estat valorades. Primerament hom ha valorat l'àcid més fort sol, emprant l'indicador proposat per a la mescla a la Taula 8.8. Les valoracions efectuades pel 2-tiouracil i el 4-nitrofenol han donat errors força importants, ja que l'indicador vira lentament i abans del punt d'equivalència, com és d'esperar a partir dels valors de pH del punt d'equivalència (16.2) i del de màxim canvi de color de l'indicador (15.6), aquesta diferència esdevé més important si hom considera, a més, que l'augment de la força iònica desplaça el viratge de l'indicador cap a valors de pH més baixos (equacions (5.11) i (5.12)). A més en el cas del 4-nitrofenol, la coloració groga d'aquesta substància interfereix en el viratge de l'indicador i els errors són majors.

La valoració de ditiouracil ha donat millors resultats, si bé la coloració groga del ditiouracil interfereix en el viratge, aquest és visible si hom utilitza vermell de metil com a indicador. Hom prefereix aquest al porpra de bromocresol, ja que si bé el canvi de color és menor en el vermell de metil, també ho és l'interval de viratge. A més el vermell de metil vira de vermell a groc i hom pot prendre com a punt final la desaparició completa del color vermell, mentre que això no és possible amb el porpra de bromocresol ja que vira de groc a blau i el groc no desapareix completament ja que el ditiouracil és d'aquest color.

A la Taula 8.9 hom dona els resultats obtinguts per a diferents valoracions efectuades per a mescles de ditiouracil amb varis fenols i en diferents proporcions (predominant l'àcid

més feble, en proporcions similars dels dos àcids i predominant l'àcid més fort). El procediment emprat ha estat el següent: hom pesa una quantitat adequada dels dos àcids, els dissol en uns 50 mL de t-butanol, afegeix 2 mL de solució de vermell de metil i valora amb hidròxid de tetrabutilamoni 0.1 M (factor 1.004) fins a desaparició completa del color vermell, seguidament hom addiciona 1 mL de solució de blau de timol i segueix valorant fins que aquest vira completament a verd. El punt final de la primera valoració correspon a la valoració de ditiouracil sol i el punt final de la segona a la valoració total dels dos àcids. Els dos indicadors estan a la seva concentració òptima.

A la Taula 8.9 hom dona la composició de les mescles valorades en mg i milimols pesats, els milimols teòrics valorats en el primer i en el segon punts finals, els volums de valorant gastats (descomptant pel segon punt el consum del blanc que ha estat aproximadament de 0.05 mL, pel primer viratge el consum de blanc era negligible), els milimols d'àcid valorats experimentalment i el tant per cent d'error total relatiu per a cada punt final.

De les Taules 8.8 i 8.9 cal comentar les diferents valoracions efectuades. El ditiouracil i el 3,5 diclorofenol tenen una diferència de pK en t-butanol doble que en aigua (4.0 i 1.7) degut a la seva diferent força àcida en els dos medis, pel ditiouracil i el 2,4-diclorofenol la diferència en t-butanol és el triple que en aigua (4.3 i 1.3) degut al efecte "orto" del cloro en el fenol; i pel ditiouracil i el 2,6-diclorofenol la diferència és disset vegades superior en t-butanol (3.4 i 0.2) degut al doble efecte "orto" en el clorofenol. Aquesta major resolució de la mescla amb 2,6-diclorofenol no implica que aquesta pugui ésser resolta en t-butanol força millor que en aigua, ja que la diferència de pK és bastant petita (3.4 unitats). Mentre que les mescles del

ditiouracil amb el 3,5-diclorofenol i el 2,4-diclorofenol poden ésser resoltes en t-butanol en totes les proporcions estudiades, la mescla de ditiouracil i 2,6-diclorofenol només pot ésser resolta quan el ditiouracil predomina sobre el 2,6-diclorofenol ja que aleshores la corba de valoració del ditiouracil es desplaça cap a valors de pH més baixos i augmenta la llargada del salt de pH. Per altra banda en augmentar la concentració de ditiouracil augmenta la força iònica en el punt d'equivalència i el viratge de l'indicador es desplaça també a valors de pH més baixos; i tot i aixó el viratge observat visualment no és massa clar.

Hom pot concloure dels resultats de la Taula 8.9 que el t-butanol és adequat per a la valoració visual de mescles d'àcids que no poden ésser resoltes en aigua, sempre i quan la diferència de pK en t-butanol sigui al voltant de 4 unitats o superior i hom disposi d'un indicador de viratge força brusc i a un pH força proper al punt d'equivalència corresponent a la valoració de l'àcid més fort, ja que l'altre (si no és excessivament feble) pot ésser sempre valorat correctament amb blau de timol.

Taula 8.3

Valoració de fenols emprant blau de timol com a indicador

Fenol	pes mg.	volum mL.	pes trobat mg.	error %
4-nitrofenol	116.39	1.65	115.22	-1.0
		1.66	115.92	-0.4
	78.18	1.13	78.91	+0.9
		1.12	78.21	--
2,6-diclorofenol	105.6	1.30	106.4	+0.8
		1.30	106.4	+0.8
	112.3	1.36	111.3	-0.9
		1.36	111.3	-0.9
2,4-diclorofenol	101.5	1.23	100.7	-0.8
		1.23	100.7	-0.8
	115.9	1.42	116.2	+0.3
3-bromofenol	113.5	1.31	113.8	+0.3
		1.31	113.8	+0.3
3,5-diclorofenol	93.6	1.15	94.1	+0.5
		1.14	93.3	-0.3
	100.5	1.23	100.6	+0.1
		1.23	100.6	+0.1
2,4,6-triclorofenol	117.8	1.18	117.0	-0.7
		1.18	117.0	-0.7
	132.0	1.35	133.8	+1.4
		1.36	134.8	+2.1
2-clorofenol	91.04	1.37	88.41	-2.9
		1.37	88.41	-2.9
	107.77	1.61	103.90	-3.6
		1.62	104.54	-3.0
2-nitrofenol	84.8	1.21	84.5	-0.3
		1.20	83.8	-1.2
	82.2	1.17	81.7	-0.6
		1.18	82.4	+0.2

Taula 8.4

Valoració de mercaptopirimidines emprant blau de timol com a indicador

Mercaptopirimidina	pes mg.	volum mL.	pes trobat mg.	error %
2-mercaptopirimidina	46.1	0.82	46.3	+0.4
		0.82	46.3	+0.4
2-tiouracil	67.3	1.03	66.4	-1.3
		1.04	67.0	-0.4
	57.4	0.88	56.7	-1.2
		0.88	56.7	-1.2
ditiouracil	61.0	0.83	60.2	-1.3
		0.83	60.2	-1.3
	69.6	0.97	70.4	+1.1
		0.98	71.1	+2.2
4,5-diamino-6-mercaptopirimidina	83.3	1.18	84.4	+1.3
		1.17	83.7	+0.5
	71.7	1.00	71.5	-0.3
		1.00	71.5	-0.3
4-amino-2-tiouracil	68.8	0.94	67.7	-1.6
		0.94	67.7	-1.6
	68.0	0.93	67.0	-1.5
		0.92	66.3	-2.5
4-metil-2-tiouracil	67.0	0.94	67.2	+0.3
		0.93	66.5	-0.7
	73.3	1.03	73.7	+0.5
		1.02	73.0	-0.4

Taula 8.5

Valoració de barbitúrics emprant blau de timol com a indicador

Barbitúric	pes mg.	volum mL.	pes trobat mg.	error %
barbital	132.2	1.43	132.5	+0.2
		1.43	132.5	+0.2
	96.9	1.05	97.3	+0.4
		1.05	97.3	+0.4
fenobarbital	145.8	1.25	146.0	+0.1
		1.26	147.2	+1.0
	116.6	0.99	115.6	-0.9
		0.99	115.6	-0.9
hexobarbital	124.9	1.05	124.8	-0.1
		1.05	124.8	-0.1
	121.8	1.03	122.4	+0.5
		1.03	122.4	+0.5
heptabarbital	144.7	1.15	144.8	+0.1
		1.15	144.8	+0.1
	127.2	1.01	127.2	--
		1.01	127.2	--

Taula 8.6

Valoració d'àcids acètics emprant blau de timol com a indicador

àcid	pes mg.	volum mL.	pes trobat mg.	error %
tricloroacètic	130.2	1.60	129.7	-0.4
		1.62	131.3	+0.8
cloroacètic	76.4	1.62	75.9	-0.7
		1.63	76.4	--
	68.0	1.44	67.5	-0.8
		1.44	67.5	-0.8
acètic	54.2	1.76	54.3	+0.2
		1.75	54.0	-0.4
	44.2	1.44	44.4	+0.5
		1.44	44.4	+0.5
dicloroacètic	95.7	1.43	94.8	-0.9
		1.45	96.1	+0.4
	103.5	1.56	103.4	+0.1
		1.56	103.4	+0.1

Taula 8.7

Valoració d'àcids emprant NQT com a indicador

àcid	pes mg.	volum mL.	pes trobat mg.	error %
salicílic	103.6	7.48	103.7	+0.1
	116.7	8.40	116.5	-0.2
	119.2	8.58	119.0	-0.2
ascòrbic	133.5	7.45	131.7	-1.3
	136.6	7.68	135.8	-0.6
	137.5	7.70	136.2	-0.9
nicotínic	99.0	8.02	99.1	+0.1
	99.2	8.05	99.5	+0.3
	100.8	8.15	100.7	-0.1
benzoic	98.0	7.95	97.7	-0.3
	98.7	7.98	98.1	-0.6
	102.4	8.30	102.0	-0.4
cloroacètic	69.1	7.27	69.0	-0.1
	72.5	7.60	72.1	-0.5
	75.9	7.95	75.4	-0.7
dicloroacètic	109.4	8.45	109.4	--
	111.5	8.60	111.3	-0.2
	121.5	9.31	120.5	-0.8
tricloroacètic	130.8	7.95	130.4	-0.3
	135.6	8.20	134.5	-0.8
	139.8	8.53	139.9	+0.1

Taula 8.8

Mescles de diferents àcids

mescla	t-BuOH ΔpK	H ₂ O ΔpK	pH _m .	Ind	pH _{mx}
tricloroacètic/cloroacètic	3.4	2.8	10.0	RN	10.1
dicloroacètic/acètic	4.2	3.4	12.0	BBF VBC	11.1 11.6
ditiouracil/fenobarbital	3.2	0.9	14.0	↑	
ditiouracil/2,6-diclorofenol	3.4	0.2	14.0		
ditiouracil/barbital	3.6	1.4	14.2		
ditiouracil/heptabarbital	3.6	0.9	14.2		
ditiouracil/hexobarbital	3.7	2.0	14.2	VM PBC	14.1 14.3
ditiouracil/4,5diamino-6- mercaptopirimidina	4.1	2.8	14.5		
ditiouracil/3,5-diclorofenol	4.0	1.7	14.5		
ditiouracil/2,4-diclorofenol	4.3	1.3	14.5		
ditiouracil/3-bromofenol	4.5	2.5	14.8	↓	
2,4,6-triclorofenol/ 3-bromofenol	3.7	2.6	16.2	↑ NQT	15.6
4-nitrofenol/3-bromofenol	3.9	1.9	16.2	BBT	15.7
2-tiouracil/3-bromofenol	3.7	1.5	16.3	 ↓	

Taula 8.9

Valoració de mesclres d'àcids

mescla	pes mg	mmols pesats	mmols valor.	vol. mL	mmols trobat	error %
ditiouracil/ 2,4-diclorofenol	12.1	0.0839	0.0839	0.83	0.0833	-0.7
	42.5	0.2607	0.3446	3.45	0.3454	+0.2
	12.9	0.0894	0.0894	0.88	0.0884	-1.1
	20.5	0.1258	0.2152	2.13	0.2139	-0.6
	22.6	0.1567	0.1567	1.56	0.1566	-0.1
	13.5	0.0828	0.2395	2.42	0.2430	+1.5
ditiouracil/ 3,5-diclorofenol	12.1	0.0839	0.0839	0.86	0.0863	+2.9
	28.1	0.1724	0.2563	2.60	0.2610	+1.8
	11.3	0.0784	0.0784	0.77	0.0773	-1.4
	10.7	0.0656	0.1440	1.44	0.1446	+0.4
	27.8	0.1928	0.1928	1.90	0.1908	-1.0
	19.5	0.1196	0.3124	3.15	0.3163	+1.2
ditiouracil/ 2,6-diclorofenol	15.9	0.1102	0.1102	1.30	0.1305	+18
	32.6	0.2000	0.3102	3.13	0.3143	+1.3
	13.0	0.0901	0.0901	1.00	0.1004	+11
	21.4	0.1313	0.2214	2.17	0.2179	-1.6
	29.8	0.2066	0.2066	2.09	0.2098	+1.5
	14.5	0.0890	0.2956	2.95	0.2962	+0.2
38.2	0.2649	0.2649	2.68	0.2691	+1.6	
15.0	0.0920	0.3569	3.54	0.3604	+1.0	

ix. conclusions

XXVI

*Què és la veritat?
Qui sap si tu, tal volta tu
o també tu. Potser ningú.
Mentre vents llops baixen del ras
on regna dreta damunt glaç
la negra torre, mida, dit
il·limitat del que és finit,
la ratlla es torna just un punt,
i dins, colgat, el temps difunt.
No hi ha començ repòs ni qui
venci l'esglai nu del camí.
Arc fosc, alçat ull de la nit:
al clos del buit, mai cap sentit.*

Salvador Espriu, 'Setmana Santa'

CONCLUSIONS

Hom ha desenvolupat el treball recollit en la present memòria amb la finalitat de contribuir al coneixement de la química que té lloc en alcohol terc-butílic com a solvent, en especial des del punt de vista de la seva utilització en el camp de la Química Analítica. El treball realitzat ha conduït a les següents conclusions:

1.- Hom ha establert els diferents equilibris àcid-base que es donen en t-butanol, i ha deduït equacions que permeten calcular el valor de pH per a qualsevol solució d'àcid, base o sal en t-butanol, així com per a mescles de l'àcid o la base amb la seva sal.

2.- Hom ha desenvolupat tècniques conductimètriques i mètodes i programes de càlcul que permeten determinar experimentalment constants de dissociació i de formació d'ions triples de diferents electròlits. Hom ha determinat experimentalment aquestes constants i les conductivitats equivalents a dilució infinita per a l'àcid pícric, per al picrat i l'hidròxid de tetrabutilamoní i per a les sals de tetrabutilamoní d'onze diferents fenols substituïts, vuit mercaptopirimidines, quatre barbitúrics i quatre àcids carboxílics lineals derivats de l'acètic. Els mètodes de càlcul emprats han estat els de Fuoss-Kraus i el de Shedlovsky, considerant per a cada un d'ells dues equacions diferents per calcular els coeficients d'activitat, la de Debye-Hückel i la llei límit de Debye-Hückel. Hom no ha observat diferències significatives entre els resultats obtinguts per un mètode o l'altre o per una equació o l'altra. Els valors obtinguts per a les constants de

dissociació de les sals de tetrabutylamoní són de l'ordre de 10^{-4} i posen de manifest que cap d'aquestes substàncies pot considerar-se com un electròlit fort en alcohol terc-butílic. Les constants de formació d'ions triples són de l'ordre de 100 i indiquen que la concentració d'ions triples en terc-butanol no és negligible, per a la major part de substàncies, excepte en solucions força diluïdes ($<10^{-4}$).

3.- Hom ha establert un sistema elèctrode indicador / pont salí / elèctrode de referència adequat per a la mesura del pH en t-butanol, i ha determinat el seu potencial normal. Hom ha emprat aquest sistema per valorar tots els fenols, mercaptopirimidines, barbitúrics i derivats de l'àcid acètic. A partir de les dades de potencial de les valoracions, i de les constants de dissociació de les seves sals, determinades conductimètricament, hom ha determinat la constant de dissociació total d'aquestes substàncies.

4.- Hom ha establert una escala d'indicadors que cobreix l'interval útil de pH i permet realitzar valoracions visuals en t-butanol, emprant en cada cas l'indicador més adient. Per establir aquesta escala hom ha determinat, a partir de mesures potenciomètriques i espectrofotomètriques, les coordenades cromàtiques i els paràmetres de color dels indicadors següents: 2-semicarbazona de la 1,2-naftoquinona, roig neutre, vermell de metil, blau de timol (primer i segon viratges), roig de cresol (primer i segon viratges), blau de bromofenol, verd de bromocresol, porpra de bromocresol i blau de bromotimol. Hom ha determinat també, l'interval de viratge, el valor de pH de màxim canvi de color, la discriminació de color, la constant de dissociació i la concentració òptima d'ús de cadascun d'aquests indicadors obtinguts segons el sistema SCD. Aquest sistema compara la brusquedat i la sensibilitat del viratge i posa de

manifest que els millors resultats els donen en medi àcid (pH 7) el primer viratge del blau de timol i en medi bàsic (pH 16) el blau de bromotimol amb canvis de color bruscs i nítids, que es produeixen en força menys de 2 unitats de pH.

5.- Hom ha relacionat les constants de dissociació en t-butanol dels àcids estudiats amb les de les mateixes substàncies en altres solvents, en especial l'aigua. Aquesta relació és del mateix tipus per a substàncies pertanyents a la mateixa família, i ha permès diferenciar entre substàncies que "a priori" semblaven pertànyer a la mateixa família, però que en realitat presentaven un comportament químic diferent. En especial ha estat possible observar l'efecte que sobre les constants de dissociació dels fenols té la presència d'un o de dos substituents electronegatius en posició orto. Aquest efecte es tradueix en valors de pK en t-butanol més elevats que els esperats a partir dels seus valors de pK en aigua, i en un pendent més pronunciat de la recta que relaciona els seus valors de pK en t-butanol i en aigua, que mostra que la resolució de la força àcida en t-butanol és més elevada quant major és el nombre de substituents electronegatius en posició orto. També ha permès dividir les diferents mercaptopirimidines i tiouracils estudiats en dues famílies de substàncies: les que es dissocien en posició 2 i les que ho fan en posició 6, en particular ha permès determinar quina és la primera dissociació en mercaptopirimidines i tiouracils amb grups àcid (-SH o -OH) en les dues posicions, l'atribució d'una mercaptopirimidina o tiouracil a una de les dues famílies depèn principalment de la posició del grup àcid que es dissocia primer i no del tipus (-SH o -OH) d'aquest grup àcid. Tots els resultats obtinguts mostren una major resolució de la força àcida en terc-butanol, és a dir, un major poder diferenciant per a àcids d'aquest solvent sobre tots els altres comparats, que han estat l'aigua, el metanol, l'etanol i l'isopropanol.

6.- Hom ha estudiat conductimètricament l'efecte, en l'equilibri de dissociació, de petites addicions de solvents de diferents tipus a solucions d'àcid pícric, picrat i hidròxid de tetrabutylamoni en t-butanol, desenvolupant equacions teòriques que permeten predir i calcular aquests efectes. Hom ha comparat aquestes equacions teòriques amb els resultats experimentals, obtenint una bona concordància en la major part dels casos. Hom ha explicat els casos en que els resultats experimentals es desviaven dels teòrics en funció de les característiques especials dels solvents addicionats i de la solució a les que hom els addiciona. Aquestes explicacions han estat confirmades pels resultats experimentals d'altres autors, basats en altres dades i tècniques. Les equacions desenvolupades són d'un interès especial en les valoracions en solvents no aquòsos, ja que normalment el valorant està dissolt en un solvent diferent i per tant les característiques del medi canvien lleugerament en el transcurs de la valoració.

7.- Hom ha valorat potenciomètricament, conductimètrica i visual diferents àcids en t-butanol, amb bons resultats analítics. Cal esmentar que les corbes de valoració potenciomètriques posen de manifest, en alguns casos, la inversió de l'ordre d'acidesa d'algunes substàncies respecte al que era d'esperar a partir dels valors de les seves constants d'acidesa. Hom explica el fenomen gracies a la dissociació parcial de les respectives sals de tetrabutylamoni que afavoreixen en major o menor grau la dissociació de l'àcid a valorar. Hom ha pogut valorar visualment en terc-butanol mesclades d'àcids que no podien ésser-ho en aigua, donada la similitud de la seva força àcida en aquest últim medi, amb resultats satisfactoris.

8.- Hom ha desenvolupat diferents programes de càlcul per determinar les constants de dissociació de les diferents substàncies estudiades en t-butanol. Hom ha desenvolupat també un programa per poder calcular els diferents paràmetres de color dels indicadors. Tots els programes desenvolupats són aplicables a altres solvents no aquosos, a més del t-butanol, cobrint parcialment un camp de la química pel que hom no troba, a penes, programes que facilitin el seu estudi, ja que la majoria d'ells són útils només en medi aquós.

x. *bibliografia*

CONTRABANDA

*Carlemany, rei d'espases
Alexandre, emperador d'oros
David, soldà de copes
Cèsar, príncep de bastos*

*Retalleu-los, si us plau, de les cartes
perquè es puguin asseure.*

Joan Brossa, 'ASKATASUNA'

BIBLIOGRAFIA

1. Trémillon, B. "La química en los disolventes no acuosos"; Ediciones Bellaterra: Barcelona 1971.
2. Kolthoff, I.M.; Elving, P.J. "Treatise on Analytical Chemistry"; 2nd. ed.; Wiley: Nova York 1979; Part I, Vol. 2.
3. Sucha, L.; Kotrly, S. "Solution Equilibria in Analytical Chemistry"; Van Nostrand Reinhold: Londres 1972.
4. Taft, R.W.; Kamlet, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 377.
5. Taft, R.W.; Kamlet, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2886.
6. Taft, R.W.; Pienta, N.J.; Kamlet, M.J.; Arnett, E.M. *J. Org. Chem.* 1981, 46, 661.
7. Taft, R.W.; Abboud, J.L.M.; Kamlet, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1080.
8. Kamlet, M.J.; Carr, P.W.; Taft, R.W.; Abraham, M.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6062.
9. Kamlet, M.J.; Abboud, J.L.M.; Abraham, M.H.; Taft, R.W. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2877.
10. Taft, R.W.; Abraham, M.H.; Doherty, R.M.; Kamlet, M.J. *Nature* 1985, 313, 384.

11. Roland, G.; Chantooni Jr., M.K.; Kolthoff, I.M. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 162.
12. Chantooni Jr.; Kolthoff, I.M.; Roland, G. *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1753.
13. Chantooni Jr.; Kolthoff, I.M. *J. Sol. Chem.* **1985**, *14*, 1.
14. Fritz, J. "Acid Base Titrations in Nonaqueous Solvents"; Allyn and Bacon; Boston 1973.
15. Marple, L.W.; Fritz, J.S. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 796.
16. Fritz, J.S.; Marple, L.W. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 921.
17. Marple, L.; Fritz, J. *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 1223.
18. Marple, L.; Fritz, J. *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 1305.
19. Marple, L.W.; Fritz, J.S. *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 1431.
20. Marple, L.W.; Scheppers, G.J. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 553.
21. Chantooni Jr., M.K.; Kolthoff, I.M. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 994.
22. Chantooni Jr., M.K.; Kolthoff, I.M. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 133.
23. Kraus, C.A.; Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 21.
24. Fuoss, R.M.; Kraus, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4769.
25. Fuoss, R.M.; Kraus, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1019.

26. Fuoss, R.M.; Kraus, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1933, 55, 2387.
27. Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 488.
28. Shedlovsky, T. *Jour. Franklin Inst.* 1938, 225, 739.
29. Fuoss, R.M.; Shedlovsky, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 1496.
30. Mellon, M.G. "Analytical Absorption Spectroscopy"; Wiley: Nova York 1953.
31. Chamberlin, G.J.; Chamberlin, D.G. "Colour, its measurement, computation and application". Heyden: Londres 1980.
32. Billmeyer Jr., F.W.; Saltzman, M. "Principles of Color Technology"; 2nd. ed.; Wiley: Nova York 1981.
33. Budevsky, O. "Foundations of Chemical Analysis"; Wiley: Nova York 1979.
34. Brönsted, J.N. *Chem. Ber.* 1938, 61, 2049.
35. Davis, M.M. "Acid Base Behavior in Aprotic Solvents" *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 1968, 105, Washington, D.C.
36. Kolthoff, I.M. "A Review of Electrochemistry in Non-aqueous Solvents" a "Non-aqueous Electrochemistry"; Butterworth: Londres 1971.
37. Kolthoff, I.M. *Anal. Chem.* 1974, 46, 1992.
38. Sano, H. *Bull. Osaka Ind. Res. Inst.* 1959, 10, 121.

39. Bykova, L.N.; Petrov, S.I. *J. Anal. Chem. of USSR* 1970, 25, 1.
40. Bykova, L.N.; Petrov, S.I. *Zh. Anal. Khim.* 1972, 27, 1076.
41. Kreskhov, A.P.; Smolov, N.T. *Zh. Anal. Khim.* 1971, 26, 2456.
42. Kolthoff, I.M. *Anal. Chem.* 1974, 46, 1992.
43. Akerlof, F.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 4125.
44. Koizumi, N. *Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.* 1955, 33, 14.
45. Banerjee, D.K.; Budke, C.C. a "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis"; Snell-Ettre ed.; Wiley: Nova York 1967.; Vol. 4.
46. "Handbook of Chemistry and Physics"; 59th. ed.; CRC: Boca Raton (Florida) 1978.
47. I.U.P.A.C. "Compendi de la Nomenclatura en Química Analítica". Institut d'Estudis Catalans. (en preparació). Capítols 9 i 10.
48. *Brit. Standard* 1950, 1647.
49. *Chem. Rev.* 1948, 48, 1.
50. *Compt. rend. 15e Conf. I.U.P.A.C.* 1949, 118.
51. *Compt. rend. 16e Conf. I.U.P.A.C.* 1951, 72.

52. Amer. Soc. Testing Materials 1952, Method E70 - 52T.
53. *Japanese Industrial Standard 1958*, z8802.
54. Bates, R.G. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1981, 10, 247.
55. Izmailov, N.A. *Zh. Fiz. Khim.* 1949, 23, 639.
56. Izmailov, N.A. *Zh. Fiz. Khim.* 1949, 23, 647.
57. Roig, A.; Diaz, M. "Quimica Fisica"; Alhambra: Madrid 1976; Vol. 2.
58. Moore, W.J. "Quimica Fisica"; Urmo: Bilbao 1977; Vol. 1.
59. Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N. "Modern Electrochemistry"; Plenum Press: Nova York 1972; Vol. 1.
60. Sing, D. *Electrochim. Acta* 1977, 22, 491.
61. Sing, D. *Electrochim. Acta* 1979, 24, 701.
62. Ulich, H. *Trans. Faraday Soc.* 1927, 23, 388.
63. Debye, P.; Hückel, E. *Z. Physik* 1923, 24, 185.
64. Onsager, L. *Z. Physik* 1926, 27, 388.
65. Onsager, L. *Z. Physik* 1927, 28, 277.
66. Shedlovsky, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 1405.
67. Fuoss, R.M.; Onsager, L. *J. Phys. Chem.* 1957, 61, 668.

68. Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 3301.
69. Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 2659.
70. Fuoss, R.M.; Lind Jr., J.E. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 999.
71. Fuoss, R.M. *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 525.
72. Fuoss, R.M. *J. Phys. Chem.* 1978, 82, 2427.
73. Brown, D.J. *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 1950, 69, 353.
74. Taylor, E.C.; Cheng, C.C. *J. Org. Chem.* 1960, 25, 148.
75. Harlow, G.A. *Anal. Chem.* 1962, 34, 1487.
76. Kolthoff, I.M.; Chantooni Jr., M.K. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 4428.
77. Suárez, F. Tesina de Llicenciatura. Barcelona 1985.
78. Barbosa, J.; Bosch, E.; Suarez, F. *Analyst* 1985, 110, 1473.
79. Rosés, M. Tesina de Llicenciatura. Barcelona 1982.
80. Rosés, M. *Butll. Soc. Cat. Cien. 2a ep.* 1984, 3, 87.
81. Bishop, E. "Indicators"; Pergamon Press: Oxford 1972.
82. Rodrigo, V. Tesina de Llicenciatura. Barcelona 1981.
83. Izquierdo, A.; Bosch, E.; Rodrigo, V. *Talanta* 1982, 29, 1125.

84. Bartels, P. *Z. Physik. Chem.* 1956, 9, 74.
85. Luque de Castro, M.D.; Cosano, E.; Pérez-Bendito, D.; Valcárcel, M. *Anales de Química*, 1979, 75, 861.
86. "Gran Enciclopèdia Catalana"; Enciclopèdia Catalana; Barcelona 1970.
87. Coates, E.; Rigg, B. *J. Soc. Dyers and Colourists* 1965, 81, 469.
88. Coates, E.; Rigg, B. *J. Soc. Dyers and Colourists* 1967, 83, 328.
89. Reilley, C.; Flaschka, H.; Laurent, S.; Laurent, B. *Anal. Chem.* 1960, 32, 1218.
90. Flaschka, H. *Talanta* 1960, 7, 90.
91. Bosch, E.; Casassas, E.; Izquierdo, A.; Rosés, M. *Anal. Chem.* 1984, 56, 1422.
92. Kotrly, S.; Vytras, K. *Talanta* 1971, 18, 253.
93. Cacho, J.; Nerin, C.; Ruberte, L.; Rivas, E. *Anal. Chem.* 1982, 54, 1446.
94. Buchar, V.M.; Kukreja, V.P.; Das, S.R. *Anal. Chem.* 1971, 43, 1847.
95. Buchar, V.M.; Das, S.R. *J. Op. Soc. Am.* 1964, 54, 817.
96. Buchar, V.M.; Agrawal, A.K. *Analyst* 1982, 107, 1439.

97. Barbosa, J.; Bosch, E.; Carrera, R. *Talanta* **1985**, *32*, 1077.
98. Albert, A.; Serjeant, E.P. "The Determination of Ionization Constants"; Chapman and Hall: Londres 1974.
99. Reilley, C.; Smith, E. *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 1233.
100. Flaschka, H. *Talanta* **1961**, *8*, 342.
101. Denison, J.T.; Ramsey, J.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2615.
102. Accascina, F.; D'Aprano, A.; Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *81*, 1058.
103. Accascina, F.; Petrucci, S.; Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *81*, 1301.
104. Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5059.
105. Fuoss, R.M.; Hirsch, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *82*, 1013.
106. Hirsch, E.; Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *82*, 1018.
107. Inami, Y.H.; Bodenseh, H.K.; Ramsey, J.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4745.
108. Bjerrum, N. *Kgl. Danske. Vidensk. Selskab.* **1926**, *7*, 9.
109. Gilkerson, W.R. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1199.
110. Kirkwood, J.G. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 380.

111. Izmailov, N.A. "Elektrokhimiya rastvorov"; State University, Kharkov 1959.
112. Guss, L.S.; Kolthoff, I.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 249.
113. Izmailov, N.; Chernyi, V.; Spivak, L. *Russ. J. Phys. Chem.* 1963, 37, 427.
114. Charlot, G.; Trémillon, B. "Chemical Reactions in Solvents and Melts"; 1st. Engl. ed. Pergamon Press: Nova York, 1969.
115. Kolthoff, I.M.; Chantooni Jr., M.K. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1376.
116. Kortum, G.; Vogel, W.; Andrussov, K. "Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution"; Butterworth: Londres 1961.
117. Chantooni Jr., M.K.; Kolthoff, I.M. *J. Phys. Chem.* 1974, 78, 839.
118. Chantooni Jr., M.K.; Kolthoff, I.M. *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 1176.
119. Chantooni Jr., M.K.; Kolthoff, I.M. *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 1306.
120. Tuan, T.; Toth, K.; Pungor, E. *Anal. Chim. Acta*, 1974, 71, 151.
121. Feliubadaló, R. Tesina de LLicenciatura. Barcelona 1986.
122. Norberg, K. *Acta Chem. Scand.* 1963, 20, 264.

123. Lepri, L.; Desideri, P.G.; Heimler, D. *J. Chrom.* 1980, 195, 339.
124. Perrin, D.D. "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution"; Butterworth: Londres 1972.
125. Hatad, T.; Mamori, M.; Kenichiro, N.; Yoshimura, M. *Yakugaku Zasshi* 1978, 98, 668.
126. Papaport, L.T. *Farm. Zh.* 1973, 28, 18.
127. Guiteras, J. Tesi Doctoral. Barcelona 1984.
128. Krahl, M.E.J. *Phys. Chem.* 1940, 44, 449.
129. Biggs, A.I. *J. Chem. Soc.* 1956, , 2485.
130. Doornbos, D.A.; Zeeuw, R.A. *Pharm. Weekblad* 1969, 104, 233.
131. Briggs, A.G.; Sawbridge, J.E.; Tickle, P.; Wilson, J.M. *J. Chem. Soc.* 1969, , 802.
132. Tencheva, J.; Velinov, G.; Budevsky, O. *Arzneim-Forsch./ Drug. Res.* 1979, 29, 1331.
133. Poethke, H. *Arch. Pharm.* 1954, 287, 487.
134. Kolthoff, I.M. *Biochem. Z.* 1925, 162, 289.
135. Mc Keown, R.H. *J. Chem. Soc. Perkin II* 1980, 504.
136. Mc Keown, R.H. *J. Chem. Soc. Perkin II* 1980, 515.

137. Wood, J.K. *J. Chem. Soc.* 1906, 89, 1831.
138. Manov, G.G.; Schuette, K.E.; Kirk, F.S. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1952, 48, 84.
139. Näsänen, R.; Heikkilä, T. *Suomen Kemis.* 1959, 32, 163.
140. Müller, R.K. *Pharmazie* 1982, 37, 416.
141. Grunwald, E.; Price, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 4517.
142. Kerber, R.; Porter, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 366.
143. Debye, P. *Physik Z.* 1912, 13, 97.
144. Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486.
145. Hörig, H.J.; Michel, W. *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Leuna-Merseburg* 1966, 8, 168.
146. Winkelmann, J.; Quitzsch, K. *Z. Phys. Chemie.* 1972, 250, 355.
147. Wymann Jr., J. *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1482.
148. Conway, B.F.; Bockris, J. O'M.; Linton, H. *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 834.
149. De Lisi, R.; Goffredi, M.; Turco Liveri, V. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 307.
150. Alpert, N.; Sutcliffe, H. "Scientists adopt computers" a *Advertising Supplement of Anal. Chem.* 1984 (August), 56.

x i . a n n e x

*Pregunta si un ordinador electrònic
en rebre una mateixa consulta
deu vegades dóna sempre
la mateixa resposta, cosa
que no passa amb deu persones,
i contesta que la base amb que
respon el cervell dóna una
simplificació de la base amb que
funciona l'ordinador electrònic.*

Joan Brossa, 'ASKATASUNA'

PROGRAMES DE CALCUL

El gran desenvolupament de la informàtica durant els últims anys i l'avenç tecnològic han reduït extraordinàriament els costos dels ordinadors, han disminuït el nivell de perícia necessari per manejar-los i han posat a l'abast de pràcticament qualsevol usuari del món equips i tècniques informàtiques de preu relativament reduït però de grans prestacions materials (150).

Aquesta proliferació d'ordinadors ha assolit també el camp de la ciència. En els anys seixanta van fer la seva aparició els ordinadors en els laboratoris amb més possibilitats econòmiques, eren equips grans i complexos que exigien personal àmpliament especialitzat i que eren utilitzats en projectes científics tals com l'anàlisi de l'estructura molecular i cinètica de reaccions complexes. En els anys setanta van arribar els microprocessadors i els mini i microordinadors que van desplaçar parcialment als grans ordinadors i van permetre ampliar el camp d'utilització dels ordinadors a tasques com el control d'instruments analítics, adquisició de dades i manipulació de bases de dades de moderada envergadura, en particular van possibilitar la difusió de tècniques experimentals com l'espectrometria de masses i l'espectrometria infrarroja per transformada de Fourier.

Però ha estat en l'última dècada, amb l'aparició dels ordinadors personals i de gran quantitat de paquets de software de caire científic i administratiu, que els ordinadors han arribat pràcticament a tots els científics. Avui dia hom continua emprant els tres tipus d'ordinadors en la major part de laboratoris, hom utilitza els grans ordinadors càlculs

massius que requereixin molta potència i en l'administració de les organitzacions científiques, els microprocessadors, mini i microordinadors són emprats en control d'instruments, recollida de dades i càlculs relativament complexos, mentre que els científics empen els ordinadors personals en feines tant diverses com optimització de mètodes, càlculs, control d'instruments, elaboració de gràfics, processament de textos, correu electrònic, etc. i totes les previsions asseguren que seran cada cop més utilitzats i en aplicacions més diverses, facilitant la feina dels científics i ajudant-los a planificar, experimentar i interpretar resultats de forma millor i més ràpida (150).

La gran difusió dels ordinadors ha portat amb ella l'aparició de nombrosos programes de càlcul, desenvolupats per científics de tot el món, que realitzen càlculs diversos (en particular el de constants) i resolen la major part dels equilibris simultànics que l'experimentador els hi planteja si bé amb una limitació: el solvent. Donat que l'aigua és el solvent més abundant i amb ell treballen la major part dels químics, els programes desenvolupats ho són només per a aquest medi, en particular la major part d'ells no consideren la influència dels coeficients d'activitat i per tant no són aplicables per a solvents de baixa constant dielèctrica i a més són pràcticament impossibles d'adaptar a aquests medis.

Hom ha desenvolupat en aquest treball diferents programes de càlcul que permeten calcular diferents constants de dissociació i d'associació a partir de dades de diferents tècniques com la conductimetria, la potenciometria i l'espectrofotometria. Hom dona a continuació els llistats d'aquests programes, junt amb un comentari de cada un d'ells. Cal esmentar que els programes no són només aplicables en t-butanol, sinó també en solvents similars com l'i-propanol i alguns, en solvents força diferents com l'acetonitril.

Hom ha desenvolupat, també un programa de càlcul (SUPERCOLOR) que permet el tractament i manipulació de les dades espectrofotomètriques d'absorbància i el càlcul dels paràmetres de color de qualsevol indicador o colorant.

Hom ha emprat a més dels programes que relaciona seguidament alguns altres d'auxiliars per a l'entrada de les dades i per a la realització dels gràfics que no podien ésser efectuats amb els esmentats programes (com les representacions gràfiques pK en front 1/D i pK(S) en front pK(H₂O). Hom no dóna els llistats d'aquests programes per la seva similitud amb les subrutines per a l'elaboració de gràfics que contenen els programes relacionats. Cal esmentar, a més, que aquesta tesi ha estat totalment escrita, exceptuant la Taula 1.1 i algunes obtingudes directament de les sortides dels diferents programes, amb un processador de textos comercial, anomenat AUTHOR, d'un ordinador ORIC-Atmos.

PROGRAMA KFKS

Aquest programa està escrit en llenguatge FORTRAN-77, si bé pot ésser fàcilment traduït a altres versions de FORTRAN, com la FORTRAN-IV, i ha estat emprat en el sistema VM/SP de l'ordinador IBM 3083 del Centre de Càlcul de la Universitat de Barcelona.

El programa calcula, a partir de les dades de conductivitat, les constants de dissociació de diferents electròlits i les de formació d'ions triples segons els mètodes de Fuoss-Kraus i de Shedlovsky (expressions (3.19), (3.22), (3.37) i (3.42)). Per cada mètode calcula les constants considerant pel càlcul dels coeficients d'activitat la llei límit de Debye-Hückel o l'equació de Debye-Hückel que considera la correcció deguda a la grandària dels ions (equacions (2.58) i (2.60)), hom calcula aquesta grandària a partir del mètode d'Stokes (equació (2.65)).

El programa calcula també el valor de les constants, a més del calculat pel mètode gràfic, a partir del grau de dissociació obtingut del valor de $\hat{\alpha}_0$ calculat per extrapolació de les rectes de Fuoss-Kraus i Shedlovsky i les expresions (3.18) i (3.21). També realitza els gràfics individuals per a cada tipus de constant (parell iònic o ió triple) per les dues variants dels dos mètodes esmentats i un gràfic conjunt del les quatre alhora, així com la representació gràfica de la conductivitat equivalent en front de l'arrel quadrada de la concentració.

El programa consta del programa principal i sis subrutines (CALCUL, CORBA, CORBA2, ARRELC, LIMIT i MITJA).

El programa principal efectua la lectura de les dades i la

impressió de les mitges i resultats finals.

La subrutina CALCUL efectúa els càlculs numèrics i imprimeix els resultats numèrics.

La subrutina CORBA dibuixa les corbes de Fuoss-Kraus i de Shedlovsky conjuntament.

La subrutina CORBA2 dibuixa les corbes individuals per a cada constant i cada un dels dos mètodes i dues variants i imprimeix els resultats obtinguts gràficament.

La subrutina ARRELC efectúa la representació gràfica de la conductivitat equivalent en front de l'arrel quadrada de la concentració.

La subrutina LIMIT calcula els límits dels gràfics.

La subrutina MITJA calcula la mitja i desviació estàndard dels valors de pK i de les conductivitats equivalents a dilució infinita obtinguts pels quatre mètodes de càlcul.

Hom efectúa l'entrada de dades a partir d'un arxiu. Aquest arxiu conté en els diferents registres les següents dades:

- El primer registre conté 3 nombres de control que indiquen, el primer si hom vol iterar els resultats respecte als valors de conductivitat equivalent a dilució infinita obtinguts (1) o si vol que tots els càlculs siguin efectuats a partir del valor inicial de conductivitat equivalent a dilució infinita que hom dona a l'arxiu de dades (0), el segon si hom vol (1) o no vol (0) calcular constants de formació d'ions triples, i el tercer si les dades estan en forma de volums addicionats i conductivitats llegides (0) o en forma de concentració i conductivitats equivalents (1).

- El segon, tercer, quart i cinquè registres contenen els intervals de linealitat de les corbes de Fuoss-Kraus i de Shedlovsky pel càlcul de les costants de dissociació i emprant les dues variants esmentades.
- Els quatre registres següents contenen, si hom efectúa el càlcul de constants de formació d'ions triples, l'interval de linealitat de les corbes de Fuoss i de Shedlovsky.
- El següent registre conté la conductivitat equivalent a dilució infinita que hom proposa inicialment.
- Hom posa el registre següent només si les dades estan en forma de volums adicionats i conductivitats llegides i conté la concentració de la solució afegida i el volum inicial al que hom l'afegeix.
- La resta de registres contenen les dades experimentals, en cada registre hom posa el volum de solució adicionada i la lectura de conductivitat efectuada o bé la concentració i la conductivitat equivalent.

El programa pot ésser utilitzat per a qualsevol solvent, si els mètodes de Fuoss-Kraus i Shedlovsky són aplicables, simplement canviant les dades de viscositat, constant dielèctrica, temperatura i densitat que consten en el programa principal, i ha estat també emprat satisfactòriament per calcular constants de dissociació en i-propanol.

FILE: KFKS FORTRAN A1 VM/SF CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

```

C      PROGRAMA KFKS      KFK00010
C      CALCUL DE KF I KS PELS METODES DE FUOSS I DE SHEDLOVSKI      KFK00020
      DIMENSION XF(20),YF(20),XS(20),YS(20),XFC(20),YFC(20),      KFK00030
      LXSC(20),YSC(20),XLIM(8),YLIM(8)      KFK00040
      DIMENSION YTF(20),YTF(20),XTS(20),YTS(20),XTFC(20),YTFC(20),      KFK00050
      LXTSC(20),YTSC(20),PKF(20),PKS(20),PKTF(20),PKTS(20),PKFC(20),      KFK00060
      2PKSC(20),PKTFC(20),PKTSC(20),C0(8),PK(8),R(8)      KFK00070
      COMMON/D1/C(20),COND(20),C2(20),COND0,ALFA,A,B,RADI,I,FC,LG1,LG2      KFK00080
      COMMON/D2/PKI(8),SI(8),CMIN(8),CMAX(8)      KFK00090
      DATA V,D,T,D0/.0332,10.9,303.16,.7887/      KFK00100
C      KFK00110
C      LECTURA DE LES DADES      KFK00120
      READ (5,*) LG1,LG2,LG3      KFK00130
      DO 5 J=1,4      KFK00140
      READ (5,*) CMIN(J),CMAX(J)      KFK00150
5      CONTINUE      KFK00160
      IF (LG2) 8,8,6      KFK00170
6      DO 7 J=5,8      KFK00180
      READ (5,*) CMIN(J),CMAX(J)      KFK00190
7      CONTINUE      KFK00200
8      READ (5,*) COND0      KFK00210
      IF (LG3) 10,10,9      KFK00220
9      READ (5,*) CI,VI      KFK00230
10      ALFA=8.18E5*COND0/(SQRT(D*T)**3)+82/V/SQRT(D*T)      KFK00240
      A=4.201E6*(SQRT(D0/(D*T)**3))      KFK00250
      B=5.029E9*SQRT(D0/(D*T))      KFK00260
      RADI=1.639E-8/(V*COND0)      KFK00270
      DO 15 I=1,20      KFK00280
      READ (5,*,END=20) C(I),COND(I)      KFK00290
      C2(I)=SQRT(C(I))      KFK00300
15      CONTINUE      KFK00310
20      IF (I.LE.20) I=I-1      KFK00320
      IF (LG3) 30,30,22      KFK00330
22      DO 25 J=1,I      KFK00340
      C(J)=C(J)*CI/(C(J)+VI)      KFK00350
      C2(J)=SQRT(C(J))      KFK00360
      COND(J)=COND(J)/(1000*C(J))      KFK00370
25      CONTINUE      KFK00380
30      WRITE (6,100) COND0,RADI,ALFA,A,B      KFK00390
C      KFK00400
C      CALCUL DELS RESULTATS SENSE CORREGIR      KFK00410
      WRITE (6,150)      KFK00420
      FC=0.      KFK00430
      CALL CALCUL (XF,YF,XS,YS,XTF,YTF,XTS,YTS)      KFK00440
C      KFK00450
C      CALCUL DELS RESULTATS CORREGITS      KFK00460
      WRITE (6,200)      KFK00470
      FC=1.      KFK00480
      CALL CALCUL (XFC,YFC,XSC,YSC,XTFC,YTFC,XTSC,YTSC)      KFK00490
C      KFK00500
C      CALCUL DE XLIM I YLIM      KFK00510
      CALL LIMIT (XLIM(1),YLIM(1),XF,YF,I)      KFK00520
      CALL LIMIT (XLIM(2),YLIM(2),XS,YS,I)      KFK00530
      CALL LIMIT (XLIM(3),YLIM(3),XFC,YFC,I)      KFK00540
      CALL LIMIT (XLIM(4),YLIM(4),XSC,YSC,I)      KFK00550
      IF (LG1*LG2) 34,34,32      KFK00560
32      CALL LIMIT (XLIM(5),YLIM(5),XTF,YTF,I)      KFK00570
      CALL LIMIT (XLIM(6),YLIM(6),XTS,YTS,I)      KFK00580

```

```

FILE: KFKS          FORTRAN A1          VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

      CALL LIMIT (XLIM(7),YLIM(7),XTFC,YTFC,I)          KFK00590
      CALL LIMIT (XLIM(8),YLIM(8),XTSC,YTSC,I)          KFK00600
34     CALL LIMIT (XMAX,YMAX,XLIM,YLIM,4)                KFK00610
C
C     REPRESENTACIO DE LES GRAFIQUES I REGRESSIO LINEAL KFK00630
      TI=0                                               KFK00640
      WRITE (6,300)                                       KFK00650
      CALL CORBA2 (CMIN(1),CMAX(1),I,C,XF,YF,XLIM(1),YLIM(1),CONDO,LG1, KFK00660
LC0(1),PK(1),R(1),TI)                                   KFK00670
      WRITE (6,350)                                       KFK00680
      CALL CORBA2 (CMIN(2),CMAX(2),I,C,XS,YS,XLIM(2),YLIM(2),CONDO,LG1, KFK00690
LC0(2),PK(2),R(2),TI)                                   KFK00700
      WRITE (6,400)                                       KFK00710
      CALL CORBA2 (CMIN(3),CMAX(3),I,C,XFC,YFC,XLIM(3),YLIM(3),CONDO, KFK00720
LLG1,C0(3),PK(3),R(3),TI)                               KFK00730
      WRITE (6,450)                                       KFK00740
      CALL CORBA2 (CMIN(4),CMAX(4),I,C,XSC,YSC,XLIM(4),YLIM(4),CONDO, KFK00750
LLG1,C0(4),PK(4),R(4),TI)                               KFK00760
      IF (LG1*LG2) 38,38,36                                KFK00770
36     TI=1                                               KFK00780
      WRITE (6,650)                                       KFK00790
      WRITE (6,300)                                       KFK00800
      CALL CORBA2 (CMIN(5),CMAX(5),I,C,XTF,YTF,XLIM(5),YLIM(5),CONDO, KFK00810
LLG1,C0(5),PK(5),R(5),TI)                               KFK00820
      WRITE (6,350)                                       KFK00830
      CALL CORBA2 (CMIN(6),CMAX(6),I,C,XTS,YTS,XLIM(6),YLIM(6),CONDO, KFK00840
LLG1,C0(6),PK(6),R(6),TI)                               KFK00850
      WRITE (6,400)                                       KFK00860
      CALL CORBA2 (CMIN(7),CMAX(7),I,C,XTFC,YTFC,XLIM(7),YLIM(7),CONDO, KFK00870
LLG1,C0(7),PK(7),R(7),TI)                               KFK00880
      WRITE (6,450)                                       KFK00890
      CALL CORBA2 (CMIN(8),CMAX(8),I,C,XTSC,YTSC,XLIM(8),YLIM(8),CONDO, KFK00900
LLG1,C0(8),PK(8),R(8),TI)                               KFK00910
38     CONO=CONDO                                         KFK00920
      CONDO=FLOAT(INT((C0(1)+C0(2)+C0(3)+C0(4))*10/4))/10 KFK00930
      IF (LG1) 40,40,50                                    KFK00940
40     IF (CONDO.NE.CONO) GOTO 30                          KFK00950
      LG1=1                                               KFK00960
      GOTO 30                                             KFK00970
50     SC=SQRT(((C0(1)-CONDO)**2+(C0(2)-CONDO)**2+(C0(3)-CONDO)**2+ KFK00980
1(C0(4)-CONDO)**2)/3)                                    KFK00990
      PKM=(PK(1)+PK(2)+PK(3)+PK(4))/4                    KFK01000
      SM=SQRT(((PK(1)-PKM)**2+(PK(2)-PKM)**2+(PK(3)-PKM)**2+ KFK01010
1(PK(4)-PKM)**2)/3)                                    KFK01020
      OOOT=FLOAT(INT((C0(5)+C0(6)+C0(7)+C0(8))*10/4))/10 KFK01030
      SCT=SQRT(((C0(5)-OOOT)**2+(C0(6)-OOOT)**2+(C0(7)-OOOT)**2+ KFK01040
1(C0(8)-OOOT)**2)/3)                                    KFK01050
      PKN=(PK(5)+PK(6)+PK(7)+PK(8))/4                    KFK01060
      SN=SQRT(((PK(5)-PKN)**2+(PK(6)-PKN)**2+(PK(7)-PKN)**2+ KFK01070
1(PK(8)-PKN)**2)/3)                                    KFK01080
      WRITE (6,250)                                       KFK01090
      CALL CORBA (I,XF,XS,XFC,XSC,YF,YS,YFC,YSC,XMAX,YMAX) KFK01100
      CALL ARRELC (COND,C2,I)                             KFK01110
      WRITE (6,500) CONO                                   KFK01120
      DO 60 J=1,4                                          KFK01130
      WRITE (6,550) J,C0(J),PK(J),R(J),PKI(J),SI(J),CMIN(J),CMAX(J) KFK01140
60     CONTINUE                                           KFK01150
      WRITE (6,600) CONDO,PRM,SC,SM                      KFK01160

```

FILE: KFRS FORTRAN A1 VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

```

        IF (LG2) 75,75,65
65      WRITE (6,650)
        WRITE (6,500) CONO
        DO 70 J=5,8
        WRITE (6,550) J-4,C0(J),PK(J),R(J),PKI(J),SI(J),CMIN(J),CMAX(J)
70      CONTINUE
        WRITE (6,600) OOOT,PKN,SCT,SN
75      STOP
C
100     FORMAT (' CALCUL DE CONSTANTS DE DISSOCIACIO PELS METODES DE FUOSS
1S-KRAUSS I DE SHEDLOVSKI',/,2X,79('*'),/,2X,79('*'),///,
2' CONDUCTIVITAT ZERO: ',F4.1,'   RADI: ',E10.3,
3' ALFA: ',E10.3,'   A: ',E10.3,'   B: ',E10.3,/)
150    FORMAT (1X,/,,' RESULTATS AMB LA LLEI LIMIT DE DEBYE-HUCKEL',/,
1      2X,43('*'),/)
200    FORMAT (1X,/,41H RESULTATS AMB L'EQUACIO DE DEBYE-HUCKEL,/,
1      2X,39('*'),/)
250    FORMAT (2X,/,/,8X,'REPRESENTACIONS GRAFIQUES',/,8X,25('*'),/,/,
18X,'1: FUOSS-KRAUSS LLEI LIMIT DE DEBYE-HUCKEL',
210X,'2: SHEDLOVSKI LLEI LIMIT DE DEBYE-HUCKEL',/,
38X,'3: FUOSS-KRAUSS EQUACIO DE DEBYE-HUCKEL',
413X,'4: SHEDLOVSKI EQUACIO DE DEBYE-HUCKEL')
300    FORMAT (2X,/,/,8X,'CALCUL DE LA CONDUCTIVITAT ZERO I DE LA CONSTAN
1T PEL METODE DE FUOSS-KRAUSS',/)
350    FORMAT (2X,/,/,8X,'CALCUL DE LA CONDUCTIVITAT ZERO I DE LA CONSTAN
1T PEL METODE DE SHEDLOVSKI',/)
400    FORMAT (2X,/,/,8X,'CALCUL DE LA CONDUCTIVITAT ZERO I DE LA CONSTAN
1T PEL METODE DE FUOSS-KRAUSS CORREGIT',/)
450    FORMAT (2X,/,/,8X,'CALCUL DE LA CONDUCTIVITAT ZERO I DE LA CONSTAN
1T PEL METODE DE SHEDLOVSKI CORREGIT',/)
500    FORMAT (2X,/,/,8X,'CONDUCTIVITAT ZERO CONSIDERADA =',F5.1,/,8X,'M
1ETODE | CND0 | PK | R | PKI | SN-1 | INT.CONC.
2|',/,8X,2('-----+',2('-----+')), '-----+'
550    FORMAT (11X,I1,3X,' | ',F4.1,1X,' | ',F5.2,' | ',F6.3,' | ',
12(F5.2,' | '),E10.3,' -',E10.3,' | ')
600    FORMAT (8X,2('-----+',2('-----+')), '-----+',/
1,9X,'MITJA | ',F4.1,' | ',F5.2,' | ',F6.1,' | ',F5.2,' | ')
650    FORMAT (2X,/,/,8X,'CALCUL DE LA CONSTANT DE FORMACIO DE TRIPLES IOK
1NS')
        END
C
        SUBROUTINE CALCUL (XF,YF,XS,YS,XTF,YTF,XTS,YTS)
C      CALCUL DE KF I KS PELS METODES DE FUOSS I DE SHEDLOVSKY
        COMMON/D1/C(20),COND(20),C2(20),COND0,ALFA,A,B,RADI,I,FC,LG1,LG2
        DIMENSION Z(20),F(20),S(20),GAMMA(20),PKF(20),PKS(20),
1ZETA(20),FF(20),FS(20),XF(20),YF(20),XS(20),YS(20),FZ(20)
        DIMENSION XTF(20),YTF(20),XTS(20),YTS(20),PKTF(20),PKTS(20)
        DATA Z,GAMMA,ZETA,FF,FS,F,S/140*0/
C
        DO 40 J=1,I
        XF(J)=0
        YF(J)=0
        XS(J)=0
        YS(J)=0
        XTF(J)=0
        YTF(J)=0
        XTS(J)=0
        YTS(J)=0

```

```

FILE: KFKS      FORTRAN A1      VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

      IF (COND(J).GE.(COND0-1.)) GOTO 40
      Z(J)=ALFA*SQRT(C(J)*COND(J))/SQRT(COND0)**3
      IF (Z(J).GT.0.35) GOTO 40
      F(J)=Z(J)
30    FZ(J)=F(J)
      F(J)=1-Z(J)/SQRT(FZ(J))
      IF (ABS(1-FZ(J)/F(J)).GT.1E-6) GOTO 30
      S(J)=(Z(J)/2+SQRT(1+(Z(J)/2)**2))**2
      GAMMA(J)=F(J)*COND(J)/COND0
      ZETA(J)=S(J)*COND(J)/COND0
      FF(J)=EXP(-A*SQRT(C(J)*GAMMA(J))/(1+2*B*RADI*FC*
1SQRT(C(J)*GAMMA(J))))
      FS(J)=EXP(-A*SQRT(C(J)*ZETA(J))/(1+2*B*RADI*FC*
1SQRT(C(J)*ZETA(J))))
      XF(J)=C(J)*COND(J)*FF(J)**2/F(J)
      XS(J)=C(J)*COND(J)*S(J)*FS(J)**2
      YF(J)=F(J)/COND(J)
      YS(J)=1/(COND(J)*S(J))
      IF (LGL) 40,40,32
32    CONSF=C(J)*(GAMMA(J)*FF(J))**2/(1-GAMMA(J))
      CONSS=C(J)*(ZETA(J)*FS(J))**2/(1-ZETA(J))
      IF (CONSF.LE.0) GOTO 35
      PKF(J)=-ALOG10(CONSF)
35    IF (CONSS.LE.0) GOTO 36
      PKS(J)=-ALOG10(CONSS)
36    IF (LG2) 40,40,37
37    YTF(J)=COND(J)*FF(J)*C2(J)/(SQRT(1-GAMMA(J))*F(J))
      XTF(J)=(1-GAMMA(J))*C(J)
      YTS(J)=COND(J)*FS(J)*C2(J)*S(J)/(SQRT(1-ZETA(J)))
      XTS(J)=(1-ZETA(J))*C(J)
      CONSTF=(YTF(J)-COND0*SQRT(CONSF))/(COND0*SQRT(CONSF)*XTF(J))
      IF (CONSTF.LE.0) GOTO 38
      PRTF(J)=-ALOG10(CONSTF)
38    CONSTS=(YTS(J)-COND0*SQRT(CONSS))/(COND0*SQRT(CONSS)*XTS(J))
      IF (CONSTS.LE.0) GOTO 40
      PRTS(J)=-ALOG10(CONSTS)
40    CONTINUE
      IF (LGL) 80,80,50
C
C    CALCUL DE LA MITJA DE PK
50    IC=INT(2*FC+1.1)
      CALL MITJA (I,IC,PKF,C)
      IC=IC+1
      CALL MITJA (I,IC,PKS,C)
      IC=IC+3
      CALL MITJA (I,IC,PKTF,C)
      IC=IC+1
      CALL MITJA (I,IC,PRTS,C)
C
C    ESCRITURA DELS RESULTATS
      WRITE (6,100)
      WRITE (6,120)
      DO 60 J=1,I
1    WRITE (6,130) J,C(J),COND(J),C2(J),Z(J),GAMMA(J),FF(J),F(J),
      XF(J),YF(J),PKF(J),XTF(J),YTF(J),PKTF(J)
60    CONTINUE
      WRITE (6,110)
      WRITE (6,120)

```

FILE: KFFS FORTRAN A1

VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

```
DO 70 J=1,I KFK02330
WRITE (6,130) J,C(J),COND(J),C2(J),Z(J),ZETA(J),FS(J),S(J), KFK02340
1 XS(J),YS(J),PKS(J),XTS(J),YTS(J),PRTS(J) KFK02350
70 CONTINUE KFK02360
80 RETURN KFK02370
C KFK02380
100 FORMAT (1X,/,2X,'METODE DE FUOSS I KRAUSS:',/) KFK02390
110 FORMAT (1X,/,2X,'METODE DE SHEDLOVSKI:',/) KFK02400
120 FORMAT (' .NM CONCENTRA COND. ARR.CONCE ZETA GR.DISO F.ACT.F KFK02410
1FUN (Z) X(F(Z)) Y(F(Z)) PK XT YT PKT', KFK02420
2/,2X,114('-',/)) KFK02430
130 FORMAT (2X,I2,1X,2(E10.3,1X,F6.3,1X),3(F7.5,1X),2(E10.3,1X,F7.5, KFK02440
11X,F6.3,1X)) KFK02450
END KFK02460
C KFK02470
SUBROUTINE CORBA (I,XF,XS,XFC,XSC,YF,YS,YFC,YSC,XLIM,YLIM) KFK02480
C REPRESENTACIO GRAFICA DELS RESULTATS KFK02490
CHARACTER L(125),C(4),BLANC,ASTER,PAL KFK02500
DIMENSION X(20,4),Y(20,4),D(6),JX(20,4),JY(20,4) KFK02510
DIMENSION KF(20),XS(20),XFC(20),XSC(20),YF(20),YS(20),YFC(20), KFK02520
1 YSC(20) KFK02530
DATA C/'1','2','3','4',BLANC/' ',ASTER/'*'/,PAL/'|'/ KFK02540
C KFK02550
C CANVI DE MATRIUS KFK02560
DO 5 K=1,20 KFK02570
X(K,1)=XF(K) KFK02580
X(K,2)=XS(K) KFK02590
X(K,3)=XFC(K) KFK02600
X(K,4)=XSC(K) KFK02610
Y(K,1)=YF(K) KFK02620
Y(K,2)=YS(K) KFK02630
Y(K,3)=YFC(K) KFK02640
Y(K,4)=YSC(K) KFK02650
5 CONTINUE KFK02660
C KFK02670
C CALCUL DE L'ESCALA KFK02680
IL=INT(ALOG10(XLIM)) KFK02690
IF (IL.LT.1) IL=IL-1 KFK02700
AX=XLIM/(10**(FLOAT(IL))) KFK02710
IX=INT(AX+1) KFK02720
IF (IX.EQ.7.OR.IX.EQ.9) IX=IX+1 KFK02730
EX=120./(FLOAT(IX)*10**FLOAT(IL)) KFK02740
IL=INT(ALOG10(YLIM)) KFK02750
IF (YLIM.LT.1) IL=IL-1 KFK02760
A1=YLIM/10.**FLOAT(IL-1) KFK02770
I2=INT(ALOG10(2*A1)) KFK02780
I3=INT(ALOG10(4*A1)) KFK02790
A2=10.**FLOAT(IL-1) KFK02800
EY=4/(FLOAT(I2*I3)*A2) KFK02810
C KFK02820
C PAS A MATRIU ENTERA KFK02830
MAX=YLIM*EY+.5 KFK02840
DO 10 J=1,I KFK02850
DO 10 K=1,4 KFK02860
JX(J,K)=X(J,K)*EX+.5 KFK02870
JY(J,K)=MAX-INT(Y(J,K)*EY+.5)+1 KFK02880
10 CONTINUE KFK02890
C KFK02900
```



```

FILE: KFKS      FORTRAN A1      VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

C      REPRESENTACIO      KFK02910
WRITE (6,100)      KFK02920
DO 30 K1=1,MAX      KFK02930
DO 15 K2=1,119      KFK02940
L(K2)=BLANC      KFK02950
15 CONTINUE      KFK02960
L(120)=PAL      KFK02970
DO 20 J=1,I      KFK02980
DO 20 K=1,4      KFK02990
IF (JY(J,K).NE.K1) GOTO 20      KFK03000
IF (JX(J,K).GT.120.OR.JX(J,K).LT.1) GOTO 20      KFK03010
IF (L(JX(J,K)).NE.BLANC) L(JX(J,K))=ASTER      KFK03020
IF (L(JX(J,K)).EQ.BLANC) L(JX(J,K))=C(K)      KFK03030
20 CONTINUE      KFK03040
P=FLOAT(MAX-K1+1)/EY      KFK03050
WRITE (6,150) P,(L(K2),K2=1,120)      KFK03060
30 CONTINUE      KFK03070
DO 40 K2=1,6      KFK03080
D(K2)=20*FLOAT(K2-1)/EX      KFK03090
40 CONTINUE      KFK03100
WRITE (6,200) D      KFK03110
RETURN      KFK03120
C      KFK03130
100 FORMAT (2X,/,8X,'Y',/,8X,12(' +----|----'), '>')      KFK03140
150 FORMAT (2X,F6.4,'|',120A1)      KFK03150
200 FORMAT (2X,'0.0000',12(' +----|----'), '>',/,3X,6(E10.3,10X),'X')      KFK03160
END      KFK03170
C      KFK03180
SUBROUTINE CORBA2 (CMIN,CMAX,I,CONC,X,Y,XLIM,YLIM,CONDI,LG1,CONDO,      KFK03190
1PKI,R,TI)      KFK03200
C      CALCUL DE LA RECTA DE REGRESSIO I DE LES CONSTANTS I      KFK03210
C      REPRESENTACIO GRAFICA      KFK03220
CHARACTER L(130),C(10),BLANC,ASTER,PAL,SUMA,XEIX      KFK03230
DIMENSION X(20),Y(20),D(6),JX(20),JY(20),CONC(20)      KFK03240
DATA BLANC/' ',ASTER/'*'/,PAL/'|'/,XEIX/'X'/,SUMA/'+'/      KFK03250
C      KFK03260
C      INICIALITZACIO DE C      KFK03270
C(1)='0'      KFK03280
C(2)='1'      KFK03290
C(3)='2'      KFK03300
C(4)='3'      KFK03310
C(5)='4'      KFK03320
C(6)='5'      KFK03330
C(7)='6'      KFK03340
C(8)='7'      KFK03350
C(9)='8'      KFK03360
C(10)='9'      KFK03370
C      KFK03380
C      CALCUL DE LA RECTA DE REGRESSIO      KFK03390
N=0      KFK03400
SX=0.      KFK03410
SX2=0.      KFK03420
SY=0.      KFK03430
SY2=0.      KFK03440
SKY=0.      KFK03450
DO 5 J=1,I      KFK03460
IF (CONC(J).LT.CMIN.OR.CONC(J).GT.CMAX) GOTO 5      KFK03470
N=N+1      KFK03480

```


FILE: KFKS FORTRAN A1

VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

	SX=SX+X(J)	KFK03490
	SX2=SX2+(X(J))**2	KFK03500
	SY=SY+Y(J)	KFK03510
	SY2=SY2+(Y(J))**2	KFK03520
	SXY=SXY+X(J)*Y(J)	KFK03530
5	CONTINUE	KFK03540
	AN=FLOAT(N)	KFK03550
	DEN=AN*SX2-SX**2	KFK03560
	AR=(AN*SXY-SX*SY)/DEN	KFK03570
	BR=(SX2*SY-SXY*SX)/DEN	KFK03580
	R=(AN*SXY-SX*SY)/(SQRT(DEN)*SQRT(N*SY2-SY**2))	KFK03590
	COND0=1/BR	KFK03600
	CONST=BR**2./AR	KFK03610
	IF (TI.EQ.1) CONST=AR/BR	KFK03620
	PK=-ALOG10(CONST)	KFK03630
	CONSTI=1./(AR*CONDI**2.)	KFK03640
	IF (TI.EQ.1) CONSTI=AR/BR	KFK03650
	PKI=-ALOG10(CONSTI)	KFK03660
	IF (LG1) 50,50,7	KFK03670
7	WRITE (6,90) AR,BR,R,CMIN,CMAX	KFK03680
	WRITE (6,95) N,COND0,CONST,PK	KFK03690
	WRITE (6,97) CONDI,CONSTI,PKI	KFK03700
C		KFK03710
C	CALCUL DE L'ESCALA	KFK03720
	IL=INT(ALOG10(XLIM))	KFK03730
	IF (IL.LT.1) IL=IL-1	KFK03740
	AX=XLIM/(10**(FLOAT(IL)))	KFK03750
	IX=INT(AX+1)	KFK03760
	IF (IX.EQ.7.OR.IX.EQ.9) IX=IX+1	KFK03770
	EX=120./(FLOAT(IX)*10**FLOAT(IL))	KFK03780
	IL=INT(ALOG10(YLIM))	KFK03790
	IF (YLIM.LT.1) IL=IL-1	KFK03800
	A1=YLIM/10.**FLOAT(IL-1)	KFK03810
	I2=INT(ALOG10(2*A1))	KFK03820
	I3=INT(ALOG10(4*A1))	KFK03830
	A2=10.**FLOAT(IL-1)	KFK03840
	EY=4/(FLOAT(I2*I3)*A2)	KFK03850
C		KFK03860
C	PAS A MATRIU ENTERA	KFK03870
	MAX=YLIM*EY+.5	KFK03880
	DO 10 J=1,I	KFK03890
	JX(J)=X(J)*EX+.5	KFK03900
	JY(J)=MAX-INT(Y(J)*EY+.5)+1	KFK03910
10	CONTINUE	KFK03920
C		KFK03930
C	REPRESENTACIO	KFK03940
	WRITE (6,100)	KFK03950
	DO 30 K1=1,MAX	KFK03960
	DO 15 K2=1,120	KFK03970
	L(K2)=BLANC	KFK03980
15	CONTINUE	KFK03990
	L(120)=PAL	KFK04000
	YS=FLOAT(MAX-K1+1)/EY	KFK04010
	JS=(YS-BR)*EX/AR+.5	KFK04020
	IF (JS.GT.120) GOTO 17	KFK04030
	IF (JS.LT.1) GOTO 17	KFK04040
	L(JS)=SUMA	KFK04050
17	DO 20 J=1,I	KFK04060

```

FILE: KFKS      FORTRAN AI      VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

      IF (JY(J).NE.K1) GOTO 20      KFK04070
      IF (JX(J).GT.120.OR.JX(J).LT.1) GOTO 20      KFK04080
      L(JX(J))=ASTER      KFK04090
      IF (CONC(J).GT.CMAX.OR.CONC(J).LT.CMIN) L(JX(J))=XEIX      KFK04100
      J1=J/10      KFK04110
      J2=J-J1*10      KFK04120
      L(JX(J)+3)=C(J1+1)      KFK04130
      L(JX(J)+4)=C(J2+1)      KFK04140
20    CONTINUE      KFK04150
      P=FLOAT(MAX-R1+1)/EY      KFK04160
      WRITE (6,150) P,(L(R2),R2=1,120)      KFK04170
30    CONTINUE      KFK04180
      DO 40 K2=1,6      KFK04190
      D(K2)=20*FLOAT(K2-1)/EX      KFK04200
40    CONTINUE      KFK04210
      WRITE (6,200) D      KFK04220
50    RETURN      KFK04230
C      KFK04240
90    FORMAT (8X,'RECTA:  Y=',E10.3,'X +',F6.4,10X,'R=',F7.5,10X,      KFK04250
1'INTERVAL DE CONCENTRACIO:  ',E10.3,'M -',E10.3,'M',/)      KFK04260
95    FORMAT (8X,'NOMBRE DE PUNTS: ',I2,10X,'CONDUCTIVITAT ZERO= ',      KFK04270
1F4.1,10X,'CONSTANT= ',E10.3,10X,'PK=',F6.3,/)      KFK04280
97    FORMAT (8X,'SI LA CONDUCTIVITAT ZERO VAL ',F4.1,' LA CONSTANT VALDKFK04290
IRA ',E10.3,' I EL PK ',F6.3,/)      KFK04300
100   FORMAT (2X,/,8X,'Y',/,8X,I2('+-+----|----'), '>')      KFK04310
150   FORMAT (2X,F6.4,'|',120A1)      KFK04320
200   FORMAT (2X,'0.0000',I2('+-+----|----'), '>',/,3X,6(E10.3,10X),'X')      KFK04330
      END      KFK04340
C      KFK04350
      SUBROUTINE ARRELC (COND,C2,I)      KFK04360
C      REPRESENTACIO GRAFICA DE LA CONDUCTIVITAT EN FRONT DE L'ARREL DE      KFK04370
C      DE LA CONCENTRACIO      KFK04380
      CHARACTER L(125),BLANC,ASTER,PAL      KFK04390
      DIMENSION COND(20),C2(20),JX(20),JY(20),D(12)      KFK04400
      DATA BLANC/' ',ASTER/'*'/,PAL/'|'/      KFK04410
C      KFK04420
C      ESCALA      KFK04430
      EX=1000.      KFK04440
      EY=5.      KFK04450
C      PAS A MATRIU ENTERA      KFK04460
      DO 10 J=1,I      KFK04470
      JX(J)=C2(J)*EX+.5      KFK04480
      JY(J)=76-INT(COND(J)*EY+.5)      KFK04490
10    CONTINUE      KFK04500
C      KFK04510
C      REPRESENTACIO      KFK04520
      WRITE (6,100)      KFK04530
      DO 30 K1=1,75      KFK04540
      DO 15 K2=1,124      KFK04550
      L(K2)=BLANC      KFK04560
15    CONTINUE      KFK04570
      L(120)=PAL      KFK04580
      DO 20 J=1,I      KFK04590
      IF (JY(J).NE.K1) GOTO 20      KFK04600
      IF (JX(J).GT.120.OR.JX(J).LT.1) GOTO 20      KFK04610
      L(JX(J))=ASTER      KFK04620
20    CONTINUE      KFK04630
      P=FLOAT(76-K1)/EY      KFK04640

```

FILE: KFKS

FORTRAN A1

VM/SP CONVERSATIONAL MONITOR SYSTEM

```

WRITE (6,150) P,(L(K2),K2=1,120)
30 CONTINUE
DO 40 K2=1,12
D(K2)=10.*FLOAT(K2-1)/EX
40 CONTINUE
WRITE (6,200) D
RETURN
C
100 FORMAT (2X,///,8X,80HREPRESENTACIO GRAFICA DE LA CONDUCTIVITAT EN
1FRONT DE L'ARREL DE LA CONCENTRACIO,/,8X,80('*'),//,' COND ',
212('+----|----'),'>')
150 FORMAT (2X,F6.3,'|',120A1)
200 FORMAT (' 0.000',12('+----|----'),'>',/,5X,12(F6.3,4X),
1 'SQRT(C)')
END
C
C SUBROUTINE LIMIT (XLIM,YLIM,X,Y,I)
C CALCUL DELS LIMITS
DIMENSION X(20),Y(20)
XLIM=X(1)
YLIM=Y(1)
DO 10 J=2,I
IF (X(J).GT.XLIM) XLIM=X(J)
IF (Y(J).GT.YLIM) YLIM=Y(J)
10 CONTINUE
RETURN
END
C
C SUBROUTINE MITJA (I,IC,PK,C)
C CALCUL DE LA MITJA I DE LA DESVIACIO ESTANDARD N-1 DEL PK
COMMON/D2/PRI(8),SI(8),CMIN(8),CMAX(8)
DIMENSION PK(20),C(20)
N=0
PKI(IC)=0
SI(IC)=0
C CALCUL DE LA MITJA
DO 10 J=1,I
IF (C(J).LT.CMIN(IC).OR.C(J).GT.CMAX(IC)) GOTO 10
N=N+1
PKI(IC)=PKI(IC)+PK(J)
10 CONTINUE
IF (N.LT.1) GOTO 30
PKI(IC)=PKI(IC)/N
IF (N.LT.2) GOTO 30
C CALCUL DE LA DESVIACIO ESTANDARD
DO 20 J=1,I
IF (C(J).LT.CMIN(IC).OR.C(J).GT.CMAX(IC)) GOTO 20
SI(IC)=SI(IC)+(PK(J)-PKI(IC))**2
20 CONTINUE
SI(IC)=SQRT(SI(IC)/(N-1))
30 RETURN
END

```

KFK04650
KFK04660
KFK04670
KFK04680
KFK04690
KFK04700
KFK04710
KFK04720
KFK04730
KFK04740
KFK04750
KFK04760
KFK04770
KFK04780
KFK04790
KFK04800
KFK04810
KFK04820
KFK04830
KFK04840
KFK04850
KFK04860
KFK04870
KFK04880
KFK04890
KFK04900
KFK04910
KFK04920
KFK04930
KFK04940
KFK04950
KFK04960
KFK04970
KFK04980
KFK04990
KFK05000
KFK05010
KFK05020
KFK05030
KFK05040
KFK05050
KFK05060
KFK05070
KFK05080
KFK05090
KFK05100
KFK05110
KFK05120
KFK05130
KFK05140
KFK05150
KFK05160

PROGRAMA ACETERISO

Aquest programa està escrit en llenguatge BASIC per a un microordinador HP, serie 200, model 16 i permet calcular el potencial normal d'un elèctrode pel mètode de Grant (expressions (4.1), (4.2) i (4.3) a través de les dades potenciomètriques corresponents a la valoració d'un àcid amb una base dels que hom coneix la seva constant de dissociació i la constant de dissociació de la sal formada.

Hom efectua el càlcul del potencial normal gràficament, representant la funció de Grant $E+gpH$ o $E-gpOH$ en front de l'activitat de H^+ o S^- . Hom calcula aquestes activitats a partir de les expressions desenvolupades en el Capítol II, i els coeficients d'activitat a partir de l'expressió de Debye-Hückel (2.60).

El programa conté a més una subrutina que permet el càlcul de la constant de dissociació d'un àcid a partir de dades potenciomètriques, si hom coneix la constant de dissociació de la seva sal, la constant de formació d'ions triples (si se'n formen) i el potencial normal de l'elèctrode.

L'entrada de les dades és a través del teclat o bé d'un arxiu contingut en un disquet. El programa permet la correcció d'errors en les dades i el seu emmagatzament en un disquet per a una posterior utilització. També conté subrutines per a la representació gràfica de la funció de Grant i de la corba de valoració, representant els punts experimentals i la corba teòrica calculada a partir dels resultats obtinguts.

El programa permet l'aplicació a la valoració d'àcids en altres solvents a més del t-butanol, sempre i quan hom pugui plantejar en ells els mateixos equilibris. En particular el programa llistat conté dades per a la valoració d'àcid pícric amb hidròxid de tetrabutilamoní per a tres solvents: t-butanol, i-propanol i acetonitril que poden ésser canviats o ampliats a altres.

```

1000 REM PROGRAMA ACETERISO
1010 REM Marti Rosés i Pascual. Departament de Química Analítica. Universitat de
  Barcelona. 1986
1020 REM CONSTANTS T-BUTANOL
1030 DATA -5.35,-4.36,-4.91,-27.2,8.51,7.77E7,7.4E-8,1.02E-7,1.06E-7,60.149
1040 REM CONSTANTS I-PROPANOL
1050 DATA -4.02,-3.18,-2.37,-20.6,4.00,6.02E7,6.4E-8,7.6E-8,9.4E-8,59.157
1060 REM CONSTANTS ACETONITRIL
1070 DATA -11,3,3,-33,1.64,1,0,0,0,59.157
1080 OPTION BASE 1
1090 GINIT
1100 GRAPHICS ON
1110 GOTO 1430
1120 REM SUBROUTINA PEL CALCUL DE H+
1130 REM METODE DE NEWTON-RAPHSON
1140 K1=Kc/Ga^2
1150 K2=Ks/Gs^2
1160 F3=K1-K2
1170 F2=K1^2-K1*K2-K1*Ca-K2*Cs
1180 F1=(K2-2*K1)*K1*Ca
1190 F0=(K1*Ca)^2
1200 Ih=H
1210 Fh=F3*H^3+F2*H^2+F1*H+F0
1220 Fd=3*F3*H^2+2*F2*H+F1
1230 H=H-Fh/Fd
1240 IF ABS((H-Ih)/H)>T THEN 1200
1250 Ia=An
1260 An=K1*(Ca-H)/H
1270 Ga=10^(-A*SQR(An)/(1+B*Ac*SQR(An)))
1280 Gs=10^(-A*SQR(An)/(1+B*As*SQR(An)))
1290 IF ABS((An-Ia)/An)>T THEN 1140
1300 RETURN
1310 REM CALCUL DEL POTENCIAL DEL PUNT D'EQUIVALENCIA
1320 Ia=An
1330 An=(-Ks/Gs^2+SQR((Ks/Gs^2)^2+4*Cs*Ks/Gs^2))/2
1340 Gs=10^(-A*SQR(An)/(1+B*As*SQR(An)))
1350 IF ABS((An-Ia)/An)>T THEN 1320
1360 Ga=10^(-A*SQR(An)/(1+B*As*SQR(An)))
1370 Gb=10^(-A*SQR(An)/(1+B*Ab*SQR(An)))
1380 RETURN
1390 REM ENTRADA DE LES DADES
1400 PRINTER IS 1
1410 PRINT "CALCUL DEL POTENCIAL NORMAL DE L'ELECTRODE"
1420 DIM V(30),E(30),Ma(30),Ms(30),Fa(30),Fs(30),Ai(30),At(30),Hp(30),Pa(30),Ep(
30),Ap(30),Mv(3,30),Pk(30),Sol(3,10),V#[50]
1430 FOR I=1 TO 3
1440 FOR J=1 TO 10
1450 READ Sol(I,J)
1460 NEXT J
1470 NEXT I

```

```
1480 INPUT "T-BUTANOL (1) o I-PROPANOL (2) o ACETONITRIL (3)",Slv
1490 IF Slv<1 OR Slv>3 THEN 1480
1500 REM CONSTANTS
1510 Ka=10^(Sol(Slv,1))
1520 Ks=10^(Sol(Slv,2))
1530 Kb=10^(Sol(Slv,3))
1540 Kd=10^(Sol(Slv,4))
1550 A=Sol(Slv,5)
1560 B=Sol(Slv,6)
1570 Aa=Sol(Slv,7)
1580 As=Sol(Slv,8)
1590 Ab=Sol(Slv,9)
1600 Kn=Sol(Slv,10)
1610 INPUT "Nom de la valoració",V$
1620 INPUT "Potencial Normal (1) o Calcul de pK (2)",Test
1630 IF Test<>1 AND Test<>2 THEN 1620
1640 INPUT "ESTAN LES DADES EN DISC (S/N)",D$
1650 IF D$<>"S" AND D$<>"N" THEN 1640
1660 IF D$="S" THEN
1670 INPUT "Nom de l'arxiu",A$
1680 ASSIGN @Path TO A$
1690 ENTER @Path;Mv(*)
1700 N=Mv(1,1)
1710 Vi=Mv(1,2)
1720 Ve=Mv(1,3)
1730 Cv=Mv(1,4)
1740 Ci=Mv(1,5)
1750 As=Mv(1,6)
1760 Aa=Mv(1,7)
1770 Pks=Mv(1,8)
1780 Pt=Mv(1,9)
1790 E0a=Mv(1,10)
1800 PRINT N,Vi,Ve,Cv,Ci
1810 FOR I=1 TO N
1820 V(I)=Mv(2,I)
1830 Ep(I)=Mv(3,I)
1840 NEXT I
1850 ELSE
1860 INPUT "Volum inicial?",Vi
1870 INPUT "Volum equivalent?",Ve
1880 INPUT "Concentració del valorant?",Cv
1890 INPUT "Concentració inicial de sal?",Ci
1900 INPUT "Nombre de punts?",N
1910 IF Test=1 THEN 1940
1920 INPUT "pKs,pKt",Pks,Pt
1930 INPUT "E0,As,Aa",E0a,As,Aa
1940 PRINT "Entra primer el volum i després el potencial, separats per una coma"
1950 FOR I=1 TO N
1960 PRINT "Punt ";I;
1970 INPUT "Volum,Potencial?",V(I),Ep(I)
```



```
1980 PRINT V(I);Ep(I)
1990 NEXT I
2000 END IF
2010 PRINT ""
2020 REM CALCUL
2030 REM ORDENACIO DELS PUNTS
2040 IF V(N)=0 AND Ep(N)=0 THEN N=N-1
2050 IF V(N)=0 AND Ep(N)=0 THEN 2040
2060 K=N-1
2070 Nk=N
2080 FOR J=1 TO N-1
2090 L=0
2100 FOR I=1 TO K
2110 IF V(I+1)=0 AND Ep(I+1)=0 THEN
2120 IF I=K THEN 2310
2130 Nk=Nk-1
2140 M=V(I+1)
2150 V(I+1)=V(Nk+1)
2160 V(Nk+1)=M
2170 M=Ep(I+1)
2180 Ep(I+1)=Ep(Nk+1)
2190 Ep(Nk+1)=M
2200 ELSE
2210 IF V(I)<=V(I+1) THEN 2300
2220 M=V(I)
2230 V(I)=V(I+1)
2240 V(I+1)=M
2250 M=Ep(I)
2260 Ep(I)=Ep(I+1)
2270 Ep(I+1)=M
2280 L=L+1
2290 END IF
2300 NEXT I
2310 IF L=0 THEN 2340
2320 K=L-1
2330 NEXT J
2340 REM CALCUL DEL POTENCIAL DEL PUNT D'EQUIVALENCIA
2350 N=Nk
2360 Cs=(Ve*Cv+Vi*Ci)/(Vi+Ve)
2370 Ce=Ce
2380 An=Ce
2390 Gs=1
2400 T=10^(-4)
2410 GOSUB 1310
2420 G1=Gs
2430 G2=Ga
2440 A1=An
2450 IF Kb=0 OR Ka=0 THEN 2470
2460 Ps=-LGT(Kd*(1+An*Gb^2/Kb)/(1+An*Ga^2/Ka))/2
2470 IF Test=2 THEN 7040
```

```
2480 REM CALCUL
2490 FOR I=1 TO N
2500 IF V(I)<Ve THEN
2510 Kc=Ka
2520 Ac=Aa
2530 Cs=(V(I)*Cv+Vi*Ci)/(Vi+V(I))
2540 Ca=(Ve-V(I))*Cv/(Vi+V(I))
2550 An=Ca+Cs
2560 H=Ca
2570 Ga=1
2580 Gs=1
2590 T=10^(-2)
2600 GOSUB 1140
2610 T=10^(-4)
2620 GOSUB 1140
2630 Ms(I)=Cs
2640 Ma(I)=Ca
2650 Fs(I)=Gs
2660 Fa(I)=Ga
2670 Ai(I)=An
2680 Hp(I)=H
2690 Ap(I)=H*Ga
2700 Pa(I)=-LBT(Hp(I)*Fa(I))
2710 E(I)=Ep(I)+Kn*Pa(I)
2720 ELSE
2730 IF V(I)=Ve THEN
2740 Ms(I)=Ce
2750 Ma(I)=0
2760 Fs(I)=G1
2770 Fa(I)=G2
2780 Ai(I)=A1
2790 Pa(I)=Ps
2800 Ap(I)=10^(-Pa(I))
2810 Hp(I)=Ap(I)/Fa(I)
2820 E(I)=Ep(I)+Kn*Pa(I)
2830 ELSE
2840 Kc=Kb
2850 Ac=Ab
2860 Cs=(Ve*Cv+Vi*Ci)/(Vi+V(I))
2870 Ca=(V(I)-Ve)*Cv/(Vi+V(I))
2880 An=Ca+Cs
2890 H=Ca
2900 Ga=1
2910 Gs=1
2920 T=10^(-2)
2930 GOSUB 1140
2940 T=10^(-4)
2950 GOSUB 1140
2960 Ms(I)=Cs
2970 Ma(I)=Ca
```

```

2980 Fs(I)=Gs
2990 Fa(I)=Ga
3000 Ai(I)=An
3010 Hp(I)=H
3020 Ap(I)=H*Ga
3030 Pa(I)=-LGT(Hp(I)*Fa(I))
3040 E(I)=Ep(I)-Kn*Pa(I)
3050 END IF
3060 END IF
3070 NEXT I
3080 REM ESCRITURA DE LES DADES
3090 PRINTER IS 1
3100 PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
3110 PRINT ""
3120 PRINT V$
3130 PRINT ""
3140 PRINT "Volum inicial      = ";Vi,
3150 PRINT "Volum equivalent = ";Ve
3160 PRINT "Concentració valorant = ";Cv,
3170 PRINT "Concentració de sal  = ";Ci
3180 PRINT ""
3190 IF Test=1 THEN
3200 PRINT "Potencial normal en medi acid"
3210 PRINT ""
3220 PRINT USING "5A,5D.D,2X,5A,5D.2DE,2X,5A,D.4D,2X,4A,2D,2A,2D";"E0a= ";E0a;"J
a = ";J0a;"Ra =";Ra;"N =";Nia;" -";Nfa
3230 PRINT ""
3240 IF E0b=0 THEN 3320
3250 PRINT "Potencial normal en medi basic"
3260 PRINT ""
3270 PRINT USING "5A,5D.D,2X,5A,5D.2DE,2X,5A,D.4D,2X,4A,2D,2A,2D";"E0b= ";E0b;"J
b = ";J0b;"Rb =";Rb;"N =";Nib;" -";Nfb
3280 PRINT ""
3290 Pkd=(E0a-E0b)/Kn
3300 PRINT "pKs= ";INT(Pkd*10+.5)/10
3310 PRINT ""
3320 PRINT "pt.   V       E       Grant   c.ac/b   c.sal   c.an/cat   Ya   Ys [H+/
DH-]  paH/DH"
3330 PRINT "-----"
3340 PRINT ""
3350 FOR I=1 TO N
3360 PRINT USING "2D,X,2D.3D,X,4D.D,X,5D.D,X,D.2DE,X,D.2DE,X,D.2DE,X,D.3D,X,D.3D
,X,D.2DE,X,2D.2D";I;V(I);Ep(I);E(I);Ma(I);Ms(I);Ai(I);Fa(I);Fs(I);Hp(I);Pa(I)
3370 NEXT I
3380 ELSE
3390 PRINT "PKS= ";Pks,"PKT=";Pt
3400 PRINT "E0=";E0a,"AS=";As,"AA=";Aa
3410 PRINT ""
3420 PRINT "pt.   V       E       c.ac   c.sal   c.an   c.io.t   ya   ys   pH

```

```

pK"
3430 PRINT "-----"
-----"
3440 PRINT ""
3450 FOR I=1 TO N
3460 PRINT USING "2D,X,2D.3D,X,4D.D,X,D.2DE,X,D.2DE,X,D.2DE,X,DE,2(X,D.3D),2(X,2
D.2D)";I;V(I);Ep(I);Ma(I);Ms(I);Ai(I);At(I);Fa(I);Fs(I);Pa(I);Pk(I)
3470 NEXT I
3480 END IF
3490 PRINT CHR$(27)&"E"
3500 PRINTER IS 1
3510 PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
3520 PRINT "PANTALLA"
3530 ON KEY 0 LABEL "GUARDAR DADES" GOTO 6000
3540 ON KEY 6 LABEL "VALORACIO" GOTO 4780
3550 ON KEY 9 LABEL "CALCUL" GOTO 2490
3560 ON KEY 1 LABEL "PLOTTER" GOTO 5800
3570 ON KEY 2 LABEL "IMP. GRAFICS" GOTO 5870
3580 ON KEY 7 LABEL "IMP. RESULTATS" GOTO 5920
3590 ON KEY 3 LABEL "ERROR" GOTO 6210
3600 ON KEY 8 LABEL "BORRA GRAFICS" GOTO 5970
3610 ON KEY 5 LABEL "POT. GRANT" GOTO 3640
3620 ON KEY 4 LABEL "FINAL" GOTO 7360
3630 GOTO 3530
3640 REM POTENCIAL NORMAL (METODE DE GRANT)
3650 INPUT "Punt inicial, Punt final?",Ni,Nf
3660 IF (V(Nf)-Ve)/(V(Ni)-Ve)<0 THEN 3650
3670 IF Nf/Ni<=1 THEN 3650
3680 N0=0
3690 Sx=0
3700 X2=0
3710 Sy=0
3720 Y2=0
3730 Xy=0
3740 FOR I=Ni TO Nf
3750 N0=N0+1
3760 Sx=Sx+Ap(I)
3770 X2=X2+Ap(I)^2
3780 Sy=Sy+E(I)
3790 Y2=Y2+(E(I))^2
3800 Xy=Xy+Ap(I)*E(I)
3810 NEXT I
3820 Dr=N0*X2-Sx^2
3830 J0=(N0*Xy-Sx*Sy)/Dr
3840 E0=(X2*Sy-Xy*Sx)/Dr
3850 R=(N0*Xy-Sx*Sy)/(SQR(Dr)*SQR(N0*Y2-Sy^2))
3860 IF V(Ni)<Ve THEN
3870 Nia=Ni
3880 Nfa=Nf
3890 J0a=J0

```

```
3900 E0a=E0
3910 Ra=R
3920 ELSE
3930 Nib=Ni
3940 Nfb=Nf
3950 Job=J0
3960 E0b=E0
3970 Rb=R
3980 END IF
3990 Mi=E(Ni)
4000 Mx=E(Ni)
4010 Ki=Ap(Ni)
4020 Kx=Ap(Ni)
4030 FOR I=Ni+1 TO Nf
4040 IF E(I)<Mi THEN Mi=E(I)
4050 IF E(I)>Mx THEN Mx=E(I)
4060 IF Ap(I)<Ki THEN Ki=Ap(I)
4070 IF Ap(I)>Kx THEN Kx=Ap(I)
4080 NEXT I
4090 Yi=(INT(Mi/10)-.5)*10
4100 Ys=(INT(Mx/10)+1.5)*10
4110 X1=INT(LGT(Kx))
4120 IF X1<0 THEN X1=X1+1
4130 X2=Kx/10^(X1-2)
4140 X3=INT(1.25*X2)/10
4150 Xt=2
4160 IF X3<8 THEN Xt=1
4170 IF X3<4 THEN Xt=.5
4180 IF X3<2 THEN Xt=.2
4190 X3=Xt*(INT(X3/Xt+.5))
4200 Xs=X3*10^(X1-1)
4210 Xi=0
4220 Iy=Ys-Yi
4230 Ix=Xs-Xi
4240 WINDOW Xi-5/14*Ix,Xs+11/7*Ix,Yi-2*Iy,Ys+Iy/3
4250 IF V(Ni)>Ve THEN WINDOW Xi-5/14*Ix,Xs+11/7*Ix,Yi-Iy/2,Ys+11/6*Iy
4260 CSIZE 3
4270 LORG 8
4280 FOR I=Yi TO Ys-5 STEP 5
4290 MOVE Xi,I
4300 LABEL I
4310 NEXT I
4320 CSIZE 4
4330 MOVE Xi,Ys
4340 LABEL "EmV"
4350 CSIZE 3
4360 LORG 6
4370 FOR I=0 TO X3-5*Xt/4 STEP Xt
4380 MOVE I*10^(X1-1),Yi-1
4390 LABEL I
```

```
4400 NEXT I
4410 MOVE Xs,Yi-1
4420 LORG 9
4430 LABEL "x10"
4440 CSIZE 1.5
4450 MOVE Xs,Yi-1
4460 LORG 3
4470 LABEL X1-1
4480 CSIZE 5
4490 LORG 9
4500 LABEL "a"
4510 CSIZE 2
4520 LORG 1
4530 IF V(Ni)<Ve THEN
4540 LABEL "H+"
4550 ELSE
4560 LABEL "OH-"
4570 END IF
4580 CLIP Xi,Xs,Yi,Ys
4590 AXES (Xt/2)*10^(X1-1),5,Xi,Yi
4600 AXES (Xt/2)*10^(X1-1),5,Xs,Ys
4610 CSIZE 2
4620 LORG 5
4630 FOR I=1 TO N
4640 IF Ap(I)<Xi DR Ap(I)>Xs DR E(I)<Yi DR E(I)>Ys THEN 4690
4650 N$="*"
4660 IF I<Ni DR I>Nf THEN N$="+"
4670 MOVE Ap(I),E(I)
4680 LABEL N$
4690 NEXT I
4700 MOVE Xi,E0+J0*Xi
4710 DRAW Xs,E0+J0*Xs
4720 PENUP
4730 PRINTER IS 1
4740 PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
4750 PRINT Ni,Nf,E0,J0,R,Xi,Xs,Yi,Ys
4760 PRINT "PANTALLA"
4770 GOTO 3530
4780 REM VALORACIO
4790 Yi=(INT(Ep(N)/100))*100
4800 Ys=(INT(Ep(1)/100+1))*100
4810 Xi=0
4820 Xs=INT(V(N)+.999)
4830 Iy=Ys-Yi
4840 Ix=Xs-Xi
4850 WINDOW Xi-12/7*Ix,Xs+2*Ix/7,Yi-Iy/5,Ys+2/15*Iy
4860 CSIZE 3
4870 LORG 8
4880 FOR I=Yi TO Ys-50 STEP 100
4890 MOVE Xi,I
```

```
4900 LABEL I
4910 NEXT I
4920 CSIZE 4
4930 MOVE Xi,Ys
4940 LABEL "EmV"
4950 CSIZE 3
4960 LORG 6
4970 FOR I=10*Xi TO 10*Xs-Ix STEP 2*Ix
4980 MOVE I/10,Yi
4990 LABEL I/10
5000 NEXT I
5010 CSIZE 4
5020 MOVE Xs,Yi
5030 LABEL "VmL"
5040 CSIZE 3
5050 LORG 7
5060 MOVE Xs,Ys
5070 LABEL V$
5080 CLIP Xi,Xs,Yi,Ys
5090 AXES Ix/10,50
5100 AXES Ix/10,50,Xi,Yi
5110 AXES Ix/10,50,Xs,Ys
5120 CSIZE 2
5130 LORG 5
5140 FOR I=1 TO N
5150 MOVE V(I),Ep(I)
5160 LABEL "+"
5170 NEXT I
5180 IF Test=1 THEN 5210
5190 INPUT "pKa",Pka
5200 Ka=10^(-Pka)
5210 Kc=Ka
5220 Ac=Aa
5230 Iv=V(1)
5240 Cs=(Iv*Cv+Ci*Vi)/(Vi+Iv)
5250 Ca=(Ve-Iv)*Cv/(Vi+Iv)
5260 An=Ca+Cs
5270 H=Ca
5280 Ga=1
5290 Gs=1
5300 T=10^(-2)
5310 GOSUB 1140
5320 T=10^(-4)
5330 GOSUB 1140
5340 IF E0a=0 THEN 5750
5350 Ec=E0a+Kn*LBT(H*Ga)+J0a*H*Ga
5360 MOVE Iv,Ec
5370 Xt=(Ve-V(1))/50
5380 FOR I=1 TO 49
5390 Kc=Ka
```



```
5400 Ac=Aa
5410 Iv=V(1)+I*Xt
5420 Cs=(Iv*Cv+Ci*Vi)/(Vi+Iv)
5430 Ca=(Ve-Iv)*Cv/(Vi+Iv)
5440 An=Ca+Cs
5450 H=Ca
5460 Ga=1
5470 Gs=1
5480 T=10^(-2)
5490 GOSUB 1140
5500 T=10^(-4)
5510 GOSUB 1140
5520 IF E0a=0 THEN 5750
5530 Ec=E0a+Kn*LGT(H*Ga)+J0a*H*Ga
5540 DRAW Iv,Ec
5550 NEXT I
5560 IF E0b=0 THEN 5750
5570 Iv=Iv+Xt
5580 REPEAT
5590 Kc=Kb
5600 Ac=Ab
5610 Iv=Iv+Xt
5620 Cs=(Ve*Cv+Ci*Vi)/(Vi+Iv)
5630 Ca=(Iv-Ve)*Cv/(Vi+Iv)
5640 An=Ca+Cs
5650 H=Ca
5660 Ga=1
5670 Gs=1
5680 T=10^(-2)
5690 GOSUB 1140
5700 T=10^(-4)
5710 GOSUB 1140
5720 Ec=E0b-Kn*LGT(H*Ga)+J0b*H*Ga
5730 DRAW Iv,Ec
5740 UNTIL Iv>=V(N)
5750 PENUP
5760 PRINTER IS 1
5770 PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
5780 PRINT "PANTALLA"
5790 GOTO 3530
5800 REM PLOTTER
5810 PRINT "PLOTTER"
5820 GINIT
5830 GRAPHICS ON
5840 PLOTTER IS 705,"HPGL"
5850 PRINTER IS 705
5860 GOTO 3530
5870 REM GRAFICS IMPRESORA
5880 PRINT "IMPRESORA"
5890 DUMP GRAPHICS
```

```
5900 PRINT "PANTALLA"
5910 GOTO 3530
5920 REM IMPRESIO RESULTATS
5930 PRINT "IMPRESORA"
5940 PRINTER IS 701
5950 PRINT CHR$(27);"(s12huB";CHR$(27);"&a10lu";
5960 GOTO 3110
5970 REM BORRA GRAFICS
5980 GCLEAR
5990 GOTO 3530
6000 REM GUARDAR DADES
6010 Mv(1,1)=N
6020 Mv(1,2)=Vi
6030 Mv(1,3)=Ve
6040 Mv(1,4)=Cv
6050 Mv(1,5)=Ci
6060 IF Test=1 THEN 6120
6070 Mv(1,6)=As
6080 Mv(1,7)=Aa
6090 Mv(1,8)=Pks
6100 Mv(1,9)=Pt
6110 Mv(1,10)=E0a
6120 FOR I=1 TO N
6130 Mv(2,I)=V(I)
6140 Mv(3,I)=Ep(I)
6150 NEXT I
6160 INPUT "SI EL DISQUET ESTA CORRECTAMENT POSAT ENTRA EL NOM DE L'ARXIU",S$
6170 CREATE BDAT S$,3,256
6180 ASSIGN @Path TO S$
6190 OUTPUT @Path;Mv(*)
6200 GOTO 3530
6210 REM ERROR
6220 PRINTER IS 1
6230 PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
6240 PRINT "Volum inicial = ";Vi
6250 PRINT "Volum equivalent = ";Ve
6260 PRINT "Concentració valorant = ";Cv
6270 PRINT "Concentració de sal = ";Ci
6280 PRINT ""
6290 PRINT "pt. V E Grant c.ac/b c.sal c.anió ga gs H+/O
H- paH/OH"
6300 PRINT "-----"
6310 PRINT ""
6320 FOR I=1 TO N
6330 PRINT USING "2D,X,2D.3D,X,4D.D,X,4D.D,X,D.2DE,X,D.2DE,X,D.2DE,X,D.3D,X,D.3D
,X,D.2DE,X,2D.2D";I;V(I);Ep(I);E(I);Ma(I);Ms(I);Ai(I);Fa(I);Fs(I);Hp(I);Pa(I)
6340 NEXT I
6350 PRINT ""
6360 ON KEY 0 LABEL "VOLUM INICIAL" GOTO 6470
```

```
6370 ON KEY 5 LABEL "VOLUM EQUIVALENT" GOTO 6490
6380 ON KEY 1 LABEL "C. VALORANT" GOTO 6510
6390 ON KEY 6 LABEL "C. INICIAL SAL" GOTO 6530
6400 ON KEY 2 LABEL "CONSTANTS" GOTO 6680
6410 ON KEY 7 LABEL "PDT. NORMAL" GOTO 6900
6420 ON KEY 3 LABEL "AFEGIR PUNT" GOTO 6550
6430 ON KEY 8 LABEL "TREURE PUNT" GOTO 6590
6440 ON KEY 4 LABEL "SORTIDA" GOTO 2020
6450 ON KEY 9 LABEL "CANVIAR PUNT" GOTO 6640
6460 GOTO 6360
6470 INPUT "Volum inicial?",Vi
6480 GOTO 6360
6490 INPUT "Volum equivalent?",Ve
6500 GOTO 6360
6510 INPUT "Concentració de valorant?",Cv
6520 GOTO 6360
6530 INPUT "Concentració inicial de sal?",Ci
6540 GOTO 6360
6550 REM AFEGIR PUNT
6560 N=N+1
6570 INPUT "Volum,Potencial?",V(N),Ep(N)
6580 GOTO 6360
6590 REM TREURE PUNT
6600 INPUT "Nombre del punt?",Np
6610 V(Np)=0
6620 Ep(Np)=0
6630 GOTO 6360
6640 REM CANVIAR PUNT
6650 INPUT "Nombre del punt?",Np
6660 INPUT "Volum,Potencial?",V(Np),Ep(Np)
6670 GOTO 6360
6680 REM CONSTANTS
6690 PRINT "Ka=";Ka,"Aa=";Aa,"Ks=";Ks,"As=";As,"Kb=";Kb,"Ab=";Ab
6700 ON KEY 0 LABEL "Aa" GOTO 6780
6710 ON KEY 5 LABEL "Ka" GOTO 6800
6720 ON KEY 1 LABEL "As" GOTO 6820
6730 ON KEY 6 LABEL "Ks" GOTO 6840
6740 ON KEY 2 LABEL "Ab" GOTO 6860
6750 ON KEY 7 LABEL "Kb" GOTO 6880
6760 ON KEY 4 LABEL "SORTIDA" GOTO 6360
6770 GOTO 6700
6780 INPUT "Aa?",Aa
6790 GOTO 6700
6800 INPUT "Ka?",Ka
6810 GOTO 6700
6820 INPUT "As?",As
6830 GOTO 6700
6840 INPUT "Ks?",Ks
6850 GOTO 6700
6860 INPUT "Ab?",Ab
```

```
6870 GOTO 6700
6880 INPUT "Kb?",Kb
6890 GOTO 6700
6900 REM POTENCIAL NORMAL
6910 ON KEY 0 LABEL "J0" GOTO 7000
6920 ON KEY 5 LABEL "E0" GOTO 7020
6930 ON KEY 4 LABEL "SORTIDA" GOTO 6360
6940 ON KEY 2 LABEL " " GOTO 6910
6950 ON KEY 7 LABEL " " GOTO 6910
6960 ON KEY 3 LABEL " " GOTO 6910
6970 ON KEY 8 LABEL " " GOTO 6910
6980 ON KEY 9 LABEL " " GOTO 6910
6990 GOTO 6910
7000 INPUT "J0a i Job?",J0a,Job
7010 GOTO 6910
7020 INPUT "E0a i E0b?",E0a,E0b
7030 GOTO 6910
7040 REM CALCUL DEL PK
7050  $Ks=10^{(-Pks)}$ 
7060  $Kt=10^{(-Pt)}$ 
7070 IF Pt=0 THEN Kt=0
7080 Gg=1
7090 FOR I=1 TO N
7100 IF V(I)>=Ve THEN 7340
7110  $Ms(I)=(Ci+Cv*V(I))/(Vi+V(I))$ 
7120  $Ma(I)=(Cv*Ve)/(Vi+V(I))-Ms(I)$ 
7130 REM CALCUL DEL PH
7140  $Pa(I)=(E0a-Ep(I))/Kn$ 
7150  $Ap(I)=10^{(-Pa(I))}$ 
7160 REM CALCUL DE LA CONCENTRACIO DE L'ANIO
7170 At(I)=0
7180 Ar=1000
7190  $Ai(I)=(-Ks+SQR(Ks^2+4*Ks*(Ms(I)-3*At(I))*Gg^2))/(2*Gg^2)$ 
7200 IF Ms(I)=0 THEN Ai(I)=Ap(I)
7210  $At(I)=Kt*Ai(I)*(Ms(I)-Ai(I)-3*At(I))$ 
7220 IF Ms(I)=0 THEN At(I)=0
7230  $Gf=10^{(-A*SQR(Ai(I)+At(I))/(1+B*As*SQR(Ai(I)+At(I))))}$ 
7240 IF ABS(1-Gg/Gf)<.001 AND ABS(1-Ai(I)/Ar)<.001 THEN 7280
7250 Ar=Ai(I)
7260 Gg=Gf
7270 GOTO 7190
7280 REM CALCUL DE LA CONSTANT
7290  $Fs(I)=10^{(-A*SQR(Ai(I)+At(I))/(1+B*As*SQR(Ai(I)+At(I))))}$ 
7300  $Fa(I)=10^{(-A*SQR(Ai(I)+At(I))/(1+B*Aa*SQR(Ai(I)+At(I))))}$ 
7310  $K=Ap(I)*Ai(I)*Fa(I)/(Ma(I)-Ap(I))$ 
7320  $Pk(I)=-LGT(K)$ 
7330 NEXT I
7340 Na=I-1
7350 GOTO 3080
7360 REM FINAL
7370 GRAPHICS OFF
7380 END
```

PROGRAMA CONSTANT

Aquest programa ha estat escrit en llenguatge BASIC per a un ordinador ORIC-Atmos i és la versió original de la subrutina del programa ACETERISO que permet el càlcul de constants de dissociació d'àcids a partir de les dades de volum i de potencial i de les constants de dissociació de la sal i de formació d'ions triples, del potencial normal de l'elèctrode i de les constants del medi. Respecte a aquesta subrutina, dóna a més la mitja i desviació estàndard $n-1$ dels valors de pK obtinguts compresos entre els valors inferior i superior que difereixin del seu valor posterior o anterior en menys de 0.05 unitats.

L'entrada de les dades és a través d'instruccions DATA o d'una cinta magnetofònica i el programa permet guardar les dades en cinta.

```
10 REM PROGRAMA CONSTANT
20 REM Marti Roses i Pascual. Dep. Quimica Analitica. Univ. Barcelona.
100 REM CALCUL DEL PK D'UN ACID
102 DEF FNA(B)=INT(B/10^INT(LOG(B)-2)+.5)*10^INT(LOG(B)-2)
104 DEF FNE(B)=INT(B*100+.5)/100
105 DEF FNI(B)=INT(B*1000+.5)/1000
106 DEF FNO(B)=INT(B/10^INT(LOG(B))+.5)*10^INT(LOG(B))
110 REM DADES
120 REM DATA N,VI,VE,CV,CI
140 REM DATA aBA,aHA,pKt,pK,E0
160 REM DATA VOLUMS
180 REM DATA POTENCIALS
199 DIM M(2,30),CA(30),CS(30),PH(30),A(30),GS(30),GH(30),PK(30),AT(30)
200 PRINT CHR$(20):INPUT "Nom de l'arxiu";N$
205 REM LECTURA DE LES DADES
210 PRINT CHR$(20)
214 PRINT "Estan les dades en DATA o en CINTA";
216 INPUT A$
218 IF A$<>"DATA" AND A$<>"CINTA" THEN 216
220 IF A$="CINTA" THEN RECALL M,"DADES":GOTO 300
221 RESTORE
222 FOR J=0 TO 9
224 READ M(0,J)
226 NEXT J
230 FOR I=1 TO 2
235 PRINT
240 FOR J=0 TO M(0,0)-1
250 READ M(I,J)
260 NEXT J
270 NEXT I
300 N=M(0,0):VI=M(0,1):VE=M(0,2):CV=M(0,3):CI=M(0,4)
310 AS=M(0,5):AH=M(0,6):PS=M(0,8):E0=M(0,9)
320 KS=10^(-PS)
325 KT=10^(-M(0,7))
330 PRINT
340 FOR J=0 TO N-1
350 PRINT "J =";J;M(0,J),M(1,J),M(2,J)
360 NEXT J
361 PRINT "Vols canviar alguna dada (S/N)? ";
362 GETA$:PRINT A$
363 IF A$<>"S" AND A$<>"N" THEN 362
365 IF A$="N" THEN 400
366 INPUT "Entra I,J,Valor de la dada";I,J,VD
370 M(I,J)=VD
380 GOTO 300
400 REM CALCUL DEL PK
405 GG=1
```

```

410 FOR J=0 TO N-1
420 IF M(1,J)>=VE THEN 595
430 CS(J)=(CI+CV*M(1,J))/(VI+M(1,J))
440 CA(J)=(CV*VE)/(VI+M(1,J))-CS(J)
450 REM CALCUL DEL PH
460 PH(J)=(E0-M(2,J))/60.149
470 CH=10^(-PH(J))
480 REM CALCUL DE !A-!
490 AT(J)=0
500 AR=1E-20
510 A(J)=(-KS+SQR((KS)^2+4*KS*(CS(J)-3*AT(J))*GG^2))/(2*GG^2)
515 IF CS(J)=0 THEN A(J)=CH
517 AT(J)=KT*A(J)*(CS(J)-A(J)-3*AT(J))
520 IF CS(J)=0 THEN AT(J)=0
530 GF=10^(-8.51*SQR(A(J)+AT(J))/(1+.777E8*AS*SQR(A(J)+AT(J))))
540 IF ABS(1-GG/GF)>.001 OR ABS(1-A(J)/AR)>.001 THEN GG=GF:AR=A(J):GOTO 510
550 REM CALCUL DE LA CONSTANT
555 GS(J)=10^(-8.51*SQR(A(J)+AT(J))/(1+.777E8*AS*SQR(A(J)+AT(J))))
560 GH(J)=10^(-8.51*SQR(A(J)+AT(J))/(1+.777E8*AH*SQR(A(J)+AT(J))))
570 K=CH*A(J)*GH(J)/(CA(J)-CH/GH(J))
580 PK(J)=-LOG(K)
590 NEXT J
595 K=J-1
600 REM ESCRITURA DE LES DADES
605 LPRINT CHR$(27);"R";CHR$(21);CHR$(27);"M";CHR$(27);"1";CHR$(10);
607 LPRINT CHR$(27);"Q";CHR$(95);CHR$(14);
610 LPRINT " ";N$
615 LPRINT
620 LPRINT " "; "Cv =" ; CV ; " Vi =" ; VI ; " Ve =" ; VE ,
621 LPRINT "E";CHR$(27) "S" CHR$(0);"0";CHR$(27) "T";" =" ;E0
622 LPRINT " pK";CHR$(27);"S";CHR$(1);"BA";CHR$(27);"T";" =" ;PS;
625 LPRINT "pK";CHR$(27);"S";CHR$(1);"t";CHR$(27);"T";" =" ;M(0,7);
630 LPRINT " "; "a";CHR$(27) "S" CHR$(1);"BA";CHR$(27) "T";" =" ;AS;
632 LPRINT " a";CHR$(27) "S" CHR$(1);"HA";CHR$(27) "T";" =" ;AH
634 LPRINT CHR$(27);"0"
635 LPRINT " V E Ca Cs pH ";
636 LPRINT "y";CHR$(27) "S" CHR$(1);"HA";CHR$(27) "T";" ";
637 LPRINT "IA-J ";
638 LPRINT "[BA";CHR$(27) "S" CHR$(1);"2";
639 LPRINT CHR$(27) "T";"J "; "y";CHR$(27) "S" CHR$(1);"BA";CHR$(27) "T";
640 LPRINT " pK"
650 LPRINT " ----- ";
651 LPRINT "-----"
655 LPRINT M(1,0);TAB(6) M(2,0);TAB(13) FNA(CA(0));
656 LPRINT TAB(23) CS(0);TAB(33) FNE(PH(0));TAB(40) FNI(GH(0));
657 LPRINT TAB(46) FNA(A(0));TAB(56) AT(0);TAB(63) FNI(GS(0));
658 LPRINT TAB(69) FNE(PK(0))

```



```
660 FOR J=1 TO K
670 LPRINT M(1,J);TAB(6) M(2,J);TAB(13) FNA(CA(J));
672 LPRINT TAB(23) FNA(CS(J));TAB(33) FNE(PH(J));TAB(40) FNI(GH(J));
674 LPRINT TAB(46) FNA(A(J));TAB(56) FNO(AT(J));TAB(63) FNI(GS(J));
676 LPRINT TAB(69) FNE(PK(J))
680 NEXT J
681 LPRINT
682 LPRINT " V/E: ";
684 FOR J=K+1 TO N-1
686 LPRINT M(1,J);M(2,J);", ";
688 NEXT J
689 LPRINT
700 FOR J=0 TO K-1
705 IF ABS(PK(J+1)-PK(J))<=.05 THEN 715
710 NEXT J
715 K1=J
720 FOR J=K TO 1 STEP -1
725 IF ABS(PK(J-1)-PK(J))<=.05 THEN 735
730 NEXT J
735 K2=J;KM=0;S=0;NK=K2-K1+1
740 FOR J=K1 TO K2
745 KM=KM+PK(J)
750 NEXT J
755 KM=KM/NK
760 FOR J=K1 TO K2
765 S=S+(PK(J)-KM)^2
770 NEXT J
775 S=SQR(S/NK)
778 LPRINT
780 LPRINT CHR$(14);" pK mig =";FNE(KM);CHR$(20);CHR$(27);"S";CHR$(0);"+";
785 LPRINT CHR$(8);CHR$(27);"S";CHR$(1);"-";CHR$(27);"T";CHR$(14);FNE(S),
786 LPRINT "N =";NK;CHR$(27);"2"
800 PRINT "Vols guardar les dades en una cinta (S/N)? ";
810 GET A$;PRINT A$
820 IF A$<>"S" AND A$<>"N" THEN 810
830 IF A$="N" THEN 870
840 PRINT "Si el cassette esta connectat i gravant, pulsa qualsevol tecla"
850 GET A$
860 STORE M,"DADES"
870 PRINT "SALT (S/N)?";
880 GET A$;PRINT A$
890 IF A$<>"S" AND A$<>"N" THEN 880
900 IF A$="N" THEN LPRINT:LPRINT:LPRINT:GOTO 200
910 LPRINT CHR$(12);
920 GOTO 200
930 END
```

PROGRAMA SUPERCOLOR

Aquest programa ha estat escrit en llenguatge BASIC per a un ordinador HP, serie 200, model 16 i calcula totes les coordenades cromàtiques i paràmetres de color descrits en el Capítol V, a partir de les dades experimentals d'absorbància de qualsevol indicador, preses a diferents valors de pH.

Diferents subrutines contingudes en el programa permeten la representació gràfica de l'espectre d'absorbàncies o de transmitàncies, de les coordenades $x-y$, $Qx-Qy$, $u'-v'$, a^*-b^* , U^*-V^* , $a-b$ i U^*-V^* i de dE/dpH , dpH/dE , dE/dq i dq/dE en front de pH o q, éssent q la fracció molar d'indicador en forma àcida. El programa permet calcular també el pK de l'indicador, el pH de màxim canvi de color, l'interval de viratge, la concentració òptima d'ús i les coordenades Qx , Qy i E de les formes àcida, bàsica i intermèdia (si l'indicador presenta dos viratges).

El programa permet treballar amb els quatre il·luminants A, B, C o D-65 i les funcions de color de la CIE referides a l'observador estàndard 2° o 10°, i amb un màxim d'onze indicadors simultàniament, podent-los representar tots ells en el mateix gràfic.

Hom efectua la entrada de les dades amb un programa auxiliar, anomenat DATACOLOR, que permet llegir, corregir, imprimir i guardar les dades d'absorbància.

```
10000 REM PROGRAMA SUPERCOLOR
10010 REM Marti Rosés i Pascual. Departament de Química Analítica. Universitat
de Barcelona 1986.
10020 OPTION BASE 0
10030 DIM I0$(22),I1$(32),I2$(49),I3$(55),I4$(28),I5$(45),I6$(21),I7$(20),I8$(29
),A$(10)[30],S$(10)[10],Simbol$(10)[1]
10040 DIM Pc(80),Fx(80),Fy(80),Fz(80),A(40,80),R(10,32,40),E(10,10,40),Mt(4),Lo(
5),Fk(40,10),Pkim(10),Cop(4,20),Aux1(80),Aux2(40),Aux3(40),Lim(80,1,1)
10050 DIM Cie$(7)[6],At$(7,1)[2],Am(4),Auxmin(1,40),Col(10),Inc(10),C(10),N(10),
Scq$(1)[3],Sco$(3)[7],P0(10),Qa(3),Qb(3),Ab(5),Aa(5)
10060 REM FORMATS D'IMPRESIO
10070 I0$="2D,X,30A,X,10A,X,D,X,A"
10080 I1$="3D.2D,6(X,4D.D),4(X,D.3D),X,D.4D"
10090 I2$="3D.2D,2(X,3D.D,2(X,5D)),2(X,D.3D),2(X,5D),X,SD.DE"
10100 I3$="3D.2D,5(X,4D.D),X,2D.3D,X,3D.2D,X,2D.3D,X,3D.2D,X,2D.3D"
10110 I4$="2(3D.2D,4(X,4D.D),X,3D.2D)X"
10120 I5$="3D.2D,2(4D.D),2(5D),3D.2D,X,3D.2D,4(X,D.2DE)"
10130 I6$="13A,2D.3D,3X,6A,D.3DE"
10140 I7$="D,4(X,2D.2D,X,D.2DE)"
10150 I8$="2X,2D.2D,2X,D.3D,12(2X,2D.2D)"
10160 P4$="-----"
10170 P5$="-----"
10180 P6$="-----"
10190 P8$="-----"
10200 Pri=1
10210 Pr=1
10220 Plt=1
10230 GINIT
10240 GRAPHICS ON
10250 PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
10260 PRINTER IS 1
10270 REM DADES CROMATIQUES
10280 DATA 9.8,10.9,12.09,13.35,14.71,16.15,17.68,19.29,20.99,22.79,24.67,26.64,
28.7,30.85,33.09,35.41,37.81,40.3,42.87
10290 DATA 45.52,48.24,51.04,53.91,56.85,59.86,62.93,66.06,69.25,72.5,75.79,79.1
3,82.52,85.95,89.41,92.91,96.44,100,103.58,107.18
10300 DATA 110.8,114.44,118.08,121.73,125.39,129.04,132.7,136.35,139.99,143.62,1
47.24,150.84,154.42,157.98,161.52,165.03,168.51,171.96,175.38,178.77
10310 DATA 182.12,185.43,188.7,191.93,195.12,198.26,201.36,204.41,207.41,210.36,
213.27,216.12,218.92,221.67,224.36,227,229.59,232.12,234.59,237.01,237.01
10320 DATA 22.4,26.85,31.3,36.18,41.3,46.62,52.1,57.7,63.2,68.37,73.1,77.31,80.8
,83.44,85.4,86.88,88.3,90.08,92
10330 DATA 93.75,95.2,96.23,96.5,95.71,94.2,92.37,90.7,89.65,89.5,90.43,92.2,94.
46,96.9,99.16,101,102.2,102.8,102.92,102.6
10340 DATA 101.9,101,100.07,99.2,98.44,98,98.08,98.5,99.06,99.7,100.36,101,101.5
6,102.2,103.05,103.9,104.59,105,105.08,104.9
10350 DATA 104.55,103.9,102.84,101.6,100.38,99.1,97.7,96.2,94.6,92.9,91.1,89.4,8
8,86.9,85.9,85.2,84.8,84.7,84.9,85.4,85.4
10360 DATA 33,39.92,47.4,55.17,63.3,71.81,80.6,89.53,98.1,105.8,112.4,117.75,121
```

.5,123.45,124,123.6,123.1,123.3,123.8
10370 DATA 124.09,123.9,122.92,120.7,116.9,112.1,106.98,102.3,98.81,96.9,96.78,9
8,99.94,102.1,103.95,105.2,105.67,105.3,104.11,102.3
10380 DATA 100.15,97.8,95.43,93.2,91.22,89.7,88.83,88.4,88.19,88.1,88.06,88,87.8
6,87.8,87.99,88.2,88.2,87.9,87.22,86.3
10390 DATA 85.3,84,82.21,80.2,78.24,76.3,74.36,72.4,70.4,68.3,66.3,64.4,62.8,61.
5,60.2,59.2,58.5,58.1,58,58.2,58.2
10400 DATA 50,52.3,54.6,68.7,82.8,87.1,91.5,92.5,93.4,90.1,86.7,95.8,104.9,110.9
,117,117.4,117.8,116.3,114.9
10410 DATA 115.4,115.9,112.4,108.8,109.1,109.4,108.6,107.8,106.3,104.8,106.2,107
.7,106,104.4,104.2,104,102,100,98.2,96.3
10420 DATA 96.1,95.8,92.2,88.7,89.3,90,89.8,89.6,88.6,87.7,85.5,83.3,83.5,83.7,8
1.9,80,80.1,80.2,81.2,82.3
10430 DATA 80.3,78.3,74,69.7,70.7,71.6,73,74.3,68,61.6,65.7,69.9,72.5,75.1,69.3,
63.6,55,46.4,56.6,66.8,66.8
10440 DATA .0014,0,.0065,.0022,.0001,.0105,.0042,.0001,.0201,.0076,.0002,.0362
10450 DATA .0143,.0004,.0679,.0232,.0006,.1102,.0435,.0012,.2074,.0776,.0022,.37
13,.1344,.004,.6456
10460 DATA .2148,.0073,1.0391,.2939,.0116,1.3856,.3285,.0158,1.623,.3483,.023,1.
7471,.3481,.0298,1.7826
10470 DATA .3362,.0380,1.7721,.3187,.048,1.7441,.2908,.06,1.6692,.2511,.0739,1.5
281,.1954,.091,1.2876
10480 DATA .1421,.1126,1.0419,.0956,.139,.813,.058,.1693,.6162,.032,.208,.4653,.
0147,.2586,.3533
10490 DATA .0049,.323,.272,.0024,.4073,.2123,.0093,.503,.1582,.0291,.6082,.1117,
.0633,.71,.0782
10500 DATA .1096,.7932,.0573,.1655,.862,.0422,.2257,.9149,.0298,.2904,.954,.0203
,.3597,.9803,.0134
10510 DATA .4334,.995,.0087,.5121,1,.0057,.5945,.995,.0039,.6784,.9786,.0027,.76
21,.952,.0021
10520 DATA .8425,.9154,.0018,.9163,.87,.0017,.9786,.8163,.0014,1.0263,.757,.0011
,1.0567,.6949,.001
10530 DATA 1.0622,.631,.0008,1.0456,.5568,.0006,1.0026,.503,.0003,.9384,.4412,.0
002,.8544,.381,.0002
10540 DATA .7514,.321,.0001,.6424,.265,0,.5419,.217,0,.4479,.175,0,.3608,.1382,0
10550 DATA .2835,.107,0,.2187,.0816,0,.1649,.061,0,.1212,.0446,0,.0874,.032,0
10560 DATA .0636,.0232,0,.0468,.017,0,.0329,.0119,0,.0227,.0082,0,.0158,.0057,0
10570 DATA .0114,.0041,0,.0081,.0029,0,.0058,.0021,0,.0041,.0015,0,.0029,.001,0
10580 DATA .002,.0007,0,.0014,.0005,0,.001,.00040,0,.0007,.0002,0,.0005,.0002,0
10590 DATA .0003,.0001,0,.0002,.0001,0,.0002,.0001,0,.0001,0,0,.0001,0,0,0,0
10600 DATA .0002,0,.0007,.0007,.0001,.0029,.0024,.0003,.0105,.0072,.0008,.0323
10610 DATA .0191,.002,.086,.0434,.0045,.1971,.0847,.0088,.3894,.1406,.0145,.6568
,.2045,.0214,.9725
10620 DATA .2647,.0295,1.2825,.3147,.0387,1.5535,.3577,.0496,1.7985,.3837,.0621,
1.9673,.3867,.0747,2.0273
10630 DATA .3707,.0895,1.9948,.343,.1063,1.9007,.3023,.1282,1.7454,.2541,.1528,1
.5549,.1956,.1852,1.3176
10640 DATA .1323,.2199,1.0302,.0805,.2536,.7721,.0411,.2977,.5701,.0162,.3391,.4
153,.0051,.3954,.3024
10650 DATA .0038,.4608,.2185,.0154,.5314,.1592,.0375,.6067,.1120,.0714,.6857,.08

```
22,.1177,.7618,.0607
10660 DATA .173,.8233,.0431,.2365,.8752,.0305,.3042,.9238,.0206,.3768,.9620,.013
7,.4516,.9822,.0079
10670 DATA .5298,.9918,.0040,.6161,.9991,.0011,.7052,.9973,0,.7938,.9824,0,.8787
,.9556,0
10680 DATA .9512,.9152,0,1.0142,.8689,0,1.0743,.8256,0,1.1185,.7774,0,1.1343,.72
04,0
10690 DATA 1.1240,.6583,0,1.0891,.5939,0,1.0305,.5280,0,.9507,.4618,0,.8563,.398
1,0
10700 DATA .7549,.3396,0,.6475,.2835,0,.5351,.2283,0,.4316,.1798,0,.3437,.1402,0
,.2683,.1076,0,.2043,.0812,0,.1526,.0603,0,.1122,.0441,0,.0813,.0318,0
10710 DATA .0579,.0226,0,.0409,.0159,0,.0286,.0111,0,.0199,.0077,0,.0138,.0054,0
,.0096,.0037,0,.0066,.0026,0,.0046,.0018,0,.0031,.0012,0,.0022,.0008,0
10720 DATA .0015,.0006,0,.0010,.0004,0,.0007,.0003,0,.0005,.0002,0,.0004,.0001,0
,.0003,.0001,0,.0002,.0001,0,.0001,0,0,.0001,0,0,.0001,0,0,0,0,0
10730 DATA "A ","T ",pHo,q,"dE/dpH ","dpH/dE ","dE/dq ","dq/dE ",CIELAB,a*,b*,CI
ELUV,u*,v*,LAB,a,b,W*U*V*,U*,V*," ",x,y," ",Qx,Qy," ",u',v'
10740 PRINT "IL.LUMINANT:  A: 0      B: 1      C: 2      D-65: 3"
10750 PRINT
10760 PRINT "OBSERVADOR:    2': 0      10': 1"
10770 INPUT "Quins il.luminant i observador",Illu,Obser
10780 IF Illu<0 OR Illu>3 OR Obser<0 OR Obser>1 THEN 10770
10790 REM Assignació de variables de calcul
10800 IF Illu=0 THEN 10860
10810 FOR Ii=1 TO Illu
10820 FOR I=1 TO 80
10830 READ Noval
10840 NEXT I
10850 NEXT Ii
10860 FOR I=1 TO 80
10870 READ Pc(I)
10880 NEXT I
10890 IF Illu=3 THEN 10950
10900 FOR Ii=1 TO 3-Illu
10910 FOR I=1 TO 80
10920 READ Noval
10930 NEXT I
10940 NEXT Ii
10950 IF Obser=0 THEN 10990
10960 FOR I=1 TO 80
10970 READ Noval,Noval,Noval
10980 NEXT I
10990 FOR I=1 TO 80
11000 READ Fx(I),Fy(I),Fz(I)
11010 Pcfx=Pcfx+Pc(I)*Fx(I)
11020 Pcfy=Pcfy+Pc(I)*Fy(I)
11030 Pcfz=Pcfz+Pc(I)*Fz(I)
11040 NEXT I
11050 IF Obser=1 THEN 11090
11060 FOR Ii=1 TO 80
```



```

11070 READ Noval, Noval, Noval
11080 NEXT Ii
11090 Idr=100
11100 REM ASSIGNACIO DE SISTEMES CROMATICS
11110 READ At$(0,0), At$(0,1), Scq$(0), Scq$(1), Sco$(0), Sco$(1), Sco$(2), Sco$(3)
11120 FOR I=1 TO 7
11130 READ Cie$(I), At$(I,0), At$(I,1)
11140 NEXT I
11150 REM CALCUL DE CONSTANTS CROMATIQUES
11160 Xn=100*Pcfx/Pcfy
11170 Yn=100
11180 Zn=100*Pcfz/Pcfy
11190 Un=4*Xn/(Xn+15*Yn+3*Zn)
11200 Vn=9*Yn/(Xn+15*Yn+3*Zn)
11210 Xg=Xn/(Xn+Yn+Zn)
11220 Yg=Yn/(Xn+Yn+Zn)
11230 FOR I=5 TO 65
11240 Lim(I,0,0)=Fx(I)/(Fx(I)+Fy(I)+Fz(I))
11250 Lim(I,1,0)=Fy(I)/(Fx(I)+Fy(I)+Fz(I))
11260 Lim(I,0,1)=4*Fx(I)/(Fx(I)+15*Fy(I)+3*Fz(I))
11270 Lim(I,1,1)=9*Fy(I)/(Fx(I)+15*Fy(I)+3*Fz(I))
11280 NEXT I
11290 Lim(4,0,0)=Lim(65,0,0)
11300 Lim(4,1,0)=Lim(65,1,0)
11310 Lim(4,0,1)=Lim(65,0,1)
11320 Lim(4,1,1)=Lim(65,1,1)
11330 Lim(66,0,0)=Lim(5,0,0)
11340 Lim(66,1,0)=Lim(5,1,0)
11350 Lim(66,0,1)=Lim(5,0,1)
11360 Lim(66,1,1)=Lim(5,1,1)
11370 REM INDICADORS
11380 INPUT "QUANTS INDICADORS (11 MAXIM)", Inind
11390 Inind=Inind-1
11400 FOR Id=0 TO Inind
11410 INPUT "Nom de l'indicador, arxiu, color i simbol", A$(Id), S$(Id), Col(Id), Simbol$(Id)
11420 PRINT USING I0$; Id, A$(Id), S$(Id), Col(Id), Simbol$(Id)
11430 Inc(Id)=-1
11440 NEXT Id
11450 REM DIRECTORI
11460 ON KEY 0 LABEL " " " GOTO 11460
11470 ON KEY 1 LABEL "IMPR. ON/OFF " GOSUB 12760
11480 ON KEY 2 LABEL "pK " GOSUB 15420
11490 ON KEY 3 LABEL "FINAL " GOTO 22890
11500 ON KEY 4 LABEL "GRAFQUES " GOTO 16680
11510 ON KEY 5 LABEL "IMPR.RESULTATS" GOSUB 12690
11520 ON KEY 6 LABEL "INDEX DE GRIS " GOSUB 11750
11530 ON KEY 7 LABEL "C. OPTIMA " GOSUB 12060
11540 ON KEY 8 LABEL " " " GOTO 11840
11550 ON KEY 9 LABEL "CALCUL COORD. " GOSUB 12510

```

```
11560 GOTO 11460
11570 REM ENTRADA DE LES DADES
11580 Idr=Id
11590 REDIM A(0,1)
11600 ASSIGN @Path TO S$(Id)
11610 ENTER @Path;A(*)
11620 REDIM A(A(0,0),A(0,1))
11630 ASSIGN @Path TO S$(Id)
11640 ENTER @Path;A(*)
11650 N(Id)=A(0,0)
11660 Ist=INT(100/(A(0,1)+.5))
11670 IF A(0,1)>20 THEN
11680 Ili=1
11690 If=80
11700 ELSE
11710 Ili=5
11720 If=65
11730 END IF
11740 RETURN
11750 REM CALCUL DE L'INDEX DE GRIS
11760 INPUT "Per quin indicador",Id
11770 IF Inc(Id)<1 THEN GOSUB 12540
11780 IF R(Id,0,1)<>0 THEN 12010
11790 FOR I=5 TO 65
11800 IF Lim(I,0,0)>Xg THEN 11820
11810 NEXT I
11820 Iv=I
11830 FOR J=1 TO N(Id)
11840 Pend1=(R(Id,10,J)-Yg)/(R(Id,9,J)-Xg)
11850 Ord1=Yg-Pend1*Xg
11860 IF R(Id,9,J)<Xg THEN
11870 FOR I=5 TO Iv-1
11880 IF Pend1>(Lim(I,1,0)-Yg)/(Lim(I,0,0)-Xg) THEN 11950
11890 NEXT I
11900 ELSE
11910 FOR I=Iv TO 65
11920 IF Pend1>(Lim(I,1,0)-Yg)/(Lim(I,0,0)-Xg) THEN 11950
11930 NEXT I
11940 END IF
11950 Pend2=(Lim(I,1,0)-Lim(I-1,1,0))/(Lim(I,0,0)-Lim(I-1,0,0))
11960 Ord2=Lim(I,1,0)-Pend2*Lim(I,0,0)
11970 X0=(Ord1-Ord2)/(Pend2-Pend1)
11980 Y0=(Ord1*Pend2-Ord2*Pend1)/(Pend2-Pend1)
11990 R(Id,0,J)=Yg*SQR((X0-R(Id,9,J))^2+(Y0-R(Id,10,J))^2)/(Y0*(SQR((R(Id,9,J)-Xg)^2+(R(Id,10,J)-Yg)^2)))
12000 NEXT J
12010 FOR I=1 TO A(0,0)
12020 PRINT R(Id,0,I);
12030 NEXT I
12040 PRINT
```



```
12050 RETURN
12060 REM CALCUL CONCENTRACIO OPTIMA
12070 INPUT "LGT(C/Cref) MINIM, MAXIM I INCREMENT",C1,C2,C3
12080 INPUT "ENTRA INDICADOR, PUNT DE REFERENCIA, PUNT INFERIOR I PUNT SUPERIOR"
,Id,P0(Id),P1,P2
12090 IF Id<>Idr THEN GOSUB 11570
12100 Inc(Id)=-1
12110 Cm=(C2-C1)/C3
12120 Cte=0
12130 FOR Lc=0 TO Cm
12140 F=10^(C1+Lc*C3)
12150 PRINTER IS Pri
12160 PRINT USING I6$;" LGT(C/Cref)=",C1+Lc*C3,"Conc.=",F*A(0,2)
12170 J1=P0(Id)
12180 J2=P0(Id)
12190 GOSUB 13220
12200 GOSUB 13400
12210 J1=P1
12220 J2=P2
12230 GOSUB 13220
12240 GOSUB 13400
12250 Cte=Cte+P2-P1+3
12260 IF Cte<22 THEN 12290
12270 PRINT CHR$(12)
12280 Cte=P2-P1+3
12290 GOSUB 14020
12300 FOR I=1 TO 4
12310 Cop(I,Lc)=E(Id,I+1,J1+1)
12320 NEXT I
12330 FOR J=J1+1 TO J2
12340 FOR I=1 TO 4
12350 IF E(Id,I+1,J)<Cop(I,Lc) THEN Cop(I,Lc)=E(Id,I+1,J)
12360 NEXT I
12370 NEXT J
12380 NEXT Lc
12390 FOR I=1 TO 4
12400 Mt(I)=0
12410 FOR Lc=0 TO Cm
12420 IF Cop(I,Lc)<Cop(I,Mt(I)) THEN Mt(I)=Lc
12430 NEXT Lc
12440 NEXT I
12450 PRINT " Els mínims són a concentració: "
12460 FOR I=1 TO 4
12470 PRINT USING I7$;I;C1+Mt(I)*C3;A(0,2)*10^(C1+Mt(I)*C3)
12480 NEXT I
12490 PRINT CHR$(12)
12500 RETURN
12510 REM CALCUL DE COORDENADES
12520 INPUT "Per quin indicador",Id
12530 IF Id<>Idr THEN GOSUB 11570
```

```
12540 PRINTER IS 1
12550 Inc(Id)=1
12560 INPUT "QUINS SON EL PUNT DE REFERENCIA I LA CONCENTRACIO",PO(Id),C(Id)
12570 PRINTER IS Pri
12580 F=C(Id)/A(0,2)
12590 J1=PO(Id)
12600 J2=PO(Id)
12610 GOSUB 13220
12620 GOSUB 13400
12630 J1=1
12640 J2=A(0,0)
12650 GOSUB 13220
12660 GOSUB 13400
12670 GOSUB 13830
12680 GOTO 12720
12690 REM IMPRESIO DELS RESULTATS
12700 INPUT "Per quin indicador",Id
12710 IF Inc(Id)<0 THEN 12530
12720 GOSUB 12860
12730 GOSUB 14020
12740 PRINT CHR$(12)
12750 RETURN
12760 REM IMPRESORA ON/OFF
12770 Pr=-Pr
12780 Pri=Pri-700*Pr
12790 PRINTER IS Pri
12800 IF Pr<0 THEN PRINT CHR$(27)&"(s12huB";CHR$(27)&"&a10L";
12810 PRINTER IS 1
12820 IF Pr<0 THEN PRINT "ELS RESULTATS SERAN ESCRITS A L'IMPRESORA"
12830 IF Pr>0 THEN PRINT "ELS RESULTATS SERAN ESCRITS A LA PANTALLA"
12840 RETURN
12850 REM Subrutina impresió dels resultats
12860 PRINTER IS Pri
12870 PRINT " "
12880 PRINT "COORDENADES CROMATIQUES"
12890 PRINT "*****"
12900 PRINT " "
12910 PRINT " "
12920 PRINT A$(Id)," c =";C(Id)
12930 PRINT " "
12940 PRINT "COORDENADES TRISTIMULUS, CROMATIQUES I TRISTIMULUS I CROMATIQUES CO
MPLEMENTARIES"
12950 PRINT
12960 PRINT "  pHo      X      Y      Z      Xc      Yc      Zc      x      y      Qx
  Qy      J"
12970 PRINT P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P5$;P5$;P5$;P5$;P6$
12980 FOR J=1 TO N(Id)
12990 PRINT USING I1$;E(Id,10,J),R(Id,1,J),R(Id,2,J),R(Id,3,J),R(Id,4,J),R(Id,5,
J),R(Id,6,J),R(Id,7,J),R(Id,8,J),R(Id,9,J),R(Id,10,J),R(Id,12,J)
13000 NEXT J
```

```

13010 IF N(Id)>20 THEN PRINT CHR$(12)
13020 PRINT
13030 PRINT "u',v' LAB, W*U*V* I INDEXOS DE GROC, DE BLANC I DE GRIS"
13040 PRINT
13050 PRINT "  pHo    L    a    b    W*    U*    V*    u'    v'    YI    WI
g"
13060 PRINT P6$;P5$;P5$;P5$;P5$;P5$;P5$;P5$;P5$;P5$;P5$;P8$
13070 FOR J=1 TO N(Id)
13080 PRINT USING I2$;E(Id,10,J),R(Id,15,J),R(Id,16,J),R(Id,17,J),R(Id,28,J),R(I
d,29,J),R(Id,30,J),R(Id,13,J),R(Id,14,J),R(Id,31,J),R(Id,32,J),R(Id,0,J)
13090 NEXT J
13100 IF N(Id)>10 THEN PRINT CHR$(12)
13110 PRINT
13120 PRINT " CIELAB i CIELUV 1976"
13130 PRINT
13140 PRINT "  pHo    L*    a*    b*    u*    v*    Hab    Cab    Huv    Cu
v    Suv"
13150 PRINT P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$;P6$
13160 FOR J=1 TO N(Id)
13170 PRINT USING I3$;E(Id,10,J),R(Id,18,J),R(Id,21,J),R(Id,22,J),R(Id,19,J),R(I
d,20,J),R(Id,26,J),R(Id,27,J),R(Id,23,J),R(Id,24,J),R(Id,25,J)
13180 NEXT J
13190 PRINT
13200 IF N(Id)>20 THEN PRINT CHR$(12)
13210 RETURN
13220 REM SUBROUTINA CALCUL DE COORDENADES
13230 FOR J=J1 TO J2
13240 REM Calcul de les coordenades tristimuls
13250 FOR Ij=1 TO 6
13260 R(Id,Ij,J)=0
13270 NEXT Ij
13280 Ii=0
13290 FOR I=Ili TO IIf STEP Ist
13300 Ii=Ii+1
13310 R(Id,1,J)=R(Id,1,J)+100*Pc(I)*Fx(I)*10^(-A(J,Ii)*F)/Pcfy
13320 R(Id,2,J)=R(Id,2,J)+100*Pc(I)*Fy(I)*10^(-A(J,Ii)*F)/Pcfy
13330 R(Id,3,J)=R(Id,3,J)+100*Pc(I)*Fz(I)*10^(-A(J,Ii)*F)/Pcfy
13340 R(Id,4,J)=R(Id,4,J)+100*Pc(I)*Fx(I)*A(J,Ii)*F/Pcfy
13350 R(Id,5,J)=R(Id,5,J)+100*Pc(I)*Fy(I)*A(J,Ii)*F/Pcfy
13360 R(Id,6,J)=R(Id,6,J)+100*Pc(I)*Fz(I)*A(J,Ii)*F/Pcfy
13370 NEXT I
13380 NEXT J
13390 RETURN
13400 REM u,v; L,a,b; W*,U*,V*
13410 FOR J=J1 TO J2
13420 R(Id,13,J)=4*R(Id,1,J)/(R(Id,1,J)+15*R(Id,2,J)+3*R(Id,3,J))
13430 R(Id,14,J)=9*R(Id,2,J)/(R(Id,1,J)+15*R(Id,2,J)+3*R(Id,3,J))
13440 R(Id,15,J)=100*SQR(R(Id,2,J)/Yn)
13450 R(Id,16,J)=175*SQR(1.02*Xn*Yn/R(Id,2,J))*(SQR(R(Id,1,J)/Xn)-SQR(R(Id,2,J)/
Yn))

```

```

13460 R(Id,17,J)=70*SQR(.84*Zn*Yn/R(Id,2,J))*(SQR(R(Id,2,J)/Yn)-SQR(R(Id,3,J)/Zn
))
13470 REM CIELUV i CIELAB 1976
13480 R(Id,18,J)=116*(R(Id,2,J)/Yn)^(1/3)-16
13490 R(Id,19,J)=13*R(Id,18,J)*(R(Id,13,J)-Un)
13500 R(Id,20,J)=13*R(Id,18,J)*(R(Id,14,J)-Vn)
13510 R(Id,21,J)=500*((R(Id,1,J)/Xn)^(1/3)-(R(Id,2,J)/Yn)^(1/3))
13520 R(Id,22,J)=200*((R(Id,2,J)/Yn)^(1/3)-(R(Id,3,J)/Zn)^(1/3))
13530 R(Id,28,J)=25*R(Id,2,J)^(1/3)-17
13540 R(Id,29,J)=13*R(Id,28,J)*(R(Id,13,J)-Un)
13550 R(Id,30,J)=13*R(Id,28,J)*(R(Id,14,J)-Vn)/1.5
13560 NEXT J
13570 GOSUB 13590
13580 RETURN
13590 REM CALCUL DELS INCREMENTS DE COLOR
13600 FOR J=J1+1 TO J2
13610 E(Id,0,J)=ABS(A(J,0)-A(J-1,0))
13620 E(Id,1,J)=(A(J,0)+A(J-1,0))/2
13630 IF R(Id,1,J)<>R(Id,1,J-1) OR R(Id,2,J)<>R(Id,2,J-1) OR R(Id,3,J)<>R(Id,3,J
-1) THEN
13640 E(Id,2,J)=E(Id,0,J)/SQR((R(Id,18,J)-R(Id,18,J-1))^2+(R(Id,21,J)-R(Id,21,J-
1))^2+(R(Id,22,J)-R(Id,22,J-1))^2)
13650 E(Id,3,J)=E(Id,0,J)/SQR((R(Id,18,J)-R(Id,18,J-1))^2+(R(Id,19,J)-R(Id,19,J-
1))^2+(R(Id,20,J)-R(Id,20,J-1))^2)
13660 E(Id,4,J)=E(Id,0,J)/SQR((R(Id,15,J)-R(Id,15,J-1))^2+(R(Id,16,J)-R(Id,16,J-
1))^2+(R(Id,17,J)-R(Id,17,J-1))^2)
13670 E(Id,5,J)=E(Id,0,J)/SQR((R(Id,28,J)-R(Id,28,J-1))^2+(R(Id,29,J)-R(Id,29,J-
1))^2+(R(Id,30,J)-R(Id,30,J-1))^2)
13680 ELSE
13690 E(Id,2,J)=1.E+99
13700 E(Id,3,J)=1.E+99
13710 E(Id,4,J)=1.E+99
13720 E(Id,5,J)=1.E+99
13730 END IF
13740 NEXT J
13750 FOR J=J1 TO J2
13760 E(Id,10,J)=A(J,0)
13770 E(Id,6,J)=SQR((R(Id,18,J)-R(Id,18,P0(Id)))^2+(R(Id,21,J)-R(Id,21,P0(Id)))^
2+(R(Id,22,J)-R(Id,22,P0(Id)))^2)
13780 E(Id,7,J)=SQR((R(Id,18,J)-R(Id,18,P0(Id)))^2+(R(Id,19,J)-R(Id,19,P0(Id)))^
2+(R(Id,20,J)-R(Id,20,P0(Id)))^2)
13790 E(Id,8,J)=SQR((R(Id,15,J)-R(Id,15,P0(Id)))^2+(R(Id,16,J)-R(Id,16,P0(Id)))^
2+(R(Id,17,J)-R(Id,17,P0(Id)))^2)
13800 E(Id,9,J)=SQR((R(Id,28,J)-R(Id,28,P0(Id)))^2+(R(Id,29,J)-R(Id,29,P0(Id)))^
2+(R(Id,30,J)-R(Id,30,P0(Id)))^2)
13810 NEXT J
13820 RETURN
13830 REM SUBROUTINA CALCUL DE COORDENADES
13840 FOR J=J1 TO J2
13850 REM x,y,Qx,Qy,Qz,angles psicocromatics,chromes i saturació

```

```

13860 REM Calcul d'altres coordenades
13870 R(Id,7,J)=R(Id,1,J)/(R(Id,1,J)+R(Id,2,J)+R(Id,3,J))
13880 R(Id,8,J)=R(Id,2,J)/(R(Id,1,J)+R(Id,2,J)+R(Id,3,J))
13890 R(Id,9,J)=R(Id,4,J)/(R(Id,4,J)+R(Id,5,J)+R(Id,6,J))
13900 R(Id,10,J)=R(Id,5,J)/(R(Id,4,J)+R(Id,5,J)+R(Id,6,J))
13910 R(Id,11,J)=R(Id,6,J)/(R(Id,4,J)+R(Id,5,J)+R(Id,6,J))
13920 R(Id,12,J)=2.303*(R(Id,4,J)+R(Id,5,J)+R(Id,6,J))/(Pcfx+Pcfy+Pcfz)
13930 R(Id,23,J)=ATN(R(Id,20,J)/R(Id,19,J))
13940 R(Id,24,J)=SQR(R(Id,19,J)^2+R(Id,20,J)^2)
13950 R(Id,25,J)=R(Id,24,J)/R(Id,18,J)
13960 R(Id,26,J)=ATN(R(Id,22,J)/R(Id,21,J))
13970 R(Id,27,J)=SQR(R(Id,21,J)^2+R(Id,22,J)^2)
13980 R(Id,31,J)=(128*R(Id,1,J)-106*R(Id,3,J))/R(Id,2,J)
13990 R(Id,32,J)=R(Id,2,J)-800*(R(Id,7,J)-Xg)-1700*(R(Id,8,J)-Yg)
14000 NEXT J
14010 RETURN
14020 REM Subrutina impressió dels increments d'E
14030 PRINT
14040 PRINTER IS Pri
14050 PRINT "INCREMENTS DE COLOR: "
14060 PRINT "E: increment respecte el punt de referencia"
14070 PRINT "D: increment diferencial de pH respecte l'increment diferencial de
color"
14080 PRINT "D = dpH/dE      Punt de referencia:  pH =";E(Id,10,P0(Id))
14090 PRINT ""
14100 PRINT "  pHo  Eclab Ecluv Elab Ewuv  dpH  pHm  D cielab D cieluv  Dlab
D wuv "
14110 PRINT " ";P5$;P5$;P5$;P4$;P4$;" ";P4$;" ";P5$;P8$;P8$;P8$;P8$
14120 FOR J=1 TO N(Id)
14130 PRINT USING I5$;E(Id,10,J),E(Id,6,J),E(Id,7,J),E(Id,8,J),E(Id,9,J),E(Id,0,
J),E(Id,1,J),E(Id,2,J),E(Id,3,J),E(Id,4,J),E(Id,5,J)
14140 NEXT J
14150 PRINT
14160 RETURN
14170 REM DIBUIX DE L'ESPECTRE
14180 INPUT "INDICADOR I ABSORBANCIA (0) o TRANSMITANCIA (1)",Id,Iat
14190 IF Iat<>0 AND Iat<>1 THEN 14180
14200 IF Id<>Idr THEN GOSUB 11570
14210 IF Iat=0 THEN
14220 FOR J=0 TO N(Id)
14230 A(J,0)=A(J,0)/1000
14240 NEXT J
14250 A(0,1)=A(0,1)/1000
14260 Amax=MAX(A(*))
14270 FOR J=0 TO N(Id)
14280 A(J,0)=A(J,0)*1000
14290 NEXT J
14300 A(0,1)=A(0,1)*1000
14310 ELSE
14320 Amax=1

```

```
14330 END IF
14340 GOSUB 15370
14350 Pasy=INT(Amax*2)/10
14360 Amax=Pasy*INT(2*Amax/Pasy+.9999)/2
14370 WINDOW -6,57,-Amax*2/17,Amax*19/17
14380 PEN 1
14390 LORG 6
14400 CSIZE 3
14410 FOR I=3 TO 38 STEP 10
14420 MOVE I,-Amax/100
14430 LABEL 10*(37+I)
14440 NEXT I
14450 LORG 9
14460 CSIZE 3.5
14470 MOVE 41,-Amax/100
14480 LABEL "nm"
14490 LORG 8
14500 CSIZE 3
14510 FOR I=0 TO Amax-Pasy/3 STEP Pasy
14520 MOVE 1,I
14530 LABEL I
14540 NEXT I
14550 LORG 9
14560 CSIZE 3.5
14570 MOVE 1,Amax
14580 LABEL A$(0,Iat)
14590 CSIZE 2
14600 LORG 3
14610 MOVE 42,Amax
14620 LABEL A$(Id)
14630 MOVE 42,Amax-Pasy/5
14640 LABEL "c = "
14650 MOVE 44,Amax-Pasy/5
14660 LABEL A(0,2)
14670 Posi=2
14680 CLIP 1,41,0,Amax
14690 AXES 2,Pasy/2,1,0
14700 AXES 2,Pasy/2,41,Amax
14710 PENUP
14720 INPUT "Per quin punt (negatiu per acabar), color i tipus de linia",Qp,Icol
2,T1
14730 IF Qp<0 THEN RETURN
14740 IF Qp>0 THEN
14750 GOSUB 14920
14760 ELSE
14770 Pmax=T1
14780 Pmin=Icol2
14790 Icol2=2
14800 T1=1
14810 FOR Qp=Pmin TO Pmax
```



```
14820 GOSUB 14910
14830 Icol2=Icol2+1
14840 IF Icol2>6 THEN Icol2=2
14850 T1=T1+1
14860 IF T1=2 THEN T1=4
14870 IF T1>8 THEN T1=1
14880 NEXT Qp
14890 END IF
14900 GOTO 14720
14910 REM SUBROUTINA DIBUIX
14920 LINE TYPE T1
14930 PEN Icol2
14940 FOR I=1 TO A(0,1) STEP 1
14950 IF Iat=0 THEN
14960 Aux1(I)=A(Qp,I)
14970 ELSE
14980 Aux1(I)=10^(-A(Qp,I))
14990 END IF
15000 NEXT I
15010 CLIP 1,41,0,Amx
15020 MOVE I1i,Aux1(1)
15030 FOR I=1 TO A(0,1)-1 STEP 1
15040 IF SGN(Aux1(I)-Aux1(I-1))=SGN(Aux1(I+1)-Aux1(I)) THEN
15050 DRAW Ist*(I-1)/2+I1i,Aux1(I)
15060 ELSE
15070 DRAW Ist*(I-1.5)/2+I1i,Aux1(I-1)+4*(Aux1(I)-Aux1(I-1))/5
15080 DRAW Ist*(I-1.25)/2+I1i,Aux1(I-1)+24*(Aux1(I)-Aux1(I-1))/25
15090 DRAW Ist*(I-1)/2+I1i,Aux1(I)
15100 DRAW Ist*(I-.75)/2+I1i,Aux1(I)+(Aux1(I+1)-Aux1(I))/25
15110 DRAW Ist*(I-.5)/2+I1i,Aux1(I)+(Aux1(I+1)-Aux1(I))/5
15120 END IF
15130 IF Aux1(I)<>Iat THEN 15180
15140 FOR I1=I TO A(0,1)-1 STEP 1
15150 IF Aux1(I1)<>Iat THEN 15180
15160 NEXT I1
15170 GOTO 15200
15180 NEXT I
15190 DRAW A(0,1),Aux1(A(0,1))
15200 Posi=Posi+1
15210 CLIP -2,59,-Amx/17,Amx*20/17
15220 CSIZE 3
15230 IF A(0,0)>25 THEN CSIZE 2.5
15240 LORG 2
15250 MOVE 42,Amx-Posi*Amx/(A(0,0)+2)
15260 IDRAW 4,0
15270 LINE TYPE 1
15280 LABEL A(Qp,0)
15290 PENUP
15300 RETURN
15310 REM GRAFICS IMPRESORA
```



```
15320 PRINTER IS 1
15330 DUMP GRAPHICS
15340 RETURN
15350 REM PLOTTER ON/OFF
15360 Plt=-Plt
15370 GINIT
15380 GRAPHICS ON
15390 IF Plt=1 THEN PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
15400 IF Plt=-1 THEN PLOTTER IS 705,"HPGL"
15410 RETURN
15420 REM CALCUL DEL pK
15430 INPUT "Per quin indicador",Id
15440 IF Id<>Idr THEN GOSUB 11570
15450 INPUT "PER QUANTES ABSORBANCIES (6 maxim)",Nab
15460 IF Nab>6 OR Nab<0 THEN 15450
15470 IF Nab=0 THEN 15520
15480 FOR I=0 TO Nab-1
15490 INPUT "LONGITUD D'ONA",Lo(I)
15500 Lo(I)=(Lo(I)-370)/10
15510 NEXT I
15520 REDIM Pk(N(Id),4+Nab)
15530 IF Inc(Id)<0 THEN GOSUB 12510
15540 GOSUB 16070
15550 FOR J=1 TO N(Id)
15560 IF E(Id,10,J)<=Pha OR E(Id,10,J)>=Phb THEN 15780
15570 FOR I=0 TO 2
15580 IF Qb(I)=R(Id,I+9,J) THEN 15660
15590 Pk(J,I+2)=Qa(3)*(R(Id,I+9,J)-Qa(I))/(Qb(3)*(Qb(I)-R(Id,I+9,J)))
15600 IF Pk(J,I+2)<=0 THEN
15610 Pk(J,I+2)=0
15620 ELSE
15630 Pk(J,I+2)=E(Id,10,J)-LGT(Pk(J,I+2))
15640 END IF
15650 IF Pk(J,I+2)<=-10 OR Pk(J,I+2)>=100 THEN Pk(J,I+2)=0
15660 NEXT I
15670 IF Nab=0 THEN 15780
15680 FOR I=0 TO Nab-1
15690 IF Ab(I)=A(J,Lo(I)) THEN 15770
15700 Pk(J,I+5)=(A(J,Lo(I))-Aa(I))/(Ab(I)-A(J,Lo(I)))
15710 IF Pk(J,I+5)<=0 THEN
15720 Pk(J,I+5)=0
15730 ELSE
15740 Pk(J,I+5)=E(Id,10,J)-LGT(Pk(J,I+5))
15750 END IF
15760 IF Pk(J,I+5)<=-10 OR Pk(J,I+5)>=100 THEN Pk(J,I+5)=0
15770 NEXT I
15780 NEXT J
15790 PRINTER IS Pri
15800 PRINT " ";A$(Id)
15810 PRINT ""
```

```
15820 PRINT " CALCUL DEL pK"
15830 PRINT ""
15840 PRINT " pH q Qx Qy Qz ";
15850 IF Nab=0 THEN 15890
15860 FOR I=0 TO Nab-1
15870 PRINT " A";370+Lo(I)*10;
15880 NEXT I
15890 REDIM Pkim(4+Nab)
15900 PRINT ""
15910 FOR I=0 TO Nab+4
15920 PRINT " -----";
15930 NEXT I
15940 PRINT ""
15950 FOR J=1 TO A(0,0)
15960 IF A(J,0)<=Pha OR A(J,0)>=Phb THEN 16030
15970 IF Pk(J,1)>=1 OR Pk(J,1)<=0 THEN 16030
15980 Pkim(0)=A(J,0)
15990 FOR I=1 TO 4+Nab
16000 Pkim(I)=Pk(J,I)
16010 NEXT I
16020 PRINT USING IB$;Pkim(*)
16030 NEXT J
16040 PRINT CHR$(12)
16050 Nab=0
16060 RETURN
16070 REM SUBROUTINA PEL CALCUL DE q
16080 PRINTER IS 1
16090 INPUT "PUNT PER A LA FORMA ACIDA I PER A LA BASICA",Pa,Pb
16100 IF Pa=0 THEN
16110 INPUT "Qxa,Qya,Ea,pHa",Qa(0),Qa(1),Qa(3),Pha
16120 Qa(2)=1-Qa(0)-Qa(1)
16130 IF Nab=0 THEN 16180
16140 FOR I=0 TO Nab-1
16150 PRINT "Absorbancia de la forma acida a";370+Lo(I)*10
16160 INPUT Aa(I)
16170 NEXT I
16180 Pa=1
16190 FOR J=1 TO N(Id)
16200 IF E(Id,10,J)>Pha THEN 16330
16210 Pa=J
16220 NEXT J
16230 ELSE
16240 Qa(0)=R(Id,9,Pa)
16250 Qa(1)=R(Id,10,Pa)
16260 Qa(2)=R(Id,11,Pa)
16270 Qa(3)=R(Id,12,Pa)/C(Id)
16280 Pha=E(Id,10,Pa)
16290 IF Nab=0 THEN 16330
16300 FOR I=0 TO Nab-1
16310 Aa(I)=A(Pa,Lo(I))
```

```

16320 NEXT I
16330 END IF
16340 IF Pb=0 THEN
16350 INPUT "Qxb,Qyb,Eb,pHb",Qb(0),Qb(1),Qb(3),Phb
16360 Qb(2)=1-Qb(0)-Qb(1)
16370 IF Nab=0 THEN 16420
16380 FOR I=0 TO Nab-1
16390 PRINT "Absorbancia de la forma basica a";370+Lo(I)*10
16400 INPUT Ab(I)
16410 NEXT I
16420 Pb=N(Id)
16430 FOR J=N(Id) TO 1 STEP -1
16440 IF E(Id,10,J)<Phb THEN 16570
16450 Pb=J
16460 NEXT J
16470 ELSE
16480 Qb(0)=R(Id,9,Pb)
16490 Qb(1)=R(Id,10,Pb)
16500 Qb(2)=R(Id,11,Pb)
16510 Qb(3)=R(Id,12,Pb)/C(Id)
16520 Phb=E(Id,10,Pb)
16530 IF Nab=0 THEN 16570
16540 FOR I=0 TO Nab-1
16550 Ab(I)=A(Pb,Lo(I))
16560 NEXT I
16570 END IF
16580 FOR J=1 TO N(Id)
16590 IF E(Id,10,J)<Pha OR E(Id,10,J)>Phb THEN 16630
16600 D1=Qb(3)*SQR((Qb(0)-R(Id,9,J))^2+(Qb(1)-R(Id,10,J))^2+(Qb(2)-R(Id,11,J))^2)
)
16610 D2=Qa(3)*SQR((Qa(0)-R(Id,9,J))^2+(Qa(1)-R(Id,10,J))^2+(Qa(2)-R(Id,11,J))^2)
)
16620 Pk(J,1)=D1/(D1+D2)
16630 NEXT J
16640 RETURN
16650 REM SUBROUTINA BORRA GRAFIQUES
16660 GCLEAR
16670 RETURN
16680 REM SUBROUTINA PER LES GRAFIQUES
16690 ON KEY 0 LABEL "IMPR. GRAFICS " GOSUB 15310
16700 ON KEY 1 LABEL " " GOTO 16690
16710 ON KEY 2 LABEL "x\y,Qx\Qy,u\v'" GOSUB 20830
16720 ON KEY 3 LABEL "RETORN " GOTO 11460
16730 ON KEY 4 LABEL "ESPECTRE " GOSUB 14170
16740 ON KEY 5 LABEL "E, SCD " GOSUB 17880
16750 ON KEY 6 LABEL "PLOTTER DN/OFF" GOSUB 15350
16760 ON KEY 7 LABEL "C. OPTIMA " GOSUB 16800
16770 ON KEY 8 LABEL "BORRA GRAFICS " GOSUB 16650
16780 ON KEY 9 LABEL "LAB - LUV " GOSUB 20040
16790 GOTO 16690

```

```
16800 REM SUBROUTINA CONCENTRACIO OPTIMA
16810 INPUT "LGT(C/Cref) MINIM I MAXIM",C1,C2
16820 INPUT "PER QUIN INDICADOR I PUNT",Id,P1
16830 IF Id<>Idr THEN GOSUB 11570
16840 Inc(Id)=-1
16850 Pasx=.5
16860 IF (C2-C1)<1 THEN Pasx=.2
16870 IF (C2-C1)<.5 THEN Pasx=.1
16880 C2=INT((C2-C1)/Pasx+.5)*Pasx+C1
16890 C3=(C2-C1)/20
16900 Cm=(C2-C1)/C3
16910 FOR Lc=0 TO Cm
16920 F=10^(C1+Lc*C3)
16930 J1=P1-1
16940 J2=P1
16950 GOSUB 13220
16960 GOSUB 13400
16970 Cop(1,Lc)=E(Id,2,P1)
16980 Cop(2,Lc)=E(Id,3,P1)
16990 Cop(3,Lc)=E(Id,4,P1)*10
17000 Cop(4,Lc)=E(Id,5,P1)
17010 NEXT Lc
17020 FOR I=1 TO 4
17030 Mt(I)=0
17040 FOR Lc=0 TO Cm
17050 IF Cop(I,Lc)<Cop(I,Mt(I)) THEN Mt(I)=Lc
17060 NEXT Lc
17070 NEXT I
17080 REM REPRESENTACIO GRAFICA
17090 GOSUB 15370
17100 Pasy=5.E-3
17110 Amax=4.E-2
17120 WINDOW C1-8*(C2-C1)/39,C2+20*(C2-C1)/39,-Amax*2/17,Amax*19/17
17130 PEN 1
17140 LORG 6
17150 CSIZE 3
17160 FOR I=C1 TO C2-Pasx STEP Pasx
17170 MOVE I,-8.E-4
17180 LABEL I
17190 NEXT I
17200 CSIZE 2.5
17210 MOVE C2,-1.E-3
17220 LABEL "log(C/Cref)"
17230 LORG 8
17240 CSIZE 3
17250 FOR I=0 TO Amax-Pasy/3 STEP Pasy
17260 MOVE C1,I
17270 LABEL I/10
17280 NEXT I
17290 LORG 2
```

```

17300 FOR I=0 TO Amax STEP Pasy
17310 MOVE C2,I
17320 LABEL I
17330 NEXT I
17340 CSIZE 2.5
17350 LORG 8
17360 MOVE C1,Amax
17370 LABEL "dpH/dE "
17380 CSIZE 2
17390 LORG 3
17400 MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax
17410 LABEL A$(Id)
17420 MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-Pasy/4
17430 LABEL "Cref ="
17440 MOVE C2+10*(C2-C1)/39,Amax-Pasy/4
17450 LABEL A(0,2)
17460 MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-Pasy/2
17470 LABEL "pHo="
17480 MOVE C2+8*(C2-C1)/39,Amax-Pasy/2
17490 LABEL INT(E(Id,1,P1)*100+.5)/100
17500 MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-Pasy
17510 LABEL "dreta:"
17520 MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-15*Pasy/4
17530 LABEL "esquerra:"
17540 CLIP C1,C2,0,Amax
17550 PENUP
17560 AXES Pasy/5,Pasy/5,C1,0
17570 AXES Pasy/5,Pasy/5,C2,Amax
17580 FOR I=1 TO 4
17590 CLIP C1,C2,0,Amax
17600 PEN I+2
17610 MOVE C1,Cop(I,0)
17620 FOR Lc=1 TO Cm
17630 DRAW C1+Lc*C3,Cop(I,Lc)
17640 NEXT Lc
17650 CLIP C1-5*(C2-C1)/39,C2+19*(C2-C1)/39,-Amax/17,Amax*20/17
17660 CSIZE 3
17670 MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-Pasy*(INT(I/2)/2+3*INT((I-1)/2)+1.5+I)/2
17680 IF I=4 THEN MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-Pasy*11/4
17690 LABEL Cie$(I)
17700 Cmi=A(0,2)*10^(C1+Mt(I)*C3)
17710 MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-Pasy*(INT(I/2)/2+3*INT((I-1)/2)+2+I)/2
17720 IF I=4 THEN MOVE C2+6*(C2-C1)/39,Amax-Pasy*3
17730 CSIZE 2.5
17740 LABEL "min: "
17750 MOVE C2+9*(C2-C1)/39,Amax-Pasy*(INT(I/2)/2+3*INT((I-1)/2)+2+I)/2
17760 IF I=4 THEN MOVE C2+9*(C2-C1)/39,Amax-Pasy*3
17770 LABEL INT(Cmi/10^INT(LGT(Cmi))+.5)*10^INT(LGT(Cmi))
17780 NEXT I
17790 PENUP

```

```
17800 RETURN
17810 REM SISTEMES CROMATICS
17820 PRINTER IS 1
17830 PRINT "SISTEMES CROMATICS"
17840 FOR I=1 TO 4
17850 PRINT I;";";Cie$(I)
17860 NEXT I
17870 RETURN
17880 REM REPRESENTACIO GRAFICA D'E
17890 INPUT "Per quin indicador",Id
17900 IF Inc(Id)<0 THEN GOSUB 12540
17910 GOSUB 17810
17920 PRINT "pH o fracció molar"
17930 PRINT "Abcisa : 1 :pH      2 :q"
17940 PRINT "Ordenada: 1 :dE/dpH  2 :dpH/dE  3 :dE/dq  4 :dq/dE"
17950 INPUT "PER QUIN SISTEMA CROMATIC, ABCISA I ORDENADA",Scr,Iq,Ior
17960 INPUT "QUINS COLORS I SIMBOLS PER dE",Icol2,Simbol2$
17970 IF Iq>1 OR Ior>2 THEN GOSUB 16070
17980 FOR I=1 TO N(Id)
17990 Aux1(I)=0
18000 Aux2(I)=0
18010 Aux3(I)=0
18020 Auxmin(0,I)=0
18030 NEXT I
18040 IF Iq<2 THEN
18050 INPUT "QUIN INTERVAL DE pH",P1,P2
18060 P1=INT(P1+.5)
18070 P2=INT(P2+.5)
18080 IF (P2-P1)>10 THEN
18090 Pasx=2
18100 P2=P1+2*INT((P2-P1)/2+.5)
18110 ELSE
18120 Pasx=1
18130 END IF
18140 J1=1
18150 J2=N(Id)
18160 FOR J=J1 TO J2
18170 IF E(Id,10,J)<P1 OR E(Id,10,J)>P2 THEN 18200
18180 Auxmin(0,J)=E(Id,1,J)
18190 Aux3(J)=E(Id,10,J)
18200 NEXT J
18210 ELSE
18220 P1=0
18230 P2=1
18240 Pasx=.1
18250 J1=Pa
18260 J2=Pb
18270 FOR J=J1+1 TO J2
18280 Aux3(J)=Pk(J,1)
18290 Auxmin(0,J)=(Pk(J,1)+Pk(J-1,1))/2
```

```
18300 NEXT J
18310 Aux3(J1)=Pk(J1,1)
18320 END IF
18330 IF Ior<3 THEN
18340 FOR I=J1 TO J2
18350 IF Iq=1 AND (E(Id,1,I)<P1 OR E(Id,1,I)>P2) THEN 18370
18360 Aux1(I)=E(Id,Scr+1,I)
18370 NEXT I
18380 ELSE
18390 J1=Pa
18400 J2=Pb
18410 FOR I=J1+1 TO J2
18420 IF E(Id,Scr+5,I)=0 THEN 18440
18430 Aux1(I)=ABS((Pk(I,1)-Pk(I-1,1))/E(Id,Scr+5,I))
18440 NEXT I
18450 END IF
18460 IF Ior=2 OR Ior=4 THEN 18510
18470 FOR I=J1 TO J2
18480 IF Aux1(I)=0 THEN 18500
18490 Aux1(I)=1/Aux1(I)
18500 NEXT I
18510 FOR I=J1 TO J2
18520 Aux2(I)=E(Id,Scr+5,I)
18530 Auxmin(I,I)=Aux1(I)
18540 NEXT I
18550 IF Ior=1 OR Ior=3 THEN
18560 Amax1=MAX(Aux1(*))
18570 ELSE
18580 Mit=1.E+10
18590 Ntp=0
18600 Mit0=0
18610 FOR I=J1 TO J2
18620 IF Aux1(I)=0 OR Aux1(I)>4*Mit THEN 18650
18630 Ntp=Ntp+1
18640 Mit0=Mit0+Aux1(I)
18650 NEXT I
18660 Mit0=Mit0/Ntp
18670 IF Mit0<1.1*Mit AND Mit0>.9*Mit THEN 18700
18680 Mit=Mit0
18690 GOTO 18590
18700 Amax1=4*Mit0
18710 END IF
18720 Amax2=MAX(Aux2(*))
18730 IF Iq>1 OR Ior>1 THEN 18960
18740 FOR I=2 TO N(Id)
18750 IF Aux1(I)=Amax1 THEN Imax=I
18760 NEXT I
18770 FOR I=Imax TO 0 STEP -1
18780 IF Aux1(I)<Amax1/3 THEN 18800
18790 NEXT I
```



```
18800 I1=I+1
18810 FOR I=Imax TO N(Id) STEP 1
18820 IF Aux1(I)<Amax1/3 THEN 18840
18830 NEXT I
18840 I2=I-1
18850 IF (Imax-I1)>4 AND Aux1(Imax-4)<Amax1*6/10 THEN I1=Imax-4
18860 IF (I2-Imax)>4 AND Aux1(Imax+4)<Amax1*6/10 THEN I2=Imax+4
18870 IF I1=Imax THEN I1=Imax-1
18880 IF I2=Imax THEN I2=Imax+1
18890 CALL Regresio(I1,Imax,Pend1,Ord1,Auxmin(*))
18900 CALL Regresio(Imax,I2,Pend2,Ord2,Auxmin(*))
18910 Xmax=(Ord1-Ord2)/(Pend2-Pend1)
18920 Amax=(Ord1*Pend2-Ord2*Pend1)/(Pend2-Pend1)
18930 X1=-Ord1/Pend1
18940 X2=-Ord2/Pend2
18950 Amax1=MAX(Amax,Amax1)
18960 A1a=INT(LGT(Amax1))
18970 A1b=INT(2*Amax1/10^A1a+1)/2
18980 Amax1=A1b*10^A1a
18990 Pasy1=(INT(A1b/2.5+1)/4)*10^A1a
19000 Amax1=INT(Amax1/Pasy1+.999)*Pasy1
19010 A2a=INT(LGT(Amax2))
19020 A2b=INT(2*Amax2/10^A2a+1)/2
19030 Amax2=A2b*10^A2a
19040 Pasy2=(INT(A2b/2.5+1)/4)*10^A2a
19050 Amax2=INT(Amax2/Pasy2+.999)*Pasy2
19060 GOSUB 15370
19070 WINDOW P1-8*(P2-P1)/39,P2+20*(P2-P1)/39,-Amax1*2/17,Amax1*19/17
19080 PEN 1
19090 LORG 6
19100 CSIZE 3
19110 FOR I=P1 TO P2-Pasx STEP Pasx
19120 MOVE I,-Amax1/100
19130 LABEL I
19140 NEXT I
19150 LORG 6
19160 CSIZE 3.5
19170 MOVE P2,-Amax1/100
19180 LABEL Scq$(Iq-1)
19190 PENUP
19200 LORG 8
19210 CSIZE 2.2
19220 PEN Col(Id)
19230 FOR I=0 TO Amax1-Pasy1/3 STEP Pasy1
19240 MOVE P1,I
19250 LABEL I
19260 NEXT I
19270 CSIZE 2
19280 MOVE P1,Amax1
19290 LABEL Sco$(Ior-1)
```

```
19300 PENUP
19310 WINDOW P1-B*(P2-P1)/39,P2+20*(P2-P1)/39,-Amax2*2/17,Amax2*19/17
19320 CSIZE 2.2
19330 LORG 2
19340 PEN Icol2
19350 FOR I=0 TO Amax2-Pasy2/3 STEP Pasy2
19360 MOVE P2,I
19370 LABEL I
19380 NEXT I
19390 CSIZE 3.5
19400 MOVE P2,Amax2
19410 LABEL " dE"
19420 PENUP
19430 CSIZE 2
19440 LORG 3
19450 PEN 1
19460 MOVE P2+4*(P2-P1)/39,Amax2
19470 LABEL A$(Id)
19480 CSIZE 2.5
19490 MOVE P2+4*(P2-P1)/39,Amax2*19/20
19500 LABEL "c ="
19510 MOVE P2+6*(P2-P1)/39,Amax2*19/20
19520 LABEL C(Ids)
19530 MOVE P2+4*(P2-P1)/39,Amax2*17/20
19540 LABEL Cie$(Scr)
19550 IF Iq>1 OR Ior>1 THEN 19740
19560 MOVE P2+4*(P2-P1)/39,Amax2*16/20
19570 LABEL "maxim:"
19580 MOVE P2+8*(P2-P1)/39,Amax2*16/20
19590 LABEL INT(Amax+.5)
19600 MOVE P2+4*(P2-P1)/39,Amax2*15/20
19610 LABEL "pHo maxim:"
19620 MOVE P2+11*(P2-P1)/39,Amax2*15/20
19630 LABEL INT(Xmax*10^Iq+.5)/10^Iq
19640 MOVE P2+4*(P2-P1)/39,Amax2*14/20
19650 CSIZE 2
19660 LABEL "Interval de viratge:"
19670 CSIZE 3
19680 MOVE P2+4*(P2-P1)/39,Amax2*13/20
19690 LABEL INT(X1*10^Iq+.5)/10^Iq
19700 MOVE P2+9*(P2-P1)/39,Amax2*13/20
19710 LABEL " -"
19720 MOVE P2+11*(P2-P1)/39,Amax2*13/20
19730 LABEL INT(X2*10^Iq+.5)/10^Iq
19740 CLIP P1,P2,0,Amax2
19750 AXES Pasx/5,Pasy2/5,P2,Amax2
19760 PENUP
19770 LORG 5
19780 CSIZE 2
19790 PEN Icol2
```

```
19800 FOR J=J1 TO J2
19810 IF Aux3(J)=0 THEN 19840
19820 MOVE Aux3(J),Aux2(J)
19830 LABEL Simbol2$
19840 NEXT J
19850 WINDOW P1-8*(P2-P1)/39,P2+20*(P2-P1)/39,-Amax1*2/17,Amax1*19/17
19860 PEN 1
19870 CLIP P1,P2,0,Amax1
19880 AXES Pasx/5,Pasy1/5,P1,0
19890 PENUP
19900 LORG 5
19910 CSIZE 2
19920 PEN Col(Id)
19930 FOR J=J1+1 TO J2
19940 IF Auxmin(0,J)=0 THEN 19970
19950 MOVE Auxmin(0,J),Auxmin(1,J)
19960 LABEL Simbol$(Id)
19970 NEXT J
19980 IF Iq>1 OR Ior>1 THEN 20020
19990 MOVE X1,0
20000 DRAW Xmax,Amax
20010 DRAW X2,0
20020 PENUP
20030 RETURN
20040 REM DIBUIX DE LES GRAFIQUES
20050 GOSUB 17810
20060 INPUT "PER QUIN SISTEMA CROMATIC",Scr
20070 IF Scr<1 OR Scr>4 THEN 20060
20080 GOSUB 15370
20090 Amax=15*10^(INT((Scr+1)/2))
20100 IF Scr=4 THEN Amax=150
20110 Pas=Amax/6
20120 WINDOW -51*Amax/39,83*Amax/39,-21*Amax/17,21*Amax/17
20130 PEN 1
20140 LORG 6
20150 CSIZE 2
20160 FOR I=-Amax TO Amax-Pas STEP Pas
20170 MOVE I,-105*Amax/100
20180 LABEL I
20190 NEXT I
20200 CSIZE 3.5
20210 MOVE Amax,-105*Amax/100
20220 LABEL At$(Scr,0)
20230 LORG 8
20240 CSIZE 2
20250 FOR I=-Amax TO Amax-Pas/3 STEP Pas
20260 MOVE -Amax,I
20270 LABEL I
20280 NEXT I
20290 CSIZE 3.5
```

```
20300 MOVE -Amax,Amax
20310 LABEL At$(Scr,1)
20320 CSIZE 3
20330 LORG 3
20340 MOVE 45*Amax/39,Amax
20350 LABEL Cie$(Scr)
20360 PENUP
20370 PEN 1
20380 CLIP -Amax,Amax,-Amax,Amax
20390 AXES Pas/5,Pas/5,-Amax,-Amax
20400 AXES Pas/5,Pas/5,Amax,Amax
20410 Scr=23-2*Scr
20420 IF Scr=17 THEN Scr=16
20430 IF Scr=15 THEN Scr=29
20440 LORG 5
20450 CSIZE 2
20460 MOVE 0,0
20470 LABEL "+"
20480 PENUP
20490 Iposi=1
20500 INPUT "Per quin indicador (negatiu per acabar)",Idc
20510 IF Idc<0 THEN 20820
20520 Id=Idc
20530 CLIP -Amax,Amax,-Amax,Amax
20540 IF Inc(Id)>0 THEN 20570
20550 GOSUB 11570
20560 GOSUB 12510
20570 PEN Col(Id)
20580 LORG 5
20590 CSIZE 2
20600 FOR J=1 TO N(Id)
20610 MOVE R(Id,Scr,J),R(Id,Scr+1,J)
20620 LABEL Simbol$(Id)
20630 NEXT J
20640 MOVE R(Id,Scr,1),R(Id,Scr+1,1)
20650 FOR J=1 TO N(Id)
20660 DRAW R(Id,Scr,J),R(Id,Scr+1,J)
20670 NEXT J
20680 LORG 3
20690 CSIZE 2
20700 CLIP -49*Amax/39,85*Amax/39,-19*Amax/17,23*Amax/17
20710 MOVE 45*Amax/39,(23-Iposi)/25*Amax
20720 LABEL Simbol$(Id)
20730 MOVE 47*Amax/39,(23-Iposi)/25*Amax
20740 LABEL A$(Id)
20750 MOVE 45*Amax/39,Amax*(22-Iposi)/25
20760 LABEL "c ="
20770 MOVE 49*Amax/39,Amax*(22-Iposi)/25
20780 LABEL C(Id)
20790 PENUP
```

```
20800 Iposi=Iposi+3
20810 GOTO 20500
20820 RETURN
20830 REM DIBUIX DE LES GRAFIQUES
20840 PRINTER IS 1
20850 PRINT "SISTEMES CROMATICS"
20860 FOR I=1 TO 3
20870 PRINT I;" ";At$(I+4,0);At$(I+4,1)
20880 NEXT I
20890 INPUT "PER QUIN SISTEMA CROMATIC",Scr
20900 IF Scr<1 OR Scr>3 THEN 20890
20910 GOSUB 15370
20920 Amax=.9
20930 IF Scr=3 THEN Amax=.7
20940 Pas=.1
20950 WINDOW -7*Amax/39,60*Amax/39,-Amax*2/17,19*Amax/17
20960 PEN 1
20970 LORG 6
20980 CSIZE 3
20990 FOR I=0 TO Amax-Pas/3 STEP Pas
21000 MOVE I,-.01
21010 LABEL I
21020 NEXT I
21030 CSIZE 3.5
21040 MOVE Amax,-.01
21050 LABEL At$(Scr+4,0)
21060 LORG 8
21070 CSIZE 3
21080 FOR I=-0 TO Amax-Pas/3 STEP Pas
21090 MOVE 0,I
21100 LABEL I
21110 NEXT I
21120 CSIZE 3.5
21130 MOVE 0,Amax
21140 LABEL At$(Scr+4,1)
21150 CLIP 0,Amax,0,Amax
21160 AXES Pas/5,Pas/5,0,0
21170 AXES Pas/5,Pas/5,Amax,Amax
21180 MOVE Lim(4,0,INT((Scr-1)/2)),Lim(4,1,INT((Scr-1)/2))
21190 FOR I=5 TO 65
21200 DRAW Lim(I,0,INT((Scr-1)/2)),Lim(I,1,INT((Scr-1)/2))
21210 NEXT I
21220 Scr=5+2*Scr
21230 IF Scr=11 THEN Scr=13
21240 LORG 5
21250 CSIZE 2
21260 MOVE Xg,Yg
21270 IF Scr=13 THEN MOVE Un,Vn
21280 LABEL "+"
21290 PENUP
```

```
21300 Iposi=1
21310 INPUT "Per quin indicador (negatiu per acabar)",Idc
21320 IF Idc<0 THEN 22880
21330 Id=Idc
21340 CLIP 0,Amax,0,Amax
21350 IF Inc(Id)>0 THEN 21380
21360 GOSUB 11570
21370 GOSUB 12510
21380 PEN Col(Id)
21390 FOR J=1 TO N(Id)
21400 MOVE R(Id,Scr,J),R(Id,Scr+1,J)
21410 LABEL Simbol$(Id)
21420 NEXT J
21430 CLIP -5*Amax/39,62*Amax/39,-Amax/17,20*Amax/17
21440 CSIZE 2
21450 LORG 2
21460 MOVE 41*Amax/39,Amax*(50-Iposi)/50
21470 LABEL Simbol$(Id)
21480 MOVE 42*Amax/39,Amax*(50-Iposi)/50
21490 LABEL A$(Id)
21500 MOVE 41*Amax/39,Amax*(49-Iposi)/50
21510 LABEL "c ="
21520 MOVE 43*Amax/39,Amax*(49-Iposi)/50
21530 LABEL C(Id)
21540 PENUP
21550 IF Scr=9 THEN 21660
21560 CLIP 0,Amax,0,Amax
21570 LORG 5
21580 CSIZE 2
21590 MOVE R(Id,Scr,1),R(Id,Scr+1,1)
21600 FOR J=1 TO N(Id)
21610 DRAW R(Id,Scr,J),R(Id,Scr+1,J)
21620 NEXT J
21630 PENUP
21640 Iposi=Iposi+3
21650 GOTO 21310
21660 INPUT "1 o 2 viratges",Jnv
21670 IF Jnv<>1 AND Jnv<>2 THEN 21660
21680 INPUT "Punt de la forma acida i de la basica pel viratge 1",X1,X2
21690 Sn=.5
21700 IF ABS(R(Id,10,X2)-R(Id,10,X1))>ABS(R(Id,9,X2)-R(Id,9,X1)) THEN Sn=-.5
21710 Sne=Sn
21720 FOR J=X1 TO X2
21730 Auxmin(0,J)=R(Id,9.5-Sn,J)
21740 Auxmin(1,J)=R(Id,9.5+Sn,J)
21750 NEXT J
21760 CALL Regresio(X1,X2,Pend1,Ordi,Auxmin(*))
21770 Xa=Auxmin(0,X1)
21780 Xb=Auxmin(0,X2)
21790 Ya=Ordi+Pendi*Xa
```

```
21800 IF Sn=.5 THEN 21840
21810 D=Xa
21820 Xa=Ya
21830 Ya=D
21840 FOR J=X1 TO X2
21850 Auxmin(0,J)=R(Id,4.5-Sne,J)
21860 Auxmin(1,J)=R(Id,12,J)
21870 NEXT J
21880 CALL Regresio(X1,X2,Pend3,Ord3,Auxmin(*))
21890 Qea=(Ord3+Pend3*Auxmin(0,X1))/C(Id)
21900 PRINT Xa,Ya,Qea
21910 CSIZE 2
21920 LORG 2
21930 MOVE 41*Amax/39,20/25*Amax
21940 LABEL "forma acida:"
21950 MOVE 41*Amax/39,19/25*Amax
21960 LABEL "Qx=      Qy="
21970 MOVE 42.5*Amax/39,19/25*Amax
21980 LABEL INT(Xa*1000+.5)/1000
21990 MOVE 48*Amax/39,19/25*Amax
22000 LABEL INT(Ya*1000+.5)/1000
22010 MOVE 41*Amax/39,18/25*Amax
22020 LABEL "E ="
22030 MOVE 42.5*Amax/39,18/25*Amax
22040 LABEL INT(Qea+.5)
22050 IF Jnv=1 THEN
22060 Yb=Ord1+Pend1*Xb
22070 IF Sn=.5 THEN 22110
22080 D=Xb
22090 Xb=Yb
22100 Yb=D
22110 Qeb=(Ord3+Pend3*Auxmin(0,X2))/C(Id)
22120 PRINT Xb,Yb,Qeb
22130 MOVE 41*Amax/39,17/25*Amax
22140 LABEL "forma basica:"
22150 MOVE 41*Amax/39,16/25*Amax
22160 LABEL "Qx=      Qy="
22170 MOVE 42.5*Amax/39,16/25*Amax
22180 LABEL INT(Xb*1000+.5)/1000
22190 MOVE 48*Amax/39,16/25*Amax
22200 LABEL INT(Yb*1000+.5)/1000
22210 MOVE 41*Amax/39,15/25*Amax
22220 LABEL "E ="
22230 MOVE 42.5*Amax/39,15/25*Amax
22240 LABEL INT(Qeb+.5)
22250 MOVE Xa,Ya
22260 DRAW Xb,Yb
22270 ELSE
22280 IF Sn=.5 THEN 22310
22290 Ord1=-Ord1/Pend1
```



```
22300 Pend1=1/Pend1
22310 PENUP
22320 INPUT "Punt de la forma acida i de la basica pel viratge 2",X1,X2
22330 Sn=.5
22340 IF ABS(R(Id,10,X2)-R(Id,10,X1))>ABS(R(Id,9,X2)-R(Id,9,X1)) THEN Sn=-.5
22350 FOR J=X1 TO X2
22360 Auxmin(0,J)=R(Id,9.5-Sn,J)
22370 Auxmin(1,J)=R(Id,9.5+Sn,J)
22380 NEXT J
22390 CALL Regresio(X1,X2,Pend2,Ord2,Auxmin(*))
22400 Xb=Auxmin(0,X2)
22410 Yb=Ord2+Pend2*Xb
22420 IF Sn=.5 THEN 22480
22430 D=Xb
22440 Xb=Yb
22450 Yb=D
22460 Ord2=-Ord2/Pend2
22470 Pend2=1/Pend2
22480 Xi=(Ord1-Ord2)/(Pend2-Pend1)
22490 Yi=(Ord1*Pend2-Ord2*Pend1)/(Pend2-Pend1)
22500 FOR J=X1 TO X2
22510 Auxmin(0,J)=R(Id,4.5-Sne,J)
22520 Auxmin(1,J)=R(Id,12,J)
22530 NEXT J
22540 CALL Regresio(X1,X2,Pend4,Ord4,Auxmin(*))
22550 Qeb=(Ord4+Pend4*Auxmin(0,X2))/C(Id)
22560 Qei=(Ord3*Pend4-Ord4*Pend3)/((Pend4-Pend3)*C(Id))
22570 MOVE 41*Amax/39,17/25*Amax
22580 LABEL "forma intermedia:"
22590 MOVE 41*Amax/39,16/25*Amax
22600 LABEL "Qx=      Qy="
22610 MOVE 42.5*Amax/39,16/25*Amax
22620 LABEL INT(Xi*1000+.5)/1000
22630 MOVE 48*Amax/39,16/25*Amax
22640 LABEL INT(Yi*1000+.5)/1000
22650 MOVE 41*Amax/39,15/25*Amax
22660 LABEL "E ="
22670 MOVE 42.5*Amax/39,15/25*Amax
22680 LABEL INT(Qei+.5)
22690 MOVE 41*Amax/39,14/25*Amax
22700 LABEL "forma basica:"
22710 MOVE 41*Amax/39,13/25*Amax
22720 LABEL "Qx=      Qy="
22730 MOVE 42.5*Amax/39,13/25*Amax
22740 LABEL INT(Xb*1000+.5)/1000
22750 MOVE 48*Amax/39,13/25*Amax
22760 LABEL INT(Yb*1000+.5)/1000
22770 MOVE 41*Amax/39,12/25*Amax
22780 LABEL "E ="
22790 MOVE 42.5*Amax/39,12/25*Amax
```

```
22800 LABEL INT(Qeb+.5)
22810 PRINT Xi,Yi,Qei
22820 PRINT Xb,Yb,Qeb
22830 MOVE Xa,Ya
22840 DRAW Xi,Yi
22850 DRAW Xb,Yb
22860 END IF
22870 PENUP
22880 RETURN
22890 REM FINAL
22900 PRINTER IS 1
22910 GCLEAR
22920 END
22930 SUB Regresio(Ib,Ia,Pend,Ord,Auxmin(*))
22940 N=0
22950 Sx=0
22960 Sx2=0
22970 Sy=0
22980 Sy2=0
22990 Sxy=0
23000 FOR I=Ib TO Ia
23010 N=N+1
23020 Sx=Sx+Auxmin(0,I)
23030 Sx2=Sx2+Auxmin(0,I)^2
23040 Sy=Sy+Auxmin(1,I)
23050 Sy2=Sy2+Auxmin(1,I)^2
23060 Sxy=Sxy+Auxmin(0,I)*Auxmin(1,I)
23070 NEXT I
23080 Dr=N*Sx2-Sx^2
23090 Pend=(N*Sxy-Sx*Sy)/Dr
23100 Ord=(Sx2*Sy-Sxy*Sx)/Dr
23110 SUBEND
```

PROGRAMA DIELECTRIC

El programa DIELECTRIC està escrit també en BASIC per a l'ordinador HP, serie 200, model 16 i calcula i representa gràficament la variació del pK de l'àcid pícric, el picrat de tetrabutylamoni i l'hidròxid de tetrabutylamoni (calculat pel mateix programa, a partir de dades conductimètriques, per l'equació de Shedlovsky) amb l'addició de diferents solvents. Representa també $1/(pk-C)$ en front del volum de solvent addicionat i pK en front de $D1/D$. El programa calcula, a més, les constants A, B i B' per a cada substància i solvent, segons les equacions desenvolupades en el Capítol VII, i les constants B previstes teòricament a partir de les constants dielèctriques dels solvents segons l'equació (7.31).

```
1000 REM PROGRAMA DIELECTRIC
1010 REM Martí Rosés i Pascual. Departament de Química Analítica. Universitat
de Barcelona 1986.
1020 OPTION BASE 1
1030 DIM L(3,6,9),Gd(3,6,9),Y(3,6,9),Pk(3,6,9),Pky(3,6,9),V(3,9),Vi(3),Ci(3),L0
(3),Vmax(2,3,6),B(3,6),A(3,6),B1(3,6),Pk0(3),Pkt(3),C(3,9),A1(3,6),D(6),Bt(6)
1040 DIM D1s1(3,6,9),D1s2(3,6,9),A$(3)[6],D$(6)[12],A0(3),Am1(3),Am2(3),I1$(44)
,I2$(40),I3$(33),I4$(50),I5$(17),I6$(25),Cond(3,6,9),S$(3)[11]
1050 REM FORMATS D'IMPRESIO
1060 I1$="D.3D,3(X,2D.3D),2(X,2D.2D),X,D.2DE,2(X,D.3D)"
1070 I2$="6A,X,2D,X,D.2DE,X,2D.D,X,D.DE,4(X,2D.2D)"
1080 I3$="12A,2(3(X,D.2D),X,4D.D,2(X,3D.D))"
1090 I4$="5A,D.2D,2X,4A,3D,2X,5A,D.3DE,2X,4A,3D.D,2X,5A,D.DE"
1100 I5$="12A,2(5X,7A,D.3D)"
1110 I6$="12A,2(3X,2D.D),3(3X,D.2D)"
1120 REM DADES SUBSTANCIES I DISSOLVENTS
1130 DATA HPI,*,Bu4NPi,0,Bu4NOH,+,Hexa,1.89,Benze,2.28,Isopropanol,19.9,Etanol,
24.3,Metanol,32.6,Aigua,78.3
1140 REM DADES DE VOLUMS
1150 DATA 0,.1,.2,.4,1,2,3,5,10
1160 REM DADES PEL HPI
1170 DATA 55,4.571E-4,17.8
1180 DATA 4,4,.985,.981,.974,.959,.911,.83,.752,.607,.335,2.5,2.5,.987,.975,.96
3,.939,.87,.763,.664,.503,.248
1190 DATA 4,4,.987,.996,1.008,1.031,1.089,1.177,1.26,1.41,1.71,2.5,2.5,.968,.99
2,1.015,1.06,1.188,1.39,1.59,1.95,2.71
1200 DATA 1.5,1.5,.978,1.014,1.057,1.134,1.35,1.72,2.06,2.69,4.07,.15,.15,.973,
1.296,1.59,2.07,3.11,4.5,5.7,7.66,11.48
1210 REM DADES PEL Bu4NPi
1220 DATA 52,1.917E-4,11.9
1230 DATA 4,4,.935,.934,.932,.925,.898,.849,.802,.695,.446,2.5,2.5,.931,.93,.92
9,.924,.901,.856,.805,.697,.447
1240 DATA 6,6,.93,.94,.947,.96,.999,1.057,1.111,1.205,1.38,2.5,2.5,.93,.952,.96
8,1.003,1.097,1.244,1.37,1.6,2
1250 DATA 1.5,1.5,.936,.971,1.006,1.069,1.25,1.53,1.78,2.2,3.01,1.5,1.5,.936,.9
74,1.004,1.072,1.265,1.58,1.83,2.15,2.28
1260 REM DADES PEL Bu4NOH
1270 DATA 51,1.961E-4,11.4
1280 DATA 4,4,.448,.441,.435,.427,.409,.383,.355,.3,.18,2.5,2.5,.454,.453,.449,
.441,.423,.395,.368,.312,.192
1290 DATA 6,6,.437,.441,.444,.451,.476,.514,.549,.619,.75,4,4,.464,.472,.48,.49
8,.56,.666,.768,.947,1.231
1300 DATA 1.5,1.5,.451,.476,.504,.562,.726,.973,1.178,1.49,2,1.5,1.5,.45,.478,.
508,.571,.752,1.031,1.221,1.43,1.59
1310 REM LECTURA DE LES DADES
1320 FOR J=1 TO 3
1330 READ A$(J),S$(J)
1340 NEXT J
1350 FOR Ji=1 TO 6
```

```
1360 READ D*(Ji),D(Ji)
1370 Bt(Ji)=(D(Ji)-10.9+1/10.9-1/D(Ji))/10.9
1380 NEXT Ji
1390 FOR I=1 TO 9
1400 READ V(3,I)
1410 NEXT I
1420 FOR J=1 TO 3
1430 READ Vi(J),Ci(J),L0(J)
1440 A0(J)=9.8734E-7/L0(J)+1.9E-8
1450 FOR Ji=1 TO 6
1460 READ Vmax(1,J,Ji),Vmax(2,J,Ji)
1470 Vmax(1,J,Ji)=Vmax(1,J,Ji)/(Vi(J)+Vmax(1,J,Ji))
1480 Vmax(2,J,Ji)=Vmax(2,J,Ji)/(Vi(J)+Vmax(2,J,Ji))
1490 FOR I=1 TO 9
1500 READ Cond(J,Ji,I)
1510 NEXT I
1520 NEXT Ji
1530 NEXT J
1540 GINIT
1550 GRAPHICS ON
1560 PRINTER IS 1
1570 PLOTTER IS 3,"INTERNAL"
1580 FOR J=1 TO 3
1590 Pkt(J)=LGT(4*PI*6.023E+23*A0(J)^3/3000)
1600 FOR I=1 TO 9
1610 V(J,I)=V(3,I)/(Vi(J)+V(3,I))
1620 C(J,I)=Ci(J)*(1-V(J,I))
1630 FOR Ji=1 TO 6
1640 L(J,Ji,I)=Cond(J,Ji,I)/(1000*C(J,I))
1650 NEXT Ji
1660 NEXT I
1670 NEXT J
1680 REM DIRECTORI
1690 ON KEY 0 LABEL "v,pK" " GOSUB 3370
1700 ON KEY 1 LABEL "D1'/D',pK" " GOSUB 5730
1710 ON KEY 2 LABEL "v,1/(pK-C)" " GOSUB 4100
1720 ON KEY 3 LABEL "FINAL" " GOTO 6470
1730 ON KEY 4 LABEL "D1/D,pK" " GOSUB 4980
1740 ON KEY 5 LABEL " " " GOTO 1690
1750 ON KEY 6 LABEL "PLOTTER" " GOSUB 3280
1760 ON KEY 7 LABEL "CALCUL TOTAL" " GOSUB 1800
1770 ON KEY 8 LABEL "BORRA GRAFICS" " GOSUB 3340
1780 ON KEY 9 LABEL "IMPRES. RESULT." " GOSUB 2280
1790 GOTO 1690
1800 REM CALCUL TOTAL
1810 FOR J=1 TO 3
1820 PRINT "EL C TEORIC ES: ";Pkt(J)
1830 INPUT "Per quin valor de C",Pk0(J)
1840 Ki=Pk0(J)
1850 GOSUB 2760
```

```
1860 Am2(J)=0
1870 FOR Ji=1 TO 6
1880 N0=0
1890 X1=0
1900 X2=0
1910 Y1=0
1920 Y2=0
1930 Xy=0
1940 FOR I=1 TO 9
1950 IF V(J,I)>Vmax(2,J,Ji) THEN 2030
1960 N0=N0+1
1970 X1=X1+V(J,I)
1980 X2=X2+V(J,I)^2
1990 Y1=Y1+Pk(J,Ji,I)
2000 Y2=Y2+Pk(J,Ji,I)^2
2010 Xy=Xy+V(J,I)*Pk(J,Ji,I)
2020 NEXT I
2030 Sxx=X2-X1^2/N0
2040 Syy=Y2-Y1^2/N0
2050 Sxy=Xy-X1*Y1/N0
2060 Mx=X1/N0
2070 My=Y1/N0
2080 P=Sxy/Sxx
2090 Q=My-P*Mx
2100 A1(J,Ji)=0
2110 B1(J,Ji)=P/(Q-Ki)
2120 Am2(J)=Am2(J)+A1(J,Ji)/6
2130 FOR I=1 TO 9
2140 D1s1(J,Ji,I)=1/(1+B(J,Ji)*V(J,I))
2150 D1s2(J,Ji,I)=1+B1(J,Ji)*V(J,I)
2160 IF D1s2(J,Ji,I)<0 THEN D1s2(J,Ji,I)=0
2170 NEXT I
2180 NEXT Ji
2190 NEXT J
2200 FOR I=1 TO 9
2210 D1s1(1,6,I)=1/(1+B(2,6)*V(1,I))
2220 D1s2(1,6,I)=1+B1(2,6)*V(1,I)
2230 IF D1s1(1,6,I)<0 THEN D1s1(1,6,I)=0
2240 IF D1s2(1,6,I)<0 THEN D1s2(1,6,I)=0
2250 NEXT I
2260 GOSUB 2310
2270 RETURN
2280 REM IMPRESIO DELS RESULTATS
2290 PRINTER IS 701
2300 PRINT CHR$(27)&"(s12huB";CHR$(27)&"&a10195M";
2310 FOR J=1 TO 3
2320 PRINT A$(J)
2330 PRINT USING I4#;"C =",Pk0(J),"Vi =",Vi(J),"Ci =",Ci(J),"L0 =",L0(J),"a0 =
",A0(J)
2340 FOR Ji=1 TO 6
```

```

2350 PRINT
2360 PRINT USING I5$;D$(Ji),"Vmax1 =",Vmax(1,J,Ji),"Vmax2 =",Vmax(2,J,Ji)
2370 PRINT
2380 PRINT "  V      L      GD      y      C.Eq      pK      1/(pK-C)      D1/D      D1'/D'"
2390 PRINT "-----"
2400 FOR I=1 TO 9
2410 PRINT USING I1$;V(J,I),Cond(J,Ji,I),Gd(J,Ji,I),Y(J,Ji,I),L(J,Ji,I),Pk(J,Ji
,I),Pky(J,Ji,I),D1s1(J,Ji,I),D1s2(J,Ji,I)
2420 NEXT I
2430 IF Ji=3 THEN PRINT CHR$(12)
2440 NEXT Ji
2450 PRINT CHR$(12)
2460 NEXT J
2470 PRINT "Subst. Vi      Ci      LO      a0      C      Cteo A      C+A"
2480 PRINT "-----"
2490 FOR J=1 TO 3
2500 PRINT USING I2$;A$(J),Vi(J),Ci(J),LO(J),A0(J),Pk0(J),Pkt(J),Am1(J),Am2(J)
2510 NEXT J
2520 PRINT
2530 PRINT
2540 PRINT
2550 FOR J=1 TO 3
2560 PRINT J;A$(J),
2570 NEXT J
2580 PRINT
2590 PRINT
2600 PRINT "
      B' "
      A      B      C+A
2610 PRINT "solvent      1      2      3      1      2      3      1      2      3      1
      2      3"
2620 PRINT "-----"
2630 FOR Ji=1 TO 6
2640 PRINT USING I3$;D$(Ji),A(1,Ji),A(2,Ji),A(3,Ji),B(1,Ji),B(2,Ji),B(3,Ji),A1(
1,Ji),A1(2,Ji),A1(3,Ji),B1(1,Ji),B1(2,Ji),B1(3,Ji)
2650 NEXT Ji
2660 PRINT
2670 PRINT
2680 PRINT "
      Vmax"
2690 PRINT "solvent      D      Bteor.      1      2      3"
2700 PRINT "-----"
2710 FOR Ji=1 TO 6
2720 PRINT USING I6$;D$(Ji),D(Ji),Bt(Ji),(Vmax(1,1,Ji)+Vmax(2,1,Ji))/2,(Vmax(1,
2,Ji)+Vmax(2,2,Ji))/2,(Vmax(1,3,Ji)+Vmax(2,3,Ji))/2
2730 NEXT Ji
2740 PRINT CHR$(12)
2750 RETURN
2760 REM SUBROUTINA CALCUL DEL pK. METODE DE SHEDLOVSKY.
2770 Vyt=0
2780 Nvy=0

```



```
2790 Am1(J)=0
2800 FOR Ji=1 TO 6
2810 FOR I=1 TO 9
2820 IF L(J,Ji,I)>=L0(J) THEN 2930
2830 Di=10.9*(1+B(J,Ji)*V(J,I))
2840 S=8.18E+5*L0(J)/(Di*303.15)^(3/2)+B2/(.332*SQR(Di*303.15))
2850 Z=S*SQR(C(J,I)*L(J,Ji,I))/L0(J)^(3/2)
2860 Sz=(Z/2+SQR(1+(Z/2)^2))^2
2870 Gd(J,Ji,I)=L(J,Ji,I)*Sz/L0(J)
2880 IF Gd(J,Ji,I)>=1 THEN 2930
2890 Y(J,Ji,I)=10^(-8.51*SQR(C(J,I)*Gd(J,Ji,I))/(1+7.77E+7*A0(J)*SQR(C(J,I)*Gd(
J,Ji,I))))
2900 Pk(J,Ji,I)=LGT((1-Gd(J,Ji,I))/(C(J,I)*(Gd(J,Ji,I)*Y(J,Ji,I))^2))
2910 Pky(J,Ji,I)=1/(Pk(J,Ji,I)-Ki)
2920 NEXT I
2930 N0=0
2940 X1=0
2950 X2=0
2960 Y1=0
2970 Y2=0
2980 Xy=0
2990 FOR I=1 TO 9
3000 IF V(J,I)>Vmax(1,J,Ji) THEN 3080
3010 N0=N0+1
3020 X1=X1+V(J,I)
3030 X2=X2+V(J,I)^2
3040 Y1=Y1+Pky(J,Ji,I)
3050 Y2=Y2+Pky(J,Ji,I)^2
3060 Xy=Xy+V(J,I)*Pky(J,Ji,I)
3070 NEXT I
3080 Sxx=X2-X1^2/N0
3090 Syy=Y2-Y1^2/N0
3100 Sxy=Xy-X1*Y1/N0
3110 Mx=X1/N0
3120 My=Y1/N0
3130 P=Sxy/Sxx
3140 D=My-P*Mx
3150 IF ABS(1-B(J,Ji)*D/P)<1.E-3 THEN 3180
3160 B(J,Ji)=P/D
3170 GOTO 2810
3180 B(J,Ji)=P/D
3190 A(J,Ji)=1/D
3200 IF N0<=2 THEN 3240
3210 Vy=(Syy-Sxy^2/Sxx)/(N0-2)
3220 Vyt=Vyt+Vy
3230 Nvy=Nvy+1
3240 Am1(J)=Am1(J)+A(J,Ji)/6
3250 NEXT Ji
3260 Vyt=Vyt/Nvy
3270 RETURN
```

```
3280 REM PLOTTER
3290 GINIT
3300 GRAPHICS ON
3310 PLOTTER IS 705,"HPGL"
3320 PRINTER IS 705
3330 RETURN
3340 REM BORRA GRAFICS
3350 GCLEAR
3360 RETURN
3370 REM GRAFICA v,pK
3380 Xi=0
3390 Xs=.2
3400 Pasx=.02
3410 Yi=2
3420 Ys=7
3430 Pasy=1
3440 WINDOW Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
3450 PEN 1
3460 LORG 6
3470 CSIZE 3
3480 FOR I=Xi TO Xs-Pasx STEP Pasx
3490 MOVE I,Yi-(Ys-Yi)/100
3500 LABEL I
3510 NEXT I
3520 CSIZE 3.5
3530 MOVE Xs,Yi-(Ys-Yi)/100
3540 LABEL "v"
3550 PENUP
3560 LORG 8
3570 CSIZE 3
3580 FOR I=Yi TO Ys-Pasy STEP Pasy
3590 MOVE Xi,I
3600 LABEL I
3610 NEXT I
3620 CSIZE 3.5
3630 MOVE Xi,Ys
3640 LABEL "pK "
3650 PENUP
3660 CLIP Xi,Xs,Yi,Ys
3670 AXES Pasx/2,Pasy/4,Xi,Yi
3680 AXES Pasx/2,Pasy/4,Xs,Ys
3690 CSIZE 2
3700 FOR J=1 TO 3
3710 FOR Ji=1 TO 6
3720 PEN Ji
3730 LINE TYPE 1
3740 FOR I=1 TO 9
3750 MOVE V(J,I),Pk(J,Ji,I)
3760 LABEL S$(J)
3770 NEXT I
```

```
3780 LINE TYPE 3*(J-2)+4
3790 MOVE Xi,A1(J,Ji)+(A1(J,Ji)-Pk0(J))*B1(J,Ji)*Xi
3800 DRAW Xs,A1(J,Ji)+(A1(J,Ji)-Pk0(J))*B1(J,Ji)*Xs
3810 PENUP
3820 NEXT Ji
3830 NEXT J
3840 PEN 1
3850 CLIP Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
3860 FOR J=1 TO 3
3870 LINE TYPE 1
3880 LORG 5
3890 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+Pasx/2,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
3900 LABEL S$(J)
3910 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
3920 LINE TYPE 3*(J-2)+4
3930 IDRAW Pasx,0
3940 LINE TYPE 1
3950 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+5*Pasx/4,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
3960 LORG 2
3970 CSIZE 2.2
3980 LABEL A$(J)
3990 NEXT J
4000 PENUP
4010 LINE TYPE 1
4020 CSIZE 3
4030 FOR Ji=1 TO 6
4040 PEN Ji
4050 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(Ji+3)*(Ys-Yi)/15
4060 LABEL D$(Ji)
4070 PENUP
4080 NEXT Ji
4090 RETURN
4100 REM GRAFICA v,1/(pK-C)
4110 Xi=0
4120 Xs=.2
4130 Pasx=.02
4140 Yi=Pky(1,1,1)
4150 Ys=Pky(1,1,1)
4160 FOR J=1 TO 3
4170 FOR Ji=1 TO 6
4180 FOR I=1 TO 9
4190 IF Pky(J,Ji,I)=0 THEN 4220
4200 IF Pky(J,Ji,I)<Yi THEN Yi=Pky(J,Ji,I)
4210 IF Pky(J,Ji,I)>Ys THEN Ys=Pky(J,Ji,I)
4220 NEXT I
4230 NEXT Ji
4240 NEXT J
4250 F=2
4260 Ys=Ys/2
4270 IF Ys<1 THEN F=10
```

```
4280 Yi=INT(Yi*F)/F
4290 Ys=INT((Ys)*F+1)/F
4300 Pasy=1/F
4310 WINDOW Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
4320 PEN 1
4330 LORG 6
4340 CSIZE 3
4350 FOR I=Xi TO Xs-Pasx STEP Pasx
4360 MOVE I,Yi-(Ys-Yi)/100
4370 LABEL I
4380 NEXT I
4390 CSIZE 3.5
4400 MOVE Xs,Yi-(Ys-Yi)/100
4410 LABEL "v"
4420 PENUP
4430 LORG 8
4440 CSIZE 3
4450 FOR I=Yi TO Ys-Pasy STEP Pasy
4460 MOVE Xi,I
4470 LABEL I
4480 NEXT I
4490 CSIZE 2
4500 MOVE Xi,Ys
4510 LABEL "1/(pK-C)"
4520 PENUP
4530 CLIP Xi,Xs,Yi,Ys
4540 AXES Pasx/2,Pasy/5,Xi,Yi
4550 AXES Pasx/2,Pasy/5,Xs,Ys
4560 CSIZE 2
4570 FOR J=1 TO 3
4580 FOR Ji=1 TO 6
4590 PEN Ji
4600 LINE TYPE 1
4610 FOR I=1 TO 9
4620 IF Pky(J,Ji,I)=0 THEN 4650
4630 MOVE V(J,I),Pky(J,Ji,I)
4640 LABEL S$(J)
4650 NEXT I
4660 LINE TYPE 3*(J-2)+4
4670 MOVE Xi,1/A(J,Ji)+B(J,Ji)*Xi/A(J,Ji)
4680 DRAW Xs,1/A(J,Ji)+B(J,Ji)*Xs/A(J,Ji)
4690 PENUP
4700 NEXT Ji
4710 NEXT J
4720 PEN 1
4730 CLIP Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
4740 FOR J=1 TO 3
4750 LINE TYPE 1
4760 LORG 5
4770 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+Pasx/2,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
```

```
4780 LABEL S$(J)
4790 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
4800 LINE TYPE 3*(J-2)+4
4810 IDRAW Pasx,0
4820 LINE TYPE 1
4830 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+5*Pasx/4,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
4840 LORG 2
4850 CSIZE 2.2
4860 LABEL A$(J)
4870 NEXT J
4880 PENUP
4890 LINE TYPE 1
4900 CSIZE 3
4910 FOR Ji=1 TO 6
4920 PEN Ji
4930 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(Ji+3)*(Ys-Yi)/15
4940 LABEL D$(Ji)
4950 PENUP
4960 NEXT Ji
4970 RETURN
4980 REM GRAFICA D1/D,pK
4990 Xi=.4
5000 Xs=1.4
5010 Pasx=.2
5020 Yi=2
5030 Ys=7
5040 Pasy=1
5050 WINDOW Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
5060 PEN 1
5070 LORG 6
5080 CSIZE 3
5090 FOR I=Xi TO Xs-Pasx STEP Pasx
5100 MOVE I,Yi-(Ys-Yi)/100
5110 LABEL I
5120 NEXT I
5130 CSIZE 3.5
5140 MOVE Xs,Yi-(Ys-Yi)/100
5150 LABEL "D1/D"
5160 PENUP
5170 LORG 8
5180 CSIZE 3
5190 FOR I=Yi TO Ys-Pasy STEP Pasy
5200 MOVE Xi,I
5210 LABEL I
5220 NEXT I
5230 CSIZE 3.5
5240 MOVE Xi,Ys
5250 LABEL "pK "
5260 PENUP
5270 CLIP Xi,Xs,Yi,Ys
```

```
5280 AXES Pasx/2,Pasy/4,Xi,Yi
5290 AXES Pasx/2,Pasy/4,Xs,Ys
5300 CSIZE 2
5310 FOR J=1 TO 3
5320 FOR Ji=1 TO 6
5330 PEN Ji
5340 LINE TYPE 1
5350 FOR I=1 TO 9
5360 MOVE D1s1(J,Ji,I),Pk(J,Ji,I)
5370 LABEL S$(J)
5380 NEXT I
5390 NEXT Ji
5400 PENUP
5410 PEN 1
5420 LINE TYPE 3*(J-2)+4
5430 MOVE Xi,Pk0(J)+Am1(J)*Xi
5440 DRAW Xs,Pk0(J)+Am1(J)*Xs
5450 PENUP
5460 NEXT J
5470 PEN 1
5480 CLIP Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
5490 FOR J=1 TO 3
5500 LINE TYPE 1
5510 LORG 5
5520 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+Pasx/4,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
5530 LABEL S$(J)
5540 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
5550 LINE TYPE 3*(J-2)+4
5560 IDRAW Pasx/2,0
5570 LINE TYPE 1
5580 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+5*Pasx/8,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
5590 LORG 2
5600 CSIZE 2.2
5610 LABEL A$(J)
5620 NEXT J
5630 PENUP
5640 LINE TYPE 1
5650 CSIZE 3
5660 FOR Ji=1 TO 6
5670 PEN Ji
5680 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(Ji+3)*(Ys-Yi)/15
5690 LABEL D$(Ji)
5700 PENUP
5710 NEXT Ji
5720 RETURN
5730 REM GRAFICA D1'/D',pK
5740 Xi=.4
5750 Xs=1.4
5760 Pasx=.2
5770 Yi=2
```

```
5780 Ys=7
5790 Pasy=1
5800 WINDOW Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
5810 PEN 1
5820 LORG 6
5830 CSIZE 3
5840 FOR I=Xi TO Xs-Pasx STEP Pasx
5850 MOVE I,Yi-(Ys-Yi)/100
5860 LABEL I
5870 NEXT I
5880 CSIZE 3.5
5890 MOVE Xs,Yi-(Ys-Yi)/100
5900 LABEL "D1'/D'"
5910 PENUP
5920 LORG 8
5930 CSIZE 3
5940 FOR I=Yi TO Ys-Pasy STEP Pasy
5950 MOVE Xi,I
5960 LABEL I
5970 NEXT I
5980 CSIZE 3.5
5990 MOVE Xi,Ys
6000 LABEL "pK "
6010 PENUP
6020 CLIP Xi,Xs,Yi,Ys
6030 AXES Pasx/2,Pasy/4,Xi,Yi
6040 AXES Pasx/2,Pasy/4,Xs,Ys
6050 CSIZE 2
6060 FOR J=1 TO 3
6070 FOR Ji=1 TO 6
6080 PEN Ji
6090 LINE TYPE 1
6100 FOR I=1 TO 9
6110 MOVE Dis2(J,Ji,I),Pk(J,Ji,I)
6120 LABEL S$(J)
6130 NEXT I
6140 PENUP
6150 NEXT Ji
6160 PEN 1
6170 LINE TYPE 3*(J-2)+4
6180 MOVE Xi,Pk0(J)+(Am2(J)-Pk0(J))*Xi
6190 DRAW Xs,Pk0(J)+(Am2(J)-Pk0(J))*Xs
6200 PENUP
6210 NEXT J
6220 CLIP Xi-10*(Xs-Xi)/39,Xs+18*(Xs-Xi)/39,Yi-2*(Ys-Yi)/17,Ys+2*(Ys-Yi)/17
6230 FOR J=1 TO 3
6240 LINE TYPE 1
6250 LORG 5
6260 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+Pasx/4,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
6270 LABEL S$(J)
```



```
6280 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
6290 LINE TYPE 3*(J-2)+4
6300 IDRAW Pasx/2,0
6310 LINE TYPE 1
6320 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39+5*Pasx/8,Ys-(J-1)*(Ys-Yi)/15
6330 LORG 2
6340 CSIZE 2.2
6350 LABEL A$(J)
6360 NEXT J
6370 PENUP
6380 LINE TYPE 1
6390 CSIZE 3
6400 FOR Ji=1 TO 6
6410 PEN Ji
6420 MOVE Xs+2*(Xs-Xi)/39,Ys-(Ji+3)*(Ys-Yi)/15
6430 LABEL D$(Ji)
6440 PENUP
6450 NEXT Ji
6460 RETURN
6470 REM FINAL
6480 GCLEAR
6490 PRINTER IS 1
6500 END
```

DADES EXPERIMENTALS

Hom dóna a les pàgines següents les dades experimentals obtingudes durant la realització del present treball. Hom ha dividit aquestes dades en tres grans grups, segons hom les hagi obtingut a partir de mètodes conductimètrics, potenciomètrics o espectrofotomètrics.

DADES CONDUCTIMETRIQUES

Aquestes dades han estat emprades per calcular les constants de dissociació i de formació d'ions triples (pels mètodes de Fuoss-Kraus i de Shedlovsky) de les sals de tetrabutilamoní dels diferents àcids estudiats i també de l'hidròxid de tetrabutilamoní i de l'àcid pícric, mitjançant el programa KFKS.

Hom dóna aquestes dades per a dues determinacions diferents efectuades de cada substància. Com el mètode emprat ha estat l'addició a 50 mL de t-butanol pur d'una solució de la sal de concentració determinada, hom dóna només el nom de l'àcid de partida i les dades de conductivitat específica (en $\mu(\text{ohm}^{-1})$) obtingudes per a les addicions de volum següents: .1, .2, .5, .8, 1.2, 1.8, 2.6 3.6, 5, 6.4, 8, 10, 12.5, 16 i en alguns casos 20 mL, junt amb la concentració de la sal entre parèntesis. Per a les sals d'algunes mercaptopirimidines els volums addicionats han estat diferents, ja que aquestes substàncies són molt insolubles, en aquests casos hom es dóna a continuació de les conductivitats. Els intervals de linealitat de les corbes de Fuoss-Kraus i de Shedlovsky consten en el Capítol III i hom no les dóna aquí.

4-nitrofenol:

.140, .268, .546, .782, 1.052, 1.40, 1.71, 2.22, 2.74, 3.20,
3.66, 4.18, 4.75, 5.45, 6.15, (6.620e-3)
.108, .192, .401, .585, .794, 1.064, 1.30, 1.71, 2.11, 2.47,
2.82, 3.22, 3.65, 4.18, 4.70, (4.49e-3)

4-bromofenol:

.105, .160, .313, .430, .560, .722, .903, 1.097, 1.33, 1.54,
1.75, 1.98, 2.24, 2.56, 2.89, (5.517e-3)
.081, .129, .242, .332, .433, .552, .706, .863, 1.052, 1.216,
1.38, 1.56, 1.76, 2.00, (4.012e-3)

2,6-diclorofenol:

.086, .137, .226, .292, .367, .457, .560, .671, .804, .923,
1.043, 1.183, 1.33, 1.52, 1.72, (5.231e-3)
.102, .149, .237, .307, .384, .481, .588, .706, .851, .982,
1.124, 1.271, 1.45, 1.66, 1.87, (5.473e-3)

2,4-diclorofenol:

.097, .158, .288, .400, .509, .653, .810, .978, 1.186, 1.36,
1.54, 1.74, 1.96, 2.24, (4.895e-3)
.106, .175, .321, .431, .554, .709, .883, 1.067, 1.289, 1.49,
1.68, 1.91, 2.16, 2.47, 2.78, (5.817e-3)

3-nitrofenol:

.092, .161, .329, .466, .624, .824, 1.047, 1.284, 1.57, 1.82,
2.08, 2.36, 2.68, 3.05, 3.42, (4.413e-3)
.110, .187, .374, .532, .705, .929, 1.176, 1.44, 1.76, 2.04,
2.33, 2.65, 3.00, 3.43, 3.86, (5.216e-3)

3-bromofenol:

.095, .138, .252, .341, .439, .559, .695, .836, 1.008, 1.160,
1.31, 1.48, 1.67, 1.90, 2.13, (4.413e-3)
.094, .151, .278, .373, .479, .615, .765, .922, 1.116, 1.288,
1.46, 1.65, 1.87, 2.14, 2.41, (5.216e-3)

3,5-diclorofenol:

.090, .156, .293, .399, .517, .663, .825, 1.001, 1.212, 1.39,
1.58, 1.79, 2.02, 2.29, 2.58, (4.493e-3)

.099, .164, .303, .412, .531, .683, .850, 1.030, 1.243, 1.43,
1.63, 1.84, 2.08, 2.38, (4.814e-3)

2,4,6-triclorofenol:

.096, .153, .283, .368, .470, .598, .739, .888, 1.072, 1.234,
1.40, 1.58, 1.79, 2.04, 2.30, (5.135e-3)

.097, .157, .281, .377, .480, .609, .754, .907, 1.093, 1.258,
1.43, 1.62, 1.82, 2.09, 2.35, (5.336e-3)

2-clorofenol:

.095, .146, .258, .341, .432, .547, .673, .809, .976, 1.123,
1.275, 1.44, 1.63, 1.87, 2.11, (5.416e-3)

.103, .160, .277, .366, .464, .586, .721, .866, 1.044, 1.202,
1.36, 1.55, 1.75, 2.01, 2.27, (6.018e-3)

4-clorofenol:

.107, .174, .323, .445, .585, .764, .961, 1.166, 1.42, 1.65,
1.87, 2.13, 2.41, 2.75, 3.09, (5.617e-3)

.103, .170, .328, .453, .597, .779, .983, 1.197, 1.46, 1.70,
1.93, 2.20, 2.86, 3.23, (5.817e-3)

2-nitrofenol:

.095, .152, .262, .347, .439, .551, .679, .813, .977, 1.128,
1.273, 1.44, 1.62, 1.85, (4.814e-3)

.088, .146, .255, .340, .429, .544, .668, .801, .962, 1.104,
1.247, 1.41, 1.58, 1.80, 2.02, (4.748e-3)

2-mercaptopyrimidina:

.080, .123, .203, .262, .324, .400, .378, .568, .646, .712,
.784, .855, .921, 1.023, 1.101, (1.207e-3), vol: .4, .8, 2,
3.2, 4.8, 7.2, 10.4, 15, 20, 25, 32, 40, 50, 70, 93
.099, .170, .220, .278, .346, .421, .499, .590, .666, .741,
.821, .964, 1.105, (1.605e-3), vol: .4, 1, 1.6, 2.4, 3.6, 5.2,
7.2, 10, 12.8, 16, 20, 30, 45

2-tiouracil:

.088, .143, .294, .413, .548, .716, .903, 1.107, 1.34, 1.55,
1.76, 1.99, 2.25, 2.56, 2.86, (4.104e-3)
.091, .155, .311, .435, .571, .748, .910, 1.108, 1.35, 1.55,
1.78, 2.01, 2.31, 2.60, (2.314e-3), vol: .2, .4, 1.0, 1.6, 2.4,
3.6, 5, 7, 10, 13, 17, 22, 30, 40

ditiouracil:

.072, .131, .269, .378, .501, .652, .824, 1.006, 1.222, 1.41,
1.60, 1.81, 2.03, 2.31, 2.57, (3.300e-3)
.081, .142, .290, .409, .540, .707, .890, 1.083, 1.32, 1.53,
1.73, 1.95, 2.20, 2.50, (3.863e-3)

4-metilditiouracil:

.048, .082, .165, .229, .301, .388, .473, .589, .681, .741,
.793, .861, (4.980e-4), vol: .2, .8, 2, 3.2, 4.8, 7.2, 10, 15,
20, 24, 28, 34
.046, .079, .162, .226, .298, .386, .478, .582, .669, .741,
.819, .891, .962, 1.062, 1.139, (4.829e-4), vol: .4, .8, 2,
3.2, 4.8, 7.2, 10.4, 15, 20, 25, 32, 40, 50, 70, 93

4,5-diamino-2-tiouracil:

.026, .039, .073, .100, .130, .167, .206, .251, .290, .320,
.355, .384, .413, .453, .488, (1.81e-4), vol: .4, .8, 2, 3.2,
4.8, 7.2, 10.4, 15, 20, 25, 32, 40, 50, 70, 92
.025, .040, .063, .086, .113, .147, .183, .224, .258, .288,

.316, .345, .374, .405, .438, (1.610e-4), vol: .5, 1, 2, 3.2, 4.8, 7.2, 10.4, 15, 20, 25, 32, 40, 50, 70, 93

4,5-diamino-6-mercaptopyrimidina:

.085, .128, .216, .280, .352, .440, .539, .648, .776, .893, 1.010, 1.140, 1.284, 1.46, (4.628e-3)
.073, .115, .191, .248, .312, .390, .478, .568, .678, .775, .872, .979, 1.098, 1.246, 1.40, (3.944e-3)

4-amino-2-tiouracil:

.085, .125, .218, .295, .374, .476, .586, .704, .846, .974, 1.101, 1.241, 1.39, 1.57, 1.76, (3.742e-3)
.073, .117, .211, .287, .370, .471, .586, .703, .847, .975, 1.113, 1.253, 1.41, 1.58, (3.662e-3)

4-metil-2-tiouracil:

.073, .124, .260, .368, .491, .642, .816, .996, 1.222, 1.41, 1.60, 1.83, 2.08, 2.36, (3.702e-3)
.081, .138, .276, .388, .512, .668, .842, 1.029, 1.255, 1.45, 1.64, 1.86, 2.10, 2.40, (4.104e-3)

barbital:

.103, .157, .279, .376, .483, .615, .769, .930, 1.130, 1.31, 1.49, 1.68, 1.90, 2.18, 2.45, (5.754e-3)
.079, .127, .236, .317, .407, .521, .648, .783, .946, 1.094, 1.237, 1.40, 1.57, 1.80, (4.265e-3)

fenobarbital:

.084, .133, .223, .294, .371, .470, .576, .692, .836, .964, 1.090, 1.231, 1.39, 1.59, 1.79, (5.030e-3)
.076, .120, .204, .333, .419, .512, .612, .732, .842, .950, 1.094, 1.232, 1.40, (4.024e-3)

hexobarbital:

.089, .133, .230, .304, .388, .491, .605, .724, .872, 1.022,
1.155, 1.31, 1.46, 1.66, (4.225e-3)
.072, .127, .227, .306, .389, .492, .607, .735, .883, 1.016,
1.150, 1.297, 1.46, 1.65, 1.84, (4.145e-3)

heptabarbital:

.088, .132, .228, .302, .384, .482, .593, .717, .868, .996,
1.126, 1.270, 1.44, 1.63, (4.628e-3)
.075, .121, .207, .271, .344, .434, .531, .637, .764, .874,
.991, 1.115, 1.251, 1.42, 1.59, (4.064e-3)

àcid acètic:

.118, .191, .361, .493, .641, .829, 1.038, 1.267, 1.54, 1.80,
2.06, 2.34, 2.68, 3.10, (6.921e-3)
.103, .177, .354, .486, .633, .818, 1.035, 1.238, 1.53, 1.77,
2.02, 2.27, 2.58, 2.99, (5.915e-3)

àcid cloroacètic:

.102, .172, .311, .417, .537, .684, 1.010, 1.244, 1.46, 1.65,
1.88, 2.13, 2.44, (5.714e-3)
.110, .177, .322, .431, .555, .704, .877, 1.061, 1.286, 1.48,
1.68, 1.92, 2.18, (6.438e-3)

àcid dicloroacètic:

.101, .172, .312, .418, .531, .678, .837, .993, 1.221, 1.41,
1.60, 1.82, 2.05, 2.35, (5.714e-3)
.110, .181, .334, .448, .574, .727, .899, 1.075, 1.32, 1.52,
1.72, 1.95, 2.20, 2.51, (6.398e-3)

àcid tricloroacètic:

.104, .171, .310, .410, .528, .669, .831, .999, 1.204, 1.39,
1.58, 1.80, 2.02, 2.32, (5.392e-3)
.110, .185, .331, .445, .566, .717, .888, 1.059, 1.31, 1.51,
1.72, 1.95, 2.21, 2.55, (6.398e-3)

Les constants de dissociació de les següents substàncies van ésser determinades per preparació de diverses solucions de concentració coneguda i mesura de la seva conductivitat, hom dóna la conductivitat equivalent de cada solució i entre parèntesi la seva concentració:

àcid pícric:

6.95 (1.23e-5), 5.76 (2.45e-5), 4.54 (4.90e-5), 3.42 (9.80e-5),
2.53 (1.96e-4), 1.87 (3.92e-4), 1.38 (7.84e-4), 1.01 (1.57e-3),
.748 (3.14e-3), .567 (6.27e-3), .451 (1.25e-2)
4.23 (6.04e-5), 2.40 (2.51e-4), 1.78 (5.02e-4), 1.28 (1.00e-3),
1.07 (1.51e-3), .882 (2.51e-3), .665 (5.02e-3), .505 (1.00e-2),
.435 (1.51e-2), .369 (2.51e-2)

picrat de tetrabutylamoni:

13.44 (5.73e-6), 11.52 (1.15e-5), 8.73 (2.29e-5), 6.81
(5.73e-5), 5.87 (9.17e-5), 5.61 (1.15e-4), 4.41 (2.29e-4), 3.11
(5.73e-4), 2.35 (1.15e-3)
13.45 (4.46e-6), 10.22 (1.07e-5), 10.00 (1.43e-5), 9.49
(1.78e-5), 8.62 (2.68e-5), 8.00 (3.57e-5), 7.56 (4.46e-5), 7.10
(5.35e-5), 6.61 (7.13e-5), 6.13 (8.92e-5), 5.82 (1.07e-4), 5.39
(1.34e-4), 4.86 (1.78e-4), 4.19 (2.68e-4), 3.77 (3.57e-4), 3.49
(4.46e-4), 2.69 (8.92e-4), 1.48 (4.458e-3)

hidròxid de tetrabutylamoni:

9.77 (3.99e-6), 8.28 (7.97e-6), 6.31 (1.98e-5), 5.31 (3.92e-5),
4.50 (1.31e-4), 4.09 (1.82e-4), 4.01 (2.46e-4), 3.81 (4.62e-4),
3.70 (5.71e-4), 3.59 (7.50e-4), 3.41 (8.89e-4), 3.27 (9.47e-4)
8.66 (4e-6), 7.33 (8e-6), 5.73 (2e-5), 5.02 (3e-5), 4.63
(4e-5), 3.89 (6e-5), 3.55 (8e-5), 3.23 (1e-4), 2.76 (1.5e-4)

Hom dona a continuació les dades conductimètriques corresponents a la variació de la conductivitat de les solucions d'àcid pícric, picrat i hidròxid de tetrabutilamoni amb l'addició de diferents solvents. Hom dona per a cada substància i solvent, el valor de C considerat, el volum i concentració inicial (V_i i C_i), la conductivitat equivalent a dilució infinita (L_0) i el paràmetre 'a' (a_0), així com l'interval de linealitat de les Figures 7.7 i 7.8. Hom dona també el tant per u de volum addicionat (v), la conductivitat específica llegida (L), el grau de dissociació (GD), el coeficient d'activitat (γ), la concentració equivalent ($C.Eq$), el pK i les relacions $1/(pk-C)$, D_1/D i D_1'/D' , aquestes dues últimes calculades respectivament a partir de la constant B o B' (Capítol VII), per a cada punt experimental.

Hom ha emprat aquestes dades en el programa DIELECTRIC.

HPi

c = 3.03 Vi = 55 Ci = 4.571E-04 L0 = 17.8 a0 = 7.4E-08

Hexa Vmax1 = .068 Vmax2 = .068

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.985	.125	.868	2.15	5.21	4.59E-01	1.000	1.000
.002	.981	.125	.868	2.15	5.21	4.58E-01	1.003	1.003
.004	.974	.124	.868	2.14	5.22	4.57E-01	1.006	1.007
.007	.959	.123	.869	2.11	5.23	4.55E-01	1.012	1.013
.018	.911	.118	.872	2.03	5.27	4.47E-01	1.031	1.033
.035	.830	.109	.877	1.88	5.34	4.33E-01	1.063	1.065
.052	.752	.101	.883	1.73	5.42	4.19E-01	1.097	1.096
.083	.607	.084	.894	1.45	5.59	3.91E-01	1.165	1.155
.154	.335	.050	.919	.87	6.06	3.30E-01	1.355	1.287

Benze Vmax1 = .043 Vmax2 = .043

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.987	.125	.867	2.16	5.21	4.59E-01	1.000	1.000
.002	.975	.124	.868	2.14	5.22	4.57E-01	1.004	1.005
.004	.963	.123	.869	2.11	5.23	4.55E-01	1.009	1.010
.007	.939	.120	.870	2.07	5.25	4.51E-01	1.018	1.019
.018	.870	.113	.875	1.94	5.31	4.39E-01	1.046	1.048
.035	.763	.101	.882	1.73	5.41	4.19E-01	1.095	1.095
.052	.664	.089	.889	1.53	5.53	4.01E-01	1.146	1.139
.083	.503	.070	.902	1.20	5.75	3.68E-01	1.258	1.225
.154	.248	.037	.930	.64	6.32	3.04E-01	1.610	1.415

Isopropanol Vmax1 = .068 Vmax2 = .068

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.987	.125	.867	2.16	5.21	4.59E-01	1.000	1.000
.002	.996	.127	.867	2.18	5.20	4.61E-01	.996	.996
.004	1.008	.129	.866	2.21	5.19	4.63E-01	.991	.992
.007	1.031	.132	.865	2.27	5.17	4.68E-01	.983	.984
.018	1.089	.141	.862	2.43	5.11	4.80E-01	.959	.962
.035	1.177	.155	.857	2.67	5.04	4.98E-01	.922	.925
.052	1.260	.169	.852	2.91	4.97	5.16E-01	.890	.889
.083	1.410	.195	.845	3.37	4.85	5.50E-01	.833	.821
.154	1.710	.256	.832	4.42	4.63	6.25E-01	.730	.669

Etanol Vmax1 = .043 Vmax2 = .043

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.968	.123	.869	2.12	5.23	4.56E-01	1.000	1.000
.002	.992	.126	.867	2.17	5.20	4.60E-01	.991	.992
.004	1.015	.129	.866	2.23	5.18	4.65E-01	.982	.984
.007	1.060	.136	.863	2.34	5.14	4.73E-01	.964	.969
.018	1.188	.154	.856	2.65	5.04	4.98E-01	.916	.922
.035	1.390	.183	.846	3.15	4.89	5.38E-01	.848	.847
.052	1.590	.212	.837	3.67	4.76	5.78E-01	.790	.775
.083	1.950	.269	.822	4.65	4.55	6.57E-01	.701	.637
.154	2.710	.403	.796	7.01	4.18	8.73E-01	.559	.330

Metanol Vmax1 = .027 Vmax2 = .027

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.978	.124	.868	2.14	5.22	4.57E-01	1.000	1.000
.002	1.014	.129	.866	2.22	5.18	4.64E-01	.985	.986
.004	1.057	.135	.863	2.32	5.15	4.72E-01	.970	.973
.007	1.134	.145	.859	2.50	5.08	4.87E-01	.941	.946
.018	1.350	.174	.848	3.01	4.92	5.28E-01	.867	.867
.035	1.720	.226	.831	3.90	4.70	6.00E-01	.768	.739
.052	2.060	.275	.818	4.75	4.52	6.71E-01	.691	.615
.083	2.690	.370	.796	6.42	4.24	8.28E-01	.582	.379
.154	4.070	.604	.760	10.52	3.69	1.52E+00	.430	0.000

Aigua Vmax1 = .003 Vmax2 = .003

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.973	.124	.868	2.13	5.22	4.56E-01	1.000	1.000
.002	1.296	.165	.851	2.84	4.97	5.16E-01	.984	.986
.004	1.590	.202	.837	3.49	4.79	5.69E-01	.968	.972
.007	2.070	.263	.818	4.56	4.54	6.60E-01	.939	.945
.018	3.110	.397	.785	6.93	4.14	8.99E-01	.861	.863
.035	4.500	.580	.751	10.20	3.70	1.49E+00	.759	.731
.052	5.700	.746	.727	13.15	3.30	3.70E+00	.681	.603
.083	7.660	0.000	0.000	18.28	0.00	0.00E+00	.570	.361
.154	11.480	0.000	0.000	29.68	0.00	0.00E+00	.418	0.000

Bu4NPi

C = 1.69 Vi = 52 Ci = 1.917E-04 L0 = 11.9 a0 = 1.0E-07

Hexa

Vmax1 = .071

Vmax2 = .071

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.935	.427	.848	4.88	4.36	3.75E-01	1.000	1.000
.002	.934	.428	.848	4.88	4.36	3.75E-01	1.002	1.002
.004	.932	.428	.848	4.88	4.36	3.75E-01	1.003	1.003
.008	.925	.426	.848	4.86	4.36	3.74E-01	1.007	1.007
.019	.898	.418	.850	4.77	4.39	3.71E-01	1.017	1.017
.037	.849	.403	.854	4.60	4.44	3.64E-01	1.033	1.034
.055	.802	.387	.857	4.42	4.49	3.58E-01	1.049	1.049
.088	.695	.348	.866	3.97	4.61	3.42E-01	1.082	1.079
.161	.446	.242	.890	2.77	5.01	3.01E-01	1.162	1.146

Benze

Vmax1 = .046

Vmax2 = .046

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.931	.425	.848	4.86	4.36	3.74E-01	1.000	1.000
.002	.930	.426	.848	4.86	4.36	3.74E-01	1.001	1.001
.004	.929	.426	.848	4.86	4.36	3.74E-01	1.003	1.003
.008	.924	.425	.848	4.86	4.37	3.74E-01	1.005	1.005
.019	.901	.420	.850	4.79	4.39	3.71E-01	1.013	1.013
.037	.856	.406	.853	4.64	4.43	3.65E-01	1.025	1.025
.055	.805	.389	.857	4.44	4.48	3.58E-01	1.038	1.037
.088	.697	.348	.866	3.99	4.61	3.42E-01	1.062	1.060
.161	.447	.242	.890	2.78	5.01	3.01E-01	1.120	1.110

Isopropanol

Vmax1 = .103

Vmax2 = .103

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.930	.425	.848	4.85	4.36	3.74E-01	1.000	1.000
.002	.940	.430	.847	4.91	4.35	3.76E-01	.996	.997
.004	.947	.434	.847	4.96	4.34	3.77E-01	.992	.993
.008	.960	.442	.846	5.05	4.32	3.80E-01	.985	.987
.019	.999	.465	.843	5.31	4.27	3.88E-01	.964	.968
.037	1.057	.501	.839	5.73	4.19	4.01E-01	.931	.937
.055	1.111	.536	.836	6.13	4.11	4.14E-01	.902	.907
.088	1.205	.601	.830	6.89	3.96	4.40E-01	.851	.850
.161	1.380	.746	.821	8.58	3.62	5.17E-01	.757	.724

Etanol $V_{max1} = .046$ $V_{max2} = .046$

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.930	.425	.848	4.85	4.36	3.74E-01	1.000	1.000
.002	.952	.436	.846	4.98	4.34	3.78E-01	.991	.992
.004	.968	.444	.845	5.07	4.32	3.81E-01	.983	.985
.008	1.003	.462	.843	5.27	4.27	3.87E-01	.966	.970
.019	1.097	.510	.837	5.83	4.16	4.06E-01	.920	.926
.037	1.244	.588	.828	6.74	3.97	4.38E-01	.855	.855
.055	1.370	.659	.821	7.56	3.81	4.72E-01	.800	.786
.088	1.600	.795	.810	9.15	3.45	5.68E-01	.713	.656
.161	2.000	0.000	0.000	12.44	0.00	0.00E+00	.575	.368

Metanol $V_{max1} = .028$ $V_{max2} = .028$

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.936	.428	.847	4.88	4.36	3.75E-01	1.000	1.000
.002	.971	.444	.845	5.07	4.31	3.81E-01	.984	.986
.004	1.006	.461	.843	5.27	4.27	3.87E-01	.968	.972
.008	1.069	.492	.839	5.62	4.20	3.99E-01	.939	.944
.019	1.250	.581	.828	6.65	3.98	4.36E-01	.861	.861
.037	1.530	.722	.813	8.29	3.64	5.13E-01	.759	.728
.055	1.780	.853	.801	9.82	3.24	6.46E-01	.681	.600
.088	2.200	0.000	0.000	12.58	0.00	0.00E+00	.571	.356
.161	3.010	0.000	0.000	18.72	0.00	0.00E+00	.420	0.000

Aigua $V_{max1} = .028$ $V_{max2} = .028$

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.936	.428	.847	4.88	4.36	3.75E-01	1.000	1.000
.002	.974	.446	.845	5.09	4.31	3.82E-01	.983	.985
.004	1.004	.460	.843	5.26	4.27	3.87E-01	.967	.971
.008	1.072	.493	.838	5.64	4.19	4.00E-01	.935	.941
.019	1.265	.587	.827	6.73	3.97	4.39E-01	.854	.855
.037	1.580	.745	.810	8.56	3.58	5.30E-01	.749	.716
.055	1.830	.877	.799	10.10	3.14	6.89E-01	.670	.582
.088	2.150	0.000	0.000	12.29	0.00	0.00E+00	.558	.327
.161	2.280	0.000	0.000	14.18	0.00	0.00E+00	.407	0.000

Bu4NOH

C = 2.46 Vi = 51 Ci = 1.961E-04 L0 = 11.4 a0 = 1.1E-07

Hexa

Vmax1 = .073 Vmax2 = .073

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.448	.206	.888	2.28	5.08	3.82E-01	1.000	1.000
.002	.441	.204	.889	2.25	5.09	3.80E-01	1.002	1.002
.004	.435	.201	.890	2.23	5.11	3.78E-01	1.004	1.005
.008	.427	.198	.891	2.19	5.12	3.76E-01	1.009	1.009
.019	.409	.192	.893	2.13	5.16	3.71E-01	1.022	1.023
.038	.383	.183	.896	2.03	5.21	3.64E-01	1.045	1.045
.056	.355	.173	.899	1.92	5.27	3.56E-01	1.067	1.067
.089	.300	.152	.907	1.68	5.40	3.40E-01	1.112	1.107
.164	.180	.099	.927	1.10	5.82	2.98E-01	1.228	1.197

Benze

Vmax1 = .047 Vmax2 = .047

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.454	.209	.888	2.32	5.07	3.83E-01	1.000	1.000
.002	.453	.209	.888	2.31	5.07	3.83E-01	1.002	1.002
.004	.449	.208	.888	2.30	5.08	3.82E-01	1.004	1.004
.008	.441	.205	.889	2.27	5.09	3.80E-01	1.009	1.009
.019	.423	.199	.891	2.20	5.12	3.75E-01	1.021	1.022
.038	.395	.189	.894	2.09	5.18	3.68E-01	1.043	1.043
.056	.368	.179	.898	1.99	5.23	3.61E-01	1.064	1.063
.089	.312	.158	.905	1.75	5.36	3.44E-01	1.107	1.101
.164	.192	.105	.924	1.17	5.76	3.03E-01	1.216	1.185

Isopropanol

Vmax1 = .105 Vmax2 = .105

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.437	.201	.890	2.23	5.10	3.78E-01	1.000	1.000
.002	.441	.203	.889	2.25	5.09	3.80E-01	.996	.997
.004	.444	.205	.889	2.27	5.09	3.81E-01	.993	.994
.008	.451	.209	.888	2.32	5.07	3.83E-01	.985	.987
.019	.476	.223	.885	2.47	5.01	3.92E-01	.964	.968
.038	.514	.246	.881	2.72	4.93	4.05E-01	.932	.937
.056	.549	.267	.878	2.96	4.86	4.17E-01	.903	.908
.089	.619	.313	.871	3.47	4.72	4.43E-01	.853	.852
.164	.750	.412	.860	4.57	4.46	5.01E-01	.760	.728

Etanol $V_{max1} = .073$ $V_{max2} = .073$

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.464	.214	.886	2.37	5.05	3.86E-01	1.000	1.000
.002	.472	.218	.886	2.41	5.03	3.89E-01	.991	.993
.004	.480	.222	.885	2.46	5.01	3.92E-01	.982	.985
.008	.498	.231	.883	2.56	4.98	3.97E-01	.965	.971
.019	.560	.263	.877	2.91	4.86	4.17E-01	.917	.928
.038	.666	.319	.867	3.53	4.68	4.51E-01	.850	.859
.056	.768	.374	.858	4.15	4.52	4.86E-01	.793	.792
.089	.947	.477	.845	5.30	4.25	5.57E-01	.705	.666
.164	1.231	.673	.827	7.51	3.81	7.42E-01	.565	.386

Metanol $V_{max1} = .029$ $V_{max2} = .029$

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.451	.208	.888	2.30	5.07	3.82E-01	1.000	1.000
.002	.476	.220	.885	2.43	5.02	3.90E-01	.978	.982
.004	.504	.233	.882	2.58	4.97	3.99E-01	.957	.963
.008	.562	.261	.876	2.89	4.86	4.16E-01	.917	.927
.019	.726	.341	.862	3.77	4.60	4.67E-01	.817	.819
.038	.973	.464	.843	5.16	4.27	5.53E-01	.695	.644
.056	1.178	.571	.830	6.36	4.01	6.44E-01	.608	.476
.089	1.490	.747	.813	8.34	3.59	8.89E-01	.491	.157
.164	2.000	0.000	0.000	12.20	0.00	0.00E+00	.344	0.000

Aigua $V_{max1} = .029$ $V_{max2} = .029$

V	L	GD	y	C.Eq	pK	1/(pK-C)	D1/D	D1'/D'
0.000	.450	.207	.888	2.29	5.08	3.82E-01	1.000	1.000
.002	.478	.221	.885	2.44	5.02	3.91E-01	.976	.980
.004	.508	.235	.882	2.60	4.96	4.00E-01	.952	.960
.008	.571	.265	.876	2.93	4.85	4.19E-01	.910	.921
.019	.752	.353	.860	3.91	4.56	4.75E-01	.803	.804
.038	1.031	.492	.840	5.46	4.20	5.75E-01	.675	.616
.056	1.221	.592	.828	6.59	3.96	6.65E-01	.585	.434
.089	1.430	.715	.817	8.01	3.67	8.27E-01	.467	.091
.164	1.590	.861	.809	9.70	3.24	1.28E+00	.323	0.000

DADES POTENCIOMETRIQUES

Hom divideix aquestes dades en dos grups: les dades corresponents al càlcul del potencial normal de l'elèctrode a partir de la valoració d'àcid pícric amb hidròxid de tetrabutilamoni, i les dades corresponents al càlcul de les constants de dissociació dels diferents àcids estudiats. Hom ha utilitzat aquestes dades en els programes ACETERISO i CONSTANT.

Pel primer grup de dades hom dóna per a cada valoració, a més dels resultats de potencial normal obtinguts, el volum i potencial de cada punt (V i E) en mL i mV, la funció de Grant (Grant), les concentracions analítiques de sal i d'àcid o base (c.sal i c.ac/b), els coeficients d'activitat de la sal i de l'àcid o base (γ_s i γ_a), la concentració d'anió o catió, segons hom estigui abans o després del punt d'equivalència, (c.an/cat), la concentració de H^+ o de OH^- (o S^-) ((H^+/OH^-)) i el valor de pH o pOH (pH/OH) calculats per a cada punt a partir de les constants de dissociació de l'àcid, de la sal i de la base. Hom dóna també la representació gràfica de la valoració i del càlcul del potencial normal per a una valoració de cada serie de les efectuades.

Pel segon grup hom dóna les dades de partida de pK de dissociació i de formació d'ions triples de la sal (pK_{BA} i pK_t), els paràmetres 'a' de l'àcid i de la sal (a_{HA} i a_{BA}), el potencial normal de l'elèctrode (E°), els volums inicial i d'equivalència (V_i i V_e), la concentració de valorant i les dades de volum (V), potencial (E), concentració analítica d'àcid i de sal (C_a i C_b), concentració d'anió i d'ions triples ((A^-) i (BA_2)), els coeficients d'activitat de l'àcid i de la sal (γ_{HA} i γ_{BA}) i el valor de pH i el de pK calculats.

per a cada punt experimental. Hom dóna també la mitja dels valors obtinguts i la seva desviació estàndard, així com el nombre de mesures (N) considerat.

A - 1

Volum inicial = 25 Volum equivalent = .96
 Concentració valorant = .1004 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 651.2 Ja = -1.10E+05 Ra = -.9978 N = 1 - 6

Potencial normal en medi basic

E0b= -980.3 Jb = +3.67E+05 Rb = .9993 N = 15 -21

pKs= 27.1

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/DH
1	0.000	403.0	637.1	3.86E-03	0.00E+00	1.62E-04	.793	.797	1.62E-04	3.89
2	.100	398.0	641.6	3.44E-03	4.00E-04	2.17E-04	.766	.772	1.16E-04	4.05
3	.200	392.0	643.5	3.03E-03	7.97E-04	2.67E-04	.746	.753	8.84E-05	4.18
4	.300	387.0	645.7	2.62E-03	1.19E-03	3.12E-04	.730	.738	6.85E-05	4.30
5	.400	381.0	646.8	2.21E-03	1.58E-03	3.53E-04	.717	.726	5.31E-05	4.42
6	.500	375.0	648.3	1.81E-03	1.97E-03	3.92E-04	.706	.715	4.05E-05	4.54
7	.600	366.0	647.8	1.41E-03	2.35E-03	4.29E-04	.696	.706	2.97E-05	4.68
8	.700	354.5	646.5	1.02E-03	2.73E-03	4.64E-04	.687	.697	2.03E-05	4.86
9	.800	337.0	643.3	6.23E-04	3.11E-03	4.97E-04	.679	.690	1.19E-05	5.09
10	.900	140.0	473.3	2.33E-04	3.49E-03	5.29E-04	.672	.683	4.28E-06	5.54
11	.950	-139.0	241.8	3.87E-05	3.68E-03	5.44E-04	.668	.680	6.98E-07	6.33
12	1.000	-650.0	-969.7	1.54E-04	3.71E-03	5.51E-04	.680	.678	7.11E-06	5.32
13	1.100	-683.0	-970.5	5.39E-04	3.69E-03	5.61E-04	.678	.677	2.45E-05	4.78
14	1.200	-695.0	-968.9	9.20E-04	3.68E-03	5.71E-04	.676	.675	4.14E-05	4.55
15	1.300	-701.0	-966.2	1.30E-03	3.66E-03	5.80E-04	.674	.673	5.78E-05	4.41
16	1.400	-703.0	-961.9	1.67E-03	3.65E-03	5.89E-04	.673	.671	7.38E-05	4.30
17	1.500	-704.0	-958.0	2.05E-03	3.64E-03	5.99E-04	.671	.669	8.93E-05	4.22
18	1.600	-705.0	-954.9	2.42E-03	3.62E-03	6.08E-04	.669	.668	1.04E-04	4.16
19	1.700	-705.0	-951.5	2.78E-03	3.61E-03	6.16E-04	.668	.666	1.19E-04	4.10
20	1.800	-704.0	-947.6	3.15E-03	3.60E-03	6.25E-04	.666	.664	1.34E-04	4.05
21	1.900	-703.0	-944.1	3.51E-03	3.58E-03	6.33E-04	.665	.663	1.48E-04	4.01
22	2.000	-700.0	-938.8	3.87E-03	3.57E-03	6.42E-04	.663	.661	1.62E-04	3.97

A - 2

Volum inicial = 25 Volum equivalent = .97
 Concentració valorant = .1004 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 660.5 Ja = -1.31E+05 Ra = -.9991 N = 2 - 6

Potencial normal en medi basic

E0b= -971.0 Jb = +2.14E+05 Rb = .9990 N = 17 -22

pKs= 27.1

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	411.4	645.3	3.90E-03	0.00E+00	1.63E-04	.792	.797	1.63E-04	3.89
2	.100	405.3	648.7	3.48E-03	4.00E-04	2.18E-04	.766	.772	1.17E-04	4.05
3	.200	400.8	652.0	3.07E-03	7.97E-04	2.67E-04	.746	.753	8.94E-05	4.18
4	.300	395.5	653.8	2.66E-03	1.19E-03	3.12E-04	.730	.738	6.94E-05	4.30
5	.400	390.2	655.6	2.25E-03	1.58E-03	3.54E-04	.717	.726	5.40E-05	4.41
6	.500	383.8	656.6	1.85E-03	1.97E-03	3.93E-04	.706	.715	4.13E-05	4.54
7	.600	375.5	656.6	1.45E-03	2.35E-03	4.30E-04	.696	.706	3.05E-05	4.67
8	.700	365.5	656.6	1.05E-03	2.73E-03	4.64E-04	.687	.697	2.11E-05	4.84
9	.800	347.4	652.1	6.62E-04	3.11E-03	4.97E-04	.679	.690	1.26E-05	5.07
10	.900	304.0	633.3	2.71E-04	3.49E-03	5.29E-04	.672	.683	4.98E-06	5.48
11	.950	68.0	430.7	7.74E-05	3.68E-03	5.45E-04	.668	.680	1.40E-06	6.03
12	1.000	-224.0	-551.3	1.16E-04	3.75E-03	5.54E-04	.680	.678	5.32E-06	5.44
13	1.030	-616.4	-925.8	2.31E-04	3.74E-03	5.57E-04	.679	.677	1.06E-05	5.14
14	1.100	-666.0	-955.5	5.00E-04	3.73E-03	5.63E-04	.678	.676	2.27E-05	4.81
15	1.200	-687.0	-962.1	8.81E-04	3.72E-03	5.73E-04	.676	.674	3.96E-05	4.57
16	1.300	-696.0	-962.1	1.26E-03	3.70E-03	5.83E-04	.674	.672	5.60E-05	4.42
17	1.400	-701.0	-960.6	1.64E-03	3.69E-03	5.92E-04	.672	.671	7.19E-05	4.32
18	1.500	-704.0	-958.5	2.01E-03	3.68E-03	6.01E-04	.671	.669	8.75E-05	4.23
19	1.600	-706.0	-956.4	2.38E-03	3.66E-03	6.10E-04	.669	.667	1.03E-04	4.16
20	1.700	-707.0	-954.0	2.75E-03	3.65E-03	6.19E-04	.667	.666	1.17E-04	4.11
21	1.800	-708.0	-952.0	3.11E-03	3.63E-03	6.27E-04	.666	.664	1.32E-04	4.06
22	1.900	-709.0	-950.4	3.47E-03	3.62E-03	6.36E-04	.664	.662	1.46E-04	4.01
23	2.000	-708.0	-947.1	3.83E-03	3.61E-03	6.44E-04	.663	.661	1.60E-04	3.98

A - 3

Volum inicial = 25 Volum equivalent = .96
 Concentració valorant = .1004 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 658.8 Ja = -1.20E+05 Ra = -.9977 N = 1 - 5

Potencial normal en medi basic

E0b= -971.6 Jb = +2.00E+05 Rb = .9959 N = 16 -22

pKs= 27.1

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	409.3	643.4	3.86E-03	0.00E+00	1.62E-04	.793	.797	1.62E-04	3.89
2	.100	404.4	648.0	3.44E-03	4.00E-04	2.17E-04	.766	.772	1.16E-04	4.05
3	.200	399.5	651.0	3.03E-03	7.97E-04	2.67E-04	.746	.753	8.84E-05	4.18
4	.300	394.5	653.2	2.62E-03	1.19E-03	3.12E-04	.730	.738	6.85E-05	4.30
5	.400	388.0	653.8	2.21E-03	1.58E-03	3.53E-04	.717	.726	5.31E-05	4.42
6	.500	381.0	654.3	1.81E-03	1.97E-03	3.92E-04	.706	.715	4.05E-05	4.54
7	.600	371.5	653.3	1.41E-03	2.35E-03	4.29E-04	.696	.706	2.97E-05	4.68
8	.700	360.0	652.0	1.02E-03	2.73E-03	4.64E-04	.687	.697	2.03E-05	4.86
9	.800	341.2	647.5	6.23E-04	3.11E-03	4.97E-04	.679	.690	1.19E-05	5.09
10	.900	281.3	614.6	2.33E-04	3.49E-03	5.29E-04	.672	.683	4.28E-06	5.54
11	.950	-41.8	339.0	3.87E-05	3.68E-03	5.44E-04	.668	.680	6.98E-07	6.33
12	1.000	-574.9	-894.6	1.54E-04	3.71E-03	5.51E-04	.680	.678	7.11E-06	5.32
13	1.100	-667.7	-955.2	5.39E-04	3.69E-03	5.61E-04	.678	.677	2.45E-05	4.78
14	1.200	-687.6	-961.5	9.20E-04	3.68E-03	5.71E-04	.676	.675	4.14E-05	4.55
15	1.300	-696.8	-962.0	1.30E-03	3.66E-03	5.80E-04	.674	.673	5.78E-05	4.41
16	1.400	-702.4	-961.3	1.67E-03	3.65E-03	5.89E-04	.673	.671	7.38E-05	4.30
17	1.500	-705.7	-959.7	2.05E-03	3.64E-03	5.99E-04	.671	.669	8.93E-05	4.22
18	1.600	-708.0	-957.9	2.42E-03	3.62E-03	6.08E-04	.669	.668	1.04E-04	4.16
19	1.700	-708.7	-955.2	2.78E-03	3.61E-03	6.16E-04	.668	.666	1.19E-04	4.10
20	1.800	-710.7	-954.3	3.15E-03	3.60E-03	6.25E-04	.666	.664	1.34E-04	4.05
21	1.900	-710.8	-951.9	3.51E-03	3.58E-03	6.33E-04	.665	.663	1.48E-04	4.01
22	2.000	-711.0	-949.8	3.87E-03	3.57E-03	6.42E-04	.663	.661	1.62E-04	3.97

A - 4

Volum inicial = 25 Volum equivalent = .97
 Concentració valorant = .1004 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 658.9 Ja = -1.13E+05 Ra = -.9931 N = 1 - 7

Potencial normal en medi basic

E0b= -976.5 Jb = +3.26E+05 Rb = .9982 N = 13 -16

pKs= 27.2

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	pH/OH
1	0.000	410.0	643.9	3.90E-03	0.00E+00	1.66E-04	.777	.777	1.66E-04	3.89
2	.100	405.0	648.4	3.48E-03	4.00E-04	2.24E-04	.746	.746	1.20E-04	4.05
3	.200	401.0	652.3	3.07E-03	7.97E-04	2.77E-04	.722	.722	9.21E-05	4.18
4	.300	395.0	653.5	2.66E-03	1.19E-03	3.26E-04	.702	.702	7.19E-05	4.30
5	.400	389.0	654.5	2.25E-03	1.58E-03	3.72E-04	.685	.685	5.62E-05	4.41
6	.500	382.0	655.0	1.85E-03	1.97E-03	4.16E-04	.671	.671	4.32E-05	4.54
7	.600	375.0	656.3	1.45E-03	2.35E-03	4.57E-04	.658	.658	3.20E-05	4.68
8	.700	364.0	655.3	1.05E-03	2.73E-03	4.97E-04	.646	.646	2.22E-05	4.84
9	.800	349.0	654.0	6.62E-04	3.11E-03	5.36E-04	.635	.635	1.34E-05	5.07
10	.900	308.0	637.6	2.71E-04	3.49E-03	5.74E-04	.625	.625	5.30E-06	5.48
11	1.000	-348.0	-677.1	1.16E-04	3.75E-03	6.02E-04	.670	.618	5.04E-06	5.47
12	1.200	-686.0	-962.8	8.81E-04	3.72E-03	6.22E-04	.667	.613	3.76E-05	4.60
13	1.400	-700.0	-961.3	1.64E-03	3.69E-03	6.41E-04	.663	.609	6.84E-05	4.34
14	1.600	-704.0	-956.1	2.38E-03	3.66E-03	6.59E-04	.660	.605	9.77E-05	4.19
15	1.800	-704.0	-949.6	3.11E-03	3.63E-03	6.77E-04	.657	.601	1.26E-04	4.08
16	2.000	-703.0	-943.7	3.83E-03	3.61E-03	6.94E-04	.654	.597	1.52E-04	4.00

B - 1

Volum inicial = 21 Volum equivalent = .98
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 645.8 Ja = -2.64E+05 Ra = -.9993 N = 1 - 6

Potencial normal en medi basic

E0b= -989.1 Jb = +2.85E+05 Rb = .9893 N = 18 -22

pKs= 27.2

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	376.3	629.3	9.38E-04	0.00E+00	7.35E-05	.845	.845	7.35E-05	4.21
2	.100	372.6	633.9	8.38E-04	9.53E-05	9.34E-05	.827	.827	5.47E-05	4.34
3	.200	368.1	636.8	7.40E-04	1.90E-04	1.12E-04	.812	.812	4.20E-05	4.47
4	.300	363.4	639.0	6.42E-04	2.83E-04	1.30E-04	.800	.800	3.27E-05	4.58
5	.400	358.1	640.7	5.45E-04	3.76E-04	1.47E-04	.789	.789	2.54E-05	4.70
6	.500	351.6	641.5	4.49E-04	4.67E-04	1.63E-04	.779	.779	1.94E-05	4.82
7	.600	343.9	642.0	3.54E-04	5.58E-04	1.78E-04	.770	.770	1.44E-05	4.96
8	.700	333.7	641.6	2.59E-04	6.48E-04	1.92E-04	.762	.762	9.98E-06	5.12
9	.800	318.7	639.8	1.66E-04	7.38E-04	2.06E-04	.755	.755	6.08E-06	5.34
10	.900	287.7	631.4	7.34E-05	8.26E-04	2.19E-04	.748	.748	2.58E-06	5.71
11	.950	110.4	480.4	2.75E-05	8.70E-04	2.26E-04	.745	.745	9.46E-07	6.15
12	1.000	-106.3	-463.2	1.83E-05	8.95E-04	2.30E-04	.768	.743	1.52E-06	5.93
13	1.100	-645.2	-955.8	1.09E-04	8.91E-04	2.35E-04	.766	.741	8.95E-06	5.16
14	1.200	-683.5	-978.8	1.99E-04	8.87E-04	2.39E-04	.764	.739	1.61E-05	4.91
15	1.300	-695.0	-980.9	2.88E-04	8.83E-04	2.43E-04	.763	.737	2.31E-05	4.75
16	1.400	-700.4	-979.7	3.77E-04	8.79E-04	2.47E-04	.761	.735	2.98E-05	4.64
17	1.500	-705.3	-979.5	4.65E-04	8.75E-04	2.51E-04	.760	.733	3.64E-05	4.56
18	1.600	-709.5	-979.5	5.51E-04	8.72E-04	2.54E-04	.759	.732	4.27E-05	4.49
19	1.700	-712.1	-978.6	6.38E-04	8.68E-04	2.58E-04	.757	.730	4.89E-05	4.43
20	1.800	-714.1	-977.6	7.23E-04	8.64E-04	2.62E-04	.756	.728	5.49E-05	4.38
21	1.900	-715.0	-975.9	8.08E-04	8.60E-04	2.65E-04	.755	.727	6.08E-05	4.34
22	2.000	-715.9	-974.5	8.91E-04	8.56E-04	2.69E-04	.754	.725	6.65E-05	4.30

B - 2

Volum inicial = 21 Volum equivalent = 1.09
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 659.5 Ja = -1.70E+05 Ra = -.9947 N = 1 - 5

Potencial normal en medi basic

E0b= -981.4 Jb = -1.55E+05 Rb = -.9856 N = 16 -19

pKs= 27.3

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	396.5	648.1	1.04E-03	0.00E+00	7.81E-05	.841	.841	7.81E-05	4.18
2	.100	392.2	651.4	9.43E-04	9.53E-05	9.75E-05	.824	.824	5.96E-05	4.31
3	.200	387.5	653.4	8.44E-04	1.90E-04	1.16E-04	.810	.810	4.68E-05	4.42
4	.300	382.1	654.4	7.45E-04	2.83E-04	1.33E-04	.797	.797	3.73E-05	4.53
5	.400	376.7	655.2	6.48E-04	3.76E-04	1.50E-04	.787	.787	2.98E-05	4.63
6	.500	369.3	654.2	5.52E-04	4.67E-04	1.66E-04	.777	.777	2.36E-05	4.74
7	.600	362.9	654.7	4.56E-04	5.58E-04	1.81E-04	.769	.769	1.83E-05	4.85
8	.700	355.2	654.7	3.61E-04	6.48E-04	1.95E-04	.761	.761	1.38E-05	4.98
9	.800	344.4	653.3	2.67E-04	7.38E-04	2.08E-04	.754	.754	9.72E-06	5.14
10	.900	325.5	646.9	1.74E-04	8.26E-04	2.22E-04	.747	.747	6.08E-06	5.34
11	1.000	268.1	610.3	8.22E-05	9.14E-04	2.34E-04	.741	.741	2.76E-06	5.69
12	1.100	-143.5	-520.0	9.10E-06	9.91E-04	2.46E-04	.762	.736	7.22E-07	6.26
13	1.200	-624.9	-939.2	9.96E-05	9.87E-04	2.50E-04	.760	.734	7.82E-06	5.23
14	1.300	-677.0	-974.9	1.89E-04	9.82E-04	2.54E-04	.759	.732	1.47E-05	4.95
15	1.400	-693.0	-981.1	2.78E-04	9.78E-04	2.57E-04	.758	.730	2.14E-05	4.79
16	1.500	-703.3	-984.6	3.66E-04	9.74E-04	2.61E-04	.756	.729	2.79E-05	4.68
17	1.600	-709.4	-985.4	4.54E-04	9.69E-04	2.65E-04	.755	.727	3.42E-05	4.59
18	1.700	-714.6	-986.3	5.40E-04	9.65E-04	2.68E-04	.754	.725	4.03E-05	4.52
19	1.800	-718.5	-986.6	6.26E-04	9.61E-04	2.72E-04	.752	.724	4.63E-05	4.46
20	1.900	-721.5	-986.6	7.11E-04	9.57E-04	2.75E-04	.751	.722	5.22E-05	4.41
21	2.000	-723.9	-986.3	7.95E-04	9.53E-04	2.79E-04	.750	.721	5.79E-05	4.36

B - 3

Volum inicial = 15 Volum equivalent = 2.81
 Concentració valorant = .1004 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 661.3 Ja = -5.28E+04 Ra = -.9977 N = 1 - 6

Potencial normal en medi basic

E0b= -885.6 Jb = +3.76E+05 Rb = .9993 N = 14 -21

pKs= 25.7

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	432.8	645.9	1.88E-02	0.00E+00	4.30E-04	.666	.666	4.30E-04	3.54
2	.300	427.5	651.3	1.65E-02	1.97E-03	6.19E-04	.614	.614	3.09E-04	3.72
3	.600	422.0	654.3	1.42E-02	3.86E-03	7.89E-04	.577	.577	2.38E-04	3.86
4	.900	416.1	656.1	1.21E-02	5.68E-03	9.46E-04	.547	.547	1.87E-04	3.99
5	1.200	409.8	657.3	9.98E-03	7.44E-03	1.09E-03	.523	.523	1.47E-04	4.11
6	1.500	402.3	657.8	7.97E-03	9.13E-03	1.23E-03	.502	.502	1.13E-04	4.25
7	1.800	392.9	657.4	6.04E-03	1.08E-02	1.37E-03	.484	.484	8.28E-05	4.40
8	2.100	380.0	655.6	4.17E-03	1.23E-02	1.50E-03	.468	.468	5.59E-05	4.58
9	2.300	360.2	645.7	2.96E-03	1.33E-02	1.59E-03	.458	.458	3.92E-05	4.75
10	2.700	282.0	609.7	6.24E-04	1.53E-02	1.75E-03	.440	.440	8.10E-06	5.45
11	2.800	0.0	390.8	5.64E-05	1.58E-02	1.79E-03	.436	.436	7.29E-07	6.50
12	2.900	-403.0	-716.0	5.05E-04	1.58E-02	1.80E-03	.540	.436	1.16E-05	5.20
13	3.100	-593.0	-875.8	1.61E-03	1.56E-02	1.80E-03	.540	.435	3.68E-05	4.70
14	3.300	-603.1	-872.6	2.69E-03	1.54E-02	1.81E-03	.540	.435	6.14E-05	4.48
15	3.500	-607.0	-867.8	3.74E-03	1.52E-02	1.81E-03	.539	.434	8.54E-05	4.34
16	3.700	-609.7	-864.2	4.78E-03	1.51E-02	1.82E-03	.539	.434	1.09E-04	4.23
17	3.900	-610.1	-859.7	5.79E-03	1.49E-02	1.82E-03	.539	.433	1.32E-04	4.15
18	4.100	-609.1	-854.6	6.78E-03	1.48E-02	1.83E-03	.538	.433	1.54E-04	4.08
19	4.400	-607.1	-847.6	8.23E-03	1.45E-02	1.83E-03	.538	.432	1.87E-04	4.00
20	4.700	-605.1	-841.5	9.63E-03	1.43E-02	1.84E-03	.538	.432	2.18E-04	3.93
21	5.000	-602.1	-835.1	1.10E-02	1.41E-02	1.84E-03	.537	.431	2.49E-04	3.87

B - 4

Volum inicial = 2l Volum equivalent = 1.0l
 Concentració valorant = .020l Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 666.2 Ja = -2.26E+05 Ra = -.9994 N = 1 - 4

Potencial normal en medi basic

E0b= -1019.9 Jb = +2.23E+05 Rb = .9962 N = 16 -21

pKs= 28

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	399.4	652.0	9.67E-04	0.00E+00	7.48E-05	.844	.844	7.48E-05	4.20
2	.100	394.9	655.6	8.67E-04	9.53E-05	9.45E-05	.827	.827	5.61E-05	4.33
3	.200	390.5	658.4	7.68E-04	1.90E-04	1.13E-04	.812	.812	4.34E-05	4.45
4	.300	385.4	660.1	6.70E-04	2.83E-04	1.31E-04	.799	.799	3.40E-05	4.57
5	.400	379.5	660.9	5.73E-04	3.76E-04	1.48E-04	.788	.788	2.66E-05	4.68
6	.500	372.6	661.1	4.77E-04	4.67E-04	1.64E-04	.778	.778	2.06E-05	4.80
7	.600	364.7	660.9	3.82E-04	5.58E-04	1.79E-04	.770	.770	1.55E-05	4.92
8	.700	354.2	659.5	2.87E-04	6.48E-04	1.93E-04	.762	.762	1.10E-05	5.08
9	.800	338.8	655.9	1.94E-04	7.38E-04	2.07E-04	.754	.754	7.08E-06	5.27
10	.900	305.4	640.9	1.01E-04	8.26E-04	2.20E-04	.748	.748	3.54E-06	5.58
11	1.000	-104.8	294.7	9.14E-06	9.14E-04	2.33E-04	.742	.742	3.08E-07	6.64
12	1.100	-657.8	-976.2	8.19E-05	9.19E-04	2.38E-04	.765	.739	6.65E-06	5.29
13	1.200	-709.0	-1008.4	1.72E-04	9.14E-04	2.42E-04	.763	.737	1.38E-05	4.98
14	1.300	-724.0	-1012.8	2.61E-04	9.10E-04	2.46E-04	.762	.736	2.08E-05	4.80
15	1.400	-732.7	-1014.2	3.50E-04	9.06E-04	2.50E-04	.760	.734	2.75E-05	4.68
16	1.500	-738.0	-1014.0	4.38E-04	9.02E-04	2.53E-04	.759	.732	3.40E-05	4.59
17	1.600	-741.5	-1013.0	5.25E-04	8.98E-04	2.57E-04	.758	.730	4.04E-05	4.51
18	1.700	-744.4	-1012.3	6.11E-04	8.94E-04	2.61E-04	.756	.729	4.65E-05	4.45
19	1.800	-746.4	-1011.1	6.96E-04	8.90E-04	2.64E-04	.755	.727	5.26E-05	4.40
20	1.900	-748.1	-1010.1	7.81E-04	8.87E-04	2.68E-04	.754	.726	5.84E-05	4.36
21	2.000	-749.3	-1008.9	8.65E-04	8.83E-04	2.71E-04	.753	.724	6.41E-05	4.32

C - 1

Volum inicial = 21 Volum equivalent = .87
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 657.5 Ja = -2.95E+05 Ra = -.9997 N = 1 - 5

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	385.6	640.2	8.33E-04	0.00E+00	6.87E-05	.850	.850	6.87E-05	4.23
2	.100	381.6	645.3	7.34E-04	9.53E-05	8.91E-05	.831	.831	4.96E-05	4.38
3	.200	376.6	648.5	6.35E-04	1.90E-04	1.09E-04	.815	.815	3.70E-05	4.52
4	.300	371.4	651.1	5.38E-04	2.83E-04	1.27E-04	.802	.802	2.79E-05	4.65
5	.400	364.9	652.5	4.41E-04	3.76E-04	1.44E-04	.791	.791	2.09E-05	4.78
6	.500	356.7	653.0	3.46E-04	4.67E-04	1.60E-04	.781	.781	1.52E-05	4.93
7	.600	345.2	651.9	2.51E-04	5.58E-04	1.75E-04	.772	.772	1.03E-05	5.10
8	.700	327.5	648.1	1.57E-04	6.48E-04	1.90E-04	.763	.763	6.12E-06	5.33
9	.800	272.2	617.7	6.45E-05	7.38E-04	2.04E-04	.756	.756	2.39E-06	5.74
10	.820	170.0	524.6	4.61E-05	7.55E-04	2.06E-04	.755	.755	1.69E-06	5.90
11	.840	-28.6	339.6	2.76E-05	7.73E-04	2.09E-04	.753	.753	1.00E-06	6.12
12	.860	-58.9	338.3	9.19E-06	7.91E-04	2.12E-04	.752	.752	3.31E-07	6.60
13	.880	-232.0	-605.2	9.19E-06	7.99E-04	2.13E-04	.775	.751	8.05E-07	6.21
14	.900	-291.2	-635.8	2.75E-05	7.98E-04	2.14E-04	.774	.751	2.41E-06	5.73
15	1.000	-634.7	-941.6	1.19E-04	7.95E-04	2.19E-04	.772	.748	1.02E-05	5.10
16	1.200	-688.7	-972.3	2.99E-04	7.88E-04	2.28E-04	.769	.744	2.50E-05	4.72

C - 2

Volum inicial = 21 Volum equivalent = .91
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 656.6 Ja = -2.82E+05 Ra = -.9991 N = 1 - 6

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	385.7	639.7	8.71E-04	0.00E+00	7.05E-05	.848	.848	7.05E-05	4.22
2	.100	381.7	644.5	7.72E-04	9.53E-05	9.07E-05	.830	.830	5.15E-05	4.37
3	.200	377.0	647.6	6.73E-04	1.90E-04	1.10E-04	.814	.814	3.89E-05	4.50
4	.300	372.2	650.3	5.76E-04	2.83E-04	1.28E-04	.801	.801	2.97E-05	4.62
5	.400	365.9	651.6	4.79E-04	3.76E-04	1.45E-04	.790	.790	2.26E-05	4.75
6	.500	358.9	652.7	3.83E-04	4.67E-04	1.61E-04	.780	.780	1.67E-05	4.88
7	.600	349.3	652.5	2.88E-04	5.58E-04	1.76E-04	.771	.771	1.18E-05	5.04
8	.700	334.4	649.6	1.95E-04	6.48E-04	1.91E-04	.763	.763	7.53E-06	5.24
9	.800	305.7	639.5	1.01E-04	7.38E-04	2.04E-04	.756	.756	3.74E-06	5.55
10	.850	250.1	600.5	5.52E-05	7.82E-04	2.11E-04	.752	.752	1.99E-06	5.83
11	.880	43.4	412.3	2.76E-05	8.08E-04	2.15E-04	.750	.750	9.80E-07	6.13
12	.900	-37.0	360.9	9.18E-06	8.26E-04	2.18E-04	.749	.749	3.24E-07	6.62
13	.920	-171.6	-545.5	9.17E-06	8.34E-04	2.20E-04	.772	.748	7.88E-07	6.22
14	.950	-293.0	-630.8	3.66E-05	8.33E-04	2.21E-04	.771	.747	3.13E-06	5.62
15	1.000	-595.0	-911.9	8.22E-05	8.31E-04	2.23E-04	.771	.746	6.99E-06	5.27

C - 3

Volum inicial = 21 Volum equivalent = .95
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 655.6 Ja = -2.60E+05 Ra = -.9996 N = 1 - 5

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	386.3	639.7	9.09E-04	0.00E+00	7.22E-05	.847	.847	7.22E-05	4.21
2	.100	382.1	644.0	8.10E-04	9.53E-05	9.22E-05	.828	.828	5.34E-05	4.35
3	.200	377.7	647.2	7.11E-04	1.90E-04	1.11E-04	.813	.813	4.07E-05	4.48
4	.300	372.5	649.2	6.13E-04	2.83E-04	1.29E-04	.800	.800	3.14E-05	4.60
5	.400	366.7	650.6	5.17E-04	3.76E-04	1.46E-04	.789	.789	2.42E-05	4.72
6	.500	360.0	651.5	4.21E-04	4.67E-04	1.62E-04	.779	.779	1.83E-05	4.85
7	.600	351.8	652.0	3.26E-04	5.58E-04	1.77E-04	.770	.770	1.33E-05	4.99
8	.700	340.5	651.3	2.32E-04	6.48E-04	1.92E-04	.762	.762	8.93E-06	5.17
9	.800	320.5	646.3	1.38E-04	7.38E-04	2.05E-04	.755	.755	5.08E-06	5.42
10	.900	120.0	475.9	4.59E-05	8.26E-04	2.19E-04	.748	.748	1.61E-06	5.92
11	.930	-9.0	371.3	1.83E-05	8.52E-04	2.23E-04	.747	.747	6.37E-07	6.32
12	.950	-125.5	704.2	0.00E+00	8.70E-04	2.25E-04	.745	.745	2.15E-14	13.79
13	.970	-293.3	-649.7	1.83E-05	8.69E-04	2.26E-04	.769	.745	1.54E-06	5.93
14	1.000	-594.4	-927.1	4.57E-05	8.68E-04	2.27E-04	.769	.744	3.83E-06	5.53
15	1.200	-669.4	-961.0	2.26E-04	8.60E-04	2.36E-04	.766	.740	1.85E-05	4.85

D - 1

Volum inicial = 20 Volum equivalent = .95
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 668.8 Ja = -2.96E+05 Ra = -.9989 N = 1 - 6

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	397.3	650.1	9.55E-04	0.00E+00	7.42E-05	.845	.845	7.42E-05	4.20
2	.100	394.2	655.5	8.50E-04	1.00E-04	9.50E-05	.826	.826	5.48E-05	4.34
3	.200	389.9	658.8	7.46E-04	1.99E-04	1.15E-04	.811	.811	4.17E-05	4.47
4	.300	385.5	661.6	6.44E-04	2.97E-04	1.33E-04	.798	.798	3.22E-05	4.59
5	.400	379.7	663.0	5.42E-04	3.94E-04	1.51E-04	.786	.786	2.48E-05	4.71
6	.500	373.2	664.1	4.41E-04	4.90E-04	1.67E-04	.776	.776	1.87E-05	4.84
7	.600	364.6	664.2	3.42E-04	5.85E-04	1.83E-04	.767	.767	1.36E-05	4.98
8	.700	353.0	663.2	2.43E-04	6.80E-04	1.98E-04	.759	.759	9.16E-06	5.16
9	.800	332.0	657.2	1.45E-04	7.73E-04	2.12E-04	.752	.752	5.21E-06	5.41
10	.880	258.9	605.2	6.74E-05	8.47E-04	2.23E-04	.746	.746	2.34E-06	5.76
11	.910	60.0	421.4	3.85E-05	8.75E-04	2.27E-04	.744	.744	1.32E-06	6.01
12	.930	-13.5	366.2	1.92E-05	8.93E-04	2.29E-04	.743	.743	6.54E-07	6.31
13	.950	-162.0	667.7	0.00E+00	9.11E-04	2.32E-04	.742	.742	2.16E-14	13.79
14	.970	-223.6	-579.5	1.92E-05	9.11E-04	2.33E-04	.767	.741	1.58E-06	5.92

D - 2

Volum inicial = 20 Volum equivalent = .94
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

Potencial normal en medi acid

E0a= 672.2 Ja = -2.87E+05 Ra = -.9992 N = 1 - 6

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	401.3	654.2	9.45E-04	0.00E+00	7.38E-05	.845	.845	7.38E-05	4.21
2	.100	397.7	659.2	8.40E-04	1.00E-04	9.46E-05	.826	.826	5.43E-05	4.35
3	.200	393.5	662.7	7.36E-04	1.99E-04	1.14E-04	.811	.811	4.13E-05	4.48
4	.300	388.8	665.2	6.34E-04	2.97E-04	1.33E-04	.798	.798	3.18E-05	4.60
5	.400	383.0	666.7	5.32E-04	3.94E-04	1.50E-04	.786	.786	2.44E-05	4.72
6	.500	376.3	667.8	4.31E-04	4.90E-04	1.67E-04	.776	.776	1.84E-05	4.85
7	.600	367.7	668.0	3.32E-04	5.85E-04	1.82E-04	.767	.767	1.32E-05	4.99
8	.700	353.3	664.6	2.33E-04	6.80E-04	1.97E-04	.759	.759	8.80E-06	5.17
9	.800	320.8	647.8	1.35E-04	7.73E-04	2.12E-04	.752	.752	4.87E-06	5.44
10	.850	267.0	606.3	8.68E-05	8.19E-04	2.18E-04	.749	.749	3.05E-06	5.64
11	.900	-4.3	356.9	3.85E-05	8.66E-04	2.25E-04	.745	.745	1.33E-06	6.01
12	.920	-93.0	286.6	1.92E-05	8.84E-04	2.28E-04	.744	.744	6.57E-07	6.31
13	.940	-127.6	702.1	0.00E+00	9.02E-04	2.31E-04	.743	.743	2.16E-14	13.79
14	1.000	-201.7	-528.9	5.74E-05	9.00E-04	2.33E-04	.767	.741	4.73E-06	5.44

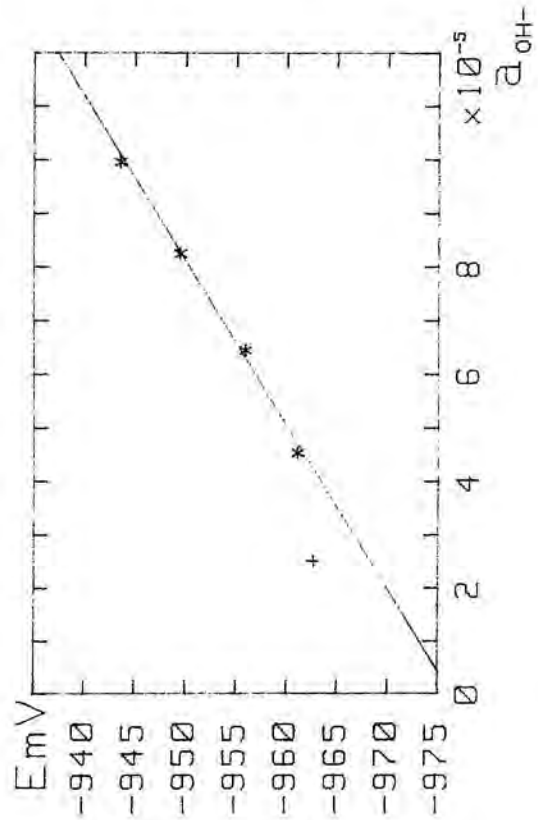
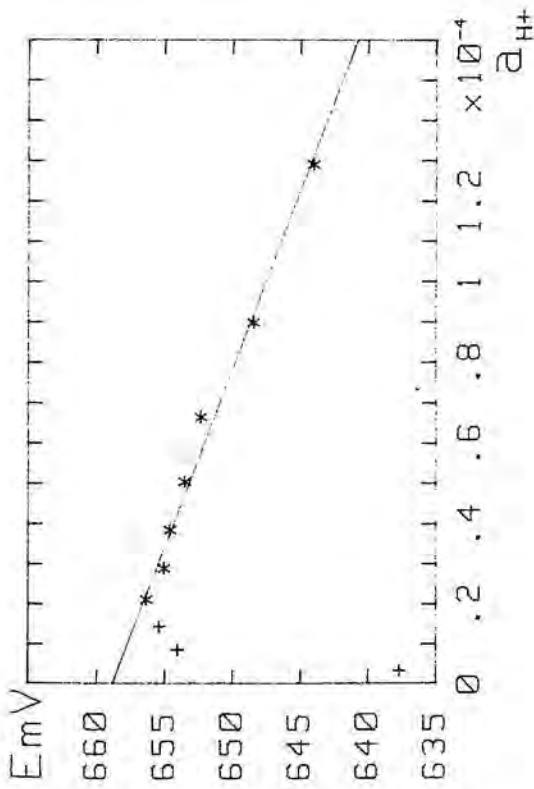
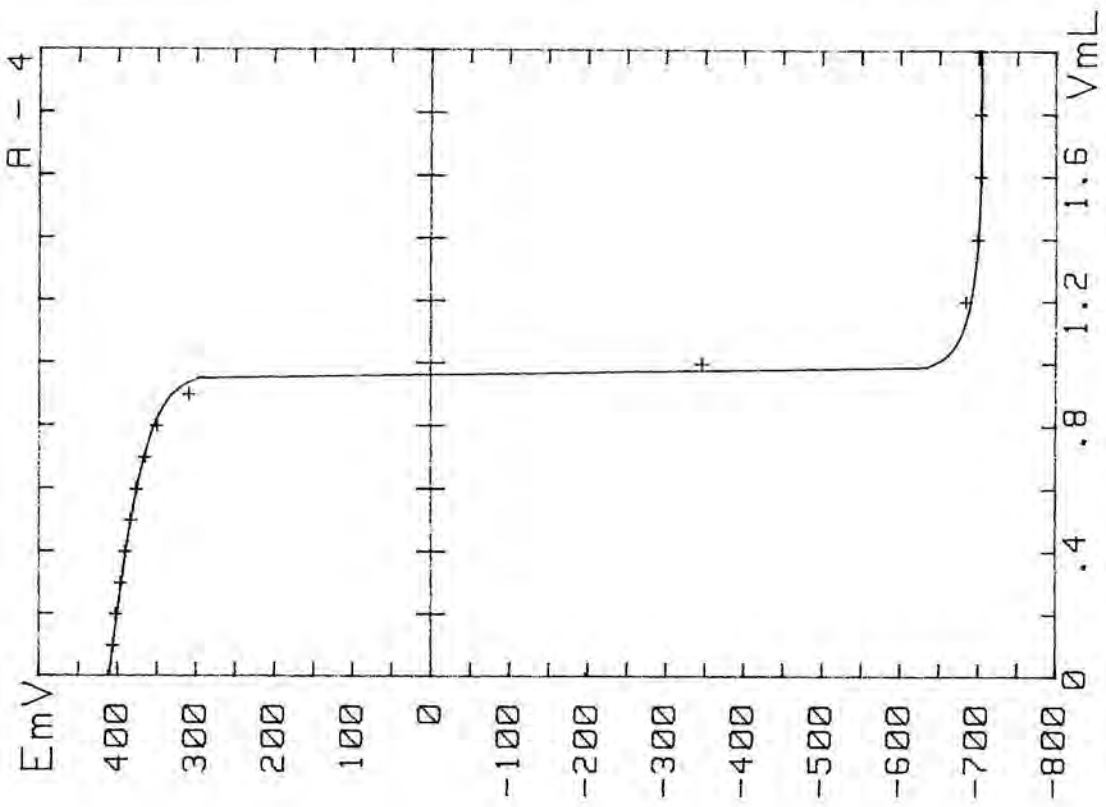
D - 3

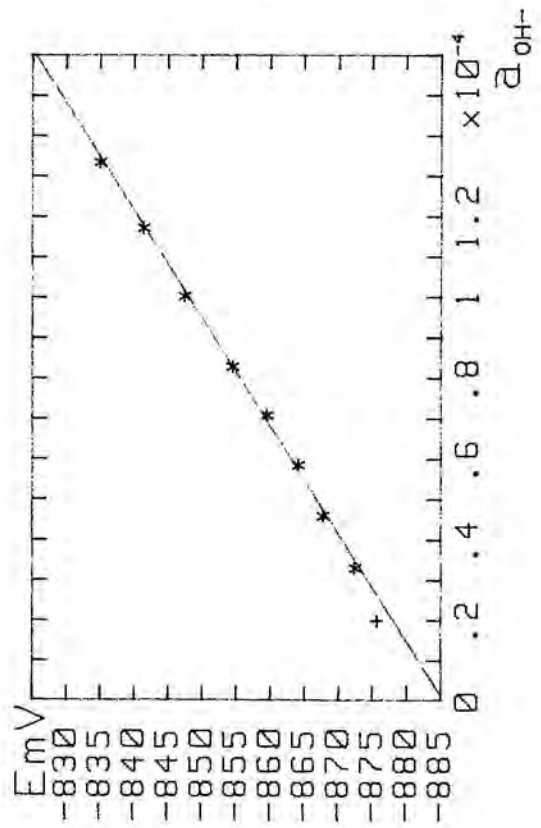
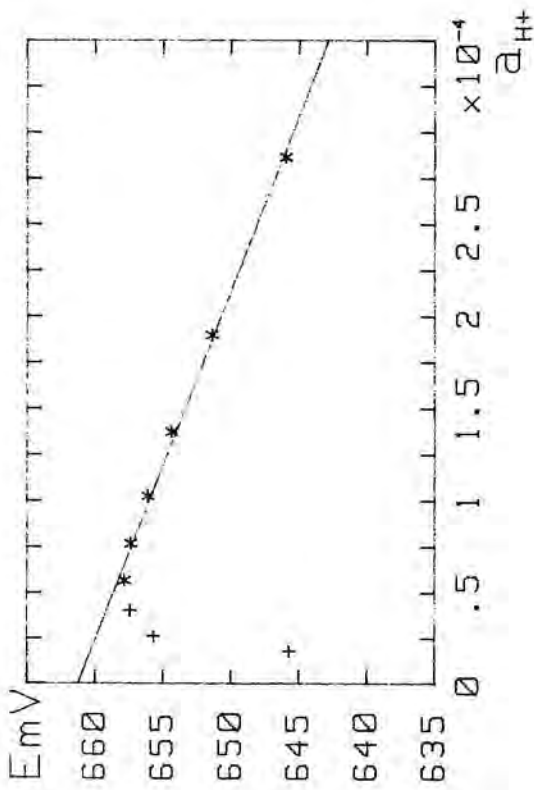
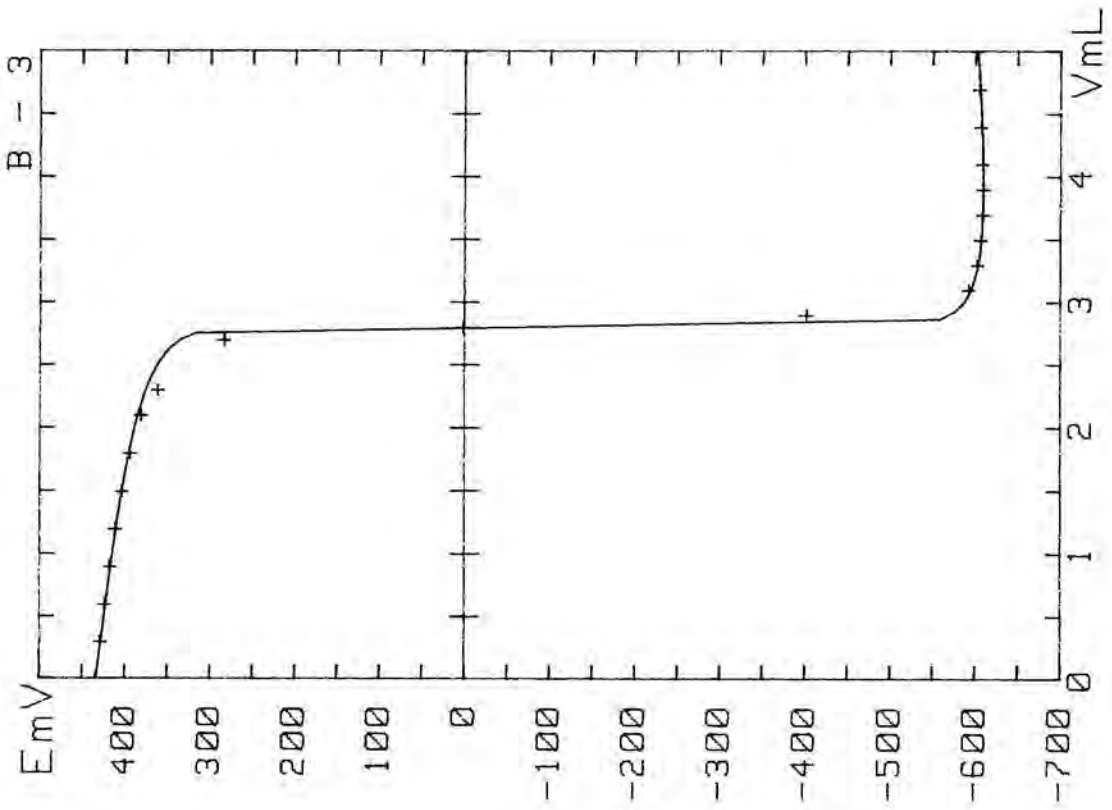
Volum inicial = 20 Volum equivalent = .92
 Concentració valorant = .0201 Concentració de sal = 0

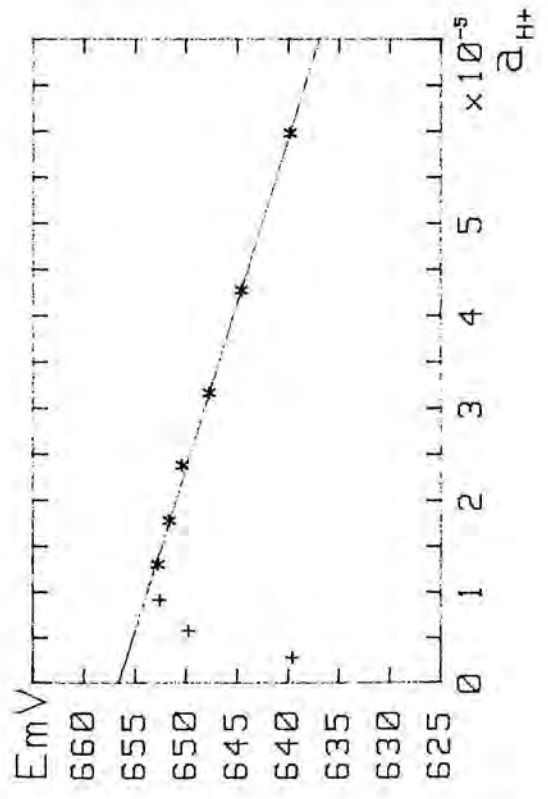
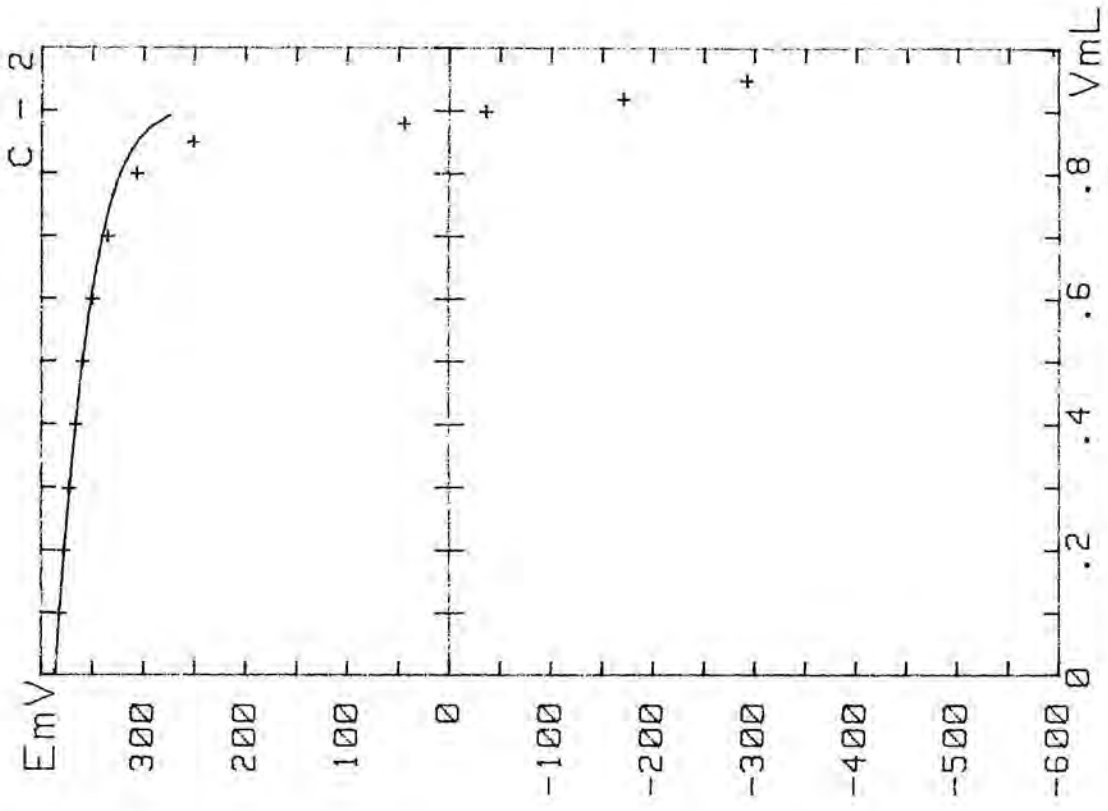
Potencial normal en medi acid

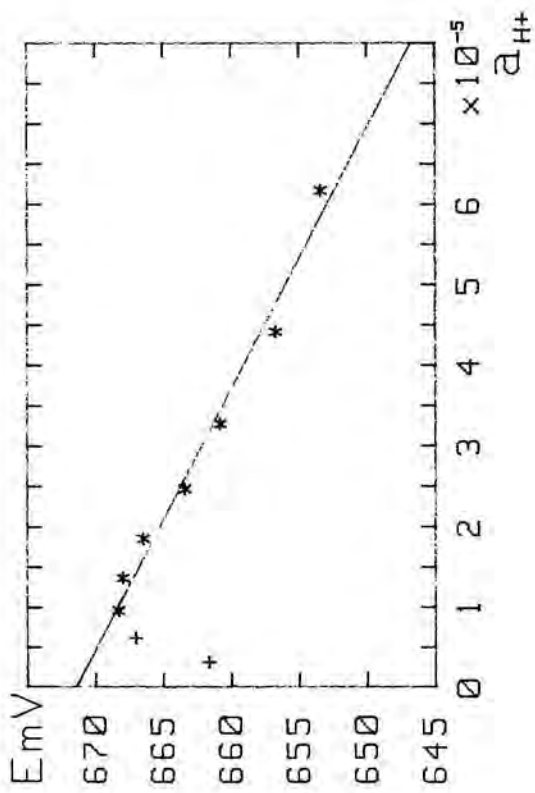
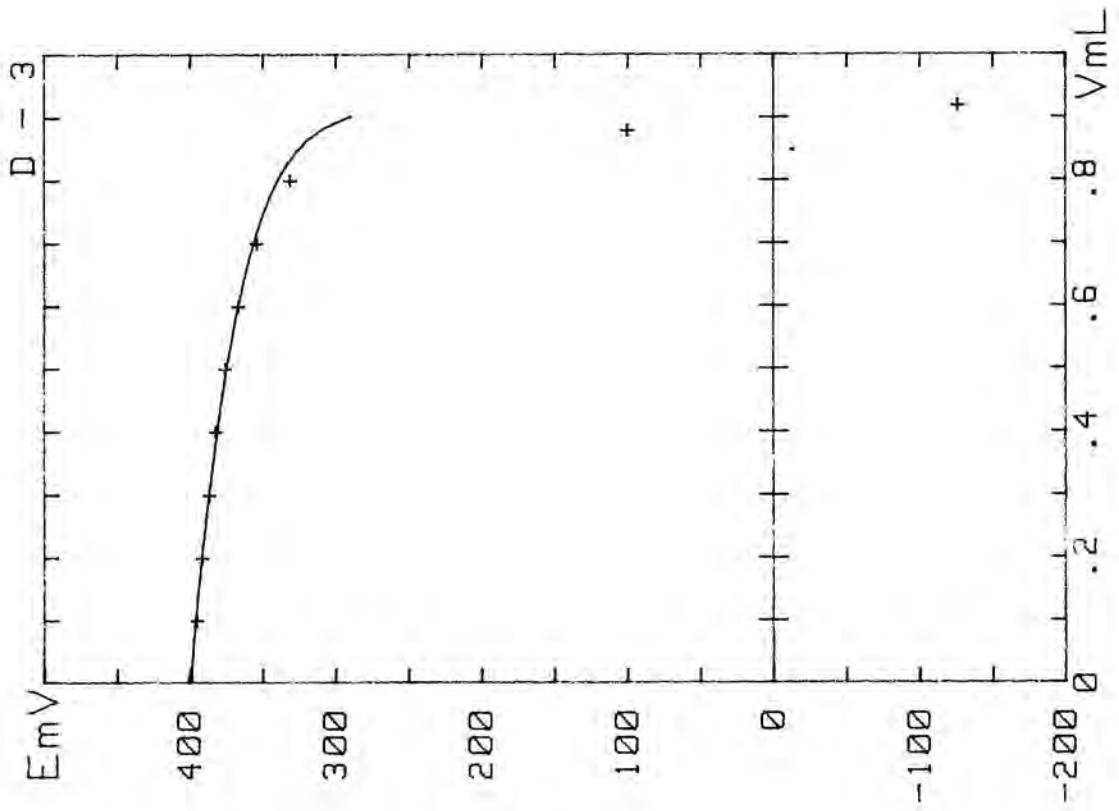
E0a= 671.4 Ja = -3.09E+05 Ra = -.9905 N = 1 - 7

pt.	V	E	Grant	c.ac/b	c.sal	c.an/cat	Ya	Ys	[H+/OH-]	paH/OH
1	0.000	400.1	653.3	9.25E-04	0.00E+00	7.29E-05	.846	.846	7.29E-05	4.21
2	.100	394.7	656.7	8.20E-04	1.00E-04	9.38E-05	.827	.827	5.33E-05	4.36
3	.200	391.0	660.8	7.16E-04	1.99E-04	1.14E-04	.811	.811	4.03E-05	4.48
4	.300	386.2	663.4	6.14E-04	2.97E-04	1.32E-04	.798	.798	3.09E-05	4.61
5	.400	381.8	666.4	5.12E-04	3.94E-04	1.50E-04	.787	.787	2.36E-05	4.73
6	.500	375.3	667.9	4.12E-04	4.90E-04	1.66E-04	.777	.777	1.76E-05	4.87
7	.600	366.4	668.2	3.12E-04	5.85E-04	1.82E-04	.768	.768	1.25E-05	5.02
8	.700	353.5	667.0	2.14E-04	6.80E-04	1.97E-04	.760	.760	8.08E-06	5.21
9	.800	330.6	661.6	1.16E-04	7.73E-04	2.11E-04	.752	.752	4.18E-06	5.50
10	.880	99.7	460.6	3.85E-05	8.47E-04	2.22E-04	.747	.747	1.34E-06	6.00
11	.920	-126.6	703.1	0.00E+00	8.84E-04	2.27E-04	.744	.744	2.16E-14	13.79









4-nitrofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.79 E° = 656.6
 pK_{BA} = 3.84 pK_L = -2.07 a_{BA} = 1.09E-07 a_{HA} = 7.7E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	299.4	1.71E-03	0	5.94	.979	1.15E-06	0	.979	9.12
.1	-70.2	1.61E-03	9.53E-05	12.08	.855	6.98E-05	2E-07	.858	13.51
.2	-134	1.51E-03	1.9E-04	13.14	.817	1.2E-04	9E-07	.821	14.33
.3	-150.8	1.41E-03	2.83E-04	13.42	.792	1.61E-04	2E-06	.798	14.46
.4	-161.2	1.31E-03	3.76E-04	13.6	.773	1.98E-04	4E-06	.78	14.53
.5	-168.8	1.21E-03	4.67E-04	13.72	.758	2.32E-04	6E-06	.765	14.56
.6	-175.3	1.11E-03	5.58E-04	13.83	.746	2.63E-04	8E-06	.753	14.58
.7	-181.3	1.01E-03	6.48E-04	13.93	.734	2.91E-04	1E-05	.743	14.6
.8	-186.8	9.13E-04	7.38E-04	14.02	.725	3.18E-04	1E-05	.734	14.62
.9	-192.2	8.17E-04	8.26E-04	14.11	.716	3.44E-04	2E-05	.726	14.63
1	-197.2	7.22E-04	9.14E-04	14.19	.708	3.68E-04	2E-05	.718	14.64
1.1	-202.7	6.28E-04	1E-03	14.29	.7	3.91E-04	2E-05	.711	14.65
1.2	-208.6	5.34E-04	1.09E-03	14.38	.694	4.13E-04	3E-05	.705	14.65
1.3	-215.1	4.42E-04	1.17E-03	14.49	.687	4.35E-04	3E-05	.699	14.66
1.4	-223	3.5E-04	1.26E-03	14.62	.681	4.55E-04	4E-05	.693	14.68
1.5	-232.4	2.59E-04	1.34E-03	14.78	.676	4.75E-04	4E-05	.688	14.69
1.6	-246	1.69E-04	1.42E-03	15.01	.67	4.95E-04	5E-05	.683	14.71
1.7	-273.4	7.97E-05	1.51E-03	15.46	.665	5.13E-04	5E-05	.679	14.83
1.75	-309	3.53E-05	1.55E-03	16.05	.663	5.23E-04	5E-05	.677	15.06
1.78	-367	8.82E-06	1.57E-03	17.02	.661	5.28E-04	5E-05	.675	15.42

V/E: 1.8 -507.3 , 1.85 -637.1 , 1.9 -657.6 , 2 -677.4 ,

pK mig = 14.63 ± .05 N = 13

4-nitrofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.14 E° = 656.6
 pK_{BA} = 3.85 pK_L = -2.09 a_{BA} = 1.07E-07 a_{HA} = 7.6E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-55	1.09E-03	0	11.83	1	1.48E-12	0	1	20.7
.1	-146.2	9.91E-04	9.53E-05	13.35	.856	6.95E-05	2E-07	.858	14.57
.2	-161.7	8.91E-04	1.9E-04	13.6	.817	1.19E-04	1E-06	.821	14.57
.3	-171.7	7.93E-04	2.83E-04	13.77	.793	1.6E-04	2E-06	.798	14.57
.4	-180.1	6.95E-04	3.76E-04	13.91	.774	1.97E-04	4E-06	.78	14.57
.5	-187.8	5.98E-04	4.67E-04	14.04	.759	2.3E-04	6E-06	.766	14.57
.6	-195	5.02E-04	5.58E-04	14.16	.746	2.6E-04	9E-06	.754	14.57
.7	-202.7	4.08E-04	6.48E-04	14.29	.735	2.88E-04	1E-05	.743	14.57
.8	-212.1	3.13E-04	7.38E-04	14.44	.725	3.15E-04	1E-05	.734	14.58
.9	-223.3	2.2E-04	8.26E-04	14.63	.716	3.4E-04	2E-05	.726	14.58
1	-238.6	1.28E-04	9.14E-04	14.88	.708	3.64E-04	2E-05	.718	14.58
1.07	-258.3	6.38E-05	9.74E-04	15.21	.703	3.8E-04	2E-05	.713	14.59
1.1	-275.6	3.64E-05	1E-03	15.5	.701	3.87E-04	3E-05	.711	14.63
1.12	-295	1.82E-05	1.02E-03	15.82	.699	3.91E-04	3E-05	.71	14.64

V/E: 1.15 -547 , 1.17 -604 , 1.2 -631.5 , 1.3 -659 , 1.4 -670.5 , 1.5 -678.3 ,
 1.6 -683.3 , 1.7 -686.9 , 1.8 -690.2 , 1.9 -692.5 , 2 -694.4 ,

pK mig = 14.58 ± .02 N = 13

3-nitrofenol

$C_v = .0201$ $V_i = 21$ $V_e = 1.17$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.06$ $pK_e = -2.13$ $a_{BA} = 1.18E-07$ $a_{HA} = 8.1E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	-70	1.12E-03	0	12.08	1	8.32E-13	0	1	21.21
.1	-282.9	1.02E-03	9.53E-05	15.62	.863	6.17E-05	3E-07	.866	16.9
.2	-301.6	9.2E-04	1.9E-04	15.93	.829	1.02E-04	1E-06	.833	16.96
.3	-312.6	8.21E-04	2.83E-04	16.11	.807	1.36E-04	3E-06	.812	16.99
.4	-321.2	7.23E-04	3.76E-04	16.26	.79	1.65E-04	4E-06	.796	17
.5	-329.8	6.26E-04	4.67E-04	16.4	.776	1.91E-04	7E-06	.784	17.03
.6	-337.9	5.3E-04	5.58E-04	16.53	.765	2.15E-04	9E-06	.773	17.04
.7	-345.6	4.35E-04	6.48E-04	16.66	.755	2.37E-04	1E-05	.763	17.05
.8	-354.3	3.41E-04	7.38E-04	16.81	.746	2.58E-04	2E-05	.755	17.06
.9	-364.4	2.48E-04	8.26E-04	16.97	.738	2.77E-04	2E-05	.747	17.06
1	-379.7	1.55E-04	9.14E-04	17.23	.73	2.96E-04	2E-05	.741	17.09
1.1	-404.6	6.37E-05	1E-03	17.64	.724	3.14E-04	3E-05	.734	17.09
1.16	-460	9.07E-06	1.05E-03	18.56	.72	3.24E-04	3E-05	.731	17.15

V/E: 1.18 -579.1 , 1.2 -623 , 1.3 -664.7 , 1.4 -679.5 , 1.5 -688.1 , 1.6 -694 ,
 1.7 -698.1 , 1.8 -701.7 , 1.9 -704.5 , 2 -706.8 ,

pK mig = 17.04 ± .04 N = 10

3-nitrofenol

$C_v = .0201$ $V_i = 21$ $V_e = 1.25$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.08$ $pK_e = -2.13$ $a_{BA} = 1.16E-07$ $a_{HA} = 8E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	-96	1.2E-03	0	12.51	1	3.07E-13	0	1	22.1
.1	-274.5	1.1E-03	9.53E-05	15.48	.864	6.09E-05	3E-07	.867	16.8
.2	-293.6	9.96E-04	1.9E-04	15.8	.83	1.01E-04	1E-06	.834	16.87
.3	-304.3	8.96E-04	2.83E-04	15.98	.808	1.34E-04	3E-06	.813	16.89
.4	-312.8	7.98E-04	3.76E-04	16.12	.791	1.62E-04	4E-06	.797	16.91
.5	-321	7.01E-04	4.67E-04	16.25	.778	1.88E-04	7E-06	.785	16.93
.6	-328.8	6.05E-04	5.58E-04	16.38	.766	2.11E-04	9E-06	.774	16.96
.7	-335.9	5.09E-04	6.48E-04	16.5	.756	2.33E-04	1E-05	.764	16.96
.8	-344.2	4.15E-04	7.38E-04	16.64	.747	2.53E-04	1E-05	.756	16.98
.9	-352.8	3.21E-04	8.26E-04	16.78	.739	2.72E-04	2E-05	.749	16.98
1	-364	2.28E-04	9.14E-04	16.97	.732	2.9E-04	2E-05	.742	17
1.1	-379.1	1.36E-04	1E-03	17.22	.725	3.08E-04	3E-05	.736	17.01
1.2	-407.6	4.53E-05	1.09E-03	17.69	.719	3.24E-04	3E-05	.73	16.98
1.23	-431.1	1.81E-05	1.11E-03	18.08	.717	3.29E-04	3E-05	.728	16.97

V/E: 1.26 -577.3 , 1.3 -632 , 1.4 -665.9 , 1.5 -679.8 , 1.6 -688.6 , 1.7
 -694.4 , 1.8 -698.6 , 1.9 -702.3 , 2 -705.1 ,

pK mig = 16.95 ± .04 N = 12

4-clorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.44 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.2 pK_t = -2.14 a_{BA} = 1.31E-07 a_{HA} = 8.6E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-64	1.38E-03	0	11.98	1	1.05E-12	0	1	21.1
.1	-390.8	1.28E-03	9.53E-05	17.41	.869	5.62E-05	3E-07	.872	18.83
.2	-410.1	1.18E-03	1.9E-04	17.73	.837	9.16E-05	1E-06	.842	18.92
.3	-420.5	1.08E-03	2.83E-04	17.91	.817	1.2E-04	3E-06	.823	18.95
.4	-428.3	9.77E-04	3.76E-04	18.04	.801	1.45E-04	4E-06	.808	18.96
.5	-434.8	8.79E-04	4.67E-04	18.14	.789	1.67E-04	6E-06	.796	18.97
.6	-440.9	7.82E-04	5.58E-04	18.25	.778	1.87E-04	9E-06	.786	18.98
.7	-446.9	6.85E-04	6.48E-04	18.35	.769	2.06E-04	1E-05	.778	18.98
.8	-452.7	5.9E-04	7.38E-04	18.44	.76	2.24E-04	1E-05	.77	18.98
.9	-459.2	4.96E-04	8.26E-04	18.55	.753	2.4E-04	2E-05	.763	18.99
1	-466.1	4.02E-04	9.14E-04	18.67	.746	2.56E-04	2E-05	.757	18.99
1.1	-474.1	3.09E-04	1E-03	18.8	.739	2.71E-04	2E-05	.751	18.99
1.2	-484.7	2.17E-04	1.09E-03	18.97	.733	2.85E-04	3E-05	.745	18.99
1.3	-498.6	1.26E-04	1.17E-03	19.21	.728	2.99E-04	3E-05	.74	18.97
1.36	-514.9	7.19E-05	1.22E-03	19.48	.724	3.07E-04	3E-05	.737	18.99
1.4	-531	3.59E-05	1.26E-03	19.74	.722	3.12E-04	4E-05	.735	18.95
1.43	-555.1	8.96E-06	1.28E-03	20.14	.721	3.16E-04	4E-05	.734	18.74

V/E: 1.45 -592.2 , 1.5 -628.3 , 1.6 -654.2 , 1.7 -664.2 , 1.8 -671.2 , 1.9 -675.1 , 2 -681.5 ,

pK mig = 18.97 ± .02 N = 14

4-clorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.53 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.13 pK_t = -2.21 a_{BA} = 1.37E-07 a_{HA} = 8.8E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-39.7	1.46E-03	0	11.58	1	2.65E-12	0	1	20.32
.1	-392.6	1.36E-03	9.53E-05	17.44	.867	5.89E-05	3E-07	.87	18.87
.2	-411.5	1.26E-03	1.9E-04	17.76	.834	9.67E-05	1E-06	.839	18.95
.3	-420.7	1.16E-03	2.83E-04	17.91	.813	1.27E-04	3E-06	.819	18.96
.4	-426.7	1.06E-03	3.76E-04	18.01	.797	1.54E-04	5E-06	.804	18.95
.5	-432	9.63E-04	4.67E-04	18.1	.784	1.78E-04	8E-06	.792	18.94
.6	-437.4	8.65E-04	5.58E-04	18.19	.772	1.99E-04	1E-05	.782	18.94
.7	-442.8	7.69E-04	6.48E-04	18.28	.763	2.19E-04	1E-05	.773	18.94
.8	-447.5	6.73E-04	7.38E-04	18.36	.754	2.38E-04	2E-05	.765	18.93
.9	-453.7	5.78E-04	8.26E-04	18.46	.746	2.56E-04	2E-05	.758	18.94
1	-458.4	4.84E-04	9.14E-04	18.54	.739	2.73E-04	3E-05	.752	18.92
1.1	-465.3	3.91E-04	1E-03	18.65	.732	2.89E-04	3E-05	.746	18.92
1.2	-477.4	2.99E-04	1.09E-03	18.85	.726	3.04E-04	3E-05	.74	18.98
1.3	-488.6	2.07E-04	1.17E-03	19.04	.721	3.18E-04	4E-05	.735	19
1.4	-505.3	1.17E-04	1.26E-03	19.32	.715	3.33E-04	4E-05	.73	19.01
1.46	-522.4	6.26E-05	1.31E-03	19.6	.712	3.41E-04	5E-05	.727	19.01
1.48	-533	4.47E-05	1.32E-03	19.78	.711	3.44E-04	5E-05	.726	19.04
1.5	-550.5	2.68E-05	1.34E-03	20.07	.71	3.46E-04	5E-05	.725	19.11
1.52	-572.7	8.93E-06	1.36E-03	20.44	.709	3.49E-04	5E-05	.724	18.99

V/E: 1.54 -601.2 , 1.56 -622.1 , 1.6 -640.4 , 1.7 -660.3 , 1.8 -669.2 , 1.9 -676.9 , 2 -681.6 ,

pK mig = 18.96 ± .04 N = 15

4-bromofenol

$C_v = .0201$ $V_i = 21$ $V_e = 1.84$ $E^\circ = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.26$ $pK_c = -2.08$ $a_{BA} = 1.3E-07$ $a_{HA} = 8.5E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	-30	1.76E-03	0	11.41	1	3.85E-12	0	1	20.08
.1	-120	1.66E-03	9.53E-05	12.91	.871	5.4E-05	3E-07	.874	14.46
.2	-160	1.55E-03	1.9E-04	13.58	.841	8.73E-05	1E-06	.845	14.9
.3	-369	1.45E-03	2.83E-04	17.05	.821	1.14E-04	2E-06	.826	18.24
.4	-395	1.35E-03	3.76E-04	17.48	.806	1.37E-04	4E-06	.812	18.57
.5	-408	1.25E-03	4.67E-04	17.7	.794	1.58E-04	6E-06	.801	18.7
.6	-416	1.15E-03	5.58E-04	17.83	.783	1.77E-04	8E-06	.791	18.75
.7	-423	1.06E-03	6.48E-04	17.95	.774	1.95E-04	1E-05	.783	18.79
.8	-430	9.59E-04	7.38E-04	18.07	.766	2.11E-04	1E-05	.775	18.84
.9	-436	8.63E-04	8.26E-04	18.16	.758	2.27E-04	2E-05	.768	18.86
1	-442	7.67E-04	9.14E-04	18.26	.752	2.42E-04	2E-05	.762	18.89
1.1	-447	6.73E-04	1E-03	18.35	.745	2.56E-04	2E-05	.756	18.9
1.2	-452	5.79E-04	1.09E-03	18.43	.74	2.69E-04	2E-05	.751	18.89
1.3	-459	4.87E-04	1.17E-03	18.55	.734	2.82E-04	3E-05	.746	18.92
1.4	-466	3.95E-04	1.26E-03	18.66	.729	2.95E-04	3E-05	.742	18.93
1.5	-474	3.04E-04	1.34E-03	18.8	.724	3.07E-04	3E-05	.737	18.93
1.6	-484	2.13E-04	1.42E-03	18.96	.72	3.18E-04	4E-05	.733	18.93
1.7	-498	1.24E-04	1.51E-03	19.2	.715	3.3E-04	4E-05	.729	18.92
1.8	-530	3.53E-05	1.59E-03	19.73	.711	3.41E-04	5E-05	.725	18.89

V/E: 1.85 -604 , 1.9 -660 , 2 -687 , 2.5 -721 , 3 -731 , 4 -737 ,

$pK \text{ mig} = 18.88 \pm .05$ $N = 13$

4-bromofenol

$C_v = .1004$ $V_i = 21$ $V_e = 1.06$ $E^\circ = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.16$ $pK_c = -2.11$ $a_{BA} = 2.31E-07$ $a_{HA} = 1.12E-07$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	-59	5.07E-03	0	11.9	1	1.27E-12	0	1	21.5
.1	-380	4.57E-03	4.76E-04	17.23	.791	1.73E-04	6E-06	.809	18.76
.2	-396	4.07E-03	9.47E-04	17.5	.749	2.67E-04	2E-05	.775	18.81
.3	-405.1	3.58E-03	1.41E-03	17.65	.721	3.4E-04	4E-05	.753	18.82
.4	-414.4	3.1E-03	1.88E-03	17.81	.7	4.03E-04	7E-05	.737	18.85
.5	-423.1	2.62E-03	2.33E-03	17.95	.682	4.59E-04	9E-05	.723	18.87
.6	-430.4	2.14E-03	2.79E-03	18.07	.667	5.1E-04	1E-04	.712	18.87
.7	-440.1	1.67E-03	3.24E-03	18.23	.654	5.57E-04	2E-04	.702	18.89
.8	-451.6	1.2E-03	3.68E-03	18.42	.642	6E-04	2E-04	.693	18.92
.9	-465.6	7.34E-04	4.13E-03	18.66	.631	6.41E-04	2E-04	.685	18.92
1	-498.5	2.74E-04	4.56E-03	19.2	.621	6.8E-04	3E-04	.678	19.02
1.03	-525.1	1.37E-04	4.69E-03	19.65	.618	6.92E-04	3E-04	.676	19.15
1.05	-561.2	4.55E-05	4.78E-03	20.25	.616	6.99E-04	3E-04	.674	19.27

V/E: 1.07 -631.6 , 1.1 -650 , 1.2 -673.7 , 1.3 -683.3 , 1.4 -688.8 , 1.5 -692.3 , 1.6 -693.9 , 1.7 -695 , 1.8 -695.3 , 1.9 -695.5 , 2 -695.2 ,

$pK \text{ mig} = 18.87 \pm .04$ $N = 8$

3,5-diclorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.11 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.41 pK_c = -2.08 a_{BA} = 1.13E-07 a_{HA} = 7.9E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	-33	1.06E-03	0	11.46	1	3.43E-12	0	1	19.96
.1	-274.5	9.62E-04	9.53E-05	15.48	.877	4.82E-05	3E-07	.879	16.84
.2	-300	8.63E-04	1.9E-04	15.9	.849	7.67E-05	1E-06	.852	17.03
.3	-310.3	7.64E-04	2.83E-04	16.08	.83	9.95E-05	2E-06	.834	17.04
.4	-318.9	6.67E-04	3.76E-04	16.22	.816	1.19E-04	4E-06	.821	17.05
.5	-326.7	5.7E-04	4.67E-04	16.35	.804	1.37E-04	5E-06	.809	17.06
.6	-334.4	4.75E-04	5.58E-04	16.48	.795	1.53E-04	7E-06	.8	17.07
.7	-342.6	3.8E-04	6.48E-04	16.61	.786	1.68E-04	9E-06	.792	17.07
.8	-352.3	2.86E-04	7.38E-04	16.77	.778	1.82E-04	1E-05	.785	17.08
.9	-364.9	1.93E-04	8.26E-04	16.98	.771	1.95E-04	1E-05	.778	17.09
1	-383.9	1.01E-04	9.14E-04	17.3	.765	2.07E-04	2E-05	.772	17.1
1.1	-436.5	9.1E-06	1E-03	18.17	.759	2.19E-04	2E-05	.766	16.91

V/E: 1.12 -586.9 , 1.15 -635.2 , 1.2 -659.1 , 1.3 -678.6 , 1.4 -687.9 , 1.5 -694.2 , 1.6 -698.8 , 1.7 -701.7 , 1.8 -704.2 , 1.9 -706.2 , 2 -708 ,

pK mig = 17.07 ± .02 N = 9

3,5-diclorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.24 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.41 pK_c = -2.13 a_{BA} = 1.15E-07 a_{HA} = 8E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	-90.1	1.19E-03	0	12.41	1	3.85E-13	0	1	21.9
.1	-279.6	1.09E-03	9.53E-05	15.56	.877	4.82E-05	3E-07	.879	16.97
.2	-294.2	9.86E-04	1.9E-04	15.81	.849	7.66E-05	1E-06	.852	16.99
.3	-303.4	8.87E-04	2.83E-04	15.96	.83	9.93E-05	2E-06	.834	16.99
.4	-311.1	7.89E-04	3.76E-04	16.09	.816	1.19E-04	4E-06	.821	17
.5	-318.1	6.92E-04	4.67E-04	16.2	.804	1.36E-04	6E-06	.81	17
.6	-324.9	5.96E-04	5.58E-04	16.32	.795	1.52E-04	8E-06	.8	17.01
.7	-332	5E-04	6.48E-04	16.44	.786	1.67E-04	1E-05	.792	17.02
.8	-339.5	4.06E-04	7.38E-04	16.56	.778	1.81E-04	1E-05	.785	17.02
.9	-348.3	3.12E-04	8.26E-04	16.71	.771	1.94E-04	2E-05	.778	17.03
1	-359.6	2.19E-04	9.14E-04	16.89	.764	2.06E-04	2E-05	.772	17.04
1.1	-375.1	1.27E-04	1E-03	17.15	.758	2.18E-04	2E-05	.766	17.04
1.2	-409.8	3.62E-05	1.09E-03	17.73	.753	2.3E-04	2E-05	.761	17.05
1.23	-442.8	9.04E-06	1.11E-03	18.28	.751	2.33E-04	3E-05	.759	16.99

V/E: 1.25 -579.4 , 1.3 -633.2 , 1.4 -657.7 , 1.5 -669.6 , 1.6 -676.2 , 1.7 -681.6 , 1.8 -684.9 , 1.9 -687.9 , 2 -690.2 ,

pK mig = 17.01 ± .02 N = 12

2,4-diclorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.24 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.42 pK_c = -2.07 a_{BA} = 1.2E-07 a_{HA} = 8.1E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-60	1.19E-03	0	11.91	1	1.22E-12	0	1	20.9
.1	-289.1	1.09E-03	9.53E-05	15.72	.878	4.78E-05	3E-07	.88	17.14
.2	-307.1	9.86E-04	1.9E-04	16.02	.85	7.6E-05	1E-06	.853	17.21
.3	-318.2	8.87E-04	2.83E-04	16.21	.831	9.86E-05	2E-06	.835	17.24
.4	-327	7.89E-04	3.76E-04	16.35	.817	1.18E-04	3E-06	.822	17.27
.5	-334.6	6.92E-04	4.67E-04	16.48	.806	1.35E-04	5E-06	.811	17.28
.6	-341.9	5.96E-04	5.58E-04	16.6	.796	1.51E-04	7E-06	.802	17.3
.7	-349.2	5E-04	6.48E-04	16.72	.787	1.66E-04	9E-06	.794	17.31
.8	-357.4	4.06E-04	7.38E-04	16.86	.78	1.8E-04	1E-05	.787	17.32
.9	-366.4	3.12E-04	8.26E-04	17.01	.773	1.92E-04	1E-05	.78	17.33
1	-378	2.19E-04	9.14E-04	17.2	.766	2.05E-04	2E-05	.774	17.35
1.1	-393.6	1.27E-04	1E-03	17.46	.76	2.16E-04	2E-05	.769	17.35
1.2	-428.5	3.62E-05	1.09E-03	18.04	.755	2.28E-04	2E-05	.764	17.36
1.23	-473.9	9.04E-06	1.11E-03	18.79	.753	2.31E-04	2E-05	.762	17.51

V/E: 1.25 -583 , 1.3 -642.3 , 1.4 -669.8 , 1.5 -681 , 1.6 -688 , 1.7 -692.3 ,
 1.8 -696 , 1.9 -698.6 , 2 -701 ,

pK mig = 17.3 ± .05 N = 11

2,4-diclorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.59 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.43 pK_c = -2.09 a_{BA} = 1.21E-07 a_{HA} = 8.2E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-65	1.52E-03	0	12	1	1.01E-12	0	1	21.18
.1	-230	1.42E-03	9.53E-05	14.74	.878	4.74E-05	3E-07	.881	16.27
.2	-271	1.32E-03	1.9E-04	15.42	.85	7.53E-05	1E-06	.854	16.74
.3	-292	1.22E-03	2.83E-04	15.77	.832	9.75E-05	2E-06	.836	16.95
.4	-304	1.12E-03	3.76E-04	15.97	.818	1.17E-04	4E-06	.823	17.04
.5	-313	1.02E-03	4.67E-04	16.12	.807	1.34E-04	5E-06	.812	17.09
.6	-321	9.21E-04	5.58E-04	16.25	.797	1.49E-04	7E-06	.803	17.14
.7	-327	8.24E-04	6.48E-04	16.35	.788	1.64E-04	9E-06	.795	17.16
.8	-333	7.28E-04	7.38E-04	16.45	.781	1.77E-04	1E-05	.788	17.17
.9	-340	6.33E-04	8.26E-04	16.57	.774	1.9E-04	1E-05	.781	17.2
1	-347	5.39E-04	9.14E-04	16.69	.767	2.02E-04	2E-05	.775	17.23
1.1	-353	4.46E-04	1E-03	16.78	.761	2.14E-04	2E-05	.77	17.22
1.2	-361	3.53E-04	1.09E-03	16.92	.756	2.25E-04	2E-05	.765	17.24
1.3	-371	2.61E-04	1.17E-03	17.08	.751	2.35E-04	2E-05	.76	17.25
1.4	-383	1.7E-04	1.26E-03	17.28	.746	2.46E-04	3E-05	.755	17.25
1.5	-404	8.04E-05	1.34E-03	17.63	.741	2.56E-04	3E-05	.751	17.26
1.56	-432	2.67E-05	1.39E-03	18.1	.739	2.61E-04	3E-05	.749	17.24

V/E: 1.6 -577 , 1.7 -660 , 1.8 -678 , 1.9 -687 , 2 -694 ,

pK mig = 17.21 ± .05 N = 12

3-bromofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.13 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.5 pK_t = -2.11 a_{BA} = 1.21E-07 a_{HA} = 8.2E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-8.8	1.08E-03	0	11.06	1	8.66E-12	0	1	19.16
.1	-357.8	9.81E-04	9.53E-05	16.86	.881	4.48E-05	3E-07	.884	18.26
.2	-374.1	8.82E-04	1.9E-04	17.14	.854	7.06E-05	1E-06	.858	18.3
.3	-385.5	7.83E-04	2.83E-04	17.33	.837	9.11E-05	2E-06	.841	18.34
.4	-394.1	6.86E-04	3.76E-04	17.47	.823	1.09E-04	4E-06	.828	18.35
.5	-412	5.89E-04	4.67E-04	17.77	.812	1.24E-04	5E-06	.817	18.53
.6	-420	4.93E-04	5.58E-04	17.9	.803	1.39E-04	7E-06	.809	18.54
.7	-427.4	3.98E-04	6.48E-04	18.02	.794	1.52E-04	9E-06	.801	18.54
.8	-437	3.04E-04	7.38E-04	18.18	.787	1.64E-04	1E-05	.794	18.55
.9	-448.6	2.11E-04	8.26E-04	18.37	.78	1.76E-04	1E-05	.787	18.56
1	-466.5	1.19E-04	9.14E-04	18.67	.774	1.87E-04	2E-05	.781	18.59
1.1	-509.7	2.73E-05	1E-03	19.39	.768	1.98E-04	2E-05	.776	18.64
1.12	-548.8	9.09E-06	1.02E-03	20.04	.767	2E-04	2E-05	.775	18.81

V/E: 1.13 -588.2, 1.15 -624.5, 1.2 -657.4, 1.3 -680, 1.4 -690.3, 1.5 -697.2, 1.6 -701.3, 1.7 -704.5, 1.8 -706.8, 1.9 -708.8, 2 -710.2,

pK mig = 18.46 ± .12 N = 10

3-bromofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.3 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.45 pK_t = -2.15 a_{BA} = 1.26E-07 a_{HA} = 8.4E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-31.4	1.24E-03	0	11.44	1	3.65E-12	0	1	19.97
.1	-356.3	1.14E-03	9.53E-05	16.84	.879	4.66E-05	3E-07	.882	18.28
.2	-380.2	1.04E-03	1.9E-04	17.24	.852	7.38E-05	1E-06	.855	18.46
.3	-391.7	9.44E-04	2.83E-04	17.43	.834	9.54E-05	2E-06	.838	18.5
.4	-400.9	8.45E-04	3.76E-04	17.58	.82	1.14E-04	4E-06	.825	18.54
.5	-408.4	7.48E-04	4.67E-04	17.71	.808	1.31E-04	6E-06	.814	18.56
.6	-415.7	6.51E-04	5.58E-04	17.83	.799	1.46E-04	8E-06	.805	18.58
.7	-423	5.56E-04	6.48E-04	17.95	.79	1.6E-04	1E-05	.797	18.59
.8	-430	4.61E-04	7.38E-04	18.07	.782	1.73E-04	1E-05	.79	18.6
.9	-438.6	3.67E-04	8.26E-04	18.21	.776	1.85E-04	2E-05	.784	18.62
1	-448	2.74E-04	9.14E-04	18.36	.769	1.97E-04	2E-05	.778	18.62
1.1	-460.2	1.82E-04	1E-03	18.57	.763	2.08E-04	2E-05	.772	18.63
1.2	-481.8	9.05E-05	1.09E-03	18.93	.758	2.19E-04	2E-05	.767	18.66
1.26	-510.6	3.61E-05	1.14E-03	19.41	.755	2.25E-04	3E-05	.764	18.73
1.29	-553.4	9.02E-06	1.16E-03	20.12	.753	2.28E-04	3E-05	.763	18.84

V/E: 1.31 -617.6, 1.35 -651.1, 1.4 -668.3, 1.5 -684.4, 1.6 -693.5, 1.7 -699.2, 1.8 -703.6, 1.9 -706.7, 2 -709.4,

pK mig = 18.58 ± .06 N = 11

2,4,6-triclorofenol

$C_v = .0201$ $V_i = 21$ $V_e = 1.26$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.56$ $pK_e = -2.13$ $a_{BA} = 1.18E-07$ $a_{HA} = 8.1E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	-13.3	1.21E-03	0	11.14	1	7.29E-12	0	1	19.36
.1	-146.6	1.11E-03	9.53E-05	13.35	.884	4.26E-05	3E-07	.886	14.82
.2	-160.8	1.01E-03	1.9E-04	13.59	.858	6.67E-05	1E-06	.861	14.83
.3	-169.6	9.06E-04	2.83E-04	13.74	.841	8.58E-05	2E-06	.844	14.83
.4	-176.5	8.08E-04	3.76E-04	13.85	.827	1.02E-04	4E-06	.832	14.83
.5	-182.5	7.11E-04	4.67E-04	13.95	.817	1.17E-04	5E-06	.821	14.82
.6	-187.5	6.14E-04	5.58E-04	14.03	.807	1.3E-04	7E-06	.813	14.8
.7	-193	5.19E-04	6.48E-04	14.12	.799	1.43E-04	9E-06	.805	14.78
.8	-199.9	4.24E-04	7.38E-04	14.24	.792	1.54E-04	1E-05	.798	14.78
.9	-207.6	3.3E-04	8.26E-04	14.37	.785	1.65E-04	1E-05	.792	14.77
1	-217.9	2.38E-04	9.14E-04	14.54	.779	1.75E-04	2E-05	.786	14.78
1.1	-233.1	1.46E-04	1E-03	14.79	.773	1.85E-04	2E-05	.781	14.8
1.17	-252.8	8.16E-05	1.06E-03	15.12	.77	1.92E-04	2E-05	.777	14.86
1.2	-266.2	5.43E-05	1.09E-03	15.34	.768	1.95E-04	2E-05	.776	14.9
1.23	-301.2	2.71E-05	1.11E-03	15.92	.767	1.97E-04	2E-05	.774	15.18
1.25	-369.4	9.03E-06	1.13E-03	17.06	.766	1.99E-04	2E-05	.773	15.83

V/E: 1.27 -573.4 , 1.3 -595 , 1.4 -621.5 , 1.5 -633.8 , 1.6 -640.4 , 1.7 -644.8 , 1.8 -648.5 , 1.9 -651.4 , 2 -653.3 ,

$pK_{mig} = 14.82 \pm .04$ $N = 13$

2,4,6-triclorofenol

$C_v = .0201$ $V_i = 16$ $V_e = 1.31$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.51$ $pK_e = -2.12$ $a_{BA} = 1.23E-07$ $a_{HA} = 8.3E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	-30.7	1.65E-03	0	11.43	1	3.74E-12	0	1	20.07
.1	-139.9	1.51E-03	1.25E-04	13.24	.872	5.32E-05	5E-07	.874	14.75
.2	-155.3	1.38E-03	2.48E-04	13.5	.843	8.3E-05	2E-06	.847	14.79
.3	-165	1.25E-03	3.7E-04	13.66	.825	1.06E-04	4E-06	.83	14.81
.4	-172.5	1.12E-03	4.9E-04	13.78	.811	1.27E-04	6E-06	.816	14.82
.5	-178.8	9.87E-04	6.09E-04	13.89	.799	1.45E-04	8E-06	.805	14.82
.6	-184.8	8.6E-04	7.27E-04	13.99	.789	1.61E-04	1E-05	.796	14.82
.7	-191	7.34E-04	8.43E-04	14.09	.78	1.76E-04	1E-05	.787	14.82
.8	-197.9	6.1E-04	9.57E-04	14.21	.772	1.9E-04	2E-05	.78	14.82
.9	-205	4.88E-04	1.07E-03	14.32	.765	2.04E-04	2E-05	.773	14.82
1	-214.1	3.67E-04	1.18E-03	14.48	.758	2.16E-04	3E-05	.767	14.83
1.1	-225.3	2.47E-04	1.29E-03	14.66	.752	2.28E-04	3E-05	.761	14.82
1.2	-243.8	1.29E-04	1.4E-03	14.97	.746	2.4E-04	3E-05	.756	14.83
1.3	-317.8	1.16E-05	1.51E-03	16.2	.741	2.51E-04	4E-05	.751	15

V/E: 1.33 -581.7 , 1.4 -649.3 , 1.5 -669.1 , 1.6 -679.1 , 1.7 -685.3 , 1.8 -689.2 , 1.9 -691.5 , 2 -693.8 ,

$pK_{mig} = 14.81 \pm .02$ $N = 12$

2-nitrofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.21 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.62 pK_c = -2.1 a_{BA} = 1.17E-07 a_{HA} = 8E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-73.4	1.16E-03	0	12.14	1	7.3E-13	0	1	21.34
.1	-210	1.06E-03	9.53E-05	14.41	.887	4.05E-05	3E-07	.888	15.88
.2	-222.6	9.58E-04	1.9E-04	14.62	.861	6.3E-05	1E-06	.864	15.86
.3	-230.7	8.59E-04	2.83E-04	14.75	.845	8.09E-05	2E-06	.848	15.85
.4	-238.1	7.61E-04	3.76E-04	14.87	.832	9.62E-05	3E-06	.836	15.85
.5	-244.6	6.64E-04	4.67E-04	14.98	.821	1.1E-04	5E-06	.826	15.85
.6	-250.8	5.68E-04	5.58E-04	15.09	.812	1.22E-04	6E-06	.817	15.84
.7	-257.6	4.72E-04	6.48E-04	15.2	.805	1.34E-04	8E-06	.81	15.84
.8	-265	3.78E-04	7.38E-04	15.32	.797	1.45E-04	1E-05	.803	15.84
.9	-273.9	2.85E-04	8.26E-04	15.47	.791	1.55E-04	1E-05	.797	15.84
1	-285.7	1.92E-04	9.14E-04	15.67	.785	1.64E-04	1E-05	.792	15.84
1.1	-301.2	1E-04	1E-03	15.92	.78	1.74E-04	2E-05	.786	15.79
1.18	-348.1	2.72E-05	1.07E-03	16.7	.775	1.81E-04	2E-05	.782	15.99
1.2	-387.2	9.05E-06	1.09E-03	17.35	.774	1.82E-04	2E-05	.782	16.16

V/E: 1.21 -482.5 , 1.22 -564 , 1.3 -639.9 , 1.4 -660.8 , 1.5 -670.8 , 1.6 -677.4 , 1.7 -681.8 , 1.8 -684.9 , 1.9 -687.4 , 2 -689.3 ,

pK mig = 15.84 ± .02 N = 11

2-nitrofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.165 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.64 pK_c = -2.07 a_{BA} = 1.16E-07 a_{HA} = 8E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-57.8	1.12E-03	0	11.88	1	1.33E-12	0	1	20.8
.1	-218.8	1.01E-03	9.53E-05	14.55	.888	3.98E-05	3E-07	.889	16.01
.2	-228.5	9.15E-04	1.9E-04	14.72	.862	6.19E-05	9E-07	.865	15.95
.3	-236.7	8.16E-04	2.83E-04	14.85	.846	7.93E-05	2E-06	.849	15.94
.4	-243.7	7.19E-04	3.76E-04	14.97	.833	9.43E-05	3E-06	.837	15.93
.5	-250.1	6.22E-04	4.67E-04	15.07	.823	1.08E-04	4E-06	.827	15.92
.6	-257	5.26E-04	5.58E-04	15.19	.814	1.2E-04	6E-06	.819	15.92
.7	-264	4.31E-04	6.48E-04	15.31	.806	1.31E-04	8E-06	.812	15.92
.8	-271.5	3.37E-04	7.38E-04	15.43	.799	1.42E-04	9E-06	.805	15.9
.9	-280.9	2.43E-04	8.26E-04	15.59	.793	1.52E-04	1E-05	.799	15.89
1	-295.2	1.51E-04	9.14E-04	15.82	.787	1.61E-04	1E-05	.794	15.9
1.1	-321.8	5.91E-05	1E-03	16.27	.782	1.7E-04	2E-05	.788	15.91
1.15	-368.8	1.36E-05	1.04E-03	17.05	.779	1.74E-04	2E-05	.786	16.05
1.16	-428.8	4.54E-06	1.05E-03	18.05	.779	1.75E-04	2E-05	.785	16.57

V/E: 1.17 -525.5 , 1.18 -595.7 , 1.2 -625.1 , 1.3 -666.4 , 1.4 -679.9 , 1.5 -687.3 , 1.6 -692.5 , 1.7 -696.3 , 1.8 -699.1 , 1.9 -701.1 , 2 -702.7 ,

pK mig = 15.92 ± .02 N = 10

2-chlorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.43 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.67 pK_t = -2.18 a_{BA} = 1.2E-07 a_{HA} = 8.1E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	-50.2	1.37E-03	0	11.75	1	1.77E-12	0	1	20.64
.1	-363.1	1.27E-03	9.53E-05	16.95	.889	3.87E-05	3E-07	.891	18.52
.2	-377.4	1.17E-03	1.9E-04	17.19	.864	5.99E-05	1E-06	.867	18.54
.3	-386.7	1.07E-03	2.83E-04	17.35	.848	7.67E-05	2E-06	.851	18.56
.4	-393.9	9.67E-04	3.76E-04	17.46	.835	9.11E-05	4E-06	.84	18.57
.5	-399.9	8.69E-04	4.67E-04	17.56	.825	1.04E-04	5E-06	.83	18.57
.6	-407.3	7.72E-04	5.58E-04	17.69	.816	1.15E-04	7E-06	.821	18.6
.7	-412.9	6.76E-04	6.48E-04	17.78	.808	1.26E-04	9E-06	.814	18.6
.8	-418.4	5.81E-04	7.38E-04	17.87	.801	1.36E-04	1E-05	.807	18.6
.9	-424.6	4.86E-04	8.26E-04	17.98	.795	1.46E-04	1E-05	.801	18.6
1	-431.5	3.93E-04	9.14E-04	18.09	.789	1.55E-04	2E-05	.796	18.6
1.1	-439.2	3E-04	1E-03	18.22	.783	1.63E-04	2E-05	.79	18.59
1.2	-450	2.08E-04	1.09E-03	18.4	.778	1.72E-04	2E-05	.786	18.59
1.3	-465.5	1.17E-04	1.17E-03	18.66	.773	1.79E-04	2E-05	.781	18.58
1.36	-482.6	6.29E-05	1.22E-03	18.94	.771	1.84E-04	3E-05	.778	18.59
1.4	-503.8	2.69E-05	1.26E-03	19.29	.769	1.87E-04	3E-05	.777	18.56
1.42	-523.9	8.97E-06	1.27E-03	19.63	.768	1.88E-04	3E-05	.776	18.42

V/E: 1.44 -583.7 , 1.5 -639.4 , 1.6 -660.1 , 1.7 -671.6 , 1.8 -678.3 , 1.9 -683.1 , 2 -686.3 ,

pK mig = 18.58 ± .02 N = 15

2-chlorofenol

Cv = .0201 Vi = 21 Ve = 1.67 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.69 pK_t = -2.16 a_{BA} = 1.18E-07 a_{HA} = 8.1E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	-36.5	1.6E-03	0	11.52	1	3E-12	0	1	20.25
.1	-339.4	1.5E-03	9.53E-05	16.56	.89	3.8E-05	3E-07	.892	18.2
.2	-362	1.39E-03	1.9E-04	16.93	.865	5.88E-05	1E-06	.868	18.37
.3	-373.4	1.29E-03	2.83E-04	17.12	.849	7.52E-05	2E-06	.853	18.43
.4	-381.6	1.19E-03	3.76E-04	17.26	.837	8.93E-05	4E-06	.841	18.46
.5	-387.8	1.09E-03	4.67E-04	17.36	.827	1.02E-04	5E-06	.831	18.48
.6	-393.7	9.96E-04	5.58E-04	17.46	.818	1.13E-04	7E-06	.823	18.49
.7	-398.9	8.98E-04	6.48E-04	17.55	.81	1.24E-04	9E-06	.815	18.5
.8	-404.1	8.02E-04	7.38E-04	17.63	.803	1.34E-04	1E-05	.809	18.51
.9	-409.3	7.07E-04	8.26E-04	17.72	.797	1.43E-04	1E-05	.803	18.51
1	-415.9	6.12E-04	9.14E-04	17.83	.791	1.52E-04	2E-05	.797	18.54
1.1	-420.4	5.18E-04	1E-03	17.91	.786	1.6E-04	2E-05	.792	18.52
1.2	-426.6	4.26E-04	1.09E-03	18.01	.781	1.68E-04	2E-05	.787	18.52
1.3	-434.4	3.33E-04	1.17E-03	18.14	.776	1.76E-04	2E-05	.783	18.53
1.4	-443.3	2.42E-04	1.26E-03	18.29	.771	1.83E-04	3E-05	.779	18.52
1.5	-456.2	1.52E-04	1.34E-03	18.5	.767	1.9E-04	3E-05	.774	18.52
1.6	-478.3	6.23E-05	1.42E-03	18.87	.763	1.97E-04	3E-05	.771	18.49
1.65	-510.7	1.77E-05	1.46E-03	19.41	.761	2E-04	3E-05	.769	18.47

V/E: 1.68 -568.3 , 1.7 -600.4 , 1.8 -645.5 , 1.9 -660 , 2 -668.9 ,

pK mig = 18.5 ± .03 N = 15

2,6-diclorofenol

$C_v = .0201$ $V_i = 21$ $V_e = 1.34$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.92$ $pK_t = -2.17$ $a_{BA} = 1.11E-07$ $a_{HA} = 7.8E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	-88.4	1.28E-03	0	12.39	1	4.11E-13	0	1	21.88
.1	-241.1	1.18E-03	9.53E-05	14.92	.9	3.07E-05	3E-07	.901	16.56
.2	-251.3	1.08E-03	1.9E-04	15.09	.878	4.66E-05	1E-06	.88	16.52
.3	-258.9	9.81E-04	2.83E-04	15.22	.864	5.91E-05	2E-06	.866	16.5
.4	-264.6	8.83E-04	3.76E-04	15.32	.853	6.98E-05	3E-06	.856	16.49
.5	-270	7.85E-04	4.67E-04	15.41	.844	7.93E-05	4E-06	.847	16.47
.6	-275.4	6.89E-04	5.58E-04	15.49	.836	8.79E-05	6E-06	.839	16.47
.7	-280.9	5.93E-04	6.48E-04	15.59	.829	9.59E-05	8E-06	.833	16.46
.8	-287.5	4.98E-04	7.38E-04	15.7	.823	1.03E-04	9E-06	.827	16.46
.9	-291.5	4.04E-04	8.26E-04	15.76	.817	1.1E-04	1E-05	.821	16.41
1	-297.3	3.11E-04	9.14E-04	15.86	.811	1.17E-04	1E-05	.816	16.37
1.1	-305	2.18E-04	1E-03	15.99	.806	1.23E-04	2E-05	.811	16.33
1.2	-320	1.27E-04	1.09E-03	16.24	.802	1.29E-04	2E-05	.807	16.32
1.3	-355.1	3.61E-05	1.17E-03	16.82	.797	1.35E-04	2E-05	.802	16.34
1.33	-412.8	9E-06	1.2E-03	17.78	.796	1.37E-04	2E-05	.801	16.7

V/E: 1.35 -580 , 1.37 -626.6 , 1.4 -649.9 , 1.6 -694.1 , 1.8 -706.3 , 2 -711.9

$pK_{mig} = 16.44 \pm .07$

$N = 13$

2,6-diclorofenol

$C_v = .0201$ $V_i = 21$ $V_e = 1.355$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.91$ $pK_t = -2.23$ $a_{BA} = 1.1E-07$ $a_{HA} = 7.7E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	-19.8	1.3E-03	0	11.25	1	5.68E-12	0	1	19.6
.1	-226	1.2E-03	9.53E-05	14.67	.899	3.1E-05	3E-07	.901	16.31
.2	-239.8	1.1E-03	1.9E-04	14.9	.878	4.71E-05	1E-06	.88	16.33
.3	-248.5	9.96E-04	2.83E-04	15.05	.863	5.97E-05	2E-06	.866	16.33
.4	-255.5	8.97E-04	3.76E-04	15.16	.852	7.04E-05	4E-06	.855	16.34
.5	-261.7	7.99E-04	4.67E-04	15.27	.843	8E-05	5E-06	.846	16.34
.6	-267.4	7.03E-04	5.58E-04	15.36	.835	8.87E-05	7E-06	.838	16.34
.7	-272.6	6.07E-04	6.48E-04	15.45	.827	9.68E-05	9E-06	.831	16.33
.8	-278.7	5.12E-04	7.38E-04	15.55	.821	1.04E-04	1E-05	.825	16.33
.9	-285.2	4.18E-04	8.26E-04	15.66	.815	1.11E-04	1E-05	.819	16.32
1	-293.6	3.24E-04	9.14E-04	15.8	.809	1.18E-04	2E-05	.814	16.33
1.1	-302.9	2.32E-04	1E-03	15.95	.804	1.24E-04	2E-05	.809	16.32
1.2	-316	1.4E-04	1.09E-03	16.17	.799	1.31E-04	2E-05	.805	16.3
1.3	-345.7	4.96E-05	1.17E-03	16.66	.795	1.36E-04	2E-05	.8	16.32
1.34	-387.8	1.35E-05	1.21E-03	17.36	.793	1.39E-04	2E-05	.798	16.45

V/E: 1.36 -574.3 , 1.4 -635.6 , 1.5 -669.1 , 1.7 -688.2 , 2 -700.6 ,

$pK_{mig} = 16.33 \pm .01$

$N = 13$

2-tiouracil

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 2.355 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.19 pK_c = -2.11 a_{BA} = 1.19E-07 a_{HA} = 8.1E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-20.7	2.37E-03	0	11.26	1	5.49E-12	0	1	19.89
.1	-101.3	2.26E-03	1E-04	12.6	.866	5.87E-05	3E-07	.869	14.25
.2	-113.8	2.14E-03	1.99E-04	12.81	.834	9.57E-05	1E-06	.838	14.24
.3	-149.2	2.03E-03	2.97E-04	13.4	.813	1.26E-04	3E-06	.818	14.7
.4	-156	1.93E-03	3.94E-04	13.51	.797	1.51E-04	4E-06	.803	14.71
.5	-161.3	1.82E-03	4.9E-04	13.6	.784	1.75E-04	7E-06	.791	14.72
.6	-165.9	1.71E-03	5.85E-04	13.67	.773	1.96E-04	9E-06	.781	14.73
.7	-170.3	1.61E-03	6.8E-04	13.75	.763	2.16E-04	1E-05	.772	14.74
.8	-174.3	1.5E-03	7.73E-04	13.81	.755	2.34E-04	1E-05	.764	14.74
.9	-177.7	1.4E-03	8.66E-04	13.87	.747	2.51E-04	2E-05	.756	14.74
1	-181.5	1.3E-03	9.57E-04	13.93	.74	2.68E-04	2E-05	.75	14.75
1.1	-185	1.2E-03	1.05E-03	13.99	.733	2.84E-04	3E-05	.744	14.75
1.2	-188.5	1.1E-03	1.14E-03	14.05	.727	2.99E-04	3E-05	.738	14.75
1.3	-192.3	9.96E-04	1.23E-03	14.11	.722	3.13E-04	3E-05	.733	14.76
1.4	-195.9	8.97E-04	1.31E-03	14.17	.716	3.27E-04	4E-05	.728	14.76
1.5	-199.7	7.99E-04	1.4E-03	14.24	.711	3.4E-04	4E-05	.723	14.76
1.6	-203.8	7.03E-04	1.49E-03	14.3	.706	3.53E-04	5E-05	.719	14.75
1.7	-208.5	6.07E-04	1.57E-03	14.38	.702	3.66E-04	5E-05	.714	14.76
1.8	-213.7	5.12E-04	1.66E-03	14.47	.697	3.78E-04	5E-05	.71	14.76
1.9	-219.9	4.18E-04	1.74E-03	14.57	.693	3.9E-04	6E-05	.707	14.76
2	-227.5	3.24E-04	1.83E-03	14.7	.689	4.02E-04	6E-05	.703	14.77
2.1	-236.8	2.32E-04	1.91E-03	14.85	.685	4.13E-04	7E-05	.699	14.77
2.2	-251.6	1.4E-04	1.99E-03	15.1	.682	4.24E-04	7E-05	.696	14.79
2.3	-283	4.96E-05	2.07E-03	15.62	.678	4.34E-04	8E-05	.693	14.85
2.34	-327.4	1.35E-05	2.11E-03	16.36	.677	4.39E-04	8E-05	.692	15.02

V/E: 2.36 -457.5 , 2.37 -533.1 , 2.4 -570.5 , 2.5 -603.6 ,

pK mig = 14.75 ± .02 N = 20

2-tiouracil

Cv = .0201 Vi = 15 Ve = 1.36 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.21 pK_c = -2.07 a_{BA} = 1.16E-07 a_{HA} = 8E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-7.4	1.82E-03	0	11.04	1	9.14E-12	0	1	19.34
.1	-149.4	1.68E-03	1.33E-04	13.4	.854	7.12E-05	5E-07	.857	14.84
.2	-163.1	1.53E-03	2.64E-04	13.63	.82	1.14E-04	2E-06	.825	14.84
.3	-171.6	1.39E-03	3.94E-04	13.77	.798	1.49E-04	4E-06	.804	14.84
.4	-179.2	1.25E-03	5.22E-04	13.9	.782	1.79E-04	7E-06	.788	14.85
.5	-185.5	1.12E-03	6.48E-04	14	.768	2.06E-04	1E-05	.776	14.85
.6	-191.4	9.79E-04	7.73E-04	14.1	.757	2.3E-04	1E-05	.765	14.85
.7	-197.3	8.45E-04	8.96E-04	14.2	.747	2.53E-04	2E-05	.755	14.85
.8	-204.2	7.12E-04	1.02E-03	14.31	.738	2.74E-04	2E-05	.747	14.86
.9	-210.7	5.82E-04	1.14E-03	14.42	.729	2.94E-04	3E-05	.739	14.85
1	-219.2	4.52E-04	1.26E-03	14.56	.722	3.13E-04	3E-05	.733	14.86
1.1	-228.5	3.25E-04	1.37E-03	14.72	.715	3.3E-04	4E-05	.726	14.85
1.2	-243	1.99E-04	1.49E-03	14.96	.709	3.48E-04	4E-05	.72	14.86
1.3	-272.6	7.4E-05	1.6E-03	15.45	.703	3.64E-04	5E-05	.715	14.91
1.33	-296.7	3.69E-05	1.64E-03	15.85	.701	3.69E-04	5E-05	.713	15
1.35	-341.9	1.23E-05	1.66E-03	16.6	.7	3.72E-04	5E-05	.712	15.27

V/E: 1.37 -561.1 , 1.4 -607.4 , 1.6 -657.3 , 1.8 -672 , 2 -679.6 ,

pK mig = 14.85 ± .01 N = 12

4-metil-2-tiouracil

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.155 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.18 pK_c = -2.21 a_{BA} = 1.21E-07 a_{HA} = 8.2E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	-63.8	1.16E-03	0	11.98	1	1.05E-12	0	1	21.02
.1	-183	1.06E-03	1E-04	13.96	.866	5.9E-05	4E-07	.869	15.27
.2	-193.3	9.5E-04	1.99E-04	14.13	.833	9.62E-05	2E-06	.838	15.2
.3	-201.2	8.47E-04	2.97E-04	14.26	.812	1.26E-04	3E-06	.818	15.18
.4	-207.7	7.44E-04	3.94E-04	14.37	.796	1.52E-04	6E-06	.802	15.16
.5	-213	6.42E-04	4.9E-04	14.46	.783	1.75E-04	8E-06	.79	15.13
.6	-219	5.42E-04	5.85E-04	14.56	.772	1.96E-04	1E-05	.78	15.11
.7	-225.7	4.42E-04	6.8E-04	14.67	.762	2.16E-04	1E-05	.771	15.1
.8	-234	3.43E-04	7.73E-04	14.81	.754	2.34E-04	2E-05	.763	15.09
.9	-242.8	2.45E-04	8.66E-04	14.95	.746	2.52E-04	2E-05	.755	15.07
1	-256	1.48E-04	9.57E-04	15.17	.738	2.68E-04	3E-05	.749	15.05
1.1	-284	5.24E-05	1.05E-03	15.64	.732	2.84E-04	3E-05	.742	15.04
1.14	-333.4	1.43E-05	1.08E-03	16.46	.729	2.9E-04	3E-05	.74	15.29
1.15	-382.2	4.75E-06	1.09E-03	17.27	.729	2.91E-04	3E-05	.739	15.62

V/E: 1.16 -523.6 , 1.2 -622 , 1.3 -654.4 , 1.5 -676.4 , 1.7 -684.8 , 2 -692.9 ,
 pK mig = 15.11 ± .05 N = 10

4-metil-2-tiouracil

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.265 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.2 pK_c = -2.13 a_{BA} = 1.23E-07 a_{HA} = 8.3E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	-59.5	1.27E-03	0	11.91	1	1.24E-12	0	1	20.92
.1	-178.3	1.17E-03	1E-04	13.88	.867	5.83E-05	3E-07	.87	15.24
.2	-187.7	1.06E-03	1.99E-04	14.04	.835	9.48E-05	1E-06	.839	15.16
.3	-194.7	9.55E-04	2.97E-04	14.15	.814	1.24E-04	3E-06	.819	15.13
.4	-201	8.52E-04	3.94E-04	14.26	.798	1.5E-04	5E-06	.804	15.11
.5	-206.5	7.5E-04	4.9E-04	14.35	.785	1.73E-04	7E-06	.792	15.09
.6	-212.3	6.49E-04	5.85E-04	14.45	.774	1.94E-04	9E-06	.782	15.08
.7	-218	5.49E-04	6.8E-04	14.54	.765	2.13E-04	1E-05	.773	15.07
.8	-223.7	4.49E-04	7.73E-04	14.64	.756	2.31E-04	2E-05	.765	15.05
.9	-230.5	3.51E-04	8.66E-04	14.75	.749	2.48E-04	2E-05	.758	15.02
1	-240	2.54E-04	9.57E-04	14.91	.741	2.64E-04	2E-05	.752	15.02
1.1	-252.2	1.57E-04	1.05E-03	15.11	.735	2.8E-04	3E-05	.746	14.99
1.2	-276.7	6.16E-05	1.14E-03	15.52	.729	2.95E-04	3E-05	.74	14.97
1.25	-336.5	1.42E-05	1.18E-03	16.51	.726	3.02E-04	3E-05	.737	15.32

V/E: 1.27 -557.6 , 1.3 -608.8 , 1.4 -642.7 , 1.61 -663.7 , 1.8 -671.6 , 2 -676.6 ,

pK mig = 15.06 ± .06 N = 11

ditiouracil

Cv = .0201 Vi = 15 Ve = 1.24 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.28 pK_c = -2.08 a_{BA} = 1.06E-07 a_{HA} = 7.6E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	26.4	1.66E-03	0	10.48	1	3.33E-11	0	1	18.18
.1	-44	1.52E-03	1.33E-04	11.65	.857	6.75E-05	5E-07	.86	13.07
.2	-54.6	1.38E-03	2.64E-04	11.82	.824	1.08E-04	2E-06	.828	13.01
.3	-62.9	1.23E-03	3.94E-04	11.96	.803	1.4E-04	4E-06	.808	13
.4	-69.6	1.1E-03	5.22E-04	12.07	.787	1.67E-04	7E-06	.792	12.99
.5	-76.2	9.6E-04	6.48E-04	12.18	.773	1.92E-04	1E-05	.779	12.99
.6	-82.3	8.25E-04	7.73E-04	12.28	.762	2.15E-04	1E-05	.769	12.99
.7	-89.4	6.91E-04	8.96E-04	12.4	.752	2.36E-04	2E-05	.759	12.99
.8	-96.8	5.6E-04	1.02E-03	12.53	.743	2.55E-04	2E-05	.751	13
.9	-105.4	4.3E-04	1.14E-03	12.67	.735	2.73E-04	3E-05	.743	13
1	-116.3	3.02E-04	1.26E-03	12.85	.728	2.91E-04	3E-05	.736	13
1.1	-134.6	1.75E-04	1.37E-03	13.15	.721	3.07E-04	4E-05	.73	13.05
1.2	-178.1	4.96E-05	1.49E-03	13.88	.715	3.23E-04	4E-05	.724	13.21
1.23	-254.2	1.24E-05	1.52E-03	15.14	.713	3.28E-04	4E-05	.722	13.87

V/E: 1.25 -447.4 , 1.27 -489.1 , 1.3 -518.4 , 1.4 -550.3 , 1.5 -567.5 , 1.6 -580 , 1.7 -590.4 , 1.8 -599.8 , 1.9 -608 , 2 -616.6 ,

pK mig = 13 ± .02 N = 10

ditiouracil

Cv = .0201 Vi = 15 Ve = 1.415 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.25 pK_c = -2.03 a_{BA} = 1.1E-07 a_{HA} = 7.7E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	45.6	1.9E-03	0	10.16	1	6.95E-11	0	1	17.59
.1	-34	1.75E-03	1.33E-04	11.48	.856	6.91E-05	5E-07	.858	12.95
.2	-48.7	1.61E-03	2.64E-04	11.73	.823	1.11E-04	2E-06	.827	12.97
.3	-57.3	1.46E-03	3.94E-04	11.87	.801	1.44E-04	4E-06	.806	12.97
.4	-64.4	1.32E-03	5.22E-04	11.99	.785	1.73E-04	6E-06	.79	12.98
.5	-70.6	1.19E-03	6.48E-04	12.09	.771	1.98E-04	9E-06	.778	12.98
.6	-76.6	1.05E-03	7.73E-04	12.19	.76	2.22E-04	1E-05	.767	12.98
.7	-82.5	9.15E-04	8.96E-04	12.29	.75	2.44E-04	2E-05	.758	12.99
.8	-88.6	7.82E-04	1.02E-03	12.39	.741	2.64E-04	2E-05	.749	12.99
.9	-95.6	6.51E-04	1.14E-03	12.51	.733	2.83E-04	2E-05	.742	13
1	-103.2	5.21E-04	1.26E-03	12.63	.726	3.01E-04	3E-05	.735	13.01
1.1	-112.3	3.93E-04	1.37E-03	12.78	.719	3.18E-04	3E-05	.729	13.02
1.2	-124.8	2.67E-04	1.49E-03	12.99	.713	3.35E-04	4E-05	.723	13.04
1.3	-145.9	1.42E-04	1.6E-03	13.34	.707	3.51E-04	4E-05	.717	13.1
1.4	-243.9	1.84E-05	1.72E-03	14.97	.701	3.66E-04	5E-05	.712	13.83
1.41	-316	6.12E-06	1.73E-03	16.17	.701	3.67E-04	5E-05	.712	14.55

V/E: 1.42 -441.9 , 1.43 -475.6 , 1.5 -528.2 , 1.6 -551.2 , 1.8 -578.1 , 2 -596.2 ,

pK mig = 12.99 ± .02 N = 12

4-metilditiouracil

$C_v = .0201$ $V_i = 50$ $V_e = 1.36$ $E^{\circ} = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.37$ $pK_e = -2.1$ $a_{BA} = 1.09E-07$ $a_{HA} = 7.7E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BAz]	γ_{BA}	pK
0	-14.7	5.47E-04	0	11.16	1	6.91E-12	0	1	19.06
.1	-65.8	5.06E-04	4.01E-05	12.01	.907	2.65E-05	5E-08	.908	13.33
.2	-77.6	4.64E-04	8.01E-05	12.21	.882	4.4E-05	2E-07	.884	13.28
.3	-86.5	4.24E-04	1.2E-04	12.35	.866	5.84E-05	4E-07	.868	13.28
.4	-94.1	3.83E-04	1.6E-04	12.48	.854	7.08E-05	8E-07	.857	13.28
.5	-100.6	3.42E-04	1.99E-04	12.59	.844	8.21E-05	1E-06	.847	13.28
.6	-107.4	3.02E-04	2.38E-04	12.7	.836	9.24E-05	2E-06	.839	13.29
.7	-114.3	2.62E-04	2.78E-04	12.82	.828	1.02E-04	2E-06	.832	13.31
.8	-122	2.22E-04	3.17E-04	12.94	.822	1.11E-04	3E-06	.826	13.33
.9	-131.5	1.82E-04	3.55E-04	13.1	.816	1.2E-04	3E-06	.82	13.37
1	-143.2	1.42E-04	3.94E-04	13.3	.81	1.28E-04	4E-06	.815	13.43
1.1	-161.8	1.02E-04	4.33E-04	13.61	.805	1.36E-04	5E-06	.81	13.58
1.2	-190.7	6.28E-05	4.71E-04	14.09	.8	1.43E-04	6E-06	.805	13.83
1.27	-228.2	3.53E-05	4.98E-04	14.71	.797	1.48E-04	6E-06	.802	14.19
1.3	-259.3	2.35E-05	5.09E-04	15.23	.796	1.5E-04	6E-06	.801	14.52
1.33	-312.4	1.17E-05	5.21E-04	16.11	.795	1.52E-04	7E-06	.8	15.1
1.35	-369.6	3.91E-06	5.28E-04	17.06	.794	1.54E-04	7E-06	.799	15.57

V/E: 1.37 -494.2 , 1.4 -543.2 , 1.5 -581.7 , 1.7 -609.6 , 2 -633.1 ,
pK mig = 13.31 ± .03 **N = 9**

4-metilditiouracil

$C_v = .0201$ $V_i = 50$ $V_e = 1.33$ $E^{\circ} = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.43$ $pK_e = -2.1$ $a_{BA} = 1.04E-07$ $a_{HA} = 7.5E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BAz]	γ_{BA}	pK
0	24.6	5.35E-04	0	10.51	1	3.11E-11	0	1	17.74
.1	-52.2	4.93E-04	4.01E-05	11.78	.908	2.55E-05	5E-08	.909	13.11
.2	-65.3	4.52E-04	8.01E-05	12	.884	4.21E-05	2E-07	.886	13.09
.3	-76.7	4.12E-04	1.2E-04	12.19	.869	5.56E-05	4E-07	.871	13.12
.4	-85.3	3.71E-04	1.6E-04	12.33	.857	6.73E-05	8E-07	.859	13.14
.5	-93.1	3.3E-04	1.99E-04	12.46	.847	7.78E-05	1E-06	.85	13.16
.6	-100.3	2.9E-04	2.38E-04	12.58	.839	8.75E-05	2E-06	.842	13.18
.7	-107.9	2.5E-04	2.78E-04	12.71	.832	9.65E-05	2E-06	.835	13.2
.8	-116.7	2.1E-04	3.17E-04	12.86	.826	1.05E-04	3E-06	.829	13.24
.9	-126.7	1.7E-04	3.55E-04	13.02	.82	1.13E-04	3E-06	.823	13.29
1	-140.3	1.3E-04	3.94E-04	13.25	.814	1.21E-04	4E-06	.818	13.37
1.1	-159.9	9.05E-05	4.33E-04	13.57	.809	1.28E-04	5E-06	.814	13.52
1.2	-188.9	5.1E-05	4.71E-04	14.06	.805	1.35E-04	5E-06	.809	13.73
1.3	-247.3	1.18E-05	5.09E-04	15.03	.801	1.41E-04	6E-06	.805	14.04

V/E: 1.33 -358.7 , 1.35 -482.6 , 1.37 -526.7 , 1.4 -554.3 , 1.5 -588.2 , 1.6 -599.6 , 1.7 -611.3 , 1.8 -619.9 , 1.9 -628.2 , 2 -634.9 ,
pK mig = 13.17 ± .06 **N = 9**

4-amino-2-thiouracil

Cv = .0201 Vi = 30 Ve = 1.21 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.63 pK_t = -2.08 a_{BA} = 1.16E-07 a_{HA} = 8E-08

V	E	Ca	Cs	pH	Y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	Y _{BA}	pK
0	-54.3	8.11E-04	0	11.82	1	1.52E-12	0	1	20.55
.1	-178.6	7.41E-04	6.68E-05	13.89	.899	3.17E-05	1E-07	.9	15.3
.2	-190.6	6.72E-04	1.33E-04	14.09	.875	4.99E-05	5E-07	.877	15.27
.3	-197.4	6.04E-04	1.99E-04	14.2	.86	6.44E-05	1E-06	.863	15.24
.4	-203.1	5.36E-04	2.64E-04	14.29	.848	7.68E-05	2E-06	.851	15.21
.5	-207.8	4.68E-04	3.3E-04	14.37	.839	8.8E-05	2E-06	.842	15.17
.6	-212.3	4.01E-04	3.94E-04	14.45	.83	9.81E-05	3E-06	.834	15.14
.7	-217.1	3.34E-04	4.58E-04	14.53	.823	1.08E-04	4E-06	.828	15.1
.8	-221.8	2.68E-04	5.22E-04	14.6	.817	1.16E-04	5E-06	.821	15.05
.9	-227.9	2.02E-04	5.85E-04	14.71	.811	1.25E-04	7E-06	.816	15.01
1	-235.9	1.36E-04	6.48E-04	14.84	.806	1.33E-04	8E-06	.811	14.94
1.1	-247.6	7.11E-05	7.11E-04	15.03	.801	1.4E-04	9E-06	.806	14.83
1.2	-291.8	6.44E-06	7.73E-04	15.77	.796	1.47E-04	1E-05	.802	14.51

V/E: 1.22 -474.2 , 1.24 -558.2 , 1.3 -627.4 , 1.4 -650.6 , 1.6 -668.5 , 1.8 -676.2 , 2 -680.8 ,

pK mig = 15.17 ± .09 N = 9

4-amino-2-thiouracil

Cv = .0201 Vi = 30 Ve = 1.21 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.56 pK_t = -2.17 a_{BA} = 1.21E-07 a_{HA} = 8.2E-08

V	E	Ca	Cs	pH	Y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	Y _{BA}	pK
0	-8.9	8.11E-04	0	11.06	1	8.63E-12	0	1	19.04
.1	-160	7.41E-04	6.68E-05	13.58	.896	3.35E-05	2E-07	.898	14.97
.2	-174.8	6.72E-04	1.33E-04	13.82	.872	5.31E-05	6E-07	.874	14.98
.3	-183.1	6.04E-04	1.99E-04	13.96	.856	6.87E-05	1E-06	.859	14.97
.4	-194.5	5.36E-04	2.64E-04	14.15	.844	8.21E-05	2E-06	.847	15.04
.5	-200.9	4.68E-04	3.3E-04	14.26	.834	9.41E-05	3E-06	.838	15.03
.6	-207.2	4.01E-04	3.94E-04	14.36	.825	1.05E-04	4E-06	.83	15.03
.7	-213.8	3.34E-04	4.58E-04	14.47	.818	1.15E-04	6E-06	.823	15.02
.8	-220.9	2.68E-04	5.22E-04	14.59	.811	1.25E-04	7E-06	.816	15.01
.9	-229.5	2.02E-04	5.85E-04	14.73	.805	1.34E-04	8E-06	.811	15
1	-240.5	1.36E-04	6.48E-04	14.91	.799	1.42E-04	1E-05	.805	14.99
1.1	-257.1	7.11E-05	7.11E-04	15.19	.794	1.5E-04	1E-05	.8	14.97
1.18	-303.8	1.93E-05	7.61E-04	15.97	.79	1.57E-04	1E-05	.797	15.16
1.2	-345.7	6.44E-06	7.73E-04	16.66	.789	1.58E-04	1E-05	.796	15.38

V/E: 1.21 -443.5 , 1.22 -553.8 , 1.25 -604.1 , 1.3 -633.4 , 1.4 -657.6 , 1.6 -676.2 , 1.8 -685.5 , 2 -690.8 ,

pK mig = 15 ± .02 N = 11

4,5-diamino-2-thiouracil

$C_v = .0201$ $V_i = 50$ $V_e = 1.24$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.77$ $pK_t = -2.1$ $a_{BA} = 9.7E-08$ $a_{HA} = 7.2E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	60.3	4.98E-04	0	9.91	1	1.22E-10	0	1	16.53
.1	-117.7	4.57E-04	4.01E-05	12.87	.918	2E-05	5E-08	.919	14.27
.2	-145.1	4.16E-04	8.01E-05	13.33	.898	3.17E-05	2E-07	.899	14.49
.3	-158.1	3.76E-04	1.2E-04	13.54	.885	4.1E-05	4E-07	.887	14.56
.4	-168.2	3.35E-04	1.6E-04	13.71	.876	4.9E-05	7E-07	.877	14.61
.5	-176.7	2.95E-04	1.99E-04	13.85	.868	5.61E-05	1E-06	.869	14.64
.6	-184.5	2.54E-04	2.38E-04	13.98	.861	6.26E-05	1E-06	.863	14.66
.7	-193.1	2.14E-04	2.78E-04	14.13	.855	6.86E-05	2E-06	.857	14.69
.8	-201.8	1.74E-04	3.17E-04	14.27	.849	7.43E-05	2E-06	.851	14.71
.9	-212.2	1.34E-04	3.55E-04	14.44	.844	7.96E-05	3E-06	.847	14.74
1	-226.5	9.46E-05	3.94E-04	14.68	.84	8.47E-05	3E-06	.842	14.81
1.1	-250.9	5.51E-05	4.33E-04	15.09	.836	8.96E-05	4E-06	.838	14.95
1.17	-298.4	2.75E-05	4.6E-04	15.88	.833	9.28E-05	4E-06	.836	15.43
1.2	-334	1.57E-05	4.71E-04	16.47	.832	9.42E-05	4E-06	.834	15.77
1.22	-369.3	7.85E-06	4.79E-04	17.06	.831	9.51E-05	4E-06	.834	16.05

V/E: 1.24 -414.4 , 1.26 -458.7 , 1.28 -510.2 , 1.3 -532.8 , 1.33 -552.1 , 1.4 -571.9 , 1.5 -585.3 , 1.7 -600 , 2 -609.8 ,

$pK_{mig} = 14.66 \pm .09$

$N = 9$

4,5-diamino-2-thiouracil

$C_v = .0201$ $V_i = 50$ $V_e = 1.07$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.79$ $pK_t = -2.1$ $a_{BA} = 9.9E-08$ $a_{HA} = 7.3E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	11.7	4.3E-04	0	10.72	1	1.9E-11	0	1	18.08
.1	-114.3	3.89E-04	4.01E-05	12.82	.919	1.97E-05	5E-08	.919	14.15
.2	-140.3	3.48E-04	8.01E-05	13.25	.899	3.11E-05	2E-07	.9	14.34
.3	-155.2	3.08E-04	1.2E-04	13.5	.886	4.02E-05	4E-07	.888	14.43
.4	-165.6	2.67E-04	1.6E-04	13.67	.877	4.8E-05	7E-07	.878	14.47
.5	-174.7	2.27E-04	1.99E-04	13.82	.869	5.5E-05	1E-06	.871	14.5
.6	-184.9	1.87E-04	2.38E-04	13.99	.862	6.13E-05	1E-06	.864	14.54
.7	-197.4	1.47E-04	2.78E-04	14.2	.856	6.72E-05	2E-06	.858	14.6
.8	-211.8	1.07E-04	3.17E-04	14.44	.851	7.27E-05	2E-06	.853	14.67
.9	-234.4	6.71E-05	3.55E-04	14.81	.846	7.79E-05	3E-06	.848	14.82
1	-312.3	2.76E-05	3.94E-04	16.11	.841	8.29E-05	3E-06	.844	15.71
1.02	-344	1.97E-05	4.02E-04	16.64	.841	8.39E-05	3E-06	.843	16.08
1.04	-403.4	1.18E-05	4.1E-04	17.62	.84	8.48E-05	3E-06	.842	16.84
1.06	-447.6	3.94E-06	4.17E-04	18.36	.839	8.58E-05	3E-06	.842	17.1

V/E: 1.08 -487.4 , 1.1 -522.3 , 1.2 -562.5 , 1.4 -588 , 1.7 -602.3 , 2 -610.8 ,

$pK_{mig} = 14.51 \pm .1$

$N = 7$

2-mercaptopyrimidina

$C_v = .0201$ $V_i = 20$ $V_e = .99$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.89$ $pK_t = -2.3$ $a_{BA} = 1.18E-07$ $a_{HA} = 8.1E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	78.9	9.95E-04	0	9.6	1	2.49E-10	0	1	16.21
.1	-136.2	8.9E-04	1E-04	13.18	.897	3.25E-05	4E-07	.899	14.67
.2	-154.1	7.86E-04	1.99E-04	13.48	.875	4.93E-05	1E-06	.877	14.74
.3	-165.4	6.83E-04	2.97E-04	13.67	.86	6.25E-05	3E-06	.863	14.77
.4	-174.9	5.81E-04	3.94E-04	13.82	.849	7.38E-05	5E-06	.852	14.79
.5	-183.7	4.8E-04	4.9E-04	13.97	.839	8.38E-05	6E-06	.843	14.8
.6	-193.7	3.81E-04	5.85E-04	14.14	.831	9.29E-05	9E-06	.835	14.83
.7	-204.9	2.82E-04	6.8E-04	14.32	.823	1.01E-04	1E-05	.828	14.85
.8	-219.2	1.84E-04	7.73E-04	14.56	.816	1.09E-04	1E-05	.821	14.87
.9	-244.5	8.66E-05	8.66E-04	14.98	.81	1.17E-04	2E-05	.815	14.94
.95	-279.3	3.84E-05	9.11E-04	15.56	.807	1.2E-04	2E-05	.813	15.16
.98	-338.7	9.58E-06	9.39E-04	16.55	.806	1.22E-04	2E-05	.811	15.54

V/E: 1 -595.5 , 1.1 -658.5 , 1.2 -673.1 , 1.3 -680 ,

pK mig = 14.81 ± .04 N = 7

2-mercaptopyrimidina

$C_v = .0201$ $V_i = 15$ $V_e = 1.17$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.83$ $pK_t = -1.91$ $a_{BA} = 1.18E-07$ $a_{HA} = 8.1E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	84.5	1.57E-03	0	9.51	1	3.08E-10	0	1	16.22
.1	-125.9	1.42E-03	1.33E-04	13.01	.886	4.13E-05	3E-07	.887	14.6
.2	-141.9	1.28E-03	2.64E-04	13.28	.862	6.27E-05	1E-06	.864	14.65
.3	-151.9	1.14E-03	3.94E-04	13.44	.846	7.96E-05	2E-06	.849	14.67
.4	-161	1.01E-03	5.22E-04	13.59	.834	9.39E-05	3E-06	.838	14.7
.5	-168.8	8.69E-04	6.48E-04	13.72	.824	1.07E-04	5E-06	.828	14.72
.6	-176	7.34E-04	7.73E-04	13.84	.815	1.18E-04	6E-06	.82	14.72
.7	-184.1	6.02E-04	8.96E-04	13.98	.808	1.29E-04	8E-06	.813	14.74
.8	-193.1	4.71E-04	1.02E-03	14.13	.801	1.39E-04	1E-05	.807	14.75
.9	-203.5	3.41E-04	1.14E-03	14.3	.795	1.48E-04	1E-05	.801	14.76
1	-218.5	2.14E-04	1.26E-03	14.55	.789	1.57E-04	1E-05	.796	14.78
1.1	-244.2	8.74E-05	1.37E-03	14.98	.784	1.66E-04	2E-05	.791	14.8
1.16	-314.3	1.24E-05	1.44E-03	16.14	.781	1.71E-04	2E-05	.788	15.11

V/E: 1.18 -541.5 , 1.2 -599.8 , 1.3 -639.6 , 1.4 -652.2 , 1.5 -660.3 , 1.6 -664.1 , 1.7 -668.8 , 1.8 -669.1 , 1.9 -670.9 , 2 -673.1 ,

pK mig = 14.73 ± .05 N = 10

4,5-diamino-6-mercaptopyrimidina

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.46 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.9 pK_c = -2.14 a_{BA} = 1.1E-07 a_{HA} = 7.7E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	40.6	1.47E-03	0	10.24	1	5.74E-11	0	1	17.65
.1	-251.2	1.36E-03	1E-04	15.09	.898	3.23E-05	3E-07	.899	16.76
.2	-267.7	1.25E-03	1.99E-04	15.37	.876	4.9E-05	1E-06	.877	16.83
.3	-282.7	1.15E-03	2.97E-04	15.62	.861	6.22E-05	2E-06	.863	16.95
.4	-291.4	1.04E-03	3.94E-04	15.76	.85	7.34E-05	3E-06	.853	16.98
.5	-299.1	9.41E-04	4.9E-04	15.89	.84	8.34E-05	5E-06	.844	17.02
.6	-305.5	8.39E-04	5.85E-04	16	.832	9.25E-05	6E-06	.836	17.03
.7	-312.1	7.38E-04	6.8E-04	16.11	.825	1.01E-04	8E-06	.829	17.05
.8	-318.7	6.38E-04	7.73E-04	16.21	.819	1.09E-04	1E-05	.823	17.07
.9	-325	5.39E-04	8.66E-04	16.32	.813	1.16E-04	1E-05	.817	17.08
1	-332.3	4.4E-04	9.57E-04	16.44	.807	1.23E-04	1E-05	.812	17.09
1.1	-341.3	3.43E-04	1.05E-03	16.59	.802	1.3E-04	2E-05	.807	17.11
1.2	-350.9	2.47E-04	1.14E-03	16.75	.797	1.36E-04	2E-05	.803	17.11
1.3	-365.2	1.51E-04	1.23E-03	16.99	.793	1.42E-04	2E-05	.798	17.11
1.4	-394.2	5.64E-05	1.31E-03	17.47	.789	1.48E-04	2E-05	.794	17.15
1.45	-453	9.37E-06	1.36E-03	18.45	.787	1.51E-04	2E-05	.792	17.34

V/E: 1.47 -587.3 , 1.5 -630.3 , 1.6 -667.2 , 1.7 -680 , 1.8 -687.4 , 1.9 -692.5 , 2 -696.5 ,

pK mig = 17.06 ± .06 N = 12

4,5-diamino-6-mercaptopyrimidina

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.25 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.93 pK_c = -2.11 a_{BA} = 1.1E-07 a_{HA} = 7.7E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ _{BA}	pK
0	-111.9	1.26E-03	0	12.78	1	1.67E-13	0	1	22.65
.1	-278.3	1.15E-03	1E-04	15.54	.899	3.14E-05	3E-07	.9	17.15
.2	-290.4	1.04E-03	1.99E-04	15.74	.877	4.75E-05	9E-07	.879	17.14
.3	-298	9.41E-04	2.97E-04	15.87	.863	6.03E-05	2E-06	.865	17.13
.4	-304.7	8.38E-04	3.94E-04	15.98	.852	7.11E-05	3E-06	.855	17.12
.5	-311.3	7.35E-04	4.9E-04	16.09	.843	8.07E-05	4E-06	.846	17.13
.6	-317.7	6.34E-04	5.85E-04	16.2	.835	8.95E-05	6E-06	.838	17.13
.7	-324.9	5.34E-04	6.8E-04	16.32	.828	9.76E-05	7E-06	.832	17.14
.8	-331.4	4.35E-04	7.73E-04	16.43	.822	1.05E-04	9E-06	.826	17.13
.9	-339.3	3.37E-04	8.66E-04	16.56	.816	1.12E-04	1E-05	.82	17.12
1	-350.2	2.39E-04	9.57E-04	16.74	.81	1.19E-04	1E-05	.815	17.13
1.1	-366.1	1.43E-04	1.05E-03	17	.805	1.25E-04	1E-05	.81	17.15
1.2	-404.4	4.74E-05	1.14E-03	17.64	.801	1.32E-04	2E-05	.806	17.29
1.22	-427.9	2.84E-05	1.16E-03	18.03	.8	1.33E-04	2E-05	.805	17.46
1.24	-494.8	9.46E-06	1.17E-03	19.14	.799	1.34E-04	2E-05	.804	18.09

V/E: 1.26 -611.5 , 1.3 -640 , 1.4 -665.9 , 1.5 -676.1 , 1.6 -682.3 , 1.7 -686.8 , 1.8 -690.3 , 1.9 -692.3 , 2 -694.1 ,

pK mig = 17.13 ± .01 N = 11

barbital

$C_v = .0201$ $V_i = 16$ $V_e = 1.43$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.42$ $pK_c = -2.11$ $a_{BA} = 1.35E-07$ $a_{HA} = 8.7E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	-19.9	1.8E-03	0	11.25	1	5.66E-12	0	1	19.75
.1	-248	1.66E-03	1.25E-04	15.04	.868	5.75E-05	5E-07	.871	16.56
.2	-262.7	1.53E-03	2.48E-04	15.28	.838	9.03E-05	2E-06	.843	16.59
.3	-271.8	1.39E-03	3.7E-04	15.44	.819	1.16E-04	4E-06	.825	16.6
.4	-279.3	1.26E-03	4.9E-04	15.56	.804	1.39E-04	6E-06	.811	16.61
.5	-285.3	1.13E-03	6.09E-04	15.66	.792	1.59E-04	9E-06	.8	16.61
.6	-291.3	1.01E-03	7.27E-04	15.76	.782	1.77E-04	1E-05	.79	16.62
.7	-296.6	8.79E-04	8.43E-04	15.85	.773	1.94E-04	2E-05	.782	16.62
.8	-302.8	7.54E-04	9.57E-04	15.95	.765	2.09E-04	2E-05	.775	16.62
.9	-308.5	6.3E-04	1.07E-03	16.05	.757	2.24E-04	2E-05	.768	16.62
1	-315.5	5.08E-04	1.18E-03	16.16	.75	2.38E-04	3E-05	.762	16.62
1.1	-323.8	3.88E-04	1.29E-03	16.3	.744	2.51E-04	3E-05	.756	16.62
1.2	-333.9	2.69E-04	1.4E-03	16.47	.738	2.64E-04	4E-05	.751	16.61
1.3	-348.4	1.51E-04	1.51E-03	16.71	.733	2.76E-04	4E-05	.746	16.58
1.37	-370.9	6.94E-05	1.59E-03	17.08	.729	2.84E-04	4E-05	.742	16.61
1.4	-384.5	3.47E-05	1.62E-03	17.31	.728	2.88E-04	4E-05	.741	16.53
1.42	-414.7	1.15E-05	1.64E-03	17.81	.727	2.9E-04	5E-05	.74	16.55

V/E: 1.44 -558.3 , 1.46 -591.9 , 1.5 -619.9 , 1.6 -643.1 , 1.8 -661.9 , 2 -669.9 ,

pK mig = 16.6 ± .03

N = 16

barbital

$C_v = .0201$ $V_i = 15$ $V_e = 1.25$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.39$ $pK_c = -2.12$ $a_{BA} = 1.37E-07$ $a_{HA} = 8.8E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	-52.7	1.68E-03	0	11.79	1	1.61E-12	0	1	20.81
.1	-256.6	1.53E-03	1.33E-04	15.18	.864	6.15E-05	6E-07	.867	16.64
.2	-269.8	1.39E-03	2.64E-04	15.4	.833	9.67E-05	2E-06	.838	16.64
.3	-278.5	1.25E-03	3.94E-04	15.55	.813	1.25E-04	4E-06	.82	16.64
.4	-285.3	1.11E-03	5.22E-04	15.66	.798	1.49E-04	7E-06	.806	16.63
.5	-291.8	9.73E-04	6.48E-04	15.77	.786	1.7E-04	1E-05	.794	16.63
.6	-297.7	8.38E-04	7.73E-04	15.87	.775	1.9E-04	1E-05	.785	16.62
.7	-303.3	7.04E-04	8.96E-04	15.96	.766	2.08E-04	2E-05	.776	16.61
.8	-310.8	5.72E-04	1.02E-03	16.08	.758	2.24E-04	2E-05	.769	16.61
.9	-317.9	4.42E-04	1.14E-03	16.2	.75	2.4E-04	3E-05	.762	16.59
1	-328.6	3.14E-04	1.26E-03	16.38	.743	2.55E-04	3E-05	.755	16.6
1.1	-342	1.87E-04	1.37E-03	16.6	.737	2.69E-04	4E-05	.75	16.58
1.2	-371.5	6.2E-05	1.49E-03	17.09	.731	2.83E-04	4E-05	.744	16.57
1.24	-419.3	1.24E-05	1.53E-03	17.89	.729	2.88E-04	4E-05	.742	16.66

V/E: 1.25 -503.3 , 1.26 -571.3 , 1.3 -620.1 , 1.4 -650.3 , 1.6 -671 , 1.8 -680.5 , 2 -686.2 ,

pK mig = 16.61 ± .02

N = 12

heptabarbital

Cv = .0201 Vi = 16 Ve = 1.165 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.61 pK_c = -2.1 a_{BA} = 1.29E-07 a_{HA} = 8.5E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	-8.9	1.46E-03	0	11.06	1	8.63E-12	0	1	19.29
.1	-251.9	1.33E-03	1.25E-04	15.1	.877	4.87E-05	5E-07	.88	16.6
.2	-267.3	1.2E-03	2.48E-04	15.36	.85	7.52E-05	2E-06	.854	16.63
.3	-278.3	1.07E-03	3.7E-04	15.54	.833	9.62E-05	3E-06	.837	16.67
.4	-287.4	9.38E-04	4.9E-04	15.69	.819	1.14E-04	5E-06	.825	16.7
.5	-294.5	8.1E-04	6.09E-04	15.81	.808	1.3E-04	7E-06	.814	16.7
.6	-301.3	6.84E-04	7.27E-04	15.93	.798	1.45E-04	1E-05	.805	16.7
.7	-308.3	5.6E-04	8.43E-04	16.04	.79	1.58E-04	1E-05	.797	16.69
.8	-316.1	4.37E-04	9.57E-04	16.17	.782	1.7E-04	2E-05	.79	16.69
.9	-325.8	3.15E-04	1.07E-03	16.33	.776	1.82E-04	2E-05	.784	16.68
1	-339.4	1.95E-04	1.18E-03	16.56	.769	1.93E-04	2E-05	.778	16.68
1.1	-362.9	7.64E-05	1.29E-03	16.95	.763	2.04E-04	3E-05	.773	16.64
1.15	-402.9	1.76E-05	1.35E-03	17.61	.761	2.09E-04	3E-05	.77	16.66

V/E: 1.17 -547.2 , 1.2 -623.3 , 1.3 -660.4 , 1.5 -681.7 , 1.7 -691 , 2 -699.2 ,

pK mig = 16.67 ± .03 N = 12

heptabarbital

Cv = .0201 Vi = 15 Ve = 1.195 E° = 656.6
 pK_{BA} = 4.64 pK_c = -2.09 a_{BA} = 1.3E-07 a_{HA} = 8.5E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	8.4	1.6E-03	0	10.78	1	1.67E-11	0	1	18.76
.1	-250.2	1.46E-03	1.33E-04	15.08	.876	4.94E-05	5E-07	.879	16.6
.2	-264.9	1.32E-03	2.64E-04	15.32	.849	7.59E-05	2E-06	.853	16.63
.3	-274	1.18E-03	3.94E-04	15.47	.832	9.69E-05	3E-06	.837	16.64
.4	-281.2	1.04E-03	5.22E-04	15.59	.818	1.15E-04	6E-06	.824	16.63
.5	-287.9	9.01E-04	6.48E-04	15.7	.807	1.31E-04	8E-06	.814	16.63
.6	-294.1	7.67E-04	7.73E-04	15.81	.798	1.45E-04	1E-05	.805	16.63
.7	-300.7	6.34E-04	8.96E-04	15.92	.789	1.59E-04	1E-05	.797	16.62
.8	-308.1	5.03E-04	1.02E-03	16.04	.782	1.71E-04	2E-05	.79	16.61
.9	-316.9	3.73E-04	1.14E-03	16.18	.775	1.83E-04	2E-05	.783	16.61
1	-328.3	2.45E-04	1.26E-03	16.37	.768	1.94E-04	2E-05	.778	16.59
1.1	-347.2	1.19E-04	1.37E-03	16.69	.763	2.04E-04	3E-05	.772	16.57
1.17	-378.6	3.11E-05	1.45E-03	17.21	.759	2.11E-04	3E-05	.769	16.5
1.19	-420.3	6.21E-06	1.48E-03	17.9	.758	2.13E-04	3E-05	.768	16.49

V/E: 1.2 -542.3 , 1.22 -589.5 , 1.3 -629.1 , 1.5 -654.1 , 1.7 -663.2 , 2 -671.2 ,

pK mig = 16.6 ± .05 N = 13

fenobarbital

$C_v = .0201$ $V_i = 15$ $V_e = 1.255$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.77$ $pK_c = -2.17$ $a_{BA} = 1.22E-07$ $a_{HA} = 8.2E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	.9	1.68E-03	0	10.9	1	1.26E-11	0	1	19.03
.1	-218.9	1.54E-03	1.33E-04	14.56	.883	4.36E-05	6E-07	.885	16.16
.2	-233.3	1.4E-03	2.64E-04	14.79	.857	6.64E-05	2E-06	.861	16.18
.3	-242.4	1.25E-03	3.94E-04	14.95	.841	8.43E-05	4E-06	.845	16.19
.4	-249.4	1.12E-03	5.22E-04	15.06	.828	9.96E-05	6E-06	.832	16.19
.5	-256	9.79E-04	6.48E-04	15.17	.817	1.13E-04	9E-06	.822	16.2
.6	-261.8	8.44E-04	7.73E-04	15.27	.808	1.25E-04	1E-05	.814	16.19
.7	-268.2	7.11E-04	8.96E-04	15.38	.8	1.37E-04	1E-05	.806	16.19
.8	-274.6	5.79E-04	1.02E-03	15.48	.792	1.47E-04	2E-05	.799	16.18
.9	-282.6	4.49E-04	1.14E-03	15.61	.786	1.57E-04	2E-05	.793	16.17
1	-292.9	3.2E-04	1.26E-03	15.79	.779	1.67E-04	3E-05	.787	16.18
1.1	-305.8	1.94E-04	1.37E-03	16	.773	1.76E-04	3E-05	.781	16.15
1.2	-333.7	6.82E-05	1.49E-03	16.46	.768	1.84E-04	3E-05	.776	16.15
1.24	-372.4	1.86E-05	1.53E-03	17.11	.766	1.88E-04	3E-05	.774	16.22
1.25	-419.3	6.18E-06	1.55E-03	17.89	.765	1.89E-04	3E-05	.774	16.52

V/E: 1.26 -563.1 , 1.3 -615.2 , 1.4 -647 , 1.6 -666.3 , 1.8 -673.6 , 2 -678.7 ,
pK mig = 16.18 ± .02 **N = 12**

fenobarbital

$C_v = .0201$ $V_i = 15$ $V_e = 1.185$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.72$ $pK_c = -2.3$ $a_{BA} = 1.25E-07$ $a_{HA} = 8.3E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	y_{HA}	[A-]	[BA ₂]	y_{BA}	pK
0	-11.7	1.59E-03	0	11.11	1	7.75E-12	0	1	19.42
.1	-225.8	1.44E-03	1.33E-04	14.67	.88	4.56E-05	8E-07	.882	16.23
.2	-237.9	1.3E-03	2.64E-04	14.87	.854	6.96E-05	3E-06	.857	16.21
.3	-247	1.16E-03	3.94E-04	15.02	.837	8.84E-05	5E-06	.841	16.22
.4	-254.3	1.02E-03	5.22E-04	15.14	.823	1.05E-04	8E-06	.828	16.22
.5	-261.2	8.88E-04	6.48E-04	15.26	.812	1.19E-04	1E-05	.818	16.22
.6	-267.6	7.54E-04	7.73E-04	15.37	.802	1.32E-04	2E-05	.808	16.22
.7	-274.2	6.21E-04	8.96E-04	15.47	.793	1.44E-04	2E-05	.8	16.21
.8	-281.6	4.9E-04	1.02E-03	15.6	.786	1.55E-04	2E-05	.793	16.2
.9	-290.9	3.6E-04	1.14E-03	15.75	.778	1.65E-04	3E-05	.786	16.2
1	-302.8	2.32E-04	1.26E-03	15.95	.772	1.75E-04	3E-05	.78	16.19
1.1	-323.6	1.06E-04	1.37E-03	16.3	.765	1.84E-04	4E-05	.774	16.17
1.17	-375.3	1.86E-05	1.45E-03	17.16	.761	1.91E-04	4E-05	.77	16.26
1.18	-436.5	6.21E-06	1.47E-03	18.17	.761	1.92E-04	4E-05	.77	16.8

V/E: 1.19 -568.5 , 1.2 -588.8 , 1.3 -638.7 , 1.5 -659.9 , 1.7 -668.7 , 2 -674.9 ,

pK mig = 16.21 ± .02 **N = 11**

hexobarbital

$C_v = .0201$ $V_i = 15$ $V_e = 1.25$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.88$ $pK_c = -2.17$ $a_{BA} = 9.9E-08$ $a_{HA} = 7.3E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	1.6	1.68E-03	0	10.89	1	1.29E-11	0	1	19
.1	-239	1.53E-03	1.33E-04	14.89	.888	3.92E-05	5E-07	.889	16.53
.2	-257.3	1.39E-03	2.64E-04	15.19	.864	5.93E-05	2E-06	.866	16.63
.3	-268.3	1.25E-03	3.94E-04	15.38	.848	7.51E-05	3E-06	.85	16.67
.4	-276.4	1.11E-03	5.22E-04	15.51	.835	8.85E-05	5E-06	.838	16.69
.5	-283.4	9.73E-04	6.48E-04	15.63	.825	1E-04	8E-06	.828	16.7
.6	-290.3	8.38E-04	7.73E-04	15.74	.816	1.11E-04	1E-05	.819	16.71
.7	-296.9	7.04E-04	8.96E-04	15.85	.808	1.21E-04	1E-05	.812	16.71
.8	-304.1	5.72E-04	1.02E-03	15.97	.801	1.31E-04	2E-05	.805	16.71
.9	-312	4.42E-04	1.14E-03	16.1	.794	1.39E-04	2E-05	.798	16.7
1	-322.1	3.14E-04	1.26E-03	16.27	.788	1.48E-04	2E-05	.793	16.7
1.1	-336.9	1.87E-04	1.37E-03	16.52	.782	1.56E-04	3E-05	.787	16.7
1.2	-369.4	6.2E-05	1.49E-03	17.06	.777	1.63E-04	3E-05	.782	16.75
1.23	-400.6	2.48E-05	1.52E-03	17.58	.775	1.65E-04	3E-05	.78	16.86

V/E: 1.25 -512.5 , 1.27 -592 , 1.3 -619.2 , 1.4 -649.3 , 1.6 -669.3 , 1.8 -680.1 , 2 -686.4 ,

$pK_{mig} = 16.7 \pm .03$

$N = 11$

hexobarbital

$C_v = .0201$ $V_i = 15$ $V_e = 1.215$ $E^0 = 656.6$
 $pK_{BA} = 4.87$ $pK_c = -2.1$ $a_{BA} = 9.8E-08$ $a_{HA} = 7.2E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	-5.9	1.63E-03	0	11.01	1	9.68E-12	0	1	19.24
.1	-243	1.48E-03	1.33E-04	14.96	.887	3.97E-05	5E-07	.888	16.58
.2	-259.7	1.34E-03	2.64E-04	15.23	.863	6E-05	2E-06	.865	16.65
.3	-269.4	1.2E-03	3.94E-04	15.4	.847	7.6E-05	3E-06	.849	16.67
.4	-277	1.06E-03	5.22E-04	15.52	.835	8.97E-05	5E-06	.838	16.67
.5	-283.7	9.27E-04	6.48E-04	15.63	.825	1.02E-04	7E-06	.828	16.68
.6	-290	7.92E-04	7.73E-04	15.74	.816	1.13E-04	9E-06	.819	16.67
.7	-297.2	6.59E-04	8.96E-04	15.86	.808	1.23E-04	1E-05	.812	16.68
.8	-304.5	5.28E-04	1.02E-03	15.98	.801	1.33E-04	1E-05	.805	16.68
.9	-313.2	3.98E-04	1.14E-03	16.12	.794	1.41E-04	2E-05	.799	16.67
1	-324.4	2.7E-04	1.26E-03	16.31	.788	1.5E-04	2E-05	.793	16.67
1.1	-341.1	1.44E-04	1.37E-03	16.59	.783	1.58E-04	2E-05	.787	16.65
1.2	-399.8	1.86E-05	1.49E-03	17.56	.777	1.66E-04	3E-05	.782	16.72
1.21	-437.8	6.2E-06	1.5E-03	18.19	.777	1.66E-04	3E-05	.782	16.88

V/E: 1.22 -562.2 , 1.25 -613.4 , 1.3 -641.5 , 1.4 -661 , 1.6 -677.9 , 1.8 -685.7 , 2 -690.4 ,

$pK_{mig} = 16.67 \pm .01$

$N = 10$

acid acetic

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.48 E° = 656.5
 pK_{BA} = 4.29 pK_t = -2.21 a_{BA} = 1.29E-07 a_{HA} = 8.5E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA _z]	γ _{BA}	pK
0	24.6	1.49E-03	0	10.51	1	3.12E-11	0	1	18.18
.05	-120.7	1.43E-03	5.01E-05	12.92	.897	3.28E-05	9E-08	.899	14.61
.2	-152.4	1.27E-03	1.99E-04	13.45	.84	8.76E-05	2E-06	.844	14.69
.35	-163.1	1.12E-03	3.46E-04	13.63	.812	1.26E-04	4E-06	.818	14.66
.45	-168.7	1.01E-03	4.42E-04	13.72	.799	1.47E-04	7E-06	.805	14.65
.53	-171.8	9.3E-04	5.19E-04	13.77	.789	1.63E-04	9E-06	.797	14.63
.65	-175.2	8.08E-04	6.33E-04	13.83	.777	1.85E-04	1E-05	.786	14.58
.75	-180.8	7.07E-04	7.27E-04	13.92	.769	2.01E-04	2E-05	.778	14.58
.87	-186.9	5.87E-04	8.38E-04	14.02	.759	2.2E-04	2E-05	.769	14.57
1	-195.2	4.59E-04	9.57E-04	14.16	.75	2.39E-04	2E-05	.761	14.57
1.2	-211.9	2.65E-04	1.14E-03	14.44	.738	2.66E-04	3E-05	.749	14.57
1.3	-227.2	1.7E-04	1.23E-03	14.69	.732	2.78E-04	4E-05	.744	14.61
1.44	-324.5	3.75E-05	1.35E-03	16.31	.725	2.95E-04	4E-05	.737	15.55

V/E: 1.8 -628.2 ,

pK mig = 14.61 ± .04

N = 10

acid acetic

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.29 E° = 670.8
 pK_{BA} = 4.25 pK_t = -2.16 a_{BA} = 1.23E-07 a_{HA} = 8.3E-08

V	E	Ca	Cs	pH	γ _{HA}	[A-]	[BA _z]	γ _{BA}	pK
0	90.9	1.3E-03	0	9.64	1	2.29E-10	0	1	16.4
.1	-109.1	1.19E-03	1E-04	12.97	.869	5.62E-05	3E-07	.872	14.35
.2	-130	1.08E-03	1.99E-04	13.31	.838	9.09E-05	1E-06	.842	14.47
.3	-142.9	9.8E-04	2.97E-04	13.53	.817	1.19E-04	3E-06	.822	14.53
.4	-152.4	8.77E-04	3.94E-04	13.69	.802	1.43E-04	5E-06	.808	14.57
.5	-158.5	7.75E-04	4.9E-04	13.79	.789	1.64E-04	7E-06	.796	14.56
.6	-163.8	6.73E-04	5.85E-04	13.88	.779	1.84E-04	1E-05	.786	14.55
.7	-170.8	5.73E-04	6.8E-04	13.99	.769	2.02E-04	1E-05	.777	14.56
.8	-178.1	4.74E-04	7.73E-04	14.11	.761	2.19E-04	2E-05	.769	14.57
.9	-186.3	3.75E-04	8.66E-04	14.25	.753	2.35E-04	2E-05	.762	14.58
1	-198.8	2.78E-04	9.57E-04	14.46	.746	2.5E-04	2E-05	.756	14.63
1.1	-214.1	1.81E-04	1.05E-03	14.71	.74	2.65E-04	3E-05	.75	14.68
1.2	-244.1	8.53E-05	1.14E-03	15.21	.734	2.79E-04	3E-05	.744	14.83
1.28	-334.1	9.45E-06	1.21E-03	16.71	.729	2.9E-04	3E-05	.74	15.36

V/E: 1.3 -443.4 , 1.4 -609.9 , 1.6 -641 , 2 -663.3 ,

pK mig = 14.58 ± .04

N = 9

acid cloroacetic

$C_v = .0201$ $V_i = 20$ $V_e = 1.33$ $E^0 = 656.5$
 $pK_{BA} = 4.46$ $pK_c = -2.13$ $a_{BA} = 1.24E-07$ $a_{HA} = 8.4E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	287.9	1.34E-03	0	6.13	.983	6.62E-08	0	.983	9.39
.2	-8.3	1.12E-03	1.99E-04	11.05	.85	7.55E-05	1E-06	.854	12.3
.35	-20.5	9.68E-04	3.46E-04	11.26	.825	1.07E-04	3E-06	.829	12.29
.5	-30.3	8.14E-04	4.9E-04	11.42	.807	1.33E-04	6E-06	.812	12.3
.6	-35.9	7.12E-04	5.85E-04	11.51	.797	1.49E-04	8E-06	.803	12.29
.7	-41.8	6.12E-04	6.8E-04	11.61	.788	1.63E-04	1E-05	.795	12.29
.8	-48	5.12E-04	7.73E-04	11.71	.781	1.76E-04	1E-05	.788	12.28
.9	-55.9	4.14E-04	8.66E-04	11.84	.774	1.89E-04	2E-05	.782	12.3
.98	-63.6	3.35E-04	9.39E-04	11.97	.769	1.99E-04	2E-05	.777	12.31
1.05	-72.2	2.67E-04	1E-03	12.11	.764	2.07E-04	2E-05	.773	12.34
1.13	-86.2	1.9E-04	1.07E-03	12.35	.76	2.16E-04	2E-05	.768	12.41
1.2	-113.5	1.23E-04	1.14E-03	12.8	.756	2.23E-04	3E-05	.765	12.67
1.27	-197.3	5.67E-05	1.2E-03	14.19	.752	2.3E-04	3E-05	.761	13.71
1.3	-289.2	2.83E-05	1.23E-03	15.72	.751	2.33E-04	3E-05	.76	14.93
1.32	-377	9.43E-06	1.24E-03	17.18	.75	2.36E-04	3E-05	.759	15.91

V/E: 1.34 -504 , 1.35 -557 , 1.4 -610 , 1.5 -654.7 , 1.7 -686.2 , 2 -698 ,

$pK_{mig} = 12.3 \pm .02$

$N = 9$

acid cloroacetic

$C_v = .0201$ $V_i = 20$ $V_e = 2.54$ $E^0 = 656.5$
 $pK_{BA} = 4.53$ $pK_c = -2.16$ $a_{BA} = 1.13E-07$ $a_{HA} = 8E-08$

V	E	Ca	Cs	pH	γ_{HA}	[A-]	[BA ₂]	γ_{BA}	pK
0	257.4	2.55E-03	0	6.64	.991	6.62E-08	0	.991	10.68
.05	53.7	2.5E-03	5.01E-05	10.02	.904	2.8E-05	9E-08	.905	12.02
.12	25.3	2.42E-03	1.2E-04	10.49	.874	5.09E-05	5E-07	.876	12.23
.2	13.2	2.33E-03	1.99E-04	10.7	.854	7.07E-05	1E-06	.857	12.28
.3	4	2.22E-03	2.97E-04	10.85	.836	9.1E-05	3E-06	.84	12.31
.45	-4.1	2.05E-03	4.42E-04	10.98	.817	1.17E-04	5E-06	.821	12.32
.6	-12.3	1.89E-03	5.85E-04	11.12	.802	1.38E-04	8E-06	.807	12.35
.8	-19	1.68E-03	7.73E-04	11.23	.786	1.64E-04	1E-05	.792	12.35
1.05	-25	1.42E-03	1E-03	11.33	.77	1.91E-04	2E-05	.776	12.31
1.3	-31	1.17E-03	1.23E-03	11.43	.756	2.16E-04	3E-05	.764	12.28
1.55	-38.4	9.23E-04	1.45E-03	11.55	.744	2.39E-04	4E-05	.753	12.27
1.75	-46.9	7.3E-04	1.62E-03	11.69	.736	2.55E-04	5E-05	.745	12.28
1.9	-54	5.87E-04	1.74E-03	11.81	.73	2.67E-04	5E-05	.739	12.29
2.1	-63.5	4E-04	1.91E-03	11.97	.723	2.82E-04	6E-05	.732	12.26
2.25	-90.4	2.62E-04	2.03E-03	12.42	.717	2.93E-04	7E-05	.727	12.51
2.4	-137.5	1.26E-04	2.15E-03	13.2	.713	3.04E-04	7E-05	.723	12.96
2.5	-270	3.57E-05	2.23E-03	15.4	.709	3.11E-04	8E-05	.72	14.61

V/E: 2.6 -543 , 3 -628 ,

$pK_{mig} = 12.3 \pm .03$

$N = 11$

acid dichloroacetic

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.23 E° = 670.8

pK_{BA} = 4.65 pK_t = -2.11 a_{BA} = 1.06E-07 a_{HA} = 7.6E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	210	1.24E-03	0	7.66	.997	2.18E-08	0	.997	12.42
.05	152	1.18E-03	5.01E-05	8.63	.908	2.56E-05	8E-08	.909	10.33
.08	140.7	1.15E-03	8.01E-05	8.81	.893	3.52E-05	2E-07	.895	10.38
.12	131.4	1.11E-03	1.2E-04	8.97	.88	4.58E-05	4E-07	.881	10.41
.18	121.1	1.05E-03	1.79E-04	9.14	.865	5.91E-05	9E-07	.867	10.45
.25	113.4	9.73E-04	2.48E-04	9.27	.852	7.24E-05	2E-06	.854	10.46
.35	105.2	8.69E-04	3.46E-04	9.4	.837	8.87E-05	3E-06	.84	10.47
.5	94.5	7.16E-04	4.9E-04	9.58	.821	1.1E-04	5E-06	.825	10.48
.7	79.9	5.15E-04	6.8E-04	9.82	.804	1.33E-04	9E-06	.808	10.51
.85	65.1	3.66E-04	8.19E-04	10.07	.793	1.49E-04	1E-05	.798	10.56
.95	49.7	2.69E-04	9.11E-04	10.33	.787	1.59E-04	1E-05	.792	10.66
1.02	33	2.01E-04	9.75E-04	10.6	.783	1.66E-04	2E-05	.788	10.79
1.07	13.4	1.53E-04	1.02E-03	10.93	.78	1.7E-04	2E-05	.786	10.99
1.12	-23.6	1.05E-04	1.07E-03	11.54	.777	1.75E-04	2E-05	.783	11.43
1.17	-112	5.7E-05	1.11E-03	13.01	.775	1.79E-04	2E-05	.781	12.63

V/E: 1.25 -354 , 1.4 -623.7 , 1.6 -656 , 1.8 -665.9 , 2 -669.1 ,

pK mig = 10.44 ± .06

N = 8

acid dichloroacetic

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 1.22 E° = 670.8

pK_{BA} = 4.6 pK_t = -2.04 a_{BA} = 1.09E-07 a_{HA} = 7.7E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	239	1.23E-03	0	7.18	.995	6.62E-08	0	.995	11.45
.1	138.6	1.12E-03	1E-04	8.85	.884	4.26E-05	3E-07	.886	10.32
.2	124.3	1.01E-03	1.99E-04	9.09	.858	6.64E-05	9E-07	.86	10.34
.3	113.3	9.11E-04	2.97E-04	9.27	.841	8.52E-05	2E-06	.844	10.37
.4	105.7	8.08E-04	3.94E-04	9.4	.828	1.01E-04	3E-06	.832	10.38
.5	98.4	7.06E-04	4.9E-04	9.52	.817	1.16E-04	5E-06	.821	10.39
.6	90.9	6.05E-04	5.85E-04	9.64	.808	1.29E-04	6E-06	.813	10.4
.7	83.7	5.05E-04	6.8E-04	9.76	.8	1.41E-04	8E-06	.805	10.41
.8	75	4.06E-04	7.73E-04	9.91	.793	1.53E-04	1E-05	.798	10.43
.9	62.7	3.08E-04	8.66E-04	10.11	.786	1.63E-04	1E-05	.792	10.49
1	47.1	2.11E-04	9.57E-04	10.37	.78	1.74E-04	1E-05	.786	10.56
1.1	17.1	1.14E-04	1.05E-03	10.87	.775	1.83E-04	2E-05	.781	10.77
1.16	-85.3	5.7E-05	1.1E-03	12.57	.771	1.89E-04	2E-05	.778	12.16
1.18	-150.5	3.8E-05	1.12E-03	13.65	.77	1.91E-04	2E-05	.777	13.07

V/E: 1.22 -246.7 , 1.24 -443.9 , 1.3 -632.4 , 1.5 -673.1 , 2 -695.9 ,

pK mig = 10.38 ± .03

N = 8

acid trichloroacetic

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 3.06 E° = 670.8
 pK_{BA} = 4.65 pK_t = -2.14 a_{BA} = 1.03E-07 a_{HA} = 7.5E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	295	3.08E-03	0	6.25	.985	5.65E-07	0	.985	9.99
.05	257.1	3.02E-03	5.01E-05	6.88	.908	2.56E-05	9E-08	.909	8.99
.08	252	2.98E-03	8.01E-05	6.96	.893	3.52E-05	2E-07	.895	8.94
.11	247	2.95E-03	1.1E-04	7.05	.883	4.33E-05	4E-07	.884	8.93
.17	241.2	2.88E-03	1.69E-04	7.14	.867	5.71E-05	9E-07	.869	8.91
.25	234.4	2.79E-03	2.48E-04	7.26	.852	7.24E-05	2E-06	.854	8.91
.35	229.1	2.68E-03	3.46E-04	7.34	.837	8.87E-05	3E-06	.84	8.9
.55	221.5	2.46E-03	5.38E-04	7.47	.816	1.16E-04	6E-06	.82	8.88
.8	214.6	2.18E-03	7.73E-04	7.58	.796	1.44E-04	1E-05	.801	8.86
1.1	207.8	1.87E-03	1.05E-03	7.7	.778	1.73E-04	2E-05	.783	8.84
1.5	199	1.46E-03	1.4E-03	7.84	.758	2.06E-04	3E-05	.765	8.82
2	187.5	9.68E-04	1.83E-03	8.04	.739	2.41E-04	5E-05	.746	8.77
2.4	172.9	5.92E-04	2.15E-03	8.28	.725	2.66E-04	6E-05	.733	8.76
2.7	156.4	3.19E-04	2.39E-03	8.55	.716	2.84E-04	7E-05	.725	8.75
2.9	46.4	1.4E-04	2.55E-03	10.38	.711	2.95E-04	8E-05	.72	10.21
3	-108.4	5.24E-05	2.62E-03	12.95	.708	3E-04	9E-05	.717	12.35

V/E: 3.1 -267.3 , 3.3 -584.5 , 3.6 -646.4 , 4 -661.9 ,

pK mig = 8.86 ± .07 N = 12

acid trichloroacetic

Cv = .0201 Vi = 20 Ve = 2.93 E° = 670.8
 pK_{BA} = 4.66 pK_t = -2.14 a_{BA} = 1.06E-07 a_{HA} = 7.6E-08

V	E	Ca	Cs	pH	y _{HA}	[A-]	[BA ₂]	y _{BA}	pK
0	292.8	2.94E-03	0	6.28	.986	5.2E-07	0	.986	10.04
.02	273.5	2.92E-03	2.01E-05	6.61	.933	1.32E-05	1E-08	.933	8.98
.05	257.6	2.89E-03	5.01E-05	6.87	.908	2.54E-05	9E-08	.909	8.97
.08	253.3	2.85E-03	8.01E-05	6.94	.894	3.49E-05	2E-07	.895	8.9
.11	246.2	2.82E-03	1.1E-04	7.06	.883	4.29E-05	4E-07	.885	8.93
.14	243.8	2.78E-03	1.4E-04	7.1	.875	5E-05	6E-07	.877	8.9
.18	237.3	2.74E-03	1.79E-04	7.21	.865	5.85E-05	1E-06	.868	8.94
.23	234.1	2.68E-03	2.29E-04	7.26	.856	6.81E-05	1E-06	.858	8.92
.3	228.7	2.6E-03	2.97E-04	7.35	.845	8E-05	2E-06	.848	8.94
.5	219.4	2.38E-03	4.9E-04	7.5	.821	1.08E-04	5E-06	.825	8.93
.8	209	2.06E-03	7.73E-04	7.68	.797	1.42E-04	1E-05	.802	8.94
1.2	197.8	1.64E-03	1.14E-03	7.86	.774	1.79E-04	2E-05	.78	8.94
1.6	186.1	1.24E-03	1.49E-03	8.06	.755	2.1E-04	3E-05	.762	8.95
2	173	8.5E-04	1.83E-03	8.28	.74	2.38E-04	5E-05	.748	8.96
2.4	151	4.76E-04	2.15E-03	8.64	.727	2.63E-04	6E-05	.735	9.04
2.75	42.8	1.59E-04	2.43E-03	10.44	.716	2.83E-04	8E-05	.726	10.34
2.9	-147.2	2.63E-05	2.55E-03	13.6	.712	2.91E-04	8E-05	.722	12.7

V/E: 2.94 -227.7 , 3 -323.4 , 3.2 -603.2 , 3.5 -631 , 4 -646.9 ,

pK mig = 8.94 ± .02 N = 13

DADES ESPECTROFOTOMETRIQUES

Aquestes dades han estat emprades en el programa SUPERCOLOR pel càlcul de les constants de dissociació, coordenades cromàtiques i paràmetres de color dels diferents indicadors estudiats.

Hom dóna les dades d'absorbància des de 380 fins a 770 nm, a intervals de 10 nm, pels diferents valors de pH considerats per a cada indicador a la seva concentració de referència.

BLAU DE BROMOTIMOL $c = 2.32E-5$

pH:	4.60	5.00	6.28	15.16	15.53	15.67	15.75	15.85	15.97	16.09
380	.187	.237	.257	.335	.328	.320	.311	.303	.290	.279
390	.227	.287	.311	.400	.391	.382	.368	.356	.337	.322
400	.262	.330	.356	.454	.442	.429	.416	.394	.371	.350
410	.284	.357	.384	.486	.469	.451	.434	.406	.376	.347
420	.287	.360	.387	.486	.466	.443	.421	.387	.351	.315
430	.272	.341	.364	.454	.432	.408	.383	.346	.306	.269
440	.241	.301	.323	.400	.378	.355	.330	.297	.258	.222
450	.197	.249	.268	.331	.311	.292	.272	.242	.210	.178
460	.153	.194	.211	.260	.245	.228	.212	.189	.164	.140
470	.112	.144	.157	.194	.182	.171	.160	.143	.125	.108
480	.079	.102	.110	.139	.131	.123	.116	.106	.094	.083
490	.051	.066	.073	.093	.089	.084	.082	.076	.072	.065
500	.032	.041	.046	.061	.059	.058	.058	.057	.058	.056
510	.021	.027	.029	.041	.042	.045	.047	.050	.054	.057
520	.014	.018	.019	.030	.033	.038	.043	.050	.058	.067
530	.010	.013	.012	.023	.029	.037	.046	.057	.071	.084
540	.008	.009	.010	.020	.031	.042	.054	.073	.093	.111
550	.007	.009	.008	.020	.035	.052	.069	.094	.123	.149
560	.006	.007	.006	.022	.043	.066	.089	.124	.163	.200
570	.004	.005	.004	.022	.052	.083	.113	.161	.213	.261
580	.003	.003	.002	.026	.064	.104	.144	.205	.270	.333
590	.002	.002	.003	.033	.079	.126	.178	.252	.334	.413
600	.002	.002	.002	.039	.095	.153	.214	.305	.405	.500
610	.001	.002	.002	.046	.112	.183	.254	.362	.482	.595
620	0.000	.002	.002	.052	.129	.210	.292	.416	.552	.682
630	0.000	.001	.002	.056	.138	.226	.314	.446	.591	.729
640	0.000	0.000	.001	.054	.134	.220	.304	.432	.570	.703
650	0.000	0.000	0.000	.047	.116	.190	.263	.370	.493	.604
660	0.000	0.000	0.000	.037	.090	.146	.202	.284	.375	.460
670	0.000	0.000	0.000	.027	.062	.100	.138	.193	.256	.313
680	0.000	0.000	0.000	.018	.040	.063	.088	.121	.161	.195
690	0.000	0.000	0.000	.011	.024	.036	.051	.071	.093	.114
700	0.000	0.000	0.000	.007	.014	.021	.029	.040	.053	.063
710	0.000	0.000	0.000	.006	.009	.012	.017	.022	.029	.034
720	0.000	0.000	0.000	.005	.007	.008	.010	.013	.017	.020
730	0.000	0.000	0.000	.004	.005	.005	.006	.008	.010	.011
740	0.000	0.000	0.000	.004	.004	.004	.004	.005	.007	.007
750	0.000	0.000	0.000	.004	.004	.004	.004	.004	.004	.004
760	0.000	0.000	0.000	.003	.003	.003	.003	.003	.003	.003
770	0.000	0.000	0.000	.003	.003	.002	.002	.003	.003	.002

BLAU DE BROMOTIMOL $c = 2.32E-5$

pH:	16.19	16.32	16.44	16.56	16.70	16.93	17.26	18.25	19.58	21.64
380	.267	.258	.250	.244	.238	.233	.228	.228	.229	.228
390	.305	.294	.284	.273	.267	.259	.251	.250	.251	.251
400	.330	.312	.297	.284	.274	.263	.253	.250	.251	.251
410	.321	.299	.279	.260	.248	.233	.220	.215	.216	.216
420	.284	.255	.232	.209	.193	.176	.158	.153	.154	.154
430	.234	.204	.178	.154	.135	.118	.098	.092	.093	.093
440	.191	.160	.136	.112	.096	.078	.060	.054	.055	.055
450	.151	.127	.105	.086	.072	.058	.041	.036	.037	.037
460	.120	.100	.084	.068	.057	.048	.034	.031	.032	.032
470	.095	.080	.069	.058	.051	.043	.034	.032	.033	.033
480	.074	.067	.059	.052	.049	.044	.038	.036	.037	.038
490	.061	.057	.054	.050	.050	.047	.044	.044	.046	.048
500	.056	.053	.056	.055	.057	.056	.056	.055	.057	.061
510	.061	.062	.067	.069	.073	.074	.077	.076	.078	.082
520	.074	.080	.087	.092	.099	.101	.106	.109	.111	.115
530	.095	.106	.116	.126	.134	.138	.145	.150	.152	.156
540	.128	.144	.160	.170	.183	.191	.201	.207	.209	.212
550	.173	.196	.216	.233	.249	.261	.276	.284	.286	.289
560	.231	.261	.290	.313	.335	.349	.368	.380	.382	.386
570	.304	.345	.380	.413	.442	.460	.486	.500	.502	.507
580	.388	.440	.485	.528	.562	.585	.619	.637	.639	.646
590	.480	.544	.601	.654	.695	.725	.765	.786	.788	.796
600	.582	.659	.726	.792	.841	.877	.926	.953	.955	.964
610	.690	.783	.862	.936	.996	1.039	1.095	1.127	1.128	1.136
620	.791	.894	.986	1.070	1.138	1.186	1.252	1.286	1.286	1.294
630	.844	.955	1.051	1.140	1.212	1.262	1.332	1.369	1.368	1.376
640	.815	.919	1.012	1.098	1.166	1.214	1.280	1.314	1.314	1.321
650	.699	.788	.867	.938	.997	1.037	1.095	1.122	1.123	1.129
660	.532	.599	.660	.713	.756	.786	.830	.848	.850	.855
670	.362	.407	.447	.484	.513	.534	.562	.574	.577	.578
680	.225	.253	.278	.301	.319	.331	.348	.355	.357	.358
690	.130	.146	.162	.175	.186	.193	.202	.207	.208	.209
700	.072	.081	.090	.098	.104	.107	.113	.115	.116	.117
710	.040	.045	.049	.054	.057	.059	.062	.063	.065	.066
720	.022	.025	.027	.030	.032	.033	.035	.035	.036	.036
730	.012	.014	.015	.017	.018	.018	.019	.020	.022	.023
740	.007	.008	.009	.011	.011	.011	.011	.012	.012	.013
750	.004	.005	.006	.007	.008	.008	.008	.008	.009	.009
760	.003	.004	.004	.005	.005	.005	.005	.005	.005	.005
770	.002	.003	.002	.003	.004	.003	.004	.004	.004	.004