

municació mitjançant els 5 caràcters 57E2F. Cada un d'aquests defineix una característica diferent :

- \* El primer caràcter estableix la velocitat de la transmissió de dades. En el nostre cas, el caràcter "5" indica que es realitza a 2400 bps.

- \* El segon, especifica la longitud de una dada, que en aquest cas és de 7 bits/caràcter.

- \* El tercer, el mètode de comprovació de la paritat. En aquest cas, la paritat és parell.

- \* El quart, el nombre de bits d'aturada, que és de dos.

- \* El cinquè correspon a un codi hexadecimal que defineix les línies de control actives i el signe del potencial actiu. El caràcter "F" representa una línia de control activa ( denominada RTS ) i un potencial actiu de signe positiu.

En especificar aquestes característiques a la línia 60 no és necessari, si no hi ha modificacions a efectuar, repetir-ho a la línia 70.

En aquest moment, l'ordinador ja és a punt de donar/rebre informació via interfase RS-232C. Aquesta informació es llegeix del teclat ( instrucció INKEY ) i s'envia pel fitxer de sortida cap als perifèrics ( línia 100 ). L'eco dels perifèrics junt, si és el cas, l'informació demanada es reb mitjançant el fitxer d'entrada i s'imprimeix a la pantalla ( línia 110 ). Aquest cicle es repeteix per a cada caràcter a transmetre ( línia 120 ).

El primer caràcter a enviar és "R", que realitza la funció de neteja de les interfases dels diferents perifèrics. Si acabem de connectar els aparells, no és necessari

puix les interfases estan en blanc. Després cal enviar el caràcter "N". Quan hom envia aquest caràcter des de l'ordinador, els perifèrics responen assignant-se un nombre d'ordre, començant pel 0 i acabant amb el que correspongui al darrer aparell, segons l'ordre de connexió, apareguent tan el retorn de la "N" com la resposta dels aparells a la pantalla de l'ordinador. Els dos caràcters "R" i "N" són d'acció immediata i no cal, com en altres casos que veurem posteriorment, apretar el 'retorn' per a que s'executin. Totes les instruccions dirigides a un perifèric aniran, a partir d'ara, precedides del nombre d'ordre que li correspon per a que les identifiqui com a adreçadès a ell.

Les instruccions per a provocar el moviment dels pistons de les buretes consta de cinc blocs que es transmeten un darrera l'altre i en un ordre convingut. Aquests blocs són :

- 1.- El nombre d'ordre de la bureta, un dígit de 0 a 9.
- 2.- La velocitat de desplaçament de l'èmbol, formada per dos caràcters : el caràcter "S" i un dígit de 1 a 9, corresponent el "1" a la més ràpida i el "9" a la més lenta. En el cas de la MICROBUR 2030, aquest segon bloc no és necessari puix la velocitat de desplaçament de l'èmbol és fixa. En el cas que se li trameti aquesta instrucció de velocitat, l'ignora.
- 3.- La posició de la vàlvula, que comunica la xeringa amb la solució valorant o bé amb la cel.la de valoració. Està definida per dos caràcters : "IP" en el cas que el pas de la vàlvula estigui orientat cap a la solució valorant, per omplir la xeringa amb un nou volum de solució, o "OD" en el cas en que estigui orientada vers la cel.la de valoració, per addicionar allí el volum previst del valorant. També s'indica, mitjançant aquests caràcters, el sentit del desplaçament del motor de la bureta: "IP" marca un desplaçament

descendent, necessari per omplir la bureta, mentre que "OD" indica un desplaçament ascendent, a fi i efecte de dur a terme les addicions.

4.- El nombre de passes que ha de recórrer el motor de la bureta, el qual vindrà definit pel volum de la xeringa utilitzada i el nombre de passes del motor per al recorregut total de l'èmbol. Aquest moviment ordenat és el que produeix l'entrada d'un volum determinat a la xeringa o l'addició del reactiu a la cel.la de valoració, segons la posició de la vàlvula i el sentit del desplaçament definits el el bloc anterior.

5.- El caràcter "R" a la fi de la cadena, per alliberar l'interfase de dades i deixar-la a punt per a una nova comunicació. L'enviar aquest darrer caràcter no és indispensable en el cas de les buretes CRISON, pero sí en instruments d'altres firmes comercials.

Anem a veure l'aplicació d'aquestes normes a un exemple concret, p.e. ordenar a la bureta 2 que addicioni 5 ml de reactiu, a una velocitat mitja, si el motor de la bureta és de 1000 passes i la xeringa de 10 ml. En aquest cas, la cadena a enviar és :

"2S4OD500R"

Per a que aquesta instrucció s'executi, cal apretar, un cop escrit el darrer caràcter, el 'retorn'.

En el cas dels potenciòmetres, en realitzar únicament la funció de lectura dels valors del potencial, la comunicació és molt més senzilla : n'hi ha prou amb escriure el nombre d'ordre que correspon al potenciòmetre per a que aquest respongui immediatament comunicant la lectura a l'ordinador, el qual la mostra a la pantalla. Malgrat no cal apretar el 'retorn' per a que la funció es realitzi, sí és

necessari que es faci per indicar a l'instrument que la comunicació ja ha acabat i desbloquejar l'interfase.

La construcció i enviament d'aquestes instruccions als perifèrics, junt amb el control de la resta del procés de valoració potenciomètrica, la realitzen automàticament els dos programes que segueixen.

#### PROGRAMA "DGRAN".

Aquest programa va ésser concebut inicialment amb l'únic objecte d'efectuar la valoració del medi iònic. Tanmateix, va ésser modificat posteriorment per a adaptar-lo a qualsevol mena de valoració potenciomètrica que s'efectués amb una bureta i un potenciòmetre.

El programa DGRAN és ja totalment automatitzat, requerint de l'experimentador humà tan sols per a inicialitzar-lo.

Aquest programa està preparat per a utilitzar les dues menes de buretes automàtiques de que hem disposat per a realitzar el present treball, així com xeringues de qualsevol volum puix l'informació referent a aquests dos paràmetres s'introdueix a l'inici de l'experiment.

Una altra de les possibilitats del programa és canviar el criteri d'equilibri actuant sobre el temps en que es considera que una variació màxima de 0.1 mV és sinònim d'estat d'equilibri.

Per a definir correctament les condicions de l'experiment, cal introduir el nombre màxim de lectures del sistema electròdic que el programa ha d'efectuar per a cada mesura experimental abans de considerar que no pot assolir-

-se el criteri d'equilibri. Cal especificar també el valor del potencial mesurat que cal assolir per a donar per acabat l'experiment.

En dissenyar aquest programa es van considerar dues possibilitats per a l'addició del reactiu valorant : efectuar-les mitjançant increments de volum fixes, independentment de les variacions de potencial que es produïssin, o en increments variables, procurant mantenir uns increments de potencial constants. Inicialment hom va escollir la primera opció en estar pensat el programa únicament per a la valoració del medi iònic; en estendre la seva aplicació a qualsevol mena de valoració potenciomètrica, es va prendre la segona en considerar-la més adient. En la inicialització de l'experiment cal especificar aquest increment constant de potencial que el programa de control ha de procurar mantenir durant tot l'experiment. L'addició de reactiu s'efectua aleshores mitjançant petites addicions, múltiples d'un volum mínim que s'especifica en la inicialització de l'experiment, fins assolir l'increment de potencial desitjat, la qual cosa es determina a partir de la lectura periòdica del sistema electròdic. Aquesta forma d'efectuar les addicions s'ha revelat molt útil a l'hora d'obtenir mesures experimentals igualment espaiades, la qual cosa augmenta la definició de l'experiment.

En el llistat del programa, que es recull a la Taula B.2, es suposa que la bureta activa és la connectada en primer lloc a l'ordinador ( li correspon, per tant, el nombre d'ordre "0" ) i que el potenciòmetre és el quart instrument ( asl que correspon el nombre "3" ). S'ha establert així per a mantenir el mateix esquema general de l'equip automàtic de valoració que es mostra a les Figures A-I i A-II.

TAULA B.2 - Llistat del programa de control "DGRAN".

```

*****
DIAGRAMA DE GRAN
*****

10 CLEAR
20 WIDTH 20,4,1
30 LOCATE 0,0,1
40 WIDTH"COM0:",255
50 ON ERROR GOTO 800
60 OPEN"I",#1,"COM0:(57E
2F)"
70 OPEN"0",#2,"COM0:"
75 PRINT"*****
***"
77 PRINT" DIAGRAMA DE GR
AN";
79 PRINT"*****
***"
82 LPRINT"*****
****"-
83 LPRINT" DIAGRAMA DE G
PAN";
86 LPRINT"*****
****"
87 GOSUB 370:CLS
90 PRINT"ANEM A COMENCAR
!"
100 PRINT:LPRINT
140 Q$=""
150 PRINT"TOT A PUNT (S/
M)";
155 Q$=INKEY$
160 IF Q$="S" THEN 170
165 GOTO 155
170 DIM R(99):W$(1),E(99
):FE=1
180 W$=CHR$(13)
190 LPRINT DATE$
200 LPRINT"-----
"
205 A$="R"+W$:GOSUB410
206 GOSUB 370:CLS
210 A$="N"+W$:GOSUB410
220 GOSUB 370:CLS
221 INPUT"VOLUM XERINGA"
:U1
222 INPUT"INU. PRECISIO B
URETA":B1
223 INPUT"ADDICIO MINIMA
":UM
224 INPUT"SALT DE POTENC
IAL, EN mV":SP
225 INPUT"NOMBRE DE LECT
URES PER CADA PUNT":NL
226 INPUT"TEMPS EQUILIBR
I":TC
227 TE=INT(TC*4+0.5)
229 INPUT"POTENCIAL FINA
L":PT
230 CLS
235 GOTO530
370 FOR I=1 TO 1000:NEXT
I
380 RETURN
390 FOR J=1 TO TE
392 FOR I=1 TO 6000:NEXT
I
395 NEXT J
400 RETURN

410 W4=LEN(A$)
420 FOR I=1TO W4
430 M$=MID$(A$,I,1)
440 PRINT#2,M$;
450 FOR J=1 TO 100:NEXT
J
460 K$=INPUT$(LOF(1),#1)
:PRINT K$;
470 NEXT I
480 RETURN
490 PRINT#2,B$;
500 FOR J=1 TO 100:NEXT
J
510 Y$=INPUT$(LOF(1),#1)
:PRINT Y$;
520 RETURN
530 O=0:LPRINT TIME$:GOS
UB 760
540 GOTO560
550 GOSUB 390
560 O=O+1
562 R1=0
565 FOR K=1 TO 5
570 B$="3":GOSUB 490
580 R$=MID$(Y$,4,6)
590 R(K)=VAL(R$):R1=R1+R
(K)
591 B$=W$:GOSUB 490
592 GOSUB 370
593 NEXT K
595 E(O)=INT(R1/5+0.5)
600 P1=E(O):LPRINT "E (m
U)";
605 LPRINT USING "###.#
":P1/10
610 IF O=1 THEN 550
620 W=O-1
630 P=E(O)-E(W)
640 IF ABS(R)<1.5 THEN 6
60
645 IF O>NL THEN 655
650 GOTO 550
655 LPRINT"POTENCIAL NO
ESTABLE"
660 LPRINT"*****
*****"
670 IF P1<PT*10 THEN 70
0
680 GOSUB370:CLS
690 P2=0:ML=0
695 UT=2*UM
700 ML=ML+UT
702 US=UT*B1/U1
704 US$=STR$(US)
706 A$="0560D"+US$+"R"+W
$
708 GOSUB410:GOSUB370:GO
SUB 370:CLS
710 B$="3":GOSUB 490
714 R$=MID$(Y$,4,6)
718 P2=VAL(R$)
719 B$=W$:GOSUB 490
720 AS=ABS(P1-P2)/10
724 IF AS>=SP THEN 740
728 IF AS<0.5*SP THEN 73
6
732 IF AS<0.75*SP THEN 7
37
735 UT=UM:GOTO 700
736 UT=4*UM:GOTO 700
737 UT=2*UM:GOTO 700

```

TAULA B.2 - ( Continuació ).

```
740 UF=UF+ML: IF CCF=MLD  
/FE=VU1 THEN 742  
741 GOTO 747  
742 FF=FF+1:ML=STAT*UF*  
21/V1  
743 AI="999IP"+ML$+"R"+M  
$  
744 GOSUB410:GOSUB370:GO  
SUB 370:CLS  
747 LPRINT USING "####.#  
##":ML:  
748 LPRINT USING "#####  
#.###":UF  
750 GOTO 530  
760 FOR I=1 TO 24000:NEX  
T I  
770 RETURN  
780 WIDTH 40:8,3  
790 GOTO 920  
800 IF ERR=53 THEN RESUM  
E  
810 ON ERROR GOTO 0  
820 CLOSE
```

## Funcionament del programa DGRAN.

Després d'efectuar, fins a l'instrucció 165 operacions d'inicialització anàlogues a les del programa MANUAL, es dimensionen les variables amb subíndex i es defineix una variable alfanumèrica, W\$, com el caràcter l3, que correspon al 'retorn'. Posteriorment s'imprimeix la data de valoració i s'envien una "R" i una "N", amb les mateixes funcions que les ja definides en el programa MANUAL. Cal notar que juntament amb el caràcter s'envia el 'retorn', representat per la variable W\$, per les raons exposades anteriorment. L'enviament de les cadenes alfanumèriques es realitza mitjançant la subrutina que s'inicia a la línia 410 i que ja comentarem oportunament. Les subrutines que s'inicien a les línies 370, 390 i 760 corresponen a diferents rellotges que també veurem en el seu moment.

El programa inicia, a partir de la línia 221, un diàleg amb l'experimentador amb l'objecte d'establir les característiques de l'experiment ( aparells i condicions experimentals ) ja comentades. Cal donar el volum de la xeringa en ml i el temps d'equilibri en minuts ( un nombre enter o fracció ).

A la línia 370 hi trobem un rellotge de 2.5 segons que ens serveix per a donar un marge de temps per a evitar interferències entre operacions a efectuar. A la línia 390 hi ha el rellotge que governa el temps d'equilibri, el qual realitza cicles de 15 segons fins assolir els minuts fixats a la línia 226.

Entre les línies 410 i 480 hi trobem la subrutina d'enviament i recepció d'informació. El nucli central és el mateix que en el programa MANUAL però s'hi inclouen instruccions per a poder enviar les cadenes caràcter a caràcter, condició indispensable. Malgrat aquesta subrutina és gene-



ral, hem preferit fer-ne una d'específica per als potenciòmetres, que es troba entre les línies 490 i 520.

A partir de la línia 530 hi trobem el cos central del programa, que dóna les instruccions als perifèrics, analitza l'informació rebuda i verifica les condicions experimentals. Malgrat no comentarem totes les instruccions, sí cal destacar alguns dels trets característics d'aquest programa :

\* Que com a lectura del sistema electròdic es pren la mitja de 5 mesures consecutives espaiades 3 segons ( a les línies 565 - 595). En el cas de la primera lectura de cada punt experimental, el programa espera 1 minut després que l'addició de reactius s'ha completat abans d'iniciar aquest cicle ( rellotge línies 760 - 770 ).

\* Que l'addició de reactiu es fa seguint la seqüència : addició doble del volum mínim - verificació salt de potencial ( línia 720 ) - addició volum modificat ( línies 724 - 737 ) - verificació salt de potencial - addició volum modificat - ..., fins assolir l'increment de potencial desitjat.

\* Que la xeringa es torna a omplir quan el programa calcula que és a punt d'acabar-se ( línies 740 - 744 ).

Totes les instruccions referents a buretes i potenciòmetres són idèntiques a les ja exposades en el funcionament del programa MANUAL. El programa finalitza amb instruccions del tot semblants a les d'aquest programa.

## PROGRAMA "TITRO".

El programa TITRO realitza les mateixes funcions bàsiques que el programa DGRAN, però té la possibilitat de controlar, en la present versió, fins a tres buretes automàtiques i un potenciòmetre, malgrat pot ampliar-se a més perifèrics realitzant les oportunes modificacions.

Les buretes connectades poden ésser de diversa resolució i estar equipades amb xeringues de volums diferents. No hi ha cap restricció per als volums a addicionar per part de cada una de les buretes, la qual cosa possibilita el treballar directament amb les solucions "stock" dels reactius.

Aquest fets són l'origen de les principals diferències que existeixen entre aquest programa i l'anterior, que es centren, fonamentalment, en la forma d'addicionar els reactius i el càlcul dels volums a afegir de cada un d'ells.

El mètode usat en el programa DGRAN és de difícil aplicació per al cas de tres solucions de característiques diferents i en que els volums a addicionar de cada una d'elles han de presentar unes relacions fixes per mantenir constants les concentracions dels reactius a la cel·la.

El programa TITRO cerca solventar aquests problemes assignant a una de les buretes el caràcter de "principal" i calculant els volums a afegir de les altres a partir d'uns factors de volum que es calculen prèviament amb l'objecte de mantenir les característiques de l'experimentació. En la present versió hom suposa que la bureta principal és la primera seguint l'ordre de connexió al microordinador, és a dir la bureta "0". Els factors volumètrics s'introdueixen mitjançant instruccions INPUT comentades, així com el volum de la primera addició per a la bureta principal, necessari per a inicialitzar el procés ( línia 240 ).

Com en els programes exposats anteriorment, es manté l'esquema de l'equip automàtic descrit en les Figures A-I i A-II.

### **Funcionament del programa TITRO.**

L'esquema general del programa TITRO és molt semblant al del programa DGRAN, pel que remarcarem tan sols els principals fets diferencials :

\* El temps d'estabilitat de les mesures és fixe i en la present versió és de 10 minuts. Està controlat per un rellotge inclòs en la subrutina que s'inicia a la línia 440.

\* Les buretes s'omplen de nou després de cada addició. En el programa s'han inclòs ( línies 820-824 ) unes instruccions amb l'objecte de garantir un volum d'addició mínim per a cada una de les buretes, d'acord amb la precisió de cada una i de les xeringues que suporten, així com per a que no es depassi el volum total de la xeringa.

\* El càlcul del volum a addicionar per part de la bureta principal s'efectua a partir de l'increment de potencial originat per l'anterior addició de reactius. Aquest increment de potencial és fix i , en la present versió, de  $10 \pm 1$  mV ( línies 800 i 810). Els paràmetres de correcció dels volums a addicionar per la bureta principal són també fixes, trobant-se a les línies 970 i 1030.

\* Existeix també una subrutina que controla el volum total addicionat de reactius per a que no sobrepassi el volum màxim de treball de la cel.la ( línia 760 i la subrutina iniciada a la línia 1000 ).

La resta de funcions i operacions són semblants a les descrites anteriorment.

TAULA B.3 - Llistat del programa de control "TITRO".

```

*****
TITRO
*****

10 CLEAR
20 WIDTH 20,4,1
30 LOCATE 0,0,1
40 WIDTH"COM0:",255
50 ON ERROR GOTO 1090
60 OPEN"I",#1,"COM0:(57E
2F)"
70 OPEN "0",#2,"COM0:"
75 PRINT "*****"
****"
77 PRINT "    T I T R O"
78 PRINT "*****"
****"
79 GOSUB 420:CLS
80 PRINT"ANEM A COMENCAR
!"
90 PRINT
130 I$=""
140 PRINT"TOT A PUNT (</
N)?"
145 I$=INKEY$
150 IF I$="S" THEN 160
155 GOTO 145
160 DIM R(99),Q(30),UT(3
0),UR(30),UQ(30),W$(1),S
(30)
170 W$=CHR$(13)
175 LPRINT "*****"
*****"
177 LPRINT "    T I T R
O"
178 LPRINT "*****"
*****"
179 LPRINT
180 LPRINT DATE$
190 LPRINT"-----
"
200 A$="N"+W$:GOSUB460
210 GOSUB 420:CLS
220 INPUT"POTENCIAL FINA
L":M
225 INPUT "VALORACIO DIR
ECTA O RETROCES(D/R)":DR
$
230 MM=M*10
232 INPUT "VOLUM XERINGA
B1":X1
233 INPUT "INU. PRECISIO
B1":B1
235 INPUT "VOLUM XERINGA
B2":X2
236 INPUT "INU. PRECISIO
B2":B2
238 INPUT "VOLUM XERINGA
B3":X3
239 INPUT "INU. PRECISIO
B3":B3
240 INPUT"VOLUM STANDARD
ADDITIONS VALORANT":U1
250 INPUT "FACTOR DE VOL
UM B2=F*B1":F
255 INPUT "FACTOR DE VOL
UM B3=F'*B2":F1
258 INPUT "SALT DE POTEN
CIAL":SP
260 CLS
266 GOTO580

420 FOR I=1 TO 2000:NEXT
I
430 RETURN
440 FOR I=1 TO 240000:NE
XT I
450 RETURN
460 W4=LEN(A$)
470 FOR I=1TO W4
480 M$=MID$(A$,I,1)
490 PRINT#2,M$:
500 FOR J=1 TO 500:NEXT
J
510 K$=INPUT$(LOF(1),#1)
:PRINT K$:
520 NEXT I
530 RETURN
540 PRINT#2,B$:
550 FOR J=1 TO 500:NEXT
J
560 Y$=INPUT$(LOF(1),#1)
:PRINT Y$:
570 RETURN
580 P=0
585 O=0:LPRINT TIME$:GOS
UB 1050
590 GOTO610
600 GOSUB 440
610 O=O+1
620 B$="3":GOSUB 540
630 R$=MID$(Y$,4,6)
640 R(O)=VAL(R$):Z=R(O)
645 LPRINT USING "E (mU)
:###.#":Z/10
650 B$=W$:GOSUB540
660 IF O=1 THEN 600
670 X=O-1
680 R=R(O)-R(X)
690 IF ABS(R)<=1 THEN 73
0
700 IF O=50 THEN 720
710 GOTO 600
720 PRINT"POTENCIAL NO E
STABLE"
730 S(P)=Z
740 LPRINT"*****"
*****"
750 IF Z$="S" THEN 770
760 IF UT>=70 THEN GOSUB
1000
770 IF P=0 THEN 820
780 Q=S(P)-S(P-1)
785 IF DR$="R" THEN 795
790 IF Z<MM THEN 1070
793 GOTO 800
795 IF Z>MM THEN 1070
800 IF ABS(Q)>(SP*10+10)
THEN GOSUB 970
810 IF ABS(Q)<(SP*10-10)
THEN GOSUB 1030
820 IF U1>X1 THEN U1=X1
821 IF U1*F>X2 THEN U1=X
2/F
822 IF U1*F*F1>X3 THEN U
1=X3/(F*F1)
823 IF U1*F<2*X2/B2 THEN
U1=2*X2/(B2*F)
824 IF U1*F*F1<2*X3/B3 T
HEN U1=2*X3/(B3*F*F1)
827 P=P+1:U1=INT(U1*B1/X
1+0.5):U1$=STR$(U1)
830 U2=U1*F:U2=INT(U2*B2
/X2+0.5):U2$=STR$(U2)
835 U3=U2*F1:U3=INT(U3*B
3/X3+0.5):U3$=STR$(U3)

```

TAULA B.3 - (Continuació).

```

940 A$="09400"+U1$+"R"+W
$
950 GOSUB 460:GOSUB420:G
OSUB420:GOSUB420:CLS
955 IF F=0 THEN 880
960 A$="19400"+U2$+"R"+W
$
970 GOSUB 460:GOSUB420:G
OSUB420:GOSUB420:CLS
971 IF F1=0 THEN 890
972 A$="29400"+U3$+"R"+W
$
975 GOSUB 460:GOSUB420:G
OSUB420:GOSUB420:CLS
980 A$="0911P"+U1$+"R"+W
$
990 GOSUB 460:GOSUB420:G
OSUB420:GOSUB420:CLS
995 IF F=0 THEN 920
900 A$="2911P"+U3$+"R"+W
$
910 GOSUB 460:GOSUB420:G
OSUB420:GOSUB420:CLS
911 IF F1=0 THEN 920
915 GOSUB 460:GOSUB420:G
OSUB420:GOSUB420:CLS
920 UT(P)=UT(P-1)+U1*X1/
B1
930 UR(P)=UR(P-1)+U2*X2/
B2
938 UU(P)=UU(P-1)+U3*X3/
B3
940 US=UT(P)+UR(P)+UU(P)
950 LPRINT USING "U1=###
.###":U1$
951 LPRINT USING "U2=###
.###":U2$
952 IF F=0 THEN 960
953 LPRINT USING "U2=###
.###":UR(P)
954 IF F1=0 THEN 960
955 LPRINT USING "U3=###
.###":UU(P)
960 GOTO 595
970 U1=U1*2.6
990 RETURN
1000 PRINT "VOLUM EXCESS
IU"
1010 INPUT"JA HAS TRET P
ROU VOLUM(S/N)":Z$
1020 RETURN
1030 U1=U1*1.2
1040 RETURN
1050 FOR I=1 TO 24000:NE
XT I
1060 RETURN
1070 WIDTH 40,8,3
1080 GOTO 1110
1090 IF EPR=53 THEN RESU
ME
1100 ON ERROR GOTO 0
1110 CLOSE

```

---

El present programa, escrit en llenguatge BASIC, calcula el potencial standard del sistema experimental i el valor de la constant  $j$  que apareix en l'expressió del potencial d'unió líquida (2-12), a partir de les dades obtingudes en la valoració del medi iònic, seguint el mètode de Gran ( ja citat en els capítols precedents ). Està pensat per treballar de forma interactiva, introduint-se les mesures experimentals, en la forma  $V_T, E$ , mitjançant instruccions DATA, dins una pausa establerta en l'execució del programa, i la resta de paràmetres de la valoració mitjançant instruccions INPUT comentades. Malgrat això, el programa pot modificar-se fàcilment per a que obtingui totes aquestes dades d'un fitxer.

Els càlculs els realitza pel mètode dels mínims quadrats i, mitjançant un sistema iteratiu, cerca la millor recta que s'ajusta a les dades experimentals. El programa parteix de l'expressió :

$$E - 59.16 \log h = E^0 + j h$$

pel que les dues variables utilitzades en el càlcul seran :

$$X = h \quad ; \quad Y = E - 59.16 \log h$$

Per al càlcul de la concentració d'ió hidrogen lliure el programa demana a l'usuari, un cop entrades les dades de la valoració, un volum equivalent aproximat per a iniciar els càlculs ( línia 160 ), i un valor de l'escaló que ha d'utilitzar per a efectuar les iteracions ( línia 170 ). El programa demana també ( línia 175 ) que s'especifiqui el cri-

teri que ha d'utilitzar, d'entre tres possibles, per a verificar que ha assolit la millor recta.

Un cop ha aconseguit, a partir del volum equivalent aproximat i de l'escaló de refinament introduïts, la màxima definició, el programa demana si es vol un segon bloc d'iteracions. Si la resposta és afirmativa, demana un nou volum equivalent, un escaló de refinament i establir de nou el criteri d'assoliment de la millor recta, a partir dels quals inicia els nous càlculs. Aquest procés pot repetir-se tantes vegades com calgui fins a aconseguir la màxima definició per al conjunt de mesures experimentals obtingudes.

Per a cada iteració, es mostren a la pantalla els resultats parcials però tan sols s'imprimeixen els resultats finals, utilitzant el mètode més simple possible, que és el d'ordenar el buidat de pantalla del que disposen molts ordinadors.

Aquest programa s'ha utilitzat, amb bons resultats, per al càlcul de les constants  $E^0$  i  $j$  de les valoracions efectuades en els Capítols 2 i 3. Els resultats de l'aplicació d'aquest programa, que es mostren a les Taules 2-II i 3-II, mostren una bona correlació amb el previstos per l'equació de Henderson per a les mateixes condicions experimentals. El llistat d'aquest programa es mostra a la Taula C.1 .

Taula C.1 - Llistat del programa de càlcul CAMAMA.

```

10 CLS:LOCATE 10,30:PRINT"C a m a m a"
20 PRINT:PRINT:PRINT
30 PRINT"Entra les dades de volum i potencial a partir de la línia 460"
40 PRINT:PRINT"Escriu després 'qoto 60'"
50 END
60 CLS:INPUT"Data de la valoració":D$
70 PRINT:LPRINT"Data de la valoració : ":D$:LPRINT
80 INPUT"Nombre de punts obtinguts":N
90 DIM X(N).Y(N).R(100).SD(100)
100 PRINT:INPUT"Es la branca àcida (s/n)":A$
110 PRINT
120 INPUT"Volum inicial":V0
130 INPUT"Concentració del valorant":H1
140 LPRINT"Volum inicial :":V0:" Concentració del valorant :":H1
150 LPRINT
160 PRINT:INPUT"Volum equivalent inicial":V6
170 INPUT"Escaló de refinament":S9
175 INPUT "Què vols que mani, correlació, o desviació std. o res (1,2,0)":Z
180 CLS:PRINT:PRINT
190 PRINT" V. eq.          E0          i          r          sio."
200 PRINT"
210 FOR J=1 TO 20
220 SX=0:SY=0:SXY=0: SX2=0:SY2=0
230 FOR I=1 TO N
240 READ V1,E
250 X(I)=(V6-V1)*H1/(V6+V1)
260 Y(I)=E-59.16*LOG(X(I))/LOG(10)
270 SX=SX+X(I)
280 SY=SY+Y(I)
290 SXY=SXY+(X(I)*Y(I))
300 SX2=SX2+(X(I)^2)
310 SY2=SY2+(Y(I)^2)
320 NEXT I
330 RESTORE
340 P=(SXY-((1/N)*SX*SY))/(SX2-((1/N)*(SX^2)))
350 O=(1/N)*(SY-(P*SX))
352 L=P*(SXY-SX*SY/N)
354 M=SY2-(SY^2)/N
356 K=M-L : IF K<0 THEN K=1E-16
360 R=L/M
365 R(J)=SQR(R)
368 SD(J)=SQR(K/(N-2))
370 PRINT USING"###.###":V6:
371 PRINT USING"#####.#":O:
372 PRINT USING"#####.#":P:
373 PRINT USING"#####.###":R(J):
375 PRINT USING"#####.###":SD(J)
376 IF Z=0 THEN 400
378 IF Z=2 THEN 395
380 R(0)=0
390 IF R(J)<R(J-1) THEN 420
392 GOTO 400
395 SD(0)=1E+12
398 IF SD(J)>SD(J-1) THEN 420
400 V6=V6+S9
410 NEXT J
420 PRINT:INPUT "Vols un nou refinament (s/n)":W$
430 IF W$="s" THEN 160
440 PRINT:PRINT"Apreta la tecla PrtSc"
450 GOTO 470
460 DATA 0.271.3..5.267.1.1.262.1.1.5.255.9.2.247.9.2.5.235.6.3.211.8
470 END

```



---

El present programa, escrit en llenguatge BASIC, calcula el potencial standard del sistema experimental a partir de la valoració del medi iònic. Està pensat per a treballar de forma interactiva, introduint-se les dades experimentals (  $V_T$ , E en el cas de valoracions potenciomètriques, i F, E en el cas de valoracions coulombimètriques ) mitjançant instruccions DATA dins una pausa establerta en l'execució del programa, i la resta de paràmetres necessaris per als càlculs mitjançant instruccions INPUT comentades. Tanmateix, el programa pot modificar-se fàcilment per a que aquestes informacions siguin llegides d'un fitxer de dades.

El càlcul del potencial standard del sistema, que contempla l'efecte que en la determinació de la concentració d'ió hidrogen lliure que exerceix el potencial d'unió líquida ( obtingut de les dades experimentals mitjançant el programa CAMAMA o calculat amb l'equació de Henderson ), s'efectua sense haver de fer cap declaració de la concentració analítica inicial d'ió hidrogen. El procés de càlcul es basa en aplicar a les funcions de Gran ( ja citat en els capítols precedents ) el mètode dels mínims quadrats, obtenint així uns primers valors del potencial standard,  $E^0$ , i del volum de valorant equivalent a la concentració inicial d'ió hidrogen,  $V_{eq}$ , en el cas de valoracions potenciomètriques. Aquests valors són sotmesos a un procés de refinament que garanteix el millor ajustament a les dades experimentals dels valors finalment trobats d' $E^0$  i  $V_{eq}$ . Aquest procés consisteix en considerar petites variacions en el  $V_{eq}$  calculat.

fins a aconseguir, després de diverses iteracions, la millor recta.

Els resultats dels càlculs es presenten en la forma que es mostra a la Taula D.1, la qual s'imprimeix en paper mitjançant una impressora. Tanmateix, hom pot modificar fàcilment el programa per a que escrigui aquesta informació en un fitxer de resultats.

El programa DIAGRAM s'ha revelat molt eficaç en el càlcul en el càlcul del potencial standard del sistema i del volum equivalent per a les diferents valoracions efectuades en la present Tesi Doctoral. Aquest programa ha estat realitzat partint del llistat incomplet d'un programa original de José Luis Aparicio, de la Universitat del País Basc. Les modificacions efectuades milloren l'avaluació dels efectes del potencial d'unió líquida i la presentació de resultats. El llistat d'aquest programa es mostra a la Taula D.2 .

**Taula D.1 - Exemple de l'aplicació del programa  
DIAGRAN a una valoració potenciomètrica del medi iònic.**

DATA DE VALORACIO : 2 DE GENER DEL 1986

NOMBRE DE PUNTS = 16  
 VOLUM INICIAL (ML) = 45  
 VALOR DE J (MV) = -59.3  
 CONC. BASE INICIAL = .14625

V (ML)	E (mV)	E0 (mV)
0.000	285.2	402.6
0.800	281.3	402.3
1.620	274.3	402.3
2.100	273.3	401.3
2.600	274.3	402.2
3.000	269.3	402.3
3.840	264.1	402.3
3.620	253.7	402.2
3.660	253.5	402.5
4.060	247.7	402.3
4.200	242.6	402.1
4.320	238.0	402.5
4.440	231.9	402.6
4.560	223.3	402.2
4.680	211.2	402.2

E0 MIG : 402.3  
 DESV. STD.: 0.20  
 CONC. INIC. H+ (M): 0.01586  
 VOLUM EQUIVALENT : 1.681

## Taula D.2 - Llistat del programa de càlcul DIAGRAM.

```

1 PRINT \ PRINT \ PRINT
2 PRINT "
3 PRINT "
4 PRINT \ PRINT \ PRINT
5 PRINT "CALCULA I REFINA ED A PARTIR DE LA VALORACIO DEL MEDI IONIC"
6 PRINT \ PRINT \ PRINT
7 PRINT "INTRODUEIX LES DADES DE VOLUM EN ML. I LES DE POTENCIAL EN MV."
8 PRINT "A PARTIR DE LA LINIA 980 I FINS LA 1000"
9 PRINT \ PRINT \ PRINT
10 PRINT "UN COP ESCRITA LA DARREPA DADA, APRETA RETURN I ESCRIU GOTO 15"
14 STOP
15 C$=CHR$(27)+"[25"+CHR$(27)+"[H" \ PRINT C$
20 OPEN "LP:" FOR OUTPUT AS FILE #1
25 PRINT \ PRINT \ PRINT
30 PRINT "DATA DE LA VALORACIO "; \ INPUT D$
35 PRINT
40 PRINT "VOLUMETRIA(1) O COULOMSIMETRIA(2)";
41 INPUT C$
45 PRINT "VOLUM INICIAL (ML)";
46 INPUT V1
50 PRINT "VALOR DE J (MV)"; \ INPUT J
60 IF C$=2 THEN GO
70 PRINT "CONCENTRACIO BASE (M)"; \ INPUT F
80 PRINT "NOMBRE DE PUNTS (Maxim 16) "; \ INPUT N
85 DIM C(31),R(17),E(17),X(31),Y(17),Z(17),S(17),T(17),U(17),R1(17)
90 DIM V(17),W1(17),W2(17),E1(17),E2(17),R2(17),R3(17),E3(17,31)
91 PRINT #1, \ PRINT #1, \ PRINT #1
92 PRINT #1,"DATA DE VALORACIO : ";D$
96 PRINT #1.
98 PRINT #1,"NOMBRE DE PUNTS =";N
100 PRINT #1,"VOLUM INICIAL ML=";V1
104 PRINT #1,"VALOR DE J (MV) =";J
105 IF C$=2 THEN GO
106 PRINT #1,"CONC. BASE INICIAL=";F
108 PRINT #1.
110 FOR I=1 TO N
120 READ X(I),Z(I)
140 Y(I)=W1+(X(I)-10)*Z(I)*S(16)
150 NEXT I
160 N=N-1
170 IF C$=1 THEN GO
180 FOR I=1 TO N
200 READ X(I),Z(I)
210 Y(I)=10*(Z(I)*E(16))
220 NEXT I
230 N=N-1
240 S(1)=X(1)*Y(1)
250 FOR I=1 TO N-1
260 S(I+1)=S(I)+X(I+1)*Y(I+1)
270 NEXT I
280 T(1)=X(1)
290 FOR K=1 TO N-1
300 T(K+1)=T(K)+X(K+1)
310 NEXT K
320 U(1)=Y(1)
330 FOR Q=1 TO N-1
340 U(Q+1)=U(Q)+Y(Q+1)
350 NEXT Q
360 W1=(X(1))2
370 FOR L=1 TO N-1
380 W(L+1)=U(L)+W(L-1)2
390 NEXT L
400 R=T(N)2
410 G=S(N)-T(N)*U(N)
420 H=W(N)-R/N

```

```

430 B=G/H
440 A=U(N)/N-B*T(N)/N
450 C=-A/B
452 FOR I=1 TO N
454 IF C%2 THEN 462
456 P(I)=F*C-X(I)*F
458 Q(I)=59.16*LOG10(P(I)/(V1+X(I)))+J*P(I)/(V1+X(I))
460 IF C%1 THEN 466
462 P(I)=C-X(I)
464 Q(I)=59.16*LOG10(P(I)/V1)+J*P(I)/V1
466 R5(I)=Z(I)-Q(I)
468 NEXT I
470 R1(1)=R5(1)
472 FOR K=1 TO N-1
474 R1(K+1)=R1(K)+R5(K+1)
476 NEXT K
478 R2=R1(N)/N
480 E3(1)=(R5(1)-R2)^2
482 FOR L=1 TO N-1
484 E3(L+1)=E3(L)+(R5(L+1)-R2)^2
486 NEXT L
488 S1=SOR(E3(N)/N)
490 G=0 \ PRINT \ PRINT #1.
491 FOR I=1 TO N \ GO TO 495
492 IF -E3(R5(I)-R2)<<(2*S1) THEN 495
493 PRINT "VALOR REBUTJAT:";X(I),R5(I)+Q(I)
494 GO TO 499
495 I=I+1
497 X(I)=X(I)
498 R2(I)=R5(I)+Q(I)
499 NEXT I
500 M=0
516 FOR I=1 TO 30
518 IF C%1 THEN 524
520 I=I+1
522 IF C%2 THEN 528
524 D=F+C
526 I=I+1
528 IF I=1 THEN 570
530 C(I)=C(I-1)+7.00000E-05*C
540 GO TO 570
550 I=I-1
560 C(I)=C(I-1)-7.00000E-05*C
570 FOR L=1 TO M
580 IF C%2 THEN 620
590 P(L)=C(I)+W1(L)*F
600 Q(L)=59.16*LOG10(P(L)/(V1+W1(L)))+J*P(L)/(V1+W1(L))
610 IF C%1 THEN 640
620 P(L)=C(I)+W1(L)
630 Q(L)=59.16*LOG10(P(L)/V1)+J*P(L)/V1
640 R4(L)=Z(L)-Q(L)
650 NEXT L
660 R1(1)=R(1,1)
670 FOR K=1 TO M-1
680 R1(K+1)=R1(K)+R(K+1,1)
690 NEXT K
700 R2=R1(M)/M
710 E2(1,1)=R(1,1)-R2)^2
720 FOR D=1 TO M-1
730 E2(D+1,1)=E2(D,1)+(R(D+1,1)-R2)^2
740 NEXT D
750 IF I=1 THEN 810
760 IF I=2 THEN 780
770 IF E2(M,1)>E2(M,I-1) THEN 820
780 IF E2(M,2)>E2(M,1) THEN 550

```

```

790 IF I<=2 THEN 810
800 IF E2(M,I)>E2(M,I-1) THEN 820
810 NEXT I
820 PRINT \ PRINT #1,
830 IF C%=2 THEN 860
840 PRINT " V(ML)          E(MV)          EO(MV)"
845 PRINT #1, " V(ML)          E(mV)          EO(mV)"
850 IF C%=1 THEN 870
860 PRINT "10-3 FAR", " E(MV)", " EO(MV)"
865 PRINT #1, "10-3 FAR", " E(MV)", " EO(MV)"
870 PRINT "
875 PRINT #1, "
880 R3(1)=R(1,I-1)
890 FOR J=1 TO M
900 PRINT USING "##.###      ###.##      ###.##",W1(J),W2(J),R(J,I-1)
905 PRINT #1,USING "##.###      ###.##      ###.##",W1(J),W2(J),R(J,I-1)
910 R3(J+1)=R3(J)+R(J+1,I-1)
920 NEXT J
930 R4=R3(M)/M
940 PRINT \ PRINT \ PRINT #1, \ PRINT #1,
950 PRINT USING "          EI MIG : ###.##",R4
955 PRINT #1,USING "          EO MIG : ###.##",R4
960 PRINT USING "          DEB. STD.: ###.##",SOR(E2(M,I-1)/M)
965 PRINT #1,USING "          DEB. STD.: ###.##",SOR(E2(M,I-1)/M)
970 PRINT USING "CONC. INIC. (M): ###.###",C(I-1)/V1
971 PRINT #1,USING "CONC. INIC. (M): ###.###",C(I-1)/V1
972 PRINT USING "VOLUM EQUIVALENT : ###.###",C(I-1)/F
973 PRINT #1,USING "VOLUM EQUIVALENT : ###.###",C(I-1)/F
980 DATA 0.276,0.34,0.271,0.64,268.2,26.261,2.1,0.255,0.1,24,250.5,1.36,245.7
981 DATA 1.48,239.9,1.8,239.2,2.72,229.8,1.73,212.9,1.82,206.1,1.86,195.2
1000 PRINT #1, \ PRINT #1
1001 END

```

---

Aquest programa, escrit en llenguatge BASIC, efectua el càlcul de les funcions  $\bar{n}_C$ ,  $Z_B$  i  $Z$  ( que apareixen en la sortida del programa com /n(H), /n(HM) i /n(HL), respectivament, i definides a les expressions (F-11), (5-3) i (3-7) ) a partir de les dades experimentals. Aquestes s'introdueixen sota la forma  $V_1$ ,  $V_2$ , E mitjançant instruccions DATA en una pausa en l'execució del programa.  $V_1$  i  $V_2$  representen els volums addicionats des de les buretes 1 i 2, respectivament, per a cada mesura experimental, i E és el potencial observat en cada una d'elles.

Les concentracions analítiques dels diferents components del sistema ( representades per les lletres A, B i C ) en la solució de treball i a cada una de les buretes s'introdueixen mitjançant instruccions INPUT i porten els subíndexs 0, 1 o 2 , respectivament. Tanmateix, el programa pot modificar-se fàcilment per a que llegeixi aquestes dades i les anteriors d'un fitxer.

Els càlculs es duen a terme considerant l'efecte del potencial d'unió líquida en el càlcul de la concentració d'ió hidrogen lliure, amb l'objecte d'obtenir una millor exactitud en els valors calculats per a les mesures efectuades a les zones més àcides o més bàsiques de les valoracions. Juntament amb els valors de les funcions  $\bar{n}_C$ ,  $Z_B$  i  $Z$  , ja esmentades, el programa calcula, per a cada mesura experimental, les concentracions analítiques dels tres components. Totes aquestes informacions les escriu en forma de taula mitjançant una impressora, malgrat el programa pot modificar-se fàcilment per a que les escrigui en un fitxer de resultats.

A més d'aquestes operacions, el programa té com a opció l'efectuar una interpolació lineal dels resultats dels càlculs, per a increments de 0.1 unitats de  $-\log h$ . En la present versió, s'interpolen les concentracions analítiques dels tres components i els valors calculats de  $Z_B$ , malgrat pot interpolar-se qualsevol altre grup de funcions introduint les modificacions corresponents.

Aquest programa està concebut per a treballar interactivament, essent l'introducció de les dades molt simple en efectuar-se mitjançant instruccions clarament comentades, tal i com hom pot veure en el llistat d'aquest programa, que es mostra a la Taula E.1. Exemples de l'aplicació d'aquest programa de càlcul al tractament de les dades experimentals es troben en els capítols precedents.



Taula E.1 - Llistat del programa de càlcul METLLI.

```

10 REM --METLLI.BAS--
12 C$=CHR$(27)+"[2J"+CHR$(27)+"[H" \ C9%=CHR$(27)+"["
16 OPEN "LP:" FOR OUTPUT AS FILE #1
20 PRINT C$ \ PRINT C9%+"10;30H"; \ PRINT " Lligand - Metall"
25 PRINT \ PRINT "*****"
30 PRINT \ PRINT \ PRINT
40 PRINT "Calcula H, L, Z nom, Z B. i Z H/L" \ PRINT
50 PRINT "Fa una interpolacio a -log h ct., i dona les dades H, L i M"
60 PRINT "en intervals de 0.10 unitats de -log h."
70 GOSUB 790
80 PRINT C$
90 PRINT "Introdueix les dades de volum en ml i les de potencial en mV"
100 PRINT \ PRINT "Cada punt consta de tres dades :U1, U2,E"
110 PRINT \ PRINT " Introdueix els punts de la valoracio directa a partir de la
120 PRINT \ PRINT "Un cop escrit el darrer punt fes RETURN i escriu GOTO 140"
130 STOP
140 PRINT C$ \ PRINT \ PRINT
150 DIM X(50),A(50),B(50),C(50),D(50),N9(50)
160 PRINT "Data de la valoracio "; \ INPUT D$
170 PRINT #1,"Data de la valoracio ";D$
180 PRINT #1, \ PRINT
190 PRINT "Nombre de constants de protonacio del lligand (Maxim 50): \ INPUT D
200 PRINT
210 FOR I=1 TO D
220 PRINT "Logaritme de la 'i': a constant de protonacio ";
230 INPUT K1(I)
240 K(I)=10^K1(I)
250 NEXT I
260 PRINT
270 PRINT "Potencials a tres lligands. j(H),j(OH) "; \ INPUT J1,J2 \ PRINT
280 PRINT "Nombre de punts de la valoracio"; \ INPUT P1
290 PRINT
300 PRINT "Entra per aquest ordre.A0,B0,C0 i U0"; \ INPUT A0,B0,C0,U0
310 PRINT
320 PRINT "Entra per aquest ordre.A1,B1,C1"; \ INPUT A1,B1,C1
330 PRINT
340 PRINT "Entra per aquest ordre.-B,B2,C2"; \ INPUT B2,B2,C2
350 PRINT
360 PRINT "Valor calculat de E(0)"; \ INPUT E0
370 PRINT
380 PRINT "Es una valoracio amb increment de -log n. (si)"; \ INPUT Y$
390 PRINT
400 PRINT C$ \ PRINT " Esperencia, estic calculant"
410 GOSUB 510
420 FOR I=1 TO P1
430 READ V1,U2,E
440 V7=V0+V1+V2
450 A(I)=(A0+V0+A1+V1+2*V2)/V7
460 B(I)=(B0+V0+B1+V1+2*V2)/V7
470 C(I)=(C0+V0+C1+V1+2*V2)/V7
480 GOSUB 530
490 NEXT I
500 GO TO 520
510 PRINT #1,"Nombre de punts experimentals: ";P1
520 PRINT #1,
530 PRINT #1,"Relacio lligand / metal. ";R1
540 PRINT #1,"Potencial standard ";E0
550 PRINT #1,
560 PRINT #1," U1 U2 E(0) -log h H M L /n(H) /
570 PRINT #1,"
580 RETURN
590 GOSUB 7200
600 GOSUB 7200

```

```

610 S1=K(1)*H+2*K(2)*H^2+3*K(3)*H^3+4*K(4)*H^4+5*K(5)*H^5
620 S2=1+K(1)*H+K(2)*H^2+K(3)*H^3+K(4)*H^4+K(5)*H^5
630 N0=S1/S2
635 IF C(I)=0 THEN 650
640 N2=(A(I)-H+0)/C(I)
650 IF B(I)=0 THEN 670
660 N1=(A(I)-H+0)/B(I)
665 N9(I)=N1
670 X(I)=-LOG(H)/LOG(10)
680 PRINT #1,USING "###.##",U1;
690 PRINT #1,USING "####.###",V2;
700 PRINT #1,USING "#####.#",E;
710 PRINT #1,USING "####.##",X(I);
720 PRINT #1,USING "###.#####",A(I);
730 PRINT #1,USING "###.#####",B(I);
740 PRINT #1,USING "###.#####",C(I);
750 PRINT #1,USING "###.##",N0;
760 PRINT #1,USING "#####.##",N1;
770 PRINT #1,USING "####.##",N2
780 RETURN
790 FOR A=1 TO 3000
800 NEXT A
810 RETURN
820 PRINT \ PRINT \ PRINT \ PRINT "Vols intercalats de les dades"; \ INPUT V
830 IF V#="N" THEN 1200
840 PRINT I#
850 PRINT #1, \ PRINT #1, \ PRINT #1,
860 PRINT "          Interpolació lineal"
870 PRINT #1, "          Interpolació lineal"
880 PRINT #1, "          _____"
890 PRINT #1, "          |          |          |          |          |          |"
900 PRINT #1, "          | 1.-log 2 |      H      |      M      |          |          |          |"
910 PRINT #1, "          |-----|-----|-----|-----|-----|-----|"
920 IF V#="N" THEN 950
930 I=0
940 I=I+1 \ IF I#P1 THEN 1200
950 G3=(X(I)-1)-K(I)*10
960 GO TO 970
970 I=P1+1
980 I=I-1 \ IF I=1 THEN 1200
990 G3=(X(I)-1)-K(I)*10
1000 G4=INT(G3)
1010 FOR K=1 TO G4+1
1020 D(K)=INT((X(I)-10)-(K-1))/10
1030 B=0 \ C=0 \ G=0 \ NS=0
1040 B=B+(A(I+1)-(A(I)))/(X(I+1)-X(I))*D(K)- (I)
1050 C=C+(B(I+1)-(B(I)))/(X(I+1)-X(I))*D(K)- (I)
1060 G=G+(C(I+1)-(C(I)))/(X(I+1)-X(I))*D(K)- (I)
1070 NS=NS+(N9(I+1)-(N9(I)))/(X(I+1)-X(I))*D(K)- (I)
1080 PRINT #1,USING "#####.###",D(K);
1090 PRINT #1,USING "#####.#####.#####.#####.#####.#####",B,C,G;
1100 PRINT #1,USING "#####.###",NS
1110 NEXT K
1120 IF V#="N" THEN 1075
1130 GO TO 930
1140 GO TO 950
1150 DATA 1,0,287.9,1.23,0,284.6,1.6,0,281.8,1.66,1.272,7,2.36,0.275,6.2,32.0,272
1161 DATA 1.22,0,269.2,1.58,0,266.3,1.262,3,4.1,1.259,3,4.46,0.256,4.7,0.252,6
1172 DATA 4.32,0,248.6,1.12,0,245.3,1.3,0,241.6,1.3,48,0,237.6,1.6,0,234.3,1.72,0
1183 DATA 5.34,0,227.3,1.96,0,226.1,1.603,0,222.3,1.2,0,222.3,1.6,32,0,219.6,1.6,4,0
1194 DATA 6.48,0,212.1,1.8,4,8,208.3,1.53,0,205.3,1.8,32,0,202.9,1.6,56,0,199,6.7,0,1
1205 DATA 6.74,0,188.2,1.6,73,0,183.3
1210 GO TO 9000
1220 H0=H
1234 JS=J1

```

```
7205 IF H<1.00000E-07 THEN J9=J2
7210 E9=E0+59.16*LOG(H)/LOG(10)+J9*H
7220 D9=E-E9
7230 IF ABS(D9)<.05 THEN 7300
7240 H=H-1.00000E-05*H0*J9/2
7250 GO TO 7210
7300 RETURN
9500 END
```

APÈNDIX F. TRACTAMENT GRÀFIC "DELTA". DESENVOLUPAMENT  
TEÒRIC I PROGRAMA DE CÀLCUL.

---

INTRODUCCIÓ.

Quan hom realitza mesures potènciomètriques sobre un sistema per a obtenir el millor model de comportament químic d'aquest i calcular-ne les corresponents constants d'estabilitat, resulta extraordinàriament útil poder disposar d'algun mètode per a determinar les estequiometries més pròbables de les espècies complexes formades. Malgrat hom pot trobar a la bibliografia diferents mètodes per a determinar l'estequiometria mitja dels complexos formats per a un sistema de dos components, resulta molt més difícil trobar el mateix per als sistemes ternaris, en especial si tan sols es segueix la concentració lliure d'un dels tres components del sistema ternari, com és el cas del present estudi.

Un dels mètodes més usats per a determinar l'estequiometria mitja dels complexos en els sistemes binaris és el mètode MESAK<sup>(1,2)</sup>, que efectua el càlcul a partir dels valors de la funció Z, calculada de forma anàloga a la utilitzada en el present estudi.

En el cas dels sistemes ternaris en els que es segueix la concentració lliure d'un dels components del sistema, hom pot trobar diferents mètodes<sup>(3,4,5)</sup>, que podem considerar com una extensió del mètode MESAK a tres components, basats fonamentalment en efectuar una integració gràfica de les dades, convenientment transformades, i calcular a partir dels valors de l'integral en cada punt els nombres P, Q, R que corresponen a l'estequiometria mitja dels complexos,  $H_P M_Q L_R$ .

Els mètodes citats suposen que, per a poder dur a terme aquests càlculs, cal conèixer la composició exacta de la solució de treball en un punt de la valoració. Aquest fet es dóna en els casos en que existeix una zona en la qual no es produeix complexació del metall amb el lligand L, la qual cosa succeeix habitualment a la part més àcida de l'interval de  $-\log h$  estudiat. En aquest cas, el comportament del sistema correspon exactament a la suma dels dos sistemes binaris  $H^+$  - metall i  $H^+$  - lligand. Aquesta condició no sempre es dóna, com és el cas dels sistemes estudiats en els que existeix una forta complexació àdhuc a valors de  $-\log h$  baixos.

El mètode DELTA, a partir de càlculs molt simples, efectua una prospectiva de la formació d'espècies complexes en els sistemes en estudi a partir de les dades experimentals, aportant també informació sobre la zona de  $-\log h$  en el cada un d'ells assoliria la seva concentració màxima. Aquestes dades ens han estat molt útils a l'hora de construir els models de comportament que cal proposar per a inicialitzar el tractament numèric de les dades experimentals.

#### DESENVOLUPAMENT TEÒRIC.

Si en els capítols precedents utilitzàvem la funció Z definida com el quocient entre la concentració d'hidrogen no lliure i la concentració total de lligand (3-29), podem utilitzar també una altra funció, que anomenarem  $Z_B$  per a distingir-la de l'anterior, en la que el mateix càlcul es fa respecte a la concentració total de metall, B.

$$Z_B = ( A - h + Kw/h ) / B \quad (F-1)$$

Aquest hidrogen no lliure estarà unit bé únicament

al lligand,  $H_L$ , bé al metall (contemplant l'hidroxil com a  $-H$ ), tan en els complexos ternaris (sistema  $H^+ - M - L$ ) com en els binaris ( $H^+ - M$ ),  $H_M$ . Podem expressar, per tant, les concentracions totals dels tres components del sistema de la forma que segueix :

$$A = h + H_L + H_M \quad (F-2)$$

$$B = m + M_H \quad (F-3)$$

$$C = l + L_H + L_M \quad (F-4)$$

on  $m$  representa el metall lliure,  $M_H$  el metall unit a l'hidrogen, tan en complexos ternaris com binaris, i  $L_M$  el lligand unit al metall.

Si existeix una forta complexació entre el lligand i el metall i en les solucions a estudiar existeix un excés de lligand, la concentració lliure de metall serà molt baixa, pel que podem considerar que tot el metall està involucrat en els equilibris de complexació i podem escriure l'expressió (F-3) de la forma :

$$B = M_H \quad (F-5)$$

Si suposem, a més, que la complexació és prou forta com per a que la concentració de les espècies hidrolítiques del metall sigui molt baixa, podem considerar que la pràctica totalitat del metall està formant complexos amb el lligand  $L$ . En aquest cas, si  $P$  és el nombre mig d'hidrogens units al metall i  $R$  és el nombre mig de lligands units al metall, podem escriure :

$$H_M = P * B \quad (F-6)$$

$$L_M = R * B \quad (F-7)$$

Podem reordenar l'expressió (F-2) de forma que la

concentració d'hidrogen lliure passi a la part esquerra de l'igualtat,

$$A - h = H_L + H_M \quad (F-8)$$

i substituïm, aleshores aquesta equació en l'expressió (F-1) juntament amb el valor de  $H_M$  obtingut en (F-6) per a donar :

$$Z_B = ( H_L + H_M ) / B = ( H_L + P*B ) / B \quad (F-9)$$

en la que haurem d'avaluar el terme  $H_L$ .

Si reordenem l'expressió de forma que agrupem els dos termes on no hi intervé el metall sota el nom de  $L_{no M}$ , d'aquesta en resulta :

$$C = L_M + L_{no M} \quad (F-10)$$

Aquest terme  $L_{no M}$  engloba el conjunt d'espècies que estan involucrades en els equilibris entre l'hidrogen lliure i el lligand no unit al metall, per a les que s'han de complir les condicions d'equilibri del sistema  $H^+$  - lligand. Per tant, el quocient entre  $H_L$  i  $L_{no M}$  serà, per a cada valor de  $-\log h$ , el grau de formació del sistema  $H^+$  - lligand, que anomenarem  $\bar{n}_C$ , el qual podem calcular a partir de la concentració d'hidrogen lliure i les constants de protòlisi del lligand :

$$\bar{n}_C = \frac{\beta_1 h + 2\beta_2 h^2 + 3\beta_3 h^3 + \dots}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3 + \dots} = \frac{H_L}{L_{no M}} \quad (F-11)$$

pel que, a partir d'aquesta expressió i de (F-10) i (F-7) podem escriure :

$$H_L = \bar{n}_C * L_{no M} = \bar{n}_C * (C - L_M) = \bar{n}_C * (C - R*B) \quad (F-12)$$

expressió que substituïrem en (F-9) per a obtenir :

$$Z_B = \frac{\bar{n}_C * (C - R * B) + P * R}{B} = \bar{n}_C * Q - \bar{n}_C * R + P \quad (F-13)$$

on Q representa el quocient C/B. Podem definir, aleshores, una nova funció, D, de la forma que segueix :

$$D = \bar{n}_C * Q - Z_B \quad (F-14)$$

transformant-se l'equació (F-13) en :

$$D = \bar{n}_C * R - P \quad (F-15)$$

Aquesta funció D representa, d'acord amb (F-14), la diferència, per a cada valor de  $-\log h$  de la valoració, entre el comportament químic del sistema, per a una concentració determinada de lligand, C, en presència o en absència de lligand.

L'expressió (F-15) és una equació amb dues incògnites, pel que no la podem resoldre. Tanmateix, podem donar una sèrie de valors fixes a un dels paràmetres i calcular els corresponents valors de l'altre. En el programa de càlcul, que comentarem posteriorment, hom ha utilitzat com a valors fixes dels dos paràmetres  $R = 1, 2, 3$  i  $P = 2, 1, 0, -1, -2$ , malgrat hom pot fixar-ne qualsevol altre a criteri de l'investigador. En treballar amb relacions H/M i L/M, no hi ha cap restricció per a la seva aplicació a sistemes amb possibles complexos polinuclears.

Com a resultat dels càlculs obtenim dues famílies de corbes,  $P (-\log h)_R$  i  $R (-\log h)_P$ , que es representen independentment. Un exemple dels resultats dels càlculs i de la representació de les corbes el tenim en la Taula 3.7 i les Figures 3-IX i 3-X, malgrat poden trobar-se també altres exemples en els capítols precedents.



En cada corba  $P (-\log h)_R$ , els valors màxims i mínims de  $P$  ens donaran, per a cada  $R$ , la relació màxima i mínima de  $H : M$  que cal esperar en els complexos i els valors de  $-\log h$  on poden aparèixer aquestes espècies. Dins d'aquest interval, de la resta de les possibles espècies podem determinar la zona de  $-\log h$  on es formarien tot cercant el punt on la corba assoleix el valor de  $P$  que correspon al nombre d'hidrogens units al metall que li pertoca. D'aquesta manera podem acotar el nombre d'espècies a provar, obtenint també, en el mateix càlcul, la zona de  $-\log h$  on cal cercar-les. Aquestes dues aplicacions són de gran utilitat a l'hora de determinar el millor model de comportament químic per a un sistema ternari. Similars raonaments poden aplicar-se a les corbes  $R (-\log h)_P$ , obtenint idèntics resultats. Un exemple de l'interpretació de les corbes i la comparança entre els valors previstos per aquest mètode amb els obtinguts del tractament numèric de les dades es pot trobar en l'estudi dels sistemes ternaris dels Capítols 3 i 4.

Per a dur a terme els càlculs de les corbes  $P (-\log h)_R$  i  $R (-\log h)_P$  s'ha utilitzat un programa de càlcul, anomenat també "DELTA", que passem a comentar tot seguit.

#### PROGRAMA DE CÀLCUL.

El programa "DELTA", escrit en llenguatge BASIC, està pensat per treballar de forma interactiva, proporcionant l'operador la sèrie de dades inicials necessàries per al càlcul mitjançant les instruccions INPUT que executa el programa. Cada una d'aquestes, com les altres que s'executen al llarg del càlcul, va precedida de l'aparició a pantalla del text explicatiu corresponent a fi i efecte de facilitar l'entrada de dades, tal i com es pot veure en el llistat del

programa que es recull a la Taula F.1 . Per a l'introducció de les dades de cada mesura experimental necessàries per a efectuar el càlcul dels valors  $P_R$  i  $R_p$ , el programa executa l'instrucció INPUT que es troba a la línia 100 del llistat.

El programa permet efectuar els càlculs tan en el cas de valoracions en que s'han mantingut constants les concentracions totals de metall i lligand, com en els casos en que aquestes varien, per dil.lució, en addicionar el valorant, mantenint-se constant la relació B/C. En aquest darrer supòsit, cal introduir els volums addicionats de valorant en el moment que el programa ho demana, mentre que en el primer, n'hi ha prou amb introduir un volum efectiu de zero, puix no hi ha variació de les concentracions B i C per dil.lució.

La sortida de les dades es realitza, en la present versió del programa, mitjançant una impressora, malgrat pot modificar-se fàcilment el programa per a que les arxivi en un fitxer de resultats. A la Taula 3.7 hi podem trobar una mostra de la presentació de la sortida de dades del programa. Els símbols "88.888" que apareixen en algunes mesures expressen que els valors calculats excedeixen uns valors prefixats, a criteri de l'investigador.

#### BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Sillén, LG Acta Chem. Scand. 16, 159 (1962)
- 2.- Sasaki, Y; Sillén, LG Arkiv Kemi 29, 253 (1968)
- 3.- Österberg, R Acta Chem. Scand. 19, 1445 (1965)
- 4.- Sarkar, B; Kruck, TPA Can. J. Chem. 51, 3541 (1973)
- 5.- Avdeef, A Inorg. Chem. 19, 3081 (1980)

Taula F.1 - Llistat del programa de càlcul DELTA.

```

10 REM ---DELTA.BAS---
12 C$=CHR$(27)+"[2J"+CHR$(27)+"[H" \ C9$=CHR$(27)+"["
16 OPEN "LP:" FOR OUTPUT AS FILE #1
20 PRINT C$ \ PRINT C9$+"10;30H"; \ PRINT "D E L T A"
25 PRINT \ PRINT "*****"
30 PRINT \ PRINT \ PRINT
35 PRINT "Data de la valoracio : "; \ INPUT D$
36 PRINT #1,"Data de la valoracio : ";D$
37 PRINT #1, \ PRINT
38 PRINT "Concentracions inicials de Metall i lligand : "; \ INPUT M,L
39 PRINT #1,"Concentracio inicial de Metall : ";M
40 PRINT #1,"Concentracio inicial de Lligand: ";L
41 PRINT #1, \ PRINT
42 PRINT "Volum inicial : "; \ INPUT V0
43 PRINT
44 PRINT "Nombre de constants de protonacio del lligand (Maxim 5) "; \ INPUT D
45 PRINT \ FOR I=1 TO D
46 PRINT "Logaritme de la ";I;"a constant de protonacio "; \ INPUT K1(I)
47 K(I)=10^K1(I) \ NEXT I
48 PRINT
49 PRINT
50 PRINT #1," -log h      D      p(r=1)  p(r=2)  p(r=3)  r(p=2)  r(c=1)  r(p=0)  r(p
51 PRINT #1,"
-----
100 PRINT "Entreu -log h, volum add., H tot. "; \ INPUT L7, V9, H7
101 IF L7<0 THEN GOTO 300
102 H=10^(-L7)
103 N1=(K(1)*H+(K(2)*H^2+K(3)*H^3+K(4)*H^4+K(5)*H^5)
104 N2=(1+K(1)*H+K(2)*H^2+K(3)*H^3+K(4)*H^4+K(5)*H^5)
105 N=N1/N2
106 A9=1.385003-14
107 A9=(A9+10)/(V9+10)
108 Z9=(H7-H+2*A9)/M9
109 R=L/N
110 D=N*R-Z9
111 F1=N-D \ F2=2*N-D \ F3=3*N-D
112 IF F1<0 THEN F1=0.000 \ IF F1<0 THEN F1=0.000
113 IF F2<0 THEN F2=0.000 \ IF F2<0 THEN F2=0.000
114 IF F3<0 THEN F3=0.000 \ IF F3<0 THEN F3=0.000
115 F1=(F1+2)/N \ IF F1<0 THEN F1=0.000 \ IF F1<0 THEN F1=0.000
116 F2=(F2+1)/N \ IF F2<0 THEN F2=0.000 \ IF F2<0 THEN F2=0.000
117 F3=(F3+0)/N \ IF F3<0 THEN F3=0.000 \ IF F3<0 THEN F3=0.000
118 F4=(F4-1)/N \ IF F4<0 THEN F4=0.000 \ IF F4<0 THEN F4=0.000
119 F5=(F5-2)/N \ IF F5<0 THEN F5=0.000 \ IF F5<0 THEN F5=0.000
120 PRINT #1, USING "###.### ##.### #.#" , L7, D, F1:
121 PRINT #1, USING "###.### ##.### #.#" , F2, F3, F4:
122 PRINT #1, USING "#####.###" , F2:
123 PRINT #1, USING "#####.### #.#" , F3, F4, F5:
124 GO TO 100
125 END

```

## CONCLUSIONS

## C O N C L U S I O N S

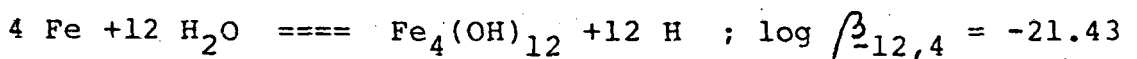
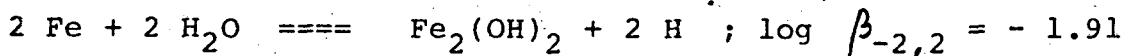
Tenint en compte la descripció dels treballs recollits en la present memòria, així com les conseqüències dels resultats obtinguts, podem resumir la nostra contribució en les conclusions que segueixen :

1.- Que en l'experimentació efectuada, les dades adquirides expliciten tan l'assoliment de l'estat d'equilibri com la reversibilitat dels processos investigats.

2.- Que s'ha posat de manifest l'existència d'una bona correlació, per a les constants de protòlisi dels lligands, entre les dades obtingudes i les bibliogràfiques, malgrat estiguin determinades en diferents condicions termo-

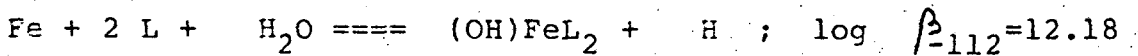
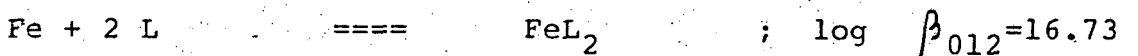
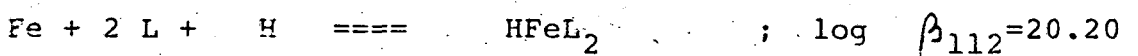
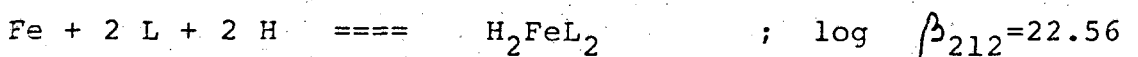
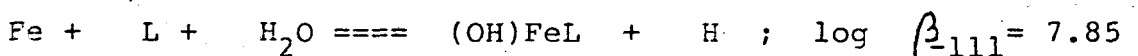
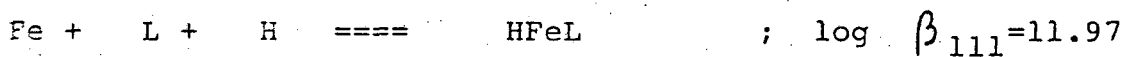
dinàmiques, la qual cosa s'ha establert aplicant la teoria de la interacció específica entre ions.

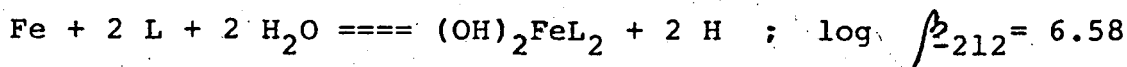
3.- Que l'estudi dels equilibris hidrolítics del ferro(III), en el que es proposa com a millor model per a descriure el comportament químic del sistema el definit per les reaccions



posa en consideració l'existència d'espècies d'alt grau de nucleació, amb estequiometria OH : Fe de 3 : 1, que poden ésser considerades com a estadis intermedis en la formació de l'hidròxid insoluble de ferro(III). Per altra banda, ha mostrat una concordància total amb les dues espècies més profusament descrites a la bibliografia,  $\text{FeOH}^{2+}$  i  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ .

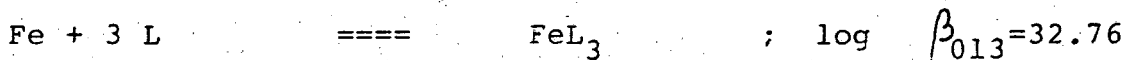
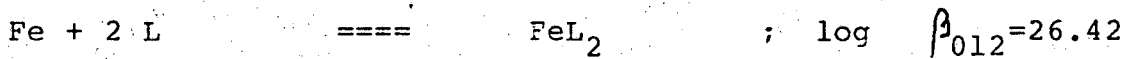
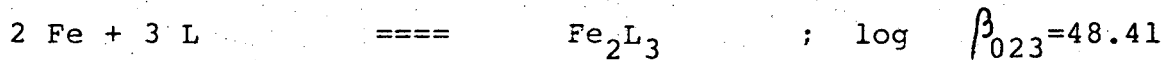
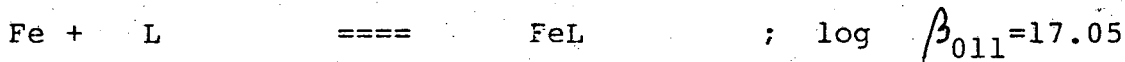
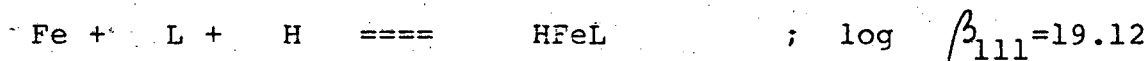
4.- Que l'estudi dels equilibris de formació de complexos entre el ferro(III) i l'àcid cítric, on es descriu el comportament químic de les solucions investigades a partir de les reaccions





ha posat de manifest la naturalesa protolítica de les espècies formades i l'exhaltació de l'acidesa dels grups carboxílics de lligand quan aquest està unit a l'ió metàl·lic, la qual cosa fa que l'espècie ML no es detecti en les solucions estudiades.

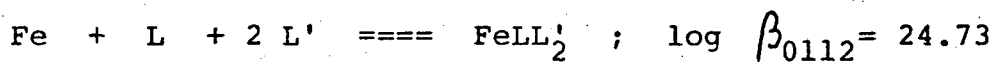
5.- Que en el cas de l'estudi de la formació de complexos entre el ferro(III) i l'àcid 5-sulfosalicílic, en el que el model proposat per a descriure el comportament químic del sistema implica la consideració de les reaccions



s'ha observat una naturalesa de les espècies complexes diferent a la detectada en el cas de l'àcid cítric, formant-se els complexos per addició successiva de lligand.

6.- Que, malgrat en la bibliografia consultada s'afirma que els lligands amb grups carboxílics no afavoreixen la formació de complexos mixtes de lligand, en l'estudi efectuat utilitzant alhora els àcids 5-sulfosalicílic ( L ) i malònic ( L' ) com a complexants del ferro(III), hem posat

de manifest la possible formació d'espècies complexes d'aquesta naturalesa, que podem descriure mitjançant les equacions



i on, donades les característiques dels sistemes ferro(III) - 5-sulfosalicílic i ferro(III) - malònic, la formació d'aquestes espècies pot interpretar-se per addició escalonada de dues molècules de malonat a l'espècie FeL formada per un catió  $\text{Fe}^{3+}$  i una molècula de 5-sulfosalicilat.

7.- Que s'ha contrastat la importància d'una acurada caracterització dels sistemes en equilibri químic a l'hora de realitzar una aplicació concreta d'anàlisi quantitativa.

8.- Finalment que, en tot el procés d'estudi, el desenvolupament pràctic tan de sistemes automatitzats com de tractament computeritzat de la informació experimental, han mostrat els avantatges de la incorporació d'aquesta tecnologia en la consecució eficient de resultats.

