

2eje



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ACIDEZ
DEL TETRABORATO DE SODIO EN SOLUCION
ACUOSA POR POTENCIOMETRIA EMPLEANDO
METODOS COMPUTACIONALES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

RICARDO BALTAZAR AYALA

ASESOR: M. EN C. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Determinación de las constantes de acidez

del tetraborato de sodio en solución acuosa

por potenciometría empleando métodos computacionales.

que presenta el pasante: Ricardo Baltazar Ayala

con número de cuenta: 8958769-2 para obtener el TITULO de:
químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 24 de Octubre de 1994

PRESIDENTE

Q.M. Cecilia González Ibarra

VOCAL

M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

SECRETARIO

M. en C. Alberto Rojas Hernández

PRIMER SUPLENTE

Q.F.B. Jesús Pérez Saavedra

SEGUNDO SUPLENTE

Q. Ma. Eugenia Carbajal Arenas

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por el apoyo que me brindaron para poder realizar una de mis mas grandes metas, además por la confianza que han depositado en mí.

A mi hermana Adriana.

Al M. en C. Alberto Rojas Hernández por su gran ayuda y paciencia durante el desarrollo de este trabajo, así como por los conocimientos compartidos.

A la sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Dr. Alberto Vacca por la copia del programa SUPERQUAD, gracias al cual fue posible realizar parte importante de este trabajo.

DEDICATORIAS

A Mary, por haber compartido parte de su vida conmigo, y también por estar junto a mi en los momentos difíciles.

A la 16ava Generación de Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán: Rafael, Francisco, Sandra, Magali, Manuel, David y a todos aquellos que alguna vez compartieron un salón de clases conmigo.

A Roberto, por ser un buen amigo.

A Paulina y Sebastián.

A la carrera de Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán,

Una dedicatoria especial al M. en C. Alberto Rojas y a la Dra. Suemi Rodríguez por ser un ejemplo a seguir.

INDICE

	Pag
OBJETIVOS	1
INTRODUCCION	2
MODELO MATEMATICO	11
PARTE EXPERIMENTAL	27
TRATAMIENTO DE RESULTADOS	30
RESULTADOS	33
ANALISIS DE RESULTADOS	38
CONCLUSIONES	43
ANEXO 1	45
ANEXO 2	59
ANEXO 3	60
ANEXO 4	74
ANEXO 5	78
BIBLIOGRAFIA	81

OBJETIVOS

OBJETIVOS:

- **Determinar las especies polinucleares del boro formadas en solución acuosa.**

- **Determinar las constantes de equilibrio de las especies polinucleares que se forman.**

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Desde el punto de vista químico es importante estudiar a ciertas especies químicas denominadas como polinucleares. Estructuralmente hablando una especie polinuclear es aquella que está formada por dos o más núcleos no importando la disposición de estos en el espacio, cabe aclarar que para nuestro estudio el núcleo será de ahora en adelante un catión, aunque se pueden dar casos en que el polinuclear no este formado por cationes.

La evidencia de que los polinucleares existen se hace presente cuando se trabaja con una solución, generalmente acuosa, de concentración elevada de catión, esto porque los resultados experimentales solo pueden ser explicados a través de los polinucleares.

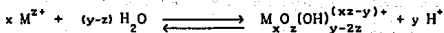
Para poder explicar el porque los polinucleares solo revelan su existencia a concentraciones elevadas de catión, es necesario establecer primeramente que todas las especies polinucleares se forman aún a concentraciones bajas, pero no en la misma proporción, siendo las especies que presentan menos cationes las que predominan a concentraciones bajas y por el contrario a concentraciones altas predominan las que tiene más cationes, pero como generalmente se trabaja siempre a concentraciones bajas de catión es común que la especie que predomine sea la que esta formada por un solo catión o sea un mononuclear de ahí que los resultados experimentales sean los propios de un mononuclear, pero si ahora se trabaja a una concentración lo suficientemente grande para que predomine un polinuclear, entonces los resultados seran los propios de un polinuclear. Si experimentalmente los resultados no son los mismos para altas y bajas concentraciones de catión se estara confirmando la existencia de los polinucleares.

La formación de polinucleares se debe a las reacciones de hidrólisis que presentan muchos cationes, esto principalmente a dos razones (1) porque los átomos

del catión, forman enlaces fuertes con el Oxígeno y (2) el ligando OH^- siempre está presente en el agua en una concentración de 10^{-14} hasta 10^0 M. Esto debido a la constante de disociación del agua:

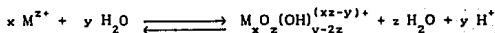
$$Q_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$$

Siendo el equilibrio más general de hidrólisis:

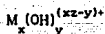


Donde el polinuclear es la especie $\text{M}_x \text{O}_z (\text{OH})_{y-2z}^{(xz-y)+}$ para $x > 1$.

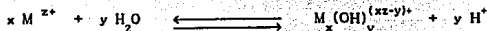
Sin embargo, una representación más adecuada para nuestros propósitos se logra reescribiendo la ecuación anterior de la siguiente manera:



Donde el término $\text{M}_x \text{O}_z (\text{OH})_{y-2z}^{(xz-y)+} + z \text{H}_2\text{O}$ se puede escribir como:



De esta forma el equilibrio general de hidrólisis toma la forma siguiente:



Donde la constante de equilibrio es de la forma:

$$Q_{xy} = \frac{[\text{M}_x (\text{OH})_y^{(xz-y)+}] [\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{z+}]^x}$$

Como se estableció anteriormente que todas las especies polinucleares se forman aún a concentraciones bajas, entonces existe una constante de equilibrio única para cada especie polinuclear formada, caracterizadas por un equilibrio general de hidrólisis de la forma antes mencionada.

Se observa claramente que el problema de los polinucleares consiste en establecer los equilibrios de hidrólisis presentes y el correspondiente valor numérico de la constante de equilibrio, para cada uno de estos equilibrios.

Sin embargo esto no es nada sencillo ya que generalmente existe una gran variedad de productos de hidrólisis, que no son necesariamente polinucleares, también se dificulta el estudio porque el intervalo de pH en el cual se pueden estudiar los polinucleares es generalmente muy reducido, esto porque es común que aparezcan precipitados, aún así es posible llevar a cabo estudios confiables, en las zonas donde los productos de hidrólisis están solubilizados.

Una de las herramientas que más se ha usado en el estudio de los polinucleares es una función a la que se le ha dado el nombre de \bar{n} y que está definida como el número promedio de ligandos por catión, como en nuestro estudio el ligando es OH^- , nos limitaremos a éste. Esta \bar{n} se define a partir del equilibrio general de hidrólisis y de la concentración de los varios productos de hidrólisis de ahí que \bar{n} sea:

$$\bar{n} = \frac{\sum y [M_x(OH)_y]}{\sum x [M_x(OH)_y]}$$

En esta última expresión se han omitido las cargas simplemente por comodidad, pero expliquemos más en que consiste la ecuación anterior. Primeramente el numerador nos indica la suma de las concentraciones de los varios productos de hidrólisis, multiplicadas por su respectivas y de tal suerte que el resultado final es la concentración total de ligandos OH^- unidos a cationes, el denominador es igualmente

una suma de concentraciones de los varios productos de hidrólisis, solo que multiplicados por su respectiva x , siendo el resultado final la concentración total de catión.

Para utilizar adecuadamente esta función es necesario introducir las constantes de equilibrio en esta, al hacer esto la función f queda ahora en función del pH, el detalle de como se realiza esto se explicará más adelante. Es por las razones antes mencionadas que es importante trazar gráficos de f vs pH a partir de resultados experimentales, si además ahora se observa que estos gráficos son también función de la concentración total de catión, sera evidencia concluyente de la existencia de especies polinucleares.

Una vez que se tengan los gráficos de f vs pH será posible que, a partir de éstos, se obtengan los diferentes equilibrios con sus respectivas constantes, una vez mas el detalle de esto se presentara más adelante.

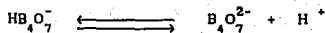
El caso específico de nuestro trabajo ocurre cuando el catión es Boro, se escogio en especial este catión por ser uno de los que más incertidumbre presentan a la hora de establecer que especies polinucleares se forman y el valor numérico de las constantes de equilibrio.

Por razones prácticas y para ir de acuerdo con el titulo de nuestro trabajo, las constantes de equilibrio serán denominadas de ahora en adelante constantes de acidez.

Para nuestro caso de estudio la literatura reporta una variedad de especies y equilibrios⁽¹⁾ como los que se muestran a continuación:

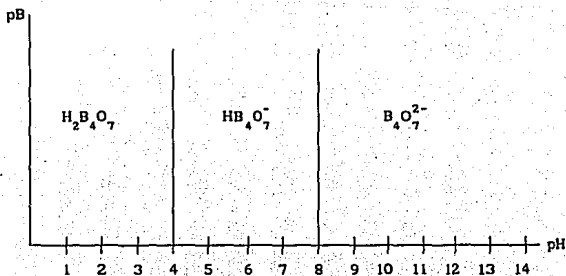


$$K = \frac{[\text{HB}_4\text{O}_7^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7]} = 10^{-4}$$

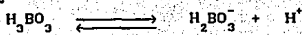


$$Q = \frac{[\text{B}_4\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HB}_4\text{O}_7^-]} = 10^{-8}$$

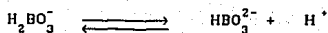
Estos equilibrios no presentan la forma antes mencionada, ya que ellos indican que el polinuclear no depende de la concentración total de Boro, sino solo del pH, en un diagrama de pB vs pH muestran la siguiente forma:



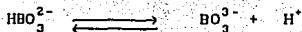
Igualmente se reportan los siguiente resultados: ⁽¹⁾



$$Q = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 10^{-9.2}$$

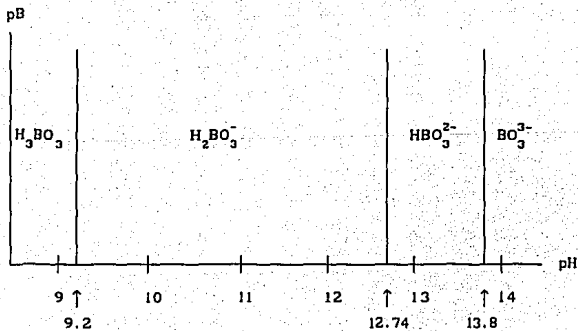


$$Q = \frac{[\text{HBO}_3^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]} = 10^{-12.74}$$

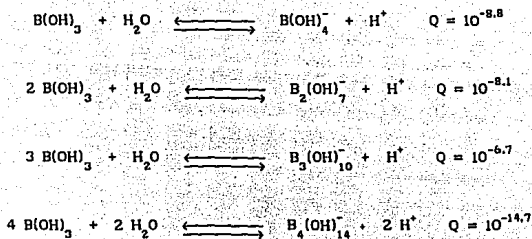


$$Q = \frac{[\text{BO}_3^{3-}] [\text{H}^+]}{[\text{HBO}_3^{2-}]} = 10^{-13.8}$$

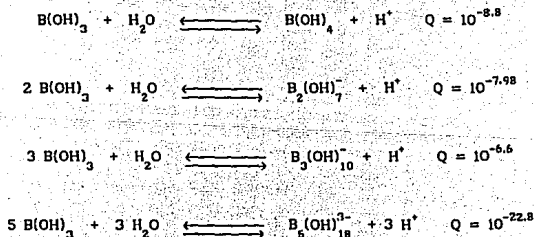
Estos resultados presentados en un diagrama de pB vs pH se ven de la siguiente forma:



Mesmer⁽²⁾ reporta los siguientes equilibrios con sus respectivos valores de constante (modelo 1)



Igualmente propone otro modelo (modelo 2) en su estudio realizado, y ése es el siguiente:



La figura A muestra un diagrama de pB vs pH para el modelo 1 de Mesmer, la figura B ilustra un diagrama de pB vs pH para el modelo 2 de Mesmer.

El detalle de como se construyen estos diagramas se muestra en el anexo 1

Dadas estas diferencias se estudiará nuevamente el problema, solo que desde un punto de vista diferente. Esto se logra utilizando la función antes mencionada que es \bar{n} , sólo que ahora \bar{n} será redefinida como el número promedio de cargas negativas por catión, y será denotada como \bar{n} , ya que es mucho más fácil utilizar esta \bar{n} , que la definición original. Esto porque al utilizar esta \bar{n} se tiene una ecuación mas que describe al sistema, esta ecuación es aquella que iguala las cargas positivas a las negativas.

Otro cambio que se llevara a cabo es el de utilizar el tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) como fuente del Boro y no a partir de ácido bórico como se ha hecho tradicionalmente, en este punto surge una pregunta ¿ El comportamiento químico del Boro será igual cuando se trabaja con ácido bórico y con tetraborato de sodio ? Si la respuesta es afirmativa, los resultados que se obtengan serán los mismos o muy parecidos a los que reporta Mesmer, ya que sus trabajos son los más serios. Esto porque son los únicos que en verdad buscaban la existencia de los polinucleares los polinucleares, y no como los otros, que nunca tienen la intención de buscarlos, esto quizá debido ha que la existencia de los polinucleares del Boro sigue siendo poco conocida.

Algunos de los aspectos más interesantes de este trabajo es tratar de demostrar la gran diferencia de resultados que se pueden obtener cuando se tienen altas y bajas concentraciones de Boro. Si esto se puede llevar a cabo, se estará dando un paso muy importante en el estudio de los polinucleares, debido a que el Boro es de las especies que presenta polinucleares pequeños, aunque se tiene evidencia de que otros cationes pueden presentar especies muy grandes en comparación con las del Boro, como los que reporta Carlos Galán.⁽³⁾

FIGURA A: Diagrama pB vs pH, para el modelo 1 de Mesmer.

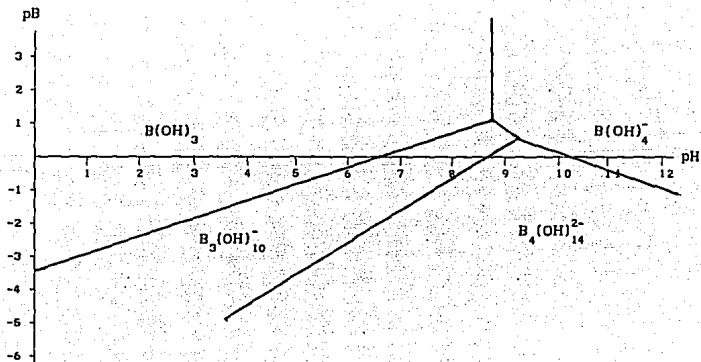
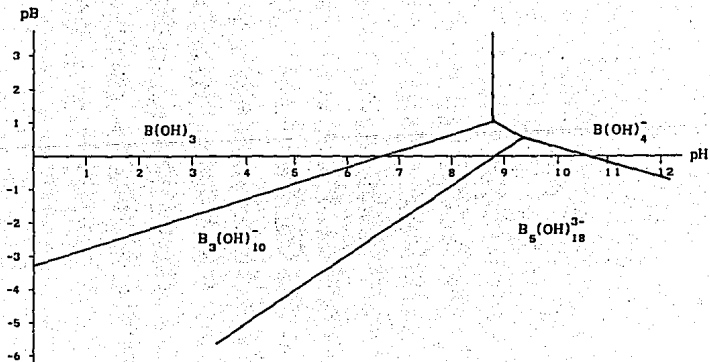


FIGURA B: Diagrama pB vs pH, para el modelo 2 se Mesmer.



**MODELO
MATEMATICO**

MODELO MATEMATICO

El modelo matemático que nos va a permitir conocer los diferentes valores de Q_{xy} , así como los equilibrios respectivos, parte de los gráficos de \bar{n} vs pH.

Para nuestro caso de estudio se tiene que el equilibrio general de hidrólisis presenta la forma:



La constante de equilibrio correspondiente es:

$$Q_{xy} = \frac{[\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^{y-}] [\text{H}^+]^y}{[\text{B(OH)}_3]^x} \quad r=3x+y$$

Para poder conocer los diferentes valores de Q_{xy} utilizaremos el término \bar{n} pero definido como el número de ligandos promedio por boro, para posteriormente volver a retomar la definición de cargas promedio por Boro. Esto simplemente para hacer más claro el desarrollo del modelo, ya que \bar{n} en la literatura es el número promedio de ligandos por catión. Este cambio en la definición de \bar{n} sugiere que se tienen que hacer ciertas correcciones para nuestro caso de estudio, pero como se verá más adelante esto no será necesario.

Es claro que conociendo el valor de Q_{xy} queda establecido qué especie polinuclear es la que se forma, siendo esto así el \bar{n} toma la forma:

$$\bar{n} = \frac{\sum r [\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^{y-}]}{\sum x [\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^{y-}]} \quad \text{ec... (1)}$$

Donde $\sum x [\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^{y-}] =$ Concentración total de Boro

Si introducimos las constantes en la expresión anterior, obtenemos:

$$\bar{n} = \frac{\sum y Q_{xy} [B(OH)_3]^x / [H^+]^y}{\sum x Q_{xy} [B(OH)_3]^x / [H^+]^y} \quad \text{ec... (2)}$$

Consideremos el caso ahora de que sólo existan especies mononucleares. Si esto es así \bar{n} no depende de la concentración total de Boro, pero sí del pH, entonces \bar{n} se reduce a:

$$\bar{n} = \frac{\sum y Q_{1y} / [H^+]^y}{\sum Q_{1y} / [H^+]^y} \quad \text{ec... (3)}$$

Si ahora sólo existe una especie, \bar{n} se reduce ahora a:

$$\bar{n} = \frac{y Q_{1y} / [H^+]^y}{Q_{1y} / [H^+]^y} \quad \text{ec.. (4)}$$

Esto para una reacción del tipo



Con una constante de equilibrio de la forma:

$$Q_{1y} = \frac{[B(OH)_{3+y}^-] [H^+]^y}{[B(OH)_3]}$$

Si $[B(OH)_{3+y}^-] = [B(OH)_3]$, y esto sólo se cumple cuando $\bar{n} = (\bar{n}_{\max} + \bar{n}_{\min}) / 2$

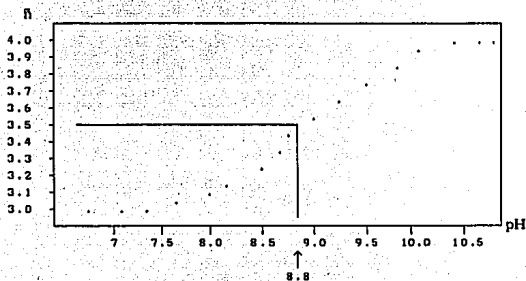
Entonces:

$$y = 2 (\bar{n}_{\max} - \bar{n}) \quad y \quad Q_{1y} = [H^+]^y \quad \text{por lo tanto}$$

$$\log Q_{1y} = y \log [H^+] \quad \text{ec...}(5)$$

$$\text{Cuando } y = \bar{n}_{\max} - \bar{n}_{\min}$$

Spongamos ahora que tenemos una grafica del tipo, que a continuación se muestra, y queremos el equilibrio correspondiente.



Para este caso tenemos:

$$\bar{n}_{\max} = 4 \quad \bar{n}_{\min} = 3 \quad \text{entonces } y = 1 \quad \text{por lo tanto}$$

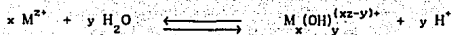
$$\log Q_{11} = \log (10^{-8.8}) = -8.8$$

De esta forma el equilibrio correspondiente es:



Para hacer el estudio cuando se tienen dos o más especies polinucleares, partiremos primero del equilibrio más general de hidrólisis.

El equilibrio más general de hidrólisis presenta la forma siguiente:



La constante de equilibrio correspondiente es

$$Q_{xy} = \frac{[M_x(OH)_y^{(xz-y)+}] [H^+]^y}{[M^{z+}]^x}$$

por lo tanto ñ es

$$\bar{n} = \frac{\sum y Q_{xy} [M]^x / [H]^y}{\sum x Q_{xy} [M]^x / [H]^y} \quad \text{ec...}(6)$$

Donde se han omitido las cargas por comodidad. De la expresión anterior factorizamos [M], obteniendo lo siguiente:

$$\bar{n} = \frac{[M] \sum y Q [M]^{x-1} / [H]^y}{[M] \sum x Q [M]^{x-1} / [H]^y} \quad \text{ec...}(7)$$

Eliminando las [M] y haciendo las sustituciones siguientes

$$u = \frac{[M]}{[H]^t} \quad y \quad t = \frac{y}{x-1}$$

Se obtiene que:

$$\bar{n} = \frac{\sum y Q_{xy} u^{x-1}}{\sum x Q_{xy} u^{x-1}} \quad \text{ec...}(8)$$

Si M_m = Concentración total de catión, entonces

$$M_m = \sum x Q_{xy} u^x [H]^t \quad \text{ec...}(9)$$

Factorizando una u y reordenando la ecuación anterior llegamos a:

$$\frac{M_m}{[H]^t u} = \sum x Q_{xy} u^{x-1} \quad \text{ec...}(10)$$

Sustituyendo la ecuación (10) en la ecuación (8) tenemos que:

$$\bar{n} = \frac{u \sum y Q_{xy} u^{x-1}}{M_m / [H]^t} \quad \text{ec...}(11)$$

Ahora \bar{n} sólo depende del pH y de la concentración total de Boro, entonces si trazamos curvas de \bar{n} vs $\text{Log } M_m / [H]^t$ se debe de obtener un solo gráfico para las diferentes concentraciones de Boro, utilizando un valor adecuado de t .

Este modelo es válido únicamente cuando se tiene una sola especie polinuclear o varias que predominen francamente. Para conocer los valores correctos de x y de y es necesario establecer primeramente el valor adecuado de t , además hay que tomar en cuenta que el valor de \bar{n}_{\max} cuando $\text{Log } M_m / [H]^t$ aumenta es y/x , de esta forma se tienen dos ecuaciones con dos incógnitas.

$$t = \frac{y}{x-1} \quad \bar{n}_{\max} = \frac{y}{x}$$

Hasta este punto sólo es posible conocer el equilibrio correspondiente, pero que hay de el valor de la constante, para llevar a cabo esto tomamos la ecuación (10) que dice:

$$\frac{M_m}{[H^+]^t u} = \sum x Q_{xy} u^{x-1}$$

Haciendo las siguientes sustituciones

$$M_m = \sum x [M_x(OH)_y] \quad y \quad u = \frac{[M] x}{[H]^t}$$

Y como el modelo solo es útil cuando se tiene una sola especie o varias que predominen francamente, entonces solo tenemos una especie, por lo que tenemos:

$$\frac{M_m}{u [H]^t} = \frac{x [M_x(OH)_y] [H]}{[M] [H]^t} \quad \text{ec...}(12)$$

Pongamos la condición de que $[M] = x [M_x(OH)_y]$, para que lo anterior se cumpla es necesario que $n = \frac{(n_{\max} + n_{\min})}{2}$, de tal forma que:

$$\frac{M_m}{u [H]^t} = 1 \quad \text{ec...}(13)$$

Por lo tanto

$$x Q_{xy} u^{x-1} = 1 \quad \text{ec...}(14)$$

Despejando Q_{xy} tenemos

$$Q_{xy} = \frac{1}{x u^{x-1}} \quad \text{ec...}(15)$$

Sustituyendo u por $[M]/[H]^t$ y t por $\frac{y}{x-1}$, obtenemos:

$$Q_{xy} = \frac{[H]^{t(x-1)}}{x [M]^{x-1}} \quad \text{ec. (16)}$$

Como hablamos establecido que $[M] = x [M_x(OH)_y]$ entonces se cumple que $M_m = 2 [M]$, reordenando la ecuación anterior llegamos a:

$$Q_{xy} = \frac{2^{x-1} [H]^{t(x-1)}}{x M_m^{x-1}} \quad \text{ec. (17)}$$

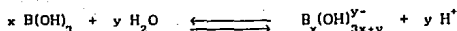
Obteniendo log a ambos lados de la ecuación anterior obtenemos:

$$\log Q_{xy} = 0.3(x-1) - \log x - (x-1) \log \frac{[H]^t}{M_m} \quad \text{ec (18)}$$

$$\text{Cuando } \bar{n} = (\bar{n}_{\max} + \bar{n}_{\min}) / 2$$

Cuando se tienen dos o más especies polinucleares que no predominen francamente, las curvas de \bar{n} vs pH para diferentes concentraciones de Boro no serán superponibles, y en el caso en que lo sean, la forma de la curva obtenida no será consistente para una especie sencilla. Sin embargo, se tienen las siguientes características: (1) El valor de t que mejor de la superposición de las curvas será un valor promedio de las diferentes valores de t de las especies presentes. (2) El valor de t que produzca la mejor superposición de las curvas a valores pequeños de \bar{n} corresponderá a $y/(x-1)$ para el producto inicial de hidrólisis. (3) Finalmente, el valor máximo de \bar{n} no puede exceder el valor de y/x para las especies presentes. Estas varias condiciones serán suficientes para dar una composición aproximada de los varios productos de hidrólisis que estén presentes, en especial los polinucleares.

Para nuestro caso de estudio el equilibrio general de hidrólisis toma la forma siguiente:



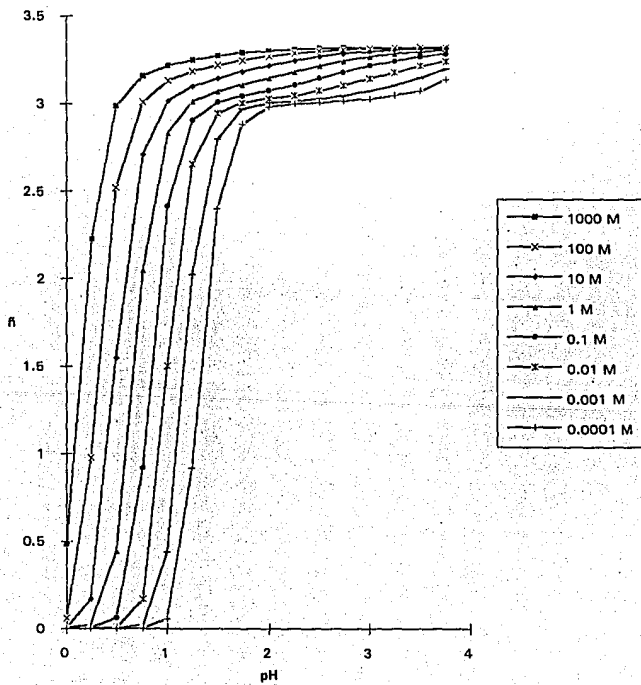
Si definimos \bar{n} como el número de cargas negativas promedio por Boro, \bar{n} tendrá la forma:

$$\bar{n} = \frac{\sum y [B_x(OH)_{3x+y}^-]}{\sum x [B_x(OH)_{3x+y}^-]}$$

Qué es la misma forma que presenta la \bar{n} antes desarrollada en el modelo anterior.

Pongamos un ejemplo para poner a prueba este modelo. Supongamos que se dispone de una serie de curvas de \bar{n} vs pH a diferentes concentraciones de un catión llamado A. Estas se muestran en la figura C.

FIGURA C : Curvas de \bar{n} pH para diferentes concentraciones de A



De la figura C se obtiene la siguiente información, además se eligen como valores de t , 5 y 6, para ilustrar el método, también se trazan gráficas de \bar{n} vs $tpH-pA$ para ambos valores de t , recordando que $pA = -\log [A]_{tot}$. Esta información se presenta a continuación.

Conc A = 1000 M				Conc A = 100 M			
\bar{n}	pH	$t=6$ tpH-pA	$t=5$ tpH-pA	\bar{n}	pH	$t=6$ tpH-pA	$t=5$ tpH-pA
0.48	0	3	3	0.06	0	2	2
2.22	0.25	4.5	4.25	0.97	0.25	3.5	3.25
2.98	0.5	6	5.5	2.52	0.5	5	4.5
3.16	0.75	7.5	6.75	3.01	0.75	6.5	5.75
3.21	1	9	8	3.13	1	8	7
3.25	1.25	10.5	9.25	3.18	1.25	9.5	8.25
3.27	1.5	12	10.5	3.22	1.5	11	9.5
3.29	1.75	13.5	11.75	3.25	1.75	12.5	10.75
3.3	2	15	13	3.27	2	14	12
3.31	2.25	16.5	14.25	3.29	2.25	15.5	13.25
3.32	2.5	18	15.5	3.3	2.5	17	14.5
3.32	2.75	19.5	16.75	3.31	2.75	18.5	15.75
3.32	3	21	18	3.32	3	20	17
3.33	3.25	22.5	19.25	3.32	3.25	21.5	18.25
3.33	3.5	24	20.5	3.33	3.5	23	19.5
3.33	3.75	25.5	21.75	3.33	3.75	24.5	20.75

Conc A = 10 M				Conc A = 1 M			
\bar{n}	pH	$t=6$ tpH-pA	$t=5$ tpH-pA	\bar{n}	pH	$t=6$ tpH-pA	$t=5$ tpH-pA
0.01	0	1	1	0	0	0	0
0.17	0.25	2.5	2.25	0.02	0.25	1.5	1.25
1.55	0.5	4	3.5	0.44	0.5	3	2.5
2.71	0.75	5.5	4.75	2.05	0.75	4.5	3.75
3.02	1	7	6	2.83	1	6	5
3.09	1.25	8.5	7.25	3.01	1.25	7.5	6.25
3.15	1.5	10	8.5	3.07	1.5	9	7.5
3.19	1.75	11.5	9.75	3.11	1.75	10.5	8.75
3.22	2	13	11	3.15	2	12	10
3.25	2.25	14.5	12.25	3.19	2.25	13.5	11.25
3.27	2.5	16	13.5	3.22	2.5	15	12.5
3.29	2.75	17.5	14.75	3.25	2.75	16.5	13.75
3.3	3	19	16	3.27	3	18	15
3.31	3.25	20.5	17.25	3.29	3.25	19.5	16.25
3.32	3.5	22	18.5	3.3	3.5	21	17.5
3.32	3.75	23.5	19.75	3.31	3.75	22.5	18.75

Conc A = 0.1 M				Conc A = 0.01 M			
\bar{n}	pH	t=6 tpH-pA	t=5 tpH-pA	\bar{n}	pH	t=6 tpH-pA	t=5 tpH-pA
0	0	-1	-1	0	0	-2	-2
0	0.25	0.5	0.25	0	0.25	-0.5	-0.75
0.06	0.5	2	1.5	0	0.5	1	0.5
0.92	0.75	3.5	2.75	0.17	0.75	2.5	1.75
2.41	1	5	4	1.51	1	4	3
2.9	1.25	6.5	5.25	2.65	1.25	5.5	4.25
3.01	1.5	8	6.5	2.95	1.5	7	5.5
3.05	1.75	9.5	7.75	3.01	1.75	8.5	6.75
3.08	2	11	9	3.03	2	10	8
3.11	2.25	12.5	10.25	3.05	2.25	11.5	9.25
3.15	2.5	14	11.5	3.08	2.5	13	10.5
3.19	2.75	15.5	12.75	3.11	2.75	14.5	11.75
3.22	3	17	14	3.15	3	16	13
3.25	3.25	18.5	15.25	3.19	3.25	17.5	14.25
3.27	3.5	20	16.5	3.22	3.5	19	15.5
3.29	3.75	21.5	17.75	3.25	3.75	20.5	16.75

Conc A = 0.001 M				Conc A = 0.0001 M			
\bar{n}	pH	t=6 tpH-pA	t=5 tpH-pA	\bar{n}	pH	t=6 tpH-pA	t=5 tpH-pA
0	0	-3	-3	0	0	-4	-4
0	0.25	-1.5	-1.75	0	0.25	-2.5	-2.75
0	0.5	0	-0.5	0	0.5	-1	-1.5
0.02	0.75	1.5	0.75	0	0.75	0.5	-0.25
0.44	1	3	2	0.06	1	2	1
2.02	1.25	4.5	3.25	0.92	1.25	3.5	2.25
2.8	1.5	6	4.5	2.4	1.5	5	3.5
2.97	1.75	7.5	5.75	2.89	1.75	6.5	4.75
3.01	2	9	7	2.98	2	8	6
3.02	2.25	10.5	8.25	3	2.25	9.5	7.25
3.03	2.5	12	9.5	3.01	2.5	11	8.5
3.05	2.75	13.5	10.75	3.02	2.75	12.5	9.75
3.08	3	15	12	3.03	3	14	11
3.11	3.25	16.5	13.25	3.05	3.25	15.5	12.25
3.15	3.5	18	14.5	3.08	3.5	17	13.5
3.21	3.75	19.5	15.75	3.14	3.75	18.5	14.75

FIGURA D : Curvas de f_i vs pH-pA para diferentes concentraciones de A con $t=6$

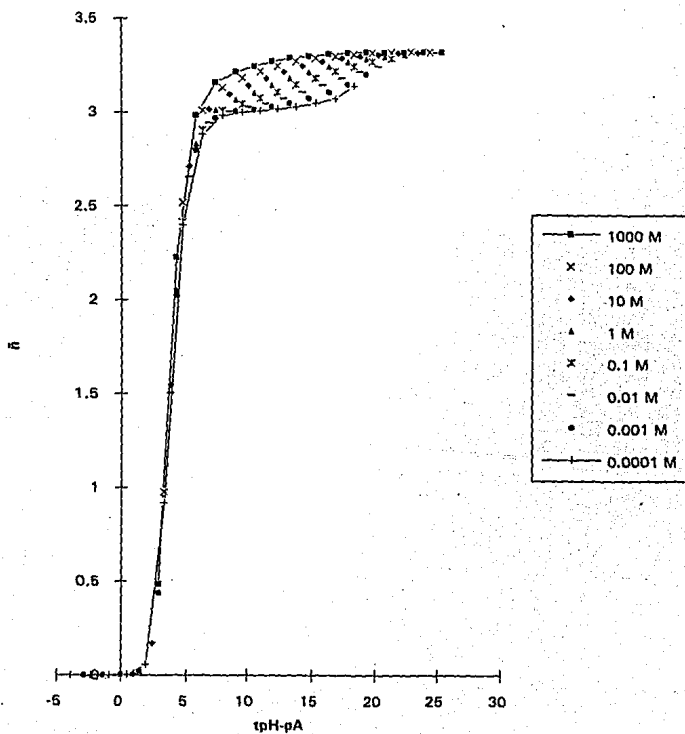
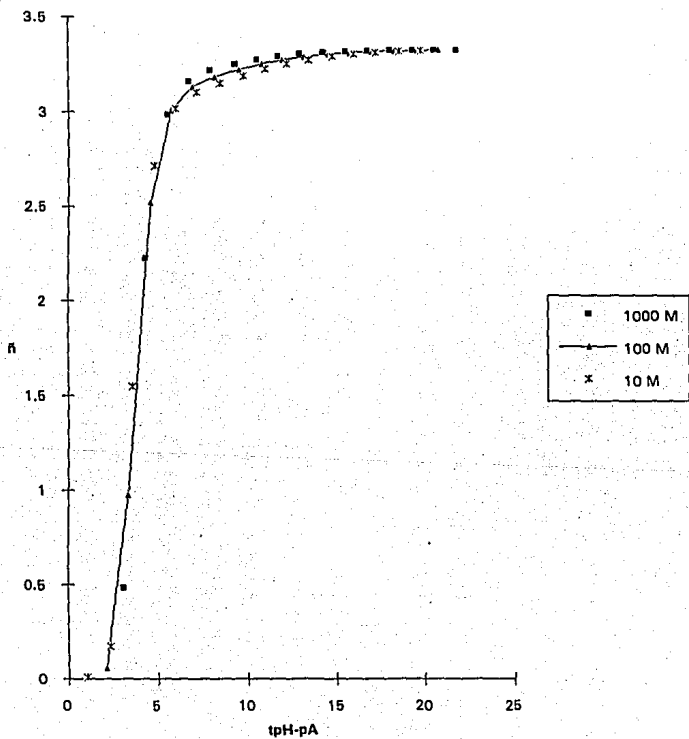


FIGURA E : Curvas de \bar{n} vs pH para diferentes concentraciones de A con $t=5$



En la figura D se observa que las curvas se superponen muy bien, sin embargo hay un pequeño problema, este es ¿ Cual es el valor máximo de \bar{n} ? En las gráficas se observa que existen al parecer dos valores máximos uno es 3 y el otro es 3.33, entonces probemos con ambos valores.

$$t = \frac{y}{x-1} = 6 \quad \text{y} \quad \bar{n}_{\max} = \frac{y}{x} = 3.3$$

Entonces $y = 3.3 x$ por lo que

$$\frac{3.3 x}{x-1} = 6 \quad \text{de esta forma } x = 2.22$$

Este valor de x no es posible, ya que x sólo puede tomar valores enteros.

Ahora probemos con el otro valor de \bar{n}_{\max} .

$$t = \frac{y}{x-1} = 6 \quad \text{y} \quad \bar{n}_{\max} = \frac{y}{x} = 3$$

Entonces $y = 3 x$ por lo que

$$\frac{3 x}{x-1} = 6 \quad \text{de esta forma } x = 2, \text{ entonces } y = 6$$

Tomamos la ecuación (18) que dice:

$$\log Q_{xy} = 0.3(x-1) - \log x - (x-1) \log \frac{[H]^t}{M} \quad \text{ec (6)}$$

Cuando $\bar{n} = (\bar{n}_{\max} + \bar{n}_{\min}) / 2$.

Del gráfico correspondiente se observa que:

$$\bar{n}_{\max} = 3 \quad \text{y} \quad \bar{n}_{\min} = 0$$

De esta forma cuando $n = 1.5$, se tiene que $\log \frac{[H]^t}{M} = 4$

Siendo todo así tenemos que:

$$\log Q_{2,6} = 0.3(2-1) - \log 2 - (2-1) 4 = -4$$

Entonces ya podemos decir cual es el equilibrio y cuanto vale la constante de acidez.



$$Q_{2,6} = 10^{-4}$$

Pero no todo termina ahí ya que cuando se elige $t = 5$, (figura E) los gráficos también presentan una buena superposición.

Para este caso tenemos $t=5$ y $n_{\max} = 3.33$, entonces

$$t = \frac{y}{x-1} = 5 \quad \text{y} \quad n_{\max} = \frac{y}{x} = 3.3$$

Entonces $y = 3.3 x$ por lo que

$$\frac{3.3 x}{x-1} = 5 \quad \text{de esta forma } x = 2.99 \approx 3$$

por lo tanto $y = 10$

Del gráfico correspondiente se observa que:

$$n_{\max} = 3.33 \quad \text{y} \quad n_{\min} = 0$$

De esta forma cuando $n = 1.66$, se tiene que $\log \frac{[H]^n}{M} = 4.1$

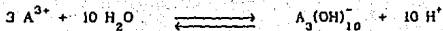
Ahora ya es posible dar el equilibrio correspondiente con su constante de acidez.

$$\log Q_{2,10} = 0.3(3-1) - \log 3 - (3-1) 4.1 = -8.07$$

Presentando los resultados nuevamente tenemos que los equilibrios presentes, junto con su valor de constante de acidez son los siguientes:



$$Q_{2,6} = 10^{-4}$$



$$Q_{3,10} = 10^{-8.07}$$

A manera de comentario, diremos que los valores de las constante, a partir de las cuales se planteó el problema eran:

$$Q_{2,6} = 10^{-4}$$

$$Q_{3,10} = 10^{-8}$$

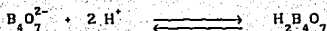
PARTE
EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL.

Como lo que se quiere hacer es obtener gráficos de \bar{n} vs pH a partir de datos experimentales, para diferentes concentraciones de boro, entonces se llevaron a cabo una serie de valoraciones de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, con HCl.

Experimentalmente, la concentración de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, se varió desde 0.001 M hasta 0.047 M. Las condiciones a las que se trabajo en el laboratorio fueron las siguientes:

- El volumen de la solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ que se valoró siempre fue de 50 ml.
- Todas las soluciones de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y de HCl se prepararon con una solución acuosa de NaCl 2 M. Esto con el fin de mantener la fuerza iónica constante
- La concentración del HCl con que se valoró cada solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fué tal que se gastaron 5 ml al punto de equivalencia de acuerdo a la reacción:



Esto con el fin de que la concentración total de boro permaneciera constante.

- Después de cada cinco valoraciones se llevó a cabo una valoración de control entre NaOH y HCl ambos de una concentración 0.01 M. Esto para verificar que el electrodo no sufriera algún desperfecto durante las valoraciones del $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ya que el vidrio está formado por borosilicatos

- Cada valoración se llevó a cabo por triplicado. Para volúmenes iguales se obtuvo el promedio de pH, y este promedio es el que se reportará más adelante.

- La temperatura fue de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

- Para medir el pH durante las valoraciones se utilizó un pHmetro Corning Model 12

- El pHmetro se calibró con una solución buffer preparada a partir de una cápsula de pHDrion Buffers que de acuerdo a la etiqueta la solución preparada es de $\text{pH} = 5.8 \pm 0.05$ a 25°C .

El modo en como se prepararon las soluciones se detalla en el anexo 2. Las concentraciones reales a las que se trabajo a lo largo del experimento, así como el orden cronológico en que se llevaron a cabo se muestran en la tabla 1

La valoración control consistió en llevar a cabo dos valoraciones de NaOH con HCl ambos de una concentración aproximadamente igual a 0.01 M, una de estas valoraciones se siguió potenciométricamente y la otra pH-métricamente. Esto con el único fin de observar como se comportaba el electrodo a lo largo del experimento.

TABLA I. Concentraciones reales de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y HCl , a las que se trabajo durante el experimento, así como el orden cronológico en que se llevaron a cabo las valoraciones.

Valoración	$[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$	$[\text{HCl}]$
1	0.001216 M	0.0213 M
2	0.002432 M	0.0426 M
3	0.003648 M	0.0639 M
4	0.004864 M	0.0852 M
5	0.006080 M	0.1065 M
C O N T R O L 1		
6	0.007296 M	0.1278 M
7	0.008512 M	0.1491 M
8	0.009728 M	0.1704 M
9	0.010944 M	0.1917 M
10	0.012160 M	0.2130 M
C O N T R O L 2		
11	0.013376 M	0.2343 M
12	0.014592 M	0.2556 M
13	0.01658 M	0.2769 M
14	0.017864 M	0.2982 M
15	0.019140 M	0.3195 M
C O N T R O L 3		
16	0.021692 M	0.3621 M
17	0.025520 M	0.4260 M
18	0.029348 M	0.4899 M
19	0.031900 M	0.5325 M
C O N T R O L 4		
20	0.034452 M	0.5751 M
21	0.035728 M	0.5964 M
22	0.042108 M	0.7029 M
23	0.044660 M	0.6798 M
C O N T R O L 5		
24	0.048488 M	0.7381 M
25	0.051040 M	0.7769 M
26	0.056144 M	0.8646 M
27	0.059972 M	0.9129 M

TRATAMIENTO
DE
RESULTADOS

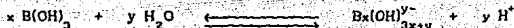
TRATAMIENTO DE RESULTADOS

Como se ha mencionado, es necesario obtener gráficas de \bar{n} vs pH a partir de resultados experimentales, y que a partir de estos es posible obtener las respuestas de que especies se forman y el valor de la constante de acidez, pero hasta ahora no se ha mencionado como se construirán las curvas deseadas, ni cómo a partir de éstas se obtienen los resultados buscados.

\bar{n} , por definición, es el número promedio de ligandos por catión, y presenta la forma siguiente:

$$\bar{n} = \frac{\sum y [B_x(OH)_y]}{\sum x [B_x(OH)_y]}$$

Donde por comodidad se han omitido las cargas. Como se menciona anteriormente, es difícil obtener esta \bar{n} , por lo que utilizaremos la \bar{n} redefinida anteriormente o sea \bar{n} . Como se ha dicho el equilibrio general de hidrólisis para nuestro caso de estudio es el siguiente:



De tal suerte que ahora la función \bar{n} toma la forma:

$$\bar{n} = \frac{\sum y [B_x(OH)_r^{y-}]}{\sum x [B_x(OH)_r^{y-}]} \quad r = 3x+y$$

En la expresión anterior el numerador representa el total de cargas negativas debidas a las especies polinucleares formadas y el denominador representa el total

de boro. Considerando que la solución debe de ser eléctricamente neutra, entonces el total de cargas negativas debe ser igual al total de cargas positivas, las especies que presentan carga positiva son: Na^+ y H^+ , mientras que las que presentan carga negativa son: Cl^- , OH^- y $\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^-$, de acuerdo a esto tenemos que:

$$\sum \text{Na}^+ + \sum \text{H}^+ = \sum \text{Cl}^- + \sum \text{OH}^- + y \sum \text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^- \quad \text{ec...}(19)$$

$$\bar{n} = \frac{y \sum \text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^-}{\sum \text{Boro}} \quad \text{ec...}(20)$$

Sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación (20) se tiene que:

$$\bar{n} = \frac{\sum \text{Na}^+ + \sum \text{H}^+ - \sum \text{Cl}^- - \sum \text{OH}^-}{\sum \text{Boro}} \quad \text{ec...}(21)$$

Donde

$$\sum \text{Na}^+ = \text{Na}_0^+ + \text{Na}_{\text{ag}}^+$$

$$\text{Na}_0^+ = (2M V_0) + (2 V_0 [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7])$$

$$\text{Na}_{\text{ag}}^+ = 2M V_{\text{ag}}$$

$$\sum \text{H}^+ = (V_0 + V_{\text{ag}}) 10^{-\text{pH}}$$

$$\sum \text{Cl}^- = \text{Cl}_0^- + \text{Cl}_{\text{ag}}^-$$

$$\text{Cl}_0^- = 2M V_0$$

$$\text{Cl}_{\text{ag}}^- = (2M V_{\text{ag}}) + (V_{\text{ag}} [\text{HCl}])$$

$$\sum \text{OH}^- = (V_0 + V_{\text{ag}}) 10^{\text{pH}-13.6}$$

$$\sum \text{Boro} = 4 V_o [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$$

Donde tenemos que:

$$\sum \text{Na}^+ = \text{Número de moles totales de sodio}$$

$$\sum \text{H}^+ = \text{Número de moles totales de H}^+$$

$$\sum \text{Cl}^- = \text{Número de moles totales de cloro}$$

$$\sum \text{OH}^- = \text{Número de moles totales de OH}^-$$

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (21), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\bar{n} = \frac{2M V_o + 2 V_o [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] + 2M V_{ag} + (V_o + V_{ag}) 10^{-\text{pH}} - (2M V_o + 2M V_{ag} + V_{ag} [\text{HCl}]) - (V_o + V_{ag}) 10^{\text{pH}-13.6}}{4 V_o [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]}$$

Donde V_o = Volumen inicial de solución de $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$

V_{ag} = Volumen agregado de solución de $[\text{HCl}]$

13.6 = K_w del agua a fuerza iónica 2 M

Entonces ahora ya es posible trazar una gráfica de \bar{n} vs pH a partir de los resultados experimentales y de las condiciones del experimento, es decir a partir de variables conocidas.

RESULTADOS

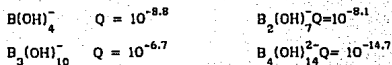
RESULTADOS

Dada la gran cantidad de resultados sólo se presentarán algunos de ellos. Como lo que se hizo fueron valoraciones de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ con HCl, entonces los resultados presentados serán volumen, pH y \bar{n} para cada valoración, indicando en cada caso la concentración de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y de HCl. El total de resultados se muestran en el anexo 3.

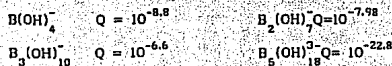
Como ya se dijo, tomaremos solo una muestra de los resultados y estos serán donde de la concentración total de Boro sea: 0.009728 M, 0.043776 M, 0.07656 M, 0.142912 M, y 0.239888 M. Que es la que se indicará en la figura correspondiente.

Ahora que ya están establecidas cuales son las concentraciones que se utilizaron, plantearemos la finalidad de esto. Esta finalidad es presentar gráficos de \bar{n} vs pH para los modelos que presenta Mesmer, y un gráfico a partir de los resultados que se obtuvieron experimentalmente, y así poderlos comparar.

El modelo 1 de Mesmer es:



A partir de esta información es posible obtener gráficos de \bar{n} vs pH. El detalle de como se realizan estas gráficas se explica en el anexo 4. La figura 1 ilustra valores simulados del modelo 1 para las curvas de \bar{n} vs pH a diferentes concentraciones de Boro total. El modelo 2 de Mesmer es aquel que presenta las siguientes especies con sus respectivas constantes de acidez.



Igual que en el caso anterior es posible que a partir de aquí se obtengan gráficos de \bar{n} vs pH. La figura 2 muestra la curva correspondiente. En la figura 3 se

presentaran los resultados experimentales para las cinco concentraciones anteriormente establecidas.

En lo que respecta a las valoraciones control, el total de resultados se muestran en el anexo 5. Dado que estas valoraciones tenían como única finalidad el verificar que no le sucediera nada al electrodo, sólo mostraremos los resultados que nos indican si el electrodo sufre o no alteraciones. Como lo que se hizo fueron valoraciones de NaOH con HCl, y una se siguió potenciométricamente y la otra pH-métricamente, lo que se hizo fue trazar gráficas de E^0 vs pH para mismos volúmenes agregados, y partir de estos calcular la r de regresión, y la pendiente para cada gráfica, teniéndose que cumplir que:

$$E^0 = \frac{n R T}{F} \text{ pH}$$

Donde $m = \frac{n R T}{F} = 0.05817$ cuando $T = 20^\circ \text{ C}$

Los resultados son los siguientes:

CONTROL 1	CONTROL 2	CONTROL 3
$m = 0.057851$	$m = 0.057223$	$m = 0.058332$
$r = 0.99968$	$r = 0.99998$	$r = 0.99996$
	CONTROL 4	CONTROL 5
	$m = 0.057332$	$m = 0.056721$
	$r = 0.999$	$r = 0.99787$

Se observa claramente que no existe evidencia concluyente de que el electrodo sufriera algún daño durante el experimento, por lo tanto estos resultados no afectan en nada a las conclusiones finales.

FIGURA 1 : Valores simulados del modelo 1 de Mesmer, para las curvas de \bar{n} vs pH a diferentes concentraciones de Boro total

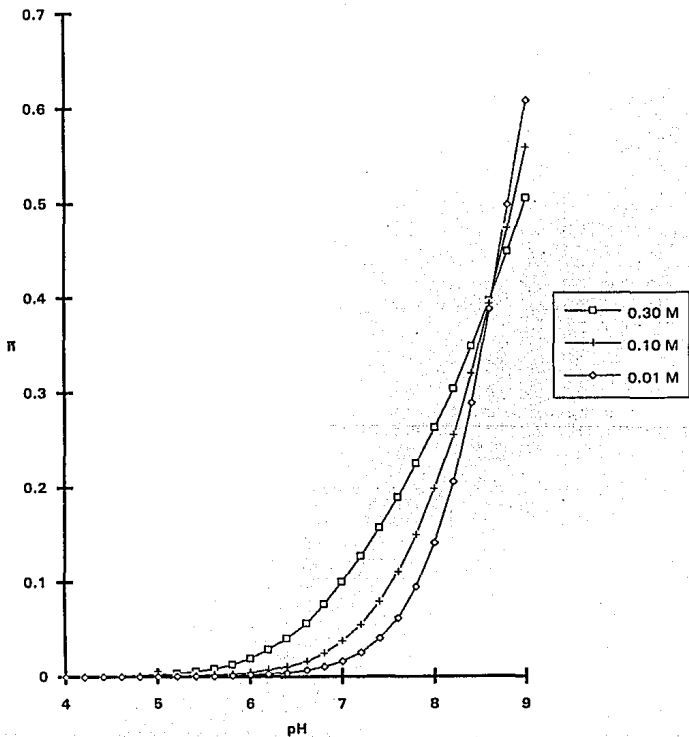


FIGURA 2 : Valores simulados del modelo 2 de Mesmer, para las curvas de \bar{n} vs pH a diferentes concentraciones de Boro total.

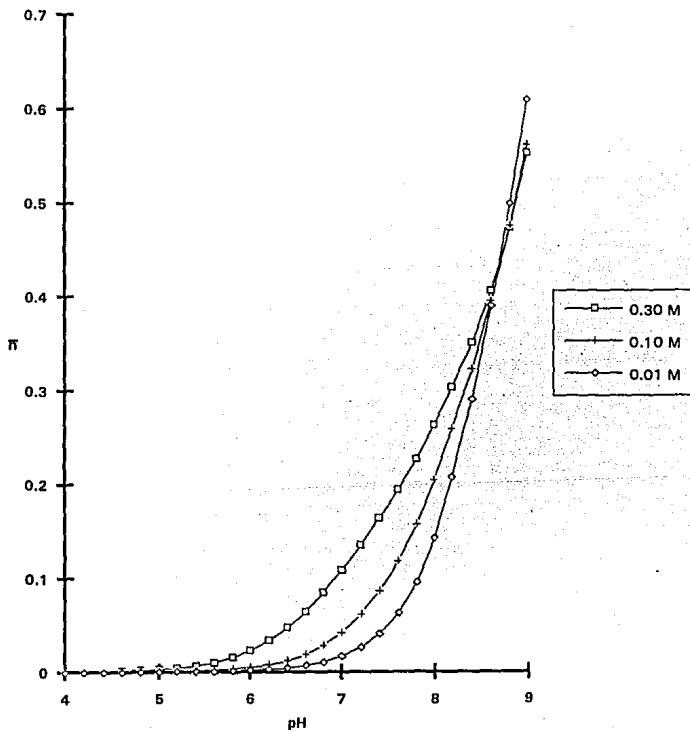
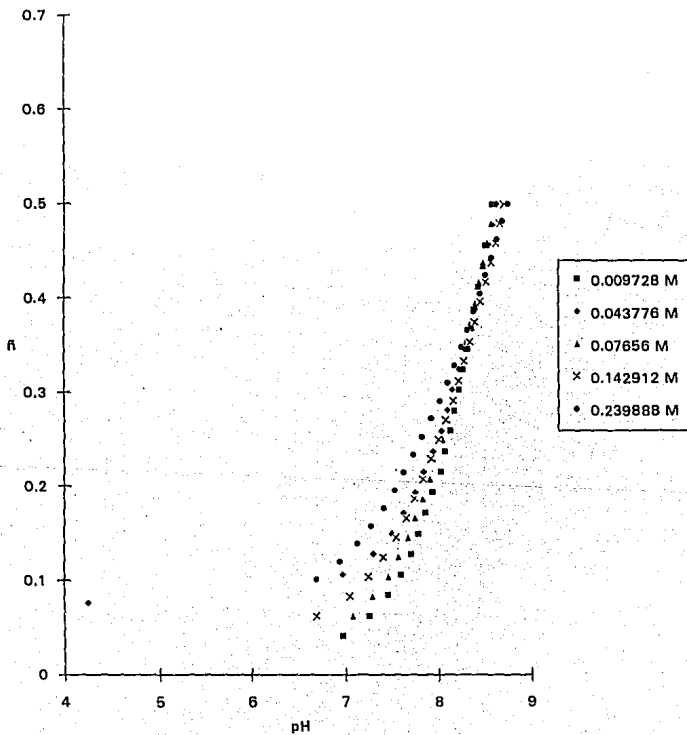


FIGURA 3 : Curvas de \bar{n} vs pH, para diferentes concentraciones de Boro total, obtenidas a partir de resultados experimentales.

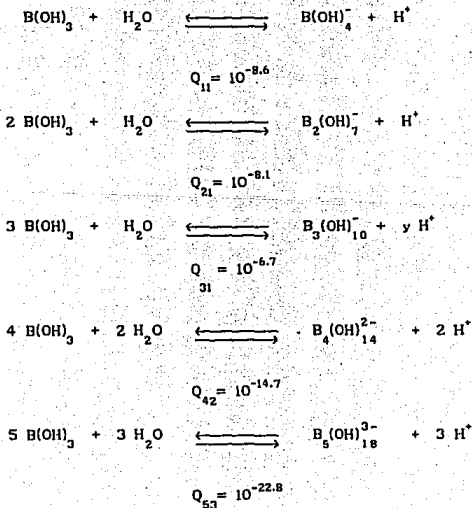


ANALISIS
DE
RESULTADOS

ANALISIS DE RESULTADOS

Recordando un poco el significado de las figuras 1, 2 y 3, diremos que las figuras 1 y 2 muestran curvas de \bar{n} vs pH para los dos modelos 1 y 2 de Mesmer respectivamente, la figura 3 ilustra una curva del mismo tipo sólo que se obtuvo a partir de resultados experimentales.

Se observa que las figuras 1, 2 y 3 presenta una gran semejanza entre si, es por esta gran semejanza que se supone la existencia de las especies $B_2(OH)_7^-$, $B_3(OH)_{10}^-$, $B_4(OH)_{14}^{2-}$ y $B_5(OH)_{18}^{3-}$ y dado este gran parecido es posible que el valor de las constantes de acidez sea muy parecido a lo que reporta Mesmer, es por esto que como primera aproximación se tengan los siguientes resultados:



Si se quisiera resolver el problema con el modelo matemático antes propuesto nos encontraríamos con que es prácticamente imposible hacerlo; sin embargo, es posible obtener la siguiente información, se observa la existencia del llamado, muro mononuclear, para este caso en especial se tiene el siguiente equilibrio de acuerdo al modelo matemático antes propuesto.



Con una constante de equilibrio $Q_{11} = 10^{-8.6}$

Además se observa claramente la existencia de los polinucleares. Sin embargo no es posible obtener mas información a partir del modelo propuesto, entonces, si se tienen polinucleares ¿Cómo es posible llegar a conocer el valor de sus constantes de equilibrio?

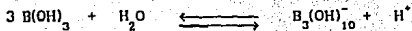
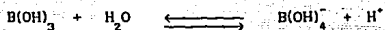
Dada la complejidad del sistema estudiado, puede ser tratado matemáticamente, con mayor facilidad y rapidez, con métodos computacionales de regresión multiparamétrica. Uno de ellos ha sido programado por Gans, et. al. en el programa SUPERQUAD. Detalles del algoritmo y las aplicaciones del programa pueden ser encontradas en la literatura ⁽³⁾.

Con la información antes obtenida es posible alimentar el programa SUPERQUAD. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos para el refinamiento de las constantes de equilibrio de los modelos 1 y 2 de Mesmer, así como para el modelo de Lange para tetraborato de sodio.

TABLA 2. Resultados de SUPERQUAD para los modelos de interes.

MODELO	x	y	-Log Q _{xy}	σ	σ _t	U
Modelo 1 Mesmer	1	1	8.57	0.00318	4.5159	1.207 X 10 ⁴
	2	1	eliminada	—		
	3	1	19.36	0.2391		
	4	2	19.94	0.11885		
Modelo 2 Mesmer	1	1	8.57	0.003	4.5136	1.2058 X 10 ⁴
	2	1	eliminada	—		
	3	1	6.3	0.026		
	5	3	21.82	0.135		
Modelo de Lange	4	4	eliminada	—	—	—

Los mejores resultados son aquéllos que tienen una U más pequeña, entonces llegamos a que el modelo que mejor se ajusta a los resultados experimentales es el que a continuación se muestra.



Donde las constantes toman los valores de:

$$Q_{11} = 10^{-8.57}$$

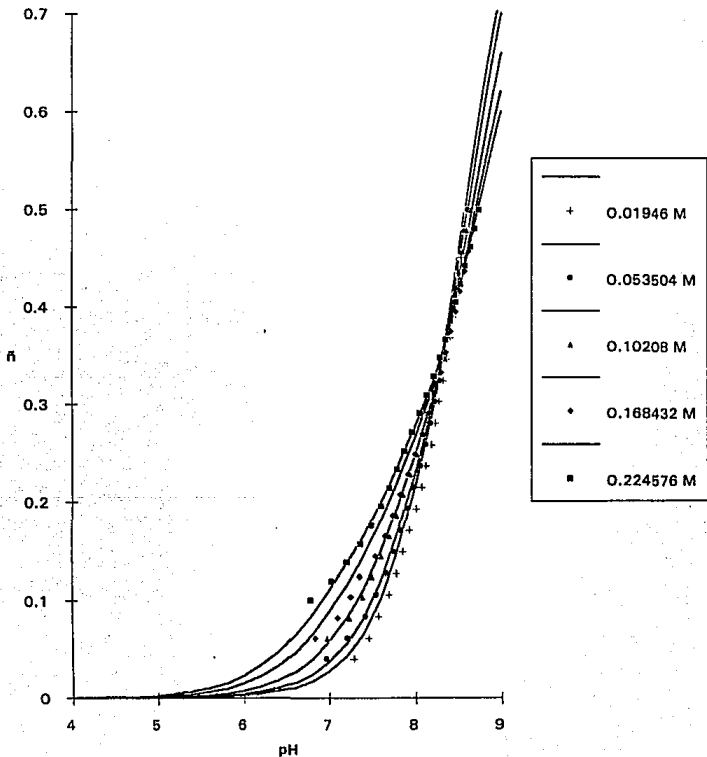
$$Q_{31} = 10^{-6.3}$$

$$Q_{53} = 10^{-21.82}$$

Cabe aclarar que los valores obtenidos en el refinamiento utilizaron solo los valores experimentales hasta un volumen gastado igual a 5.25 ml, esto porque el programa SUPERQUAD solo acepta un número limitado de datos.

La figura 4 muestra gráficas comparativas de \bar{n} vs pH, para el modelo obtenido y los resultados experimentales.

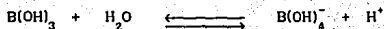
FIGURA 4 : Graficas comparativas de \bar{n} vs pH, para el modelo obtenido y los resultados experimentales.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales pueden ser explicados satisfactoriamente con el modelo propuesto en este trabajo, lo que nos lleva a la conclusión de que las constantes de acidez del tetraborato de sodio en solución acuosa, son las que se indican a continuación:



$$Q_{11} = \frac{[\text{B(OH)}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{B(OH)}_3]} = 10^{-8.57}$$



$$Q_{31} = \frac{[\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-][\text{H}^+]}{[\text{B(OH)}_3]^3} = 10^{-6.3}$$



$$Q_{53} = \frac{[\text{B}_5(\text{OH})_{18}^{3-}][\text{H}^+]^3}{[\text{B(OH)}_3]^5} = 10^{-21.82}$$

Que coinciden satisfactoriamente con el modelo de Mesmer, no olvidando que estos resultados son a I = 2M.

Igualmente se llegó a la conclusión de que el comportamiento químico de Boro en solución acuosa es el mismo cuando se trabaja con ácido bórico y con tetraborato de sodio.

Es necesario señalar entonces que debe tenerse mucho cuidado al utilizar constantes de equilibrio, ya que algunos valores que aparecen en la literatura pueden no ser confiables. Esto puede concluirse en este caso particular, acerca de los datos reportados por Lange⁽¹⁾.

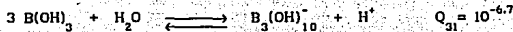
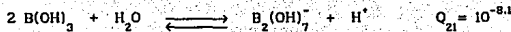
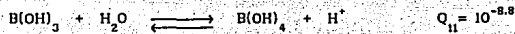
ANEXO 1

ANEXO 1

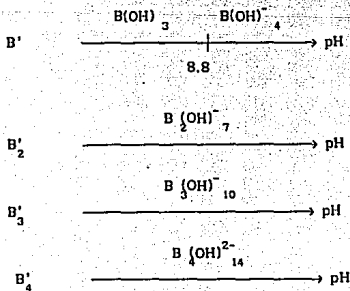
Construcción de los diagramas pB vs pH para los modelos propuestos por Mesmer.

MODELO 1

En este modelo se tienen los siguientes equilibrios con sus respectivas constantes de equilibrio. Estas se presentan a continuación:

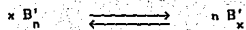


Haciendo uso de las especies generalizadas tenemos:



Para trazar las curvas de de pB vs pH, se lleva a cabo lo siguiente

Proponemos un equilibrio de polinucleación de la forma:



$$K' = \frac{[B'_x]^n}{[B'_n]^x}$$

Igualando $[B'_x] = [B'_n] = B$ obtenemos:

$$K' = \frac{[B]^n}{[B]^x} = B^{n-x}$$

Entonces

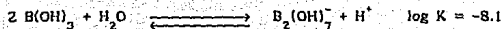
$$\frac{1}{n-x} \log K' = pB$$

Donde B es la concentración total de Boro, de esta manera la gráfica ya tiene significado fuera de la curva. Por encima de la curva predomina la especie B'_n y por debajo de esta predomina la especie B'_x .

Tenemos el equilibrio general de polinucleación (A).

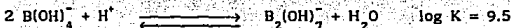
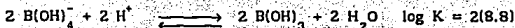


■ Si $pH \leq 8.8$



$$\log K' = -8.1 + pH$$

■ Si $\text{pH} \approx 8.8$

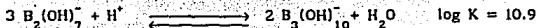
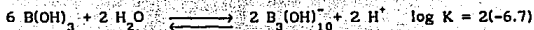
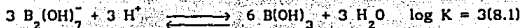


$$\log K' = 9.5 - \text{pH}$$

El segundo equilibrio general de polinucleación (B) es:



Para todo el intervalo de pH tenemos:

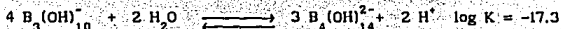
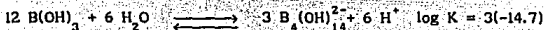
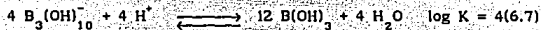


$$\log K' = 10.9 - \text{pH}$$

El tercer y último equilibrio general de polinucleación (C) es:



Para todo el intervalo de pH tenemos:

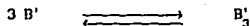


$$\log K' = -17.3 + 2 \text{ pH}$$

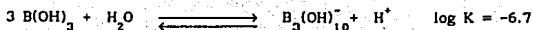
A partir de esta información se traza un gráfico de pB vs pH para cada uno de los tres equilibrios generalizados de polinucleación. Este gráfico será llamado figura 1A.

En la figura 1A se observa que la especie $B_2(OH)_7^-$ dismuta en todo el intervalo de pH, por lo tanto se tiene un nuevo equilibrio general de polinucleación (D), que sustituye a los equilibrios (A) y (B).

Nuevo equilibrio general de polinucleación (D):

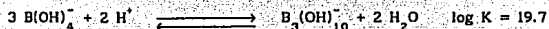
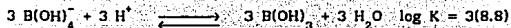


■ Si $\text{pH} \leq 8,8$



$$\log K' = -6.7 + \text{pH}$$

■ Si $\text{pH} \geq 8,8$



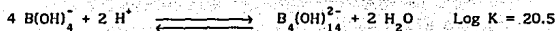
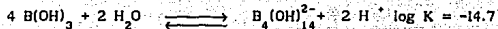
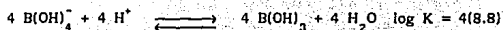
$$\log K' = 19.7 - 2 \text{pH}$$

Trazamos una gráfica (figura 1B) utilizando este nuevo equilibrio, sin embargo se observa que la especie $\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-$ disminuye a $\text{pH} \geq 9.05$, por lo tanto volvemos a tener otro nuevo equilibrio de polinucleación (E) que sustituye a los equilibrios (D) y (C) para $\text{pH} \geq 9.05$

Nuevo equilibrio general de polinucleación (E), para $\text{pH} \geq 9.05$



■ Si pH ≈ 9.05

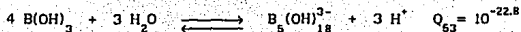
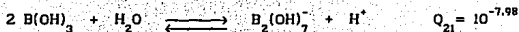
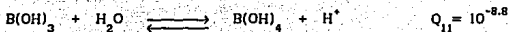


$$\text{Log K}' = 20.5 - 2 \text{ pH}$$

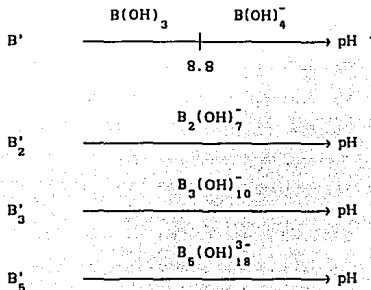
En la figura A se muestra la gráfica final para el modelo 1 de Mesmer, y esta se localiza dentro del texto.

MODELO 2

En este modelo se tienen los siguientes equilibrios con sus respectivas constantes de equilibrio, estas son:

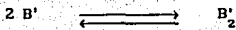


Haciendo uso de las especies generalizadas tenemos:

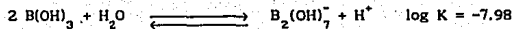


Para trazar las curvas de pB vs pH, se utiliza el mismo algoritmo que en el modelo 1

Tenemos el primer equilibrio general de polinucleación (a).

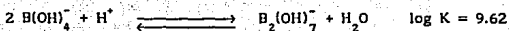
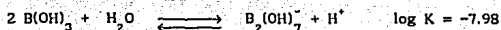
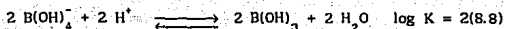


■ Si $\text{pH} \approx 8.8$



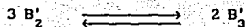
$$\log K' = -7.98 + \text{pH}$$

■ Si $\text{pH} \approx 8.8$

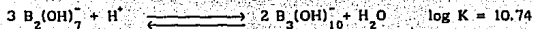
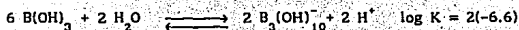
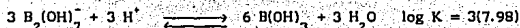


$$\log K' = 9.62 - \text{pH}$$

El segundo equilibrio general de polinucleación (b) es:



Para todo el intervalo de pH tenemos:

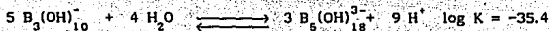
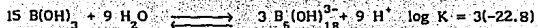
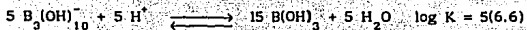


$$\log K' = 10.74 - \text{pH}$$

El tercer y último equilibrio general de polinucleación (c) es:



Para todo el intervalo de pH tenemos:



$$\log K' = -35.4 + 4 \text{ pH}$$

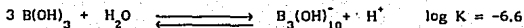
A partir de esta información se traza un gráfico de pB vs pH para cada uno de los tres equilibrios generalizados de polinucleación. Este gráfico será llamado figura 2A.

En la figura 2A se observa que la especie $B_2(OH)_7^-$ dismuta en todo el intervalo de pH, por lo tanto se tiene un nuevo equilibrio general de polinucleación (d) que sustituye a los equilibrios (a) y (b).

Nuevo equilibrio general de polinucleación (d):

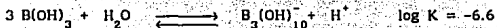
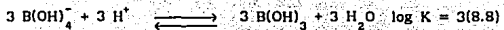


- Si $\text{pH} \leq 8.8$



$$\log K' = -6.6 + \text{pH}$$

- Si $\text{pH} \geq 8.8$



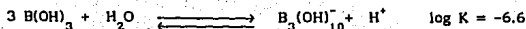
$$\log K' = 19.8 - 2 \text{pH}$$

Trazamos una gráfica (figura 2B) utilizando este nuevo equilibrio, sin embargo se observa que la especie $\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-$ dismuta a $\text{pH} \approx 9.2$ por lo tanto volvemos a tener otro nuevo equilibrio de polinucleación (e) que sustituye a los equilibrios (c) y (d) para $\text{pH} \geq 9.2$

Nuevo equilibrio general de polinucleación (e), para $\text{pH} \geq 9.2$

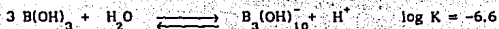
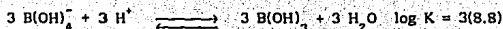


■ Si $\text{pH} \leq 8,8$



$$\log K' = -6.6 + \text{pH}$$

■ Si $\text{pH} \geq 8,8$



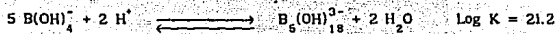
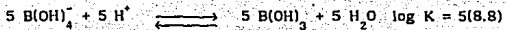
$$\log K' = 19.8 - 2 \text{pH}$$

Trazamos una gráfica (figura 2B) utilizando este nuevo equilibrio, sin embargo se observa que la especie $\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-$ dismuta a $\text{pH} \geq 9.2$ por lo tanto volvemos a tener otro nuevo equilibrio de polinucleación (e) que sustituye a los equilibrios (c) y (d) para $\text{pH} \geq 9.2$.

Nuevo equilibrio general de polinucleación (e), para $\text{pH} \geq 9.2$



■ Si pH \approx 9.2



$$\text{Log K}' = 21.2 - 2 \text{ pH}$$

En la figura B se muestra la gráfica final para el modelo 2 de Mesmer, y esta se localiza dentro del texto.

FIGURA 1A: Diagrama pB vs pH, para los equilibrios generalizados de polinucleación (A), (B) y (C).

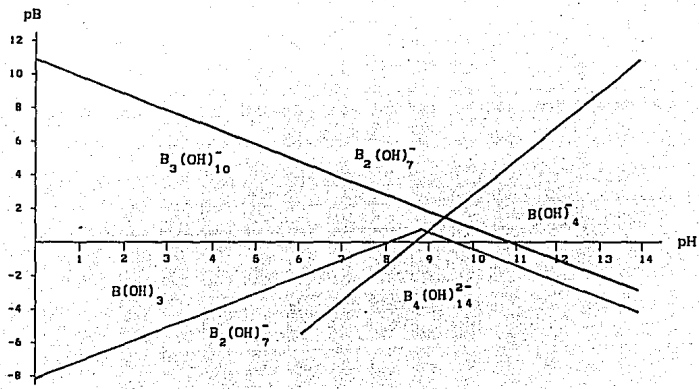


FIGURA 1B: Diagrama pB vs pH, para los equilibrios generalizados de polinucleación (C) y (D).

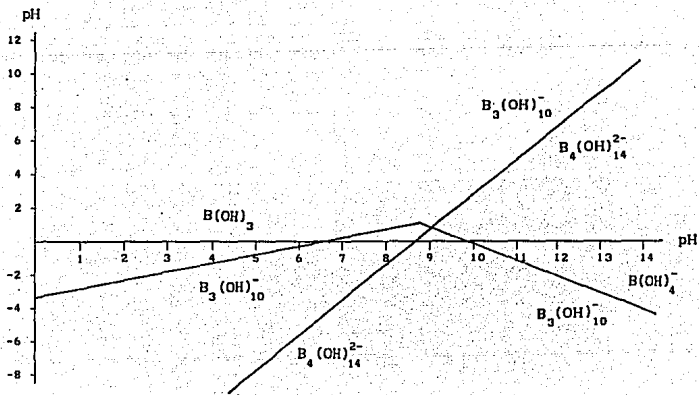


FIGURA 2A: Diagrama pB vs pH, para los equilibrios generalizados de polinucleación (a), (b) y (c).

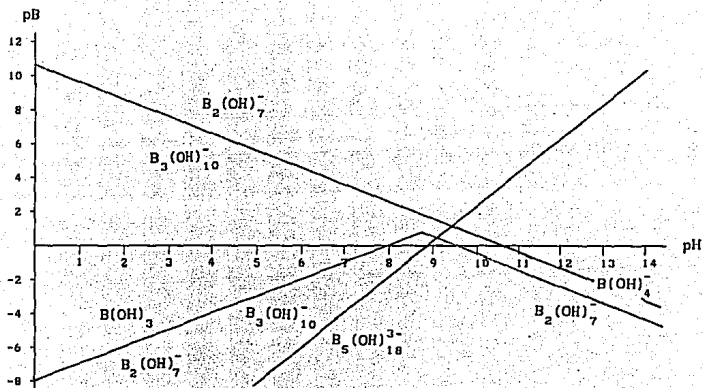
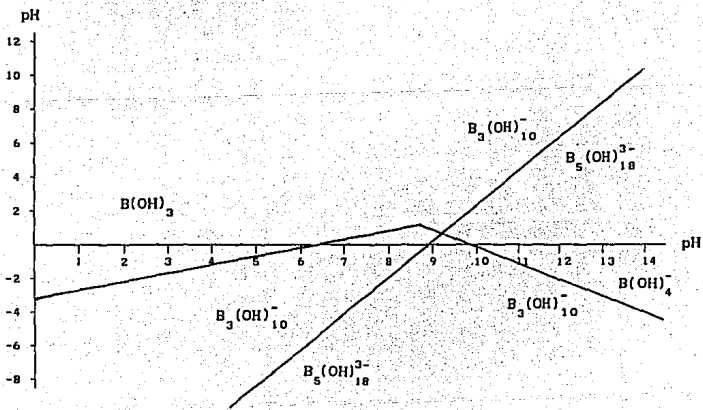


FIGURA 2B: Diagrama pB vs pH, para los equilibrios generalizados de polinucleación (c) y (d).



ANEXO 2

ANEXO 2

A menos de que se indique lo contrario todos los reactivos que fueron usados eran de grado analítico.

■ Preparación de las soluciones de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Primeramente se preparo $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] = 0.025 \text{ M}$ (B1) y por dilución se prepararon las soluciones a valorar desde una concentración 0.0001 M hasta 0.012 M.

Se preparo una segunda solución de $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] = 0.05 \text{ M}$ (B2) por dilución se prepararon las demas soluciones a valorar que van desde una concentración de 0.013 M hasta una concentración de 0.047 M.

■ Preparación de soluciones de HCl.

Se preparo una solución $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ (H1) y a partir de esta por dilución se obtuvieron las soluciones valorantes de concentración desde 0.002 M hasta 0.66 M.

La segunda solución que se preparo fue $[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$ (H2) y por dilución de esta se prepararon el resto de las soluciones valorantes desde una concentración de 0.7 M hasta 0.94 M.

■ Preparación de soluciones de NaOH.

En este caso se preparo una solución $[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$ y a partir de esta se prepararon todas las soluciones que se utilizaron más adelante.

Para conocerla concentración real de cada una de las soluciones utilizados se preparo una solución estandar de ftalato ácido de potasio que es estándar. Con esta solución se estandarizó la solución de NaOH, y a partir de esta se estandarizaron las soluciones de H1 y H2 y estas a su vez sirvieron para estandarizar las soluciones B1 y B2 de acuerdo a Ayres.⁽⁴⁾

ANEXO 3

A N E X O 3

[Bórax] .001216 M	[HCl] .0213 M		[Bórax] .002432 M	[HCl] .0426 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}	Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.445	0.49856	0	8.59	0.499
0.25	8.415	0.47676	0.5	8.515	0.45536
0.5	8.37	0.45499	0.75	8.48	0.43352
0.75	8.33	0.43319	1	8.44	0.41169
1	8.29	0.41146	1.25	8.4	0.38986
1.25	8.255	0.38957	1.5	8.36	0.36802
1.5	8.21	0.36777	1.75	8.315	0.34618
1.75	8.165	0.34595	2	8.27	0.32434
2	8.12	0.32413	2.25	8.225	0.30249
2.25	8.06	0.30232	2.5	8.175	0.28064
2.5	8.01	0.28049	2.75	8.125	0.25879
2.75	7.94	0.25868	3	8.07	0.23693
3	7.87	0.23685	3.25	8.02	0.21507
3.25	7.8	0.21501	3.5	7.94	0.19322
3.5	7.7	0.19319	3.75	7.865	0.17136
3.75	7.61	0.17135	4	7.79	0.1495
4	7.47	0.14951	4.25	7.71	0.12763
4.25	7.29	0.12768	4.5	7.6	0.10577
4.5	7.01	0.10584	4.75	7.46	0.08391
4.75	6.67	0.08401	5	7.26	0.06204
5	6.26	0.0622	5.25	6.97	0.04018
5.25	5.93	0.04046	5.5	6.185	0.01837
5.55	5.52	0.01461	5.75	5.44	-0.0032
5.75	5.015	-0.0014	6	3.65	0.00028
6	4.04	-0.0045	6.25	3.28	0.0133
6.25	3.64	0.0056	6.5	3.05	0.03424
6.5	3.42	0.01904	6.75	2.91	0.05236
6.75	3.28	0.03128	7	2.79	0.07698
7	3.16	0.04907	7.25	2.71	0.09453
7.25	3.075	0.0631	7.5	2.64	0.11395
7.5	3.01	0.07418	7.75	2.58	0.13353
7.75	2.935	0.09703	8	2.53	0.15125
8	2.88	0.11373	8.25	2.48	0.174
8.25	2.83	0.13171	8.5	2.435	0.19729
8.5	2.79	0.14567	8.75	2.4	0.21451
8.75	2.75	0.16324	9	2.36	0.24125
9	2.715	0.17937	9.5	2.3	0.28106
9.25	2.68	0.19887	10	2.25	0.31786
9.5	2.65	0.21568			
9.75	2.62	0.23542			
10	2.6	0.24389			

[Bórax]	[HCl]	
.003648 M	.0639 M	
Vol (ml)	pH	κ
0	8.615	0.49929
0.25	8.58	0.47745
0.5	8.545	0.4556
0.75	8.505	0.43375
1	8.465	0.41191
1.25	8.425	0.39005
1.5	8.385	0.3682
1.75	8.34	0.34634
2	8.3	0.32448
2.25	8.26	0.30261
2.5	8.215	0.28075
2.75	8.16	0.25889
3	8.105	0.23702
3.25	8.05	0.21515
3.5	7.99	0.19328
3.75	7.915	0.17142
4	7.845	0.14954
4.25	7.77	0.12767
4.5	7.68	0.10579
4.75	7.555	0.08392
5	7.41	0.06204
5.25	7.19	0.04017
5.5	6.79	0.0183
5.75	5.57	-0.0034
6	3.46	0.00112
6.25	3.07	0.01823
6.5	2.88	0.0328
6.75	2.735	0.052
7	2.625	0.07219
7.25	2.545	0.08874
7.5	2.47	0.11018
7.75	2.41	0.12918
8	2.36	0.14635
8.25	2.315	0.164
8.5	2.27	0.18615
8.75	2.235	0.20239
9	2.2	0.22199
9.25	2.17	0.2389
9.5	2.145	0.25199
9.75	2.115	0.2745
10	2.085	0.30036

[Bórax]	[HCl]	
.004864 M	.0852 M	
Vol (ml)	pH	κ
0	8.615	0.49947
0.25	8.58	0.47761
0.55	8.535	0.45138
0.75	8.51	0.43389
1	8.47	0.41203
1.25	8.43	0.39017
1.5	8.39	0.3683
1.75	8.345	0.34644
2	8.305	0.32456
2.25	8.255	0.3027
2.5	8.215	0.28082
2.75	8.17	0.25895
3	8.115	0.23708
3.25	8.065	0.2152
3.5	8.01	0.19332
3.75	7.94	0.17145
4	7.865	0.14957
4.25	7.79	0.12769
4.5	7.7	0.10581
4.75	7.575	0.08393
5	7.46	0.06205
5.25	7.28	0.04017
5.5	6.96	0.01829
5.75	6.31	-0.0036
6	3.59	-0.0107
6.25	3.035	0.00596
6.5	2.81	0.02067
6.75	2.675	0.03211
7	2.525	0.06185
7.25	2.455	0.07145
7.5	2.375	0.09239
7.75	2.31	0.11199
8	2.26	0.12699
8.25	2.205	0.15093
8.5	2.17	0.16212
8.75	2.125	0.18654
9	2.095	0.1991
9.25	2.06	0.22034
9.5	2.03	0.23878
9.75	2.005	0.25325
10	1.97	0.28507

[Bórax] .00608 M Vol (ml)	[HCl] .1065 M pH	\bar{n}
0	8.54	0.49964
0.25	8.515	0.47776
0.5	8.48	0.45589
0.75	8.445	0.43402
1	8.4	0.41215
1.25	8.36	0.39028
1.5	8.32	0.3684
1.75	8.275	0.34653
2	8.23	0.32465
2.25	8.19	0.30277
2.5	8.135	0.2809
2.75	8.085	0.25902
3	8.03	0.23714
3.25	7.96	0.21526
3.5	7.895	0.19338
3.75	7.825	0.17149
4	7.75	0.14961
4.25	7.65	0.12773
4.75	7.41	0.08396
4.85	7.34	0.0752
4.95	7.26	0.06645
5	7.205	0.06207
5.15	7.035	0.04894
5.25	6.86	0.04019
5.35	6.6	0.03144
5.5	4.87	0.01891
5.75	3.2	0.02533
6	2.85	0.03956
6.25	2.67	0.05151
6.5	2.54	0.06472
6.75	2.445	0.07633
7	2.365	0.0892
7.25	2.3	0.10099
7.5	2.24	0.11524
7.75	2.195	0.12436
8	2.15	0.13701
8.25	2.11	0.14929
8.5	2.07	0.16502
8.75	2.04	0.17429
9	2.01	0.18591
9.25	1.975	0.20599
9.5	1.945	0.22334
9.75	1.92	0.23682
10	1.9	0.24536

[Bórax] .007296 M Vol (ml)	[HCl] .1278 M pH	\bar{n}
0	8.615	0.49965
0.25	8.58	0.47778
0.5	8.54	0.45591
0.75	8.5	0.43404
1	8.455	0.41217
1.25	8.415	0.39029
1.5	8.37	0.36842
1.75	8.32	0.34655
2	8.28	0.32467
2.25	8.23	0.30279
2.5	8.18	0.28091
2.75	8.13	0.25903
3	8.07	0.23715
3.25	7.995	0.21527
3.5	7.925	0.19339
3.75	7.845	0.1715
4	7.765	0.14962
4.25	7.655	0.12773
4.5	7.535	0.10585
4.75	7.36	0.08396
5	7.16	0.06208
5.25	6.64	0.0402
5.5	4.685	0.01908
5.75	2.96	0.03829
6	2.65	0.06042
6.25	2.48	0.08026
6.5	2.355	0.10169
6.75	2.25	0.12752
7	2.175	0.148
7.25	2.1	0.17667
7.5	2.045	0.1984
7.75	1.99	0.22622
8	1.945	0.25048
8.25	1.9	0.28
8.5	1.865	0.30262
8.75	1.83	0.32917
9	1.805	0.34525
9.25	1.775	0.37153
9.5	1.745	0.40147
9.75	1.72	0.4263
10	1.695	0.4541

[Bórax]	[HCl]	
.008512 M	.1491 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.64	0.49968
0.25	8.595	0.47781
0.5	8.55	0.45594
0.75	8.505	0.43407
1	8.46	0.4122
1.25	8.42	0.39032
1.5	8.38	0.36844
1.75	8.33	0.34657
2	8.28	0.32469
2.25	8.23	0.30281
2.5	8.18	0.28093
2.75	8.13	0.25904
3	8.07	0.23716
3.25	8	0.21528
3.5	7.93	0.1934
3.75	7.85	0.17151
4	7.77	0.14962
4.25	7.67	0.12774
4.5	7.57	0.10585
4.75	7.4	0.08397
5	7.2	0.06208
5.25	6.77	0.04019
5.5	4.25	0.02013
5.75	2.89	0.03859
6	2.625	0.05251
6.25	2.44	0.07258
6.5	2.31	0.09327
6.75	2.22	0.10968
7	2.14	0.12948
7.25	2.075	0.14798
7.5	2.02	0.16569
7.75	1.955	0.1975
8	1.915	0.21369
8.25	1.87	0.23901
8.5	1.83	0.26382
8.75	1.8	0.2806
9	1.77	0.30032
9.25	1.74	0.32319
9.5	1.71	0.34945
9.75	1.69	0.36267
10	1.67	0.37769

[Bórax]	[HCl]	
.009728 M	.1704 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.585	0.49975
0.25	8.56	0.47787
0.5	8.51	0.456
0.75	8.47	0.43412
1	8.43	0.41224
1.25	8.35	0.39037
1.5	8.305	0.36849
1.75	8.255	0.34661
2	8.205	0.32473
2.25	8.145	0.30285
2.5	8.085	0.28096
2.75	8.02	0.25908
3	7.93	0.2372
3.25	7.855	0.21531
3.5	7.77	0.19342
3.75	7.675	0.17153
4	7.55	0.14965
4.25	7.4	0.12776
4.5	7.205	0.10587
4.75	6.79	0.08398
5	4.29	0.06354
5.25	2.71	0.09556
5.5	2.43	0.12428
5.75	2.28	0.14678
6	2.135	0.18543
6.25	2.04	0.21629
6.5	1.95	0.25655
6.75	1.88	0.29333
7	1.82	0.33035
7.25	1.77	0.36474
7.5	1.72	0.40627
7.75	1.67	0.45584
8	1.62	0.51445
8.5	1.56	0.58369
9	1.5	0.67072
9.5	1.425	0.81735
10	1.35	1.0017

[Bórax] .010944 M	[HCl] .1917 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.635	0.49975
0.25	8.59	0.47788
0.5	8.545	0.45601
0.75	8.485	0.43414
1	8.44	0.41226
1.25	8.385	0.39038
1.5	8.335	0.3685
1.75	8.275	0.34662
2	8.225	0.32474
2.25	8.15	0.30286
2.5	8.1	0.28097
2.75	8.03	0.25908
3	7.945	0.2372
3.25	7.85	0.21531
3.5	7.76	0.19343
3.75	7.63	0.17154
4	7.5	0.14965
4.25	7.295	0.12776
4.5	6.97	0.10588
4.85	4.235	0.07668
5	2.915	0.09265
5.25	2.53	0.11469
5.5	2.32	0.13966
5.75	2.17	0.1686
6	2.08	0.18731
6.25	1.98	0.22171
6.5	1.91	0.24829
6.9	1.82	0.28915
7	1.8	0.29966
7.5	1.72	0.3437
8	1.65	0.39257
8.5	1.59	0.44254
9	1.55	0.47147
9.5	1.51	0.50803
10	1.47	0.55303

[Bórax] .01216 M	[HCl] .213 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.605	0.49979
0.25	8.56	0.47792
0.5	8.52	0.45604
0.75	8.475	0.43416
1	8.435	0.41227
1.25	8.39	0.39039
1.5	8.345	0.36851
1.75	8.3	0.34662
2	8.26	0.32474
2.25	8.205	0.30285
2.5	8.16	0.28097
2.75	8.1	0.25908
3	8.045	0.23719
3.25	7.955	0.21531
3.5	7.91	0.19342
3.75	7.83	0.17153
4	7.75	0.14964
4.25	7.645	0.12775
4.5	7.535	0.10586
4.75	7.385	0.08397
5	7.18	0.06208
5.25	6.82	0.04019
5.5	5.47	0.01837
5.75	2.885	0.02628
6	2.525	0.04325
6.25	2.335	0.05956
6.5	2.21	0.07396
6.75	2.1	0.09417
7	2.01	0.11596
7.25	1.945	0.13221
7.5	1.88	0.15481
7.75	1.835	0.16844
8	1.78	0.19513
8.5	1.71	0.22457
9	1.65	0.25487
9.5	1.59	0.29683
10	1.54	0.3357

[Bórax]	[HCl]	
.013376 M	.2343 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.61	0.49981
0.25	8.575	0.47793
0.5	8.535	0.45605
0.75	8.495	0.43416
1	8.445	0.41228
1.25	8.405	0.3904
1.5	8.355	0.36852
1.75	8.31	0.34663
2	8.26	0.32475
2.25	8.21	0.30286
2.5	8.16	0.28097
2.75	8.115	0.25908
3	8.05	0.2372
3.25	7.985	0.21531
3.5	7.92	0.19342
3.75	7.84	0.17153
4	7.765	0.14964
4.25	7.67	0.12775
4.5	7.55	0.10586
4.75	7.415	0.08397
5	7.21	0.06208
5.25	6.965	0.04019
5.65	4.75	0.00553
5.75	3.025	0.01608
6	2.515	0.03846
6.25	2.3	0.05799
6.5	2.16	0.07683
6.75	2.05	0.09788
7	1.95	0.12599
7.25	1.875	0.15041
7.5	1.815	0.17222
7.75	1.76	0.19638
8	1.715	0.21724
8.5	1.64	0.25651
9	1.57	0.30536
9.5	1.517	0.3443
10	1.465	0.39295

[Bórax]	[HCl]	
.014592 M	.2556 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.63	0.49982
0.25	8.59	0.47794
0.5	8.55	0.45605
0.75	8.505	0.43417
1	8.46	0.41229
1.25	8.41	0.39041
1.5	8.36	0.36853
1.75	8.31	0.34664
2	8.26	0.32475
2.25	8.21	0.30287
2.5	8.155	0.28098
2.75	8.1	0.25909
3	8.04	0.2372
3.25	7.955	0.21532
3.5	7.895	0.19343
3.75	7.805	0.17154
4	7.725	0.14965
4.25	7.63	0.12776
4.5	7.505	0.10587
4.75	7.355	0.08397
5	7.135	0.06208
5.25	6.61	0.0402
5.5	3.915	0.02061
5.75	2.605	0.04384
6	2.34	0.06222
6.25	2.15	0.08906
6.5	2.025	0.11348
6.75	1.91	0.14805
7	1.84	0.16924
7.25	1.77	0.19817
7.5	1.72	0.21856
7.75	1.67	0.2443
8	1.63	0.26523
8.25	1.59	0.29049
8.5	1.55	0.3205
8.75	1.52	0.3416
9	1.485	0.37353
9.25	1.46	0.39382
9.5	1.43	0.42545
9.75	1.405	0.45181
10	1.38	0.48123

[Bórax] .01658 M Vol (ml)	[HCl] .2769 M pH	\bar{n}
0	8.595	0.49985
0.25	8.56	0.479
0.5	8.52	0.45814
0.75	8.475	0.43729
1	8.43	0.41643
1.25	8.38	0.39558
1.5	8.335	0.37472
1.75	8.285	0.35386
2	8.23	0.33301
2.25	8.175	0.31215
2.5	8.12	0.29129
2.75	8.06	0.27043
3	7.99	0.24957
3.25	7.91	0.22871
3.5	7.84	0.20785
3.75	7.755	0.18699
4	7.66	0.16613
4.25	7.555	0.14526
4.5	7.42	0.1244
4.75	7.225	0.10354
5	6.945	0.08268
5.25	6.05	0.06183
5.5	2.795	0.06777
5.75	2.43	0.08252
6	2.22	0.10093
6.25	2.1	0.11303
6.5	1.99	0.13176
6.75	1.905	0.1495
7	1.83	0.16988
7.25	1.775	0.18459
7.5	1.73	0.19675
7.75	1.675	0.22105
8	1.64	0.23279
8.25	1.605	0.24741
8.5	1.57	0.26516
8.75	1.54	0.28041
9	1.51	0.2984
9.25	1.485	0.31257
9.5	1.465	0.32183
9.75	1.44	0.34013
10	1.42	0.35295

[Bórax] .017864 M Vol (ml)	[HCl] .2982 M pH	\bar{n}
0	8.6	0.49986
0.25	8.565	0.479
0.5	8.52	0.45815
0.75	8.475	0.4373
1	8.435	0.41644
1.25	8.38	0.39558
1.5	8.34	0.37472
1.75	8.295	0.35387
2	8.245	0.33301
2.25	8.2	0.31215
2.5	8.145	0.29129
2.75	8.09	0.27043
3	8.035	0.24957
3.25	7.955	0.22871
3.5	7.9	0.20785
3.75	7.825	0.18699
4	7.73	0.16612
4.25	7.645	0.14526
4.5	7.55	0.1244
4.75	7.41	0.10354
5	7.26	0.08267
5.25	6.99	0.06181
5.5	6.44	0.04095
5.75	2.985	0.03623
6	2.465	0.05294
6.25	2.25	0.06689
6.5	2.1	0.0831
6.75	1.96	0.11078
7	1.895	0.11893
7.25	1.83	0.1319
7.5	1.765	0.1505
7.75	1.71	0.16832
8	1.665	0.18338
8.5	1.59	0.21143
9	1.52	0.24753
9.5	1.465	0.27792
10	1.415	0.31123

[Bórax] .01914 M	[HCl] .3195 M	\bar{n}	[Bórax] .021692 M	[HCl] .3621 M	\bar{n}
Vol (ml)	pH		Vol (ml)	pH	
0	8.615	0.49986	0	8.63	0.49988
0.25	8.575	0.47901	0.25	8.59	0.47902
0.5	8.53	0.45816	0.5	8.55	0.45816
0.75	8.485	0.4373	0.75	8.5	0.43731
1	8.445	0.41644	1	8.455	0.41645
1.25	8.405	0.39558	1.25	8.405	0.39559
1.5	8.355	0.37473	1.5	8.36	0.37474
1.75	8.305	0.35387	1.75	8.31	0.35388
2	8.26	0.33301	2	8.26	0.33302
2.25	8.21	0.31215	2.25	8.21	0.31216
2.5	8.16	0.29129	2.5	8.155	0.2913
2.75	8.095	0.27043	2.75	8.09	0.27044
3	8.045	0.24957	3	8.025	0.24958
3.25	7.94	0.22871	3.25	7.96	0.22871
3.5	7.905	0.20785	3.5	7.9	0.20785
3.75	7.835	0.18699	3.75	7.815	0.18699
4	7.75	0.16612	4	7.725	0.16613
4.25	7.675	0.14526	4.25	7.635	0.14526
4.5	7.58	0.1244	4.5	7.52	0.1244
4.75	7.46	0.10354	4.75	7.38	0.10354
5	7.29	0.08267	5	7.2	0.08268
5.25	7.08	0.06181	5.25	6.925	0.06181
5.5	6.7	0.04095	5.5	6.17	0.04096
5.75	3.445	0.02531	5.75	2.795	0.04068
6	2.58	0.03769	6	2.345	0.05754
6.25	2.29	0.05371	6.25	2.13	0.07447
6.5	2.105	0.07338	6.5	1.98	0.09385
6.75	2.005	0.08317	6.75	1.89	0.10513
7	1.895	0.10538	7	1.805	0.1216
7.5	1.76	0.13505	7.5	1.67	0.15738
7.75	1.705	0.15072	8	1.57	0.19212
8	1.655	0.16761	8.5	1.49	0.2269
8.5	1.58	0.19252	9	1.43	0.25409
9	1.51	0.22512	9.5	1.37	0.29213
9.5	1.45	0.25859	10	1.325	0.31973
10	1.4	0.28935			

[Bórax] .02552 M	[HCl] .426 M	
Vol (ml)	pH	n
0	8.64	0.49989
0.25	8.595	0.47904
0.5	8.55	0.45818
0.75	8.5	0.43732
1	8.455	0.41646
1.25	8.4	0.39561
1.5	8.355	0.37475
1.75	8.3	0.35389
2	8.25	0.33303
2.25	8.195	0.31217
2.5	8.135	0.2913
2.75	8.08	0.27044
3	8.02	0.24958
3.25	7.945	0.22872
3.5	7.87	0.20786
3.75	7.795	0.18699
4	7.705	0.16613
4.25	7.61	0.14527
4.5	7.5	0.1244
4.75	7.38	0.10354
5	7.23	0.08268
5.25	6.98	0.06181
5.5	6.4	0.04095
5.75	2.92	0.03321
6	2.345	0.04879
6.25	2.105	0.06489
6.5	1.94	0.08458
6.75	1.825	0.10298
7	1.735	0.12132
7.25	1.66	0.14028
7.5	1.6	0.157
7.75	1.545	0.17574
8	1.5	0.19164
8.5	1.415	0.23136
9	1.35	0.26517
9.5	1.285	0.31188
10	1.24	0.34182

[Bórax] .029348 M	[HCl] .4899 M	
Vol (ml)	pH	n
0	8.645	0.49991
0.25	8.605	0.47905
0.5	8.565	0.45819
0.75	8.51	0.43733
1	8.46	0.41647
1.25	8.415	0.39561
1.5	8.36	0.37475
1.75	8.315	0.35389
2	8.26	0.33303
2.25	8.2	0.31217
2.5	8.15	0.29131
2.75	8.08	0.27045
3	8.02	0.24958
3.25	7.945	0.22872
3.5	7.87	0.20786
3.75	7.8	0.187
4	7.705	0.16613
4.25	7.62	0.14527
4.5	7.51	0.1244
4.75	7.38	0.10354
5	7.23	0.08268
5.25	6.99	0.06181
5.5	6.63	0.04095
5.75	3.35	0.02432
6	2.365	0.04039
6.25	2.095	0.05535
6.5	1.92	0.07321
6.75	1.8	0.08985
7	1.705	0.1073
7.25	1.625	0.12618
7.5	1.565	0.14074
7.75	1.51	0.1572
8	1.455	0.17888
8.25	1.41	0.19751
8.5	1.37	0.21571
8.75	1.335	0.2325
9	1.3	0.25261
9.5	1.24	0.29041
10	1.19	0.32536

[Bórax] .0319 M Vol (ml)	[HCl] 5325 M pH	\bar{n}
0	8.725	0.4999
0.25	8.685	0.47904
0.5	8.63	0.45818
0.75	8.58	0.43733
1	8.525	0.41647
1.25	8.435	0.39562
1.5	8.425	0.37475
1.75	8.37	0.35389
2	8.31	0.33303
2.25	8.255	0.31217
2.5	8.2	0.29131
2.75	8.14	0.27045
3	8.07	0.24958
3.25	8	0.22872
3.5	7.92	0.20786
3.75	7.835	0.187
4	7.75	0.16613
4.25	7.65	0.14527
4.5	7.55	0.1244
4.75	7.425	0.10354
5	7.265	0.08268
5.25	7.04	0.06181
5.5	6.665	0.04095
5.75	4.35	0.02047
6	2.32	0.04123
6.25	2.02	0.06255
6.5	1.85	0.08258
6.75	1.74	0.09848
7	1.635	0.12279
7.25	1.55	0.14779
7.5	1.49	0.16566
7.75	1.43	0.18946
8	1.375	0.21565
8.25	1.33	0.23847
8.5	1.29	0.26081
8.75	1.255	0.28159
9	1.22	0.30605
9.5	1.16	0.3523
10	1.09	0.42978

[Bórax] .034452 M Vol (ml)	[HCl] .5751 M pH	\bar{n}
0	8.71	0.49991
0.25	8.665	0.47905
0.5	8.605	0.45819
0.75	8.555	0.43734
1	8.495	0.41648
1.25	8.45	0.39562
1.5	8.385	0.37476
1.75	8.33	0.3539
2	8.265	0.33304
2.25	8.21	0.31218
2.5	8.145	0.29131
2.75	8.07	0.27045
3	7.99	0.24959
3.25	7.915	0.22873
3.5	7.82	0.20786
3.75	7.74	0.187
4	7.64	0.16614
4.25	7.525	0.14527
4.5	7.385	0.12441
4.75	7.22	0.10354
5	7.01	0.08268
5.25	6.51	0.06182
5.5	2.955	0.04988
5.75	2.17	0.07478
6	1.9	0.10153
6.25	1.75	0.12352
6.5	1.62	0.15418
6.75	1.53	0.17968
7	1.455	0.20591
7.25	1.385	0.23728
7.5	1.325	0.26886
7.75	1.28	0.29301
8	1.235	0.32227
8.5	1.16	0.37793
9	1.1	0.42898
9.5	1.045	0.48562
10	1	0.53614

[Bórax]	[HCl]	
.035728 M	.5964 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.72	0.49991
0.25	8.67	0.47905
0.5	8.625	0.45819
0.75	8.57	0.43734
1	8.52	0.41648
1.25	8.46	0.39562
1.5	8.4	0.37476
1.75	8.35	0.3539
2	8.28	0.33304
2.25	8.22	0.31218
2.5	8.155	0.29131
2.75	8.08	0.27045
3	8.01	0.24959
3.25	7.925	0.22873
3.5	7.84	0.20786
3.75	7.75	0.187
4	7.66	0.16614
4.25	7.55	0.14527
4.5	7.41	0.12441
4.75	7.255	0.10354
5	7.05	0.08268
5.25	6.685	0.06181
5.5	3.5	0.0434
5.75	2.23	0.06602
6	1.94	0.0892
6.25	1.765	0.11358
6.5	1.62	0.14716
6.75	1.53	0.171
7	1.455	0.19554
7.25	1.385	0.22506
7.5	1.325	0.25476
7.75	1.28	0.2773
8	1.23	0.31025
8.25	1.195	0.33173
8.5	1.155	0.36351
8.75	1.125	0.38624
9	1.095	0.41228
9.25	1.07	0.43371
9.5	1.04	0.46651
9.75	1.015	0.49402
10	1	0.50504

[Bórax]	[HCl]	
.042108 M	.7029 M	
Vol (ml)	pH	\bar{n}
0	8.73	0.49992
0.25	8.68	0.47906
0.5	8.625	0.4582
0.75	8.57	0.43735
1	8.515	0.41649
1.25	8.455	0.39563
1.5	8.395	0.37477
1.75	8.335	0.3539
2	8.275	0.33304
2.25	8.205	0.31218
2.5	8.145	0.29132
2.75	8.08	0.27046
3	8.005	0.24959
3.25	7.925	0.22873
3.5	7.835	0.20787
3.75	7.745	0.187
4	7.655	0.16614
4.25	7.54	0.14527
4.5	7.345	0.12441
4.75	7.25	0.10354
5	7.105	0.08268
5.25	6.83	0.06181
5.5	6.345	0.04095
5.75	2.605	0.03652
6	2.035	0.06056
6.25	1.795	0.08544
6.5	1.635	0.11296
6.75	1.52	0.14012
7	1.425	0.17013
7.25	1.355	0.19507
7.5	1.29	0.22419
7.75	1.225	0.26162
8	1.185	0.2821
8.5	1.105	0.33601
9	1.035	0.39516
9.5	0.97	0.46414
10	0.92	0.52192

[Bórax] .04466 M Vol (ml)	[HCl] .6798 M pH	\bar{n}
0	8.725	0.49993
0.25	8.675	0.48091
0.5	8.62	0.46189
0.75	8.565	0.44287
1	8.505	0.42385
1.25	8.445	0.40482
1.5	8.385	0.3858
1.75	8.32	0.36678
2	8.255	0.34776
2.25	8.19	0.32873
2.5	8.12	0.30971
2.75	8.05	0.29069
3	7.945	0.27166
3.25	7.86	0.25264
3.5	7.77	0.23361
3.75	7.68	0.21459
4	7.575	0.19556
4.25	7.46	0.17654
4.5	7.32	0.15751
4.75	7.17	0.13848
5	6.955	0.11946
5.25	6.63	0.10043
5.5	5.63	0.08142
5.75	2.245	0.09788
6	1.89	0.12412
6.25	1.7	0.14998
6.5	1.57	0.17555
6.75	1.47	0.20156
7	1.385	0.23022
7.25	1.32	0.25499
7.5	1.26	0.28296
7.75	1.21	0.30882
8	1.165	0.33523
8.25	1.125	0.36115
8.5	1.09	0.38544
8.75	1.055	0.41356
9	1.02	0.44584
9.25	0.985	0.48265
9.5	0.96	0.50738
9.75	0.94	0.52599
10	0.905	0.57491

[Bórax] .048488 M Vol (ml)	[HCl] .7381 M pH	\bar{n}
0	8.745	0.49993
0.25	8.69	0.48091
0.5	8.63	0.46189
0.75	8.57	0.44287
1	8.51	0.42385
1.25	8.45	0.40482
1.5	8.385	0.3858
1.75	8.325	0.36678
2	8.26	0.34775
2.25	8.19	0.32873
2.5	8.12	0.3097
2.75	8.045	0.29068
3	7.965	0.27165
3.25	7.88	0.25263
3.5	7.798	0.2336
3.75	7.7	0.21457
4	7.6	0.19555
4.25	7.485	0.17652
4.5	7.36	0.15749
4.75	7.21	0.13847
5	7.025	0.11944
5.25	6.75	0.10041
5.5	6.235	0.08139
5.75	2.505	0.08033
6	1.97	0.10521
6.25	1.73	0.13231
6.5	1.57	0.16209
6.75	1.455	0.19151
7	1.36	0.22379
7.25	1.285	0.25447
7.5	1.22	0.28644
7.75	1.165	0.31741
8	1.11	0.35537
8.25	1.07	0.38333
8.5	1.03	0.41603
8.75	0.99	0.45395
9	0.955	0.48982
9.25	0.925	0.52211
9.5	0.895	0.5583
9.75	0.87	0.58905
10	0.845	0.62295

[Bórax] .05104 M Vol (ml)	[HCl] .7769 M pH	\bar{n}
0	8.75	0.49993
0.25	8.7	0.48091
0.5	8.645	0.46189
0.75	8.585	0.44287
1	8.525	0.42385
1.25	8.46	0.40483
1.5	8.4	0.38581
1.75	8.335	0.36679
2	8.27	0.34776
2.25	8.2	0.32874
2.5	8.13	0.30972
2.75	8.055	0.29069
3	7.97	0.27167
3.25	7.885	0.25264
3.5	7.8	0.23362
3.75	7.705	0.21459
4	7.605	0.19557
4.25	7.495	0.17654
4.5	7.365	0.15752
4.75	7.215	0.13849
5	7.035	0.11946
5.25	6.775	0.10044
5.5	6.325	0.08141
5.75	2.65	0.07461
6	1.98	0.1008
6.25	1.72	0.12933
6.5	1.56	0.15775
6.75	1.44	0.18813
7	1.345	0.21956
7.25	1.27	0.24941
7.5	1.205	0.28054
7.75	1.15	0.31068
8	1.105	0.3373
8.25	1.06	0.36912
8.5	1.02	0.40038
8.75	0.975	0.4437
9	0.94	0.47864
9.25	0.91	0.51009
9.5	0.88	0.54536
9.75	0.855	0.57529
10	0.83	0.60831

[Bórax] .056144 M Vol (ml)	[HCl] .8646 M pH	\bar{n}
0	8.77	0.49993
0.25	8.715	0.48091
0.5	8.65	0.4619
0.75	8.59	0.44287
1	8.525	0.42385
1.25	8.46	0.40483
1.5	8.395	0.38581
1.75	8.33	0.36679
2	8.26	0.34776
2.25	8.185	0.32874
2.5	8.11	0.30972
2.75	8.03	0.29069
3	7.94	0.27167
3.25	7.85	0.25264
3.5	7.76	0.23362
3.75	7.66	0.21459
4	7.55	0.19556
4.25	7.43	0.17654
4.5	7.3	0.15751
4.75	7.14	0.13849
5	6.94	0.11946
5.25	6.67	0.10043
5.5	6.13	0.08141
5.75	2.4	0.08215
6	1.85	0.1138
6.25	1.65	0.13647
6.5	1.495	0.16626
6.75	1.385	0.19454
7	1.3	0.22166
7.25	1.225	0.25192
7.5	1.165	0.27941
7.75	1.11	0.30939
8	1.075	0.32574
8.25	1.02	0.36752
8.5	0.985	0.39237
8.75	0.94	0.43478
9	0.905	0.46894
9.25	0.88	0.49159
9.5	0.85	0.52546
9.75	0.82	0.56334
10	0.8	0.58579

[Bórax] .059972 M	[HCl] .9129 M	- α
Vol (ml)	pH	
0	8.765	0.49994
0.25	8.705	0.48092
0.5	8.645	0.4619
0.75	8.58	0.44288
1	8.515	0.42385
1.25	8.45	0.40483
1.5	8.385	0.38581
1.75	8.315	0.36678
2	8.245	0.34776
2.25	8.17	0.32874
2.5	8.095	0.30971
2.75	8.015	0.29068
3	7.925	0.27166
3.25	7.835	0.25263
3.5	7.74	0.23361
3.75	7.64	0.21458
4	7.535	0.19555
4.25	7.415	0.17653
4.5	7.285	0.1575
4.75	7.13	0.13847
5	6.94	0.11945
5.25	6.685	0.10042
5.5	6.235	0.08139
5.75	2.235	0.08942
6	1.915	0.10012
6.25	1.655	0.1281
6.5	1.49	0.15771
6.75	1.375	0.18577
7	1.28	0.21663
7.25	1.205	0.24591
7.5	1.14	0.27646
7.75	1.085	0.30603
8	1.04	0.33213
8.25	0.99	0.36904
8.5	0.95	0.4003
8.75	0.91	0.43663
9	0.88	0.46345
9.25	0.845	0.50182
9.5	0.82	0.52777
9.75	0.795	0.55658
10	0.77	0.58841

ANEXO 4

ANEXO 4

Construcción de las curvas \bar{n} vs pH para los modelos 1 y 2 de Mesmer.

Como \bar{n} es el número promedio de cargas negativas por catión entonces toma la forma que a continuación se muestra:

$$\bar{n} = \frac{\sum y [B_x(OH)_{3x+y}^{y-}]}{\sum x [B_x(OH)_{3x+y}^{y-}]}$$

Todo esto de acuerdo al equilibrio general de hidrólisis antes establecido. De la ecuación anterior tenemos que:

$$\sum y [B_x(OH)_{3x+y}^{y-}] = [B(OH)_4^-] + [B_2(OH)_7^-] + [B_2(OH)_{10}^-] + 2 [B_4(OH)_{14}^{2-}] \quad \text{ec... (a)}$$

$$\begin{aligned} \sum x [B_x(OH)_{3x+y}^{y-}] &= [B(OH)_3] + [B(OH)_4] + 2 [B_2(OH)_7] + \\ &3 [B_3(OH)_{10}^{2-}] + 4 [B_4(OH)_{14}] = M_B \end{aligned} \quad \text{ec... (b)}$$

Introduciendo las respectivas constantes de acidez en las expresiones (a) y (b) y reordenando (b) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{4 Q_{42}}{[H^+]^2} [B(OH)_3]^4 + \frac{3 Q_{31}}{[H^+]} [B(OH)_3]^3 + \frac{2 Q_{21}}{[H^+]} [B(OH)_3]^2 + \\ \frac{Q_{11}}{[H^+]} [B(OH)_3] + [B(OH)_3] - M_B = 0 \quad \dots \text{ec (b1)} \end{aligned}$$

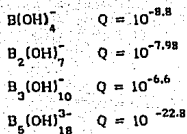
$$\sum y [B_x(OH)_y] = \frac{2 Q_{42}}{[H^+]^2} [B(OH)_3]^4 + \frac{Q_{31}}{[H^+]} [B(OH)_3]^3 + \frac{Q_{21}}{[H^+]} [B(OH)_3]^2 + \frac{Q_{11}}{[H^+]} [B(OH)_3] \quad \text{ec... (a1)}$$

Las ecuaciones (b1) se resuelve para $[B(OH)_3]$, para un valor dado de pH, posteriormente se sustituye en la expresión de \bar{n} siguiente:

$$\bar{n} = \frac{\frac{2 Q_{42}}{[H^+]^2} [B(OH)_3]^4 + \frac{Q_{31}}{[H^+]} [B(OH)_3]^3 + \frac{Q_{21}}{[H^+]} [B(OH)_3]^2 + \frac{Q_{11}}{[H^+]} [B(OH)_3]}{M_B}$$

La figura 1 muestra gráficos de \bar{n} vs pH para diferentes concentraciones de Boro, para el modelo 1 de Mesmer. Esta figura se localiza dentro del texto.

El modelo 2 de Mesmer es aquél que presenta las siguientes especies con sus respectivas constantes de equilibrio.



Igual que en el caso anterior es posible que a partir de aquí se obtengan gráficos de \bar{n} vs pH, para lo cual seguiremos el algoritmo anterior.

Igualmente \bar{n} toma la forma:

$$\bar{n} = \frac{\sum y [B_x(OH)_y]^{y-}}{\sum x [B_x(OH)_y]^{y-}}$$

Donde el numerador se escribe:

$$\sum y [B_x(OH)_y]^{y-} = [B(OH)_4] + [B_2(OH)_7] + [B_2(OH)_{10}] + 3 [B_5(OH)_{18}] \quad \text{ec... (c)}$$

Y el denominador toma la forma:

$$\sum x [B_x(OH)_y]^{y-} = [B(OH)_3] + [B(OH)_4] + 2 [B_2(OH)_7] + 3 [B_3(OH)_{10}] + 5 [B_5(OH)_{18}] = M_B \quad \text{....ec (d)}$$

Introduciendo las respectivas constantes en las expresiones (c) y (d) y reordenando (d) obtenemos :

$$\frac{5 Q_{53}}{[H^+]^3} [B(OH)_3]^5 + \frac{3 Q_{31}}{[H^+]} [B(OH)_3]^3 + \frac{2 Q_{21}}{[H^+]} [B(OH)_3]^2 +$$

$$\frac{Q_{11}}{[H^+]} [B(OH)_3] + [B(OH)_3] - M_B = 0 \quad \text{....ec (d1)}$$

$$\sum y [B_x(OH)_{3x-y}^{y-}] = \frac{3 Q_{53}}{[H]^3} [B(OH)_3]^5 + \frac{Q_{31}}{[H]} [B(OH)_3]^3 + \frac{Q_{21}}{[H]} [B(OH)_3]^2 + \frac{Q_{11}}{[H]} [B(OH)_3] \quad \text{ec... (c)}$$

La ecuación (d) resuelve para $[B(OH)_3]$, para un valor dado de pH, posteriormente se sustituye en la expresión de \bar{n} siguiente:

$$\bar{n} = \frac{\frac{3 Q_{53}}{[H^+]^3} [B(OH)_3]^5 + \frac{Q_{31}}{[H^+]} [B(OH)_3]^3 + \frac{Q_{21}}{[H^+]} [B(OH)_3]^2 + \frac{Q_{11}}{[H^+]} [B(OH)_3]}{M_B}$$

La figura 2 ilustra gráficos de \bar{n} vs pH para diferentes concentraciones de Boro, para el modelo 2 de Mesmer. Esta figura se localiza dentro del texto.

ANEXO 5

A N E X O 5

CONTROL 1			CONTROL 2		
Vol (ml)	pH	EO	Vol (ml)	pH	EO
0	12.045	-283	0	12.045	-281
1	12	-280.5	1	12.005	-279.5
2	11.96	-278.5	2	11.965	-277
3	11.915	-276.5	3	11.93	-275
4	11.87	-273.5	4	11.885	-272.5
5	11.82	-271	5	11.84	-270.5
6	11.78	-269	6	11.8	-268
7	11.715	-266	7	11.765	-265
8	11.65	-263.5	8	11.715	-262
9	11.6	-259	9	11.665	-260
10	11.54	-256	10	11.61	-257
11	11.47	-252.5	11	11.56	-253.5
12	11.4	-249	12	11.495	-250.5
13	11.33	-245	13	11.435	-246.5
14	11.24	-241	14	11.365	-242.5
15	11.14	-236	15	11.28	-237.5
16	11.015	-230	16	11.19	-232.5
17	10.85	-224	17	11.085	-226
18	10.68	-216	18	10.95	-219
19	10.47	-206	19	10.805	-210.5
20	10.21	-193.5	20	10.585	-198
21	9.905	-177	21	10.34	-184
22	9.505	-157	22	10.02	-166
27	3.78	194	23	9.6	-143
28	3.46	210	24	8.87	-98
29	3.28	220	25	7.2	-10
30	3.165	226.5	26	5.45	95
31	3.07	232	27	3.845	189
32	2.98	236	28	3.485	208
33	2.92	239	29	3.28	218.5
34	2.87	242.5	30	3.18	225.5
35	2.835	245	31	3.09	231
36	2.79	247	32	3.01	235.5
37	2.76	249	33	2.945	239
38	2.73	251	34	2.89	242
39	2.7	252.5	35	2.85	245
40	2.675	254.5	36	2.805	247
41	2.65	256	37	2.77	249
42	2.63	257	38	2.735	251
43	2.61	258	39	2.71	253
44	2.59	259	40	2.68	254.5
45	2.565	260	41	2.66	255.5
46	2.555	261	42	2.635	257
47	2.54	262	43	2.625	258
48	2.525	263	44	2.6	259
49	2.51	263.5	45	2.58	260
50	2.5	264.5	46	2.565	261
			47	2.55	262
			48	2.535	263
			49	2.52	263.5
			50	2.505	264.5

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONTROL		3	
Vol (ml)	pH	Vo	Vo
0	11.855	-278.5	
1	11.82	-275	
2	11.785	-273	
3	11.75	-271	
4	11.71	-269	
5	11.67	-266	
6	11.63	-263.5	
7	11.58	-261	
8	11.53	-258.5	
9	11.485	-255.5	
10	11.425	-253	
11	11.38	-249	
12	11.315	-245	
13	11.245	-241.5	
14	11.175	-237	
15	11.09	-232	
16	10.975	-226.5	
17	10.86	-219.5	
18	10.72	-211	
19	10.54	-202	
20	10.34	-188	
21	10.07	-174	
22	9.755	-156	
23	9.305	-133	
24	8.43	-84	
25	7.03	4	
26	5.5	88	
27	3.81	187	
28	3.51	208.5	
29	3.315	220	
30	3.2	228	
31	3.105	233	
32	3.03	237.5	
33	2.965	241.5	
34	2.91	244.5	
35	2.86	247	
36	2.82	250	
37	2.785	251.5	
38	2.755	253.5	
39	2.725	255.5	
40	2.7	257	
41	2.675	258.5	
42	2.655	259.5	
43	2.635	260.5	
44	2.615	262	
45	2.6	263	
46	2.585	263.5	
47	2.57	264.5	
48	2.555	265.5	
49	2.54	266.5	
50	2.525	267	

CONTROL		4	
Vol (ml)	pH	Vo	Vo
0	12.035	-278	
1	11.99	-275.5	
2	11.945	-273.5	
3	11.905	-271	
4	11.85	-268.5	
5	11.805	-266	
6	11.76	-263.5	
7	11.705	-260.5	
8	11.655	-257.5	
9	11.6	-254	
10	11.54	-250.5	
11	11.465	-247	
12	11.385	-243	
13	11.305	-237.5	
14	11.2	-232	
15	11.085	-225.5	
16	10.945	-217.5	
17	10.755	-208	
18	10.535	-194.5	
19	10.26	-177	
20	9.945	-160	
21	9.55	-136.5	
22	8.795	-98	
23	7.08	0	
24	5.57	104	
25	3.85	198	
26	3.48	213.5	
27	3.275	223.5	
28	3.145	231	
29	3.05	236	
30	2.965	240.5	
31	2.91	244	
32	2.85	247	
33	2.8	249.5	
34	2.76	252	
35	2.72	254	
36	2.69	256	
37	2.665	257.5	
38	2.635	259	
39	2.605	260.5	
40	2.58	262	
41	2.56	263	
42	2.54	264	
43	2.53	265	
44	2.515	266	
45	2.5	267	
46	2.48	268	
47	2.46	268.5	
48	2.445	269	
49	2.43	270	
50	2.42	270.5	

CONTROL Vol (ml)	pH	5 Eo
0	12.04	-277
1	11.97	-274.5
2	11.93	-272
3	11.88	-269
4	11.835	-267
5	11.78	-264
6	11.73	-261
7	11.68	-258
8	11.62	-255
9	11.56	-251.5
10	11.49	-248
11	11.42	-242.5
12	11.34	-238
13	11.245	-232.5
14	11.135	-225.5
15	10.95	-218
16	10.83	-209
17	10.63	-197.5
18	10.38	-183.5
19	10.09	-168
20	9.74	-149.5
21	9.24	-124.5
22	7.7	-56
23	6.63	14
24	4.5	79
25	3.65	184
26	3.38	208
27	3.21	219.5
28	3.095	227.5
29	3.01	233
30	2.93	238
31	2.865	241.5
32	2.815	245
33	2.765	247.5
34	2.72	250
35	2.695	252
36	2.665	254
37	2.64	256
38	2.615	257.5
39	2.59	259
40	2.57	260
41	2.55	261.5
42	2.53	265
43	2.51	266
44	2.495	267
45	2.48	268
46	2.465	269
47	2.455	270
48	2.44	271
49	2.43	272
50	2.415	273

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) DEAN A. Jhon. Lange's handbook of chemistry. 30th ed. U.S.A. Edit. MacGraw-Hill Book 1985.
- (2) MESMER R. E, Baez C. F. y Sweeton, F. H. Acidity measurements elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria. Inorganic Chemistry. 11. (3). 1972. p.p. 537-543.
- (3) GALAN V. Carlos. Tesis de maestria. UNAM. 1993.
- (4) AYRES Gilbert H. Análisis químico cuantitativo. 2^o edición. México. Edit. Harla. 1970.
- (5) OWEN B. Benton y King J. Edward. The effect of sodium chloride upon the ionization of boric acid at various temperatures. J. Amer. Chem. Soc. 75. 1943 p.p. 1612-1620
- (6) BAES Charles F. y Mesmer Robert E. The hidrolisis of cations. U.S.A. Edit Malabar. 1976.
- (7) HARTLEY F. R. et. al. Solution equilibria. Gran Bretaña. Edit. Ellis Horwood Limited. 1980.
- (8) MINEAR Roger A. y Keith Lawrence H. Water analysis. Volume 1. Inorganic species. part 1. U.S.A. Edit. Academic Press. Inc. 1982.

- (9) RINGBOM A. Formación de complejos en química analítica. Edit. Alhambra. España. 1982.
- (10) DEAN Jhon A. Lange's Handbook Chemistry. 13^o Edición. U.S.A. Edit. MacGraw-Hill. 1985.
- (11) MOELLER Therald. et. al. Chemistry with inorganic caullitative analysis. U.S.A. Edit. Harcout Brace Jovanovich. 1984.
- (12) PETRUCCI Ralph H. y Wismer Robert K. General chemistry with cualitative analysis. 2^o Edición U.S.A. Edit. Macmillam Publising Company 1988.