

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO (IV)
SISTEMA VO^{2+} -LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Nataly Nunes A. para optar al título de Licenciado en Química.

Julio, 2014

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO (IV)
SISTEMA VO²⁺-LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)**

Presentado por la Br. Nataly Nunes Andrade, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

Dr. Manuel Caetano
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular y el Dr. José Daniel Martínez, Profesor e Investigador Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO (IV)
SISTEMA VO^{2+} -LISINA (KCI 3.0 M, 25° C)**

que presenta la Br. Nataly Nunes A. portador de la C.I. 18.588.509, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

INDICE

DEDICATORIA.....	pág i
AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN.....	vi
SIMBOLOS.....	viii
1.INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Generalidades del vanadio.....	16
1.2 Aplicaciones medicinales del vanadio.....	21
1.3 Química del vanadio (IV).....	23
1.4 Química de los aminoácidos.....	28
1.5 Química de la lisina.....	32
1.6 Complejos de V(IV)-lisina.....	36
2.OBJETIVOS.....	37
2.1 Objetivo general.....	38
2.2 Objetivos específicos.....	38
3.FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	39
3.1 Ley de acción de masas.....	40
3.2 Actividad, coeficiente de actividad y escala de actividades.....	40
3.3 Medidas de $emf(H)$	43
4.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	45
4.1 Reactivos empleados.....	46
4.2 Preparación de disoluciones.....	46
4.3 Instrumentos y equipos de medida.....	47
4.4 Procedimiento para realizar las medidas de $emf(H)$	48
4.4.1 Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -HL.....	48
4.4.2 Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -V(IV)-HL.....	49
4.5 Tratamiento de los datos experimentales.....	49

5.RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	54
5.1 Sistema H ⁺ -Lisina.....	55
5.2 Sistema H ⁺ - Vanadio (IV)- Lisina.....	59
5.3 Estructuras de los complejos.....	70
6.CONCLUSIONES.....	74
7.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	76
8.ANEXOS.....	82
8.1 Datos obtenidos para el Sistema H ⁺ - Lisina.....	83
8.2 Datos obtenidos para el Sistema H ⁺ - Vanadio(IV) – Lisina.....	92

DEDICATORIA

A Dios

Te agradezco por darme fe y esperanza en todo momento, por aquellos momentos en que necesite desahogarme y tú estuviste ahí para escucharme, por hacerme una persona independiente y fuerte, a la cual ningún problema pudo derrumbar, porque tú estuviste ahí apoyándome y porque sigues estando ahí protegiéndome sin pedir nada a cambio.

A mi madre Lucelia

Por ser una persona inquebrantable y fiel a sus principios, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que tuviste conmigo, por enseñarme a no rendirme, pero lo más importante fue tu amor.

A mi padre Joao

Por ser mí refuerzo, por ayudarme en todo momento, por tener siempre sus brazos abiertos, por enseñarme que la virtud más importante de un individuo es la honestidad y por enseñarme que trabajando duro se logran las metas.

A mi novio Alexander

Por acompañarme en todos mis años de carrera, por estar a mi lado en momentos difíciles, por enseñarme que después de la tormenta viene la calma, por darme ánimos, quererme, entenderme y ser tan especial conmigo.

A mis tías, tíos y primos(as)

Por consentirme y quererme como a una hija o hermana, por protegerme, por enseñarme los valores de la familia, por estar presente en todo momento.

A mis amigos Diego, Yurexi, Jean, Waki, Grener y a todos los que me acompañaron

Por su preocupación, su interés, su apoyo, su gallardía, su entereza, por transformar un compañerismo en una fuerte amistad que ha perdurado con el tiempo, por hacerme reír y por ser tan excelentes personas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecida ante todo a Dios, que me da vida día a día, y me permite disfrutarla.

Agradecida con mis padres, hermanas, familia y mi novio por estar conmigo en este largo camino recorrido, por contar con su apoyo y cariño, los quiero.

A mis amigas como hermanas Dexis, Eralys y Cristina por todo su respaldo y amistad.

A todos mis amigos de la Facultad de Ciencias con los que compartí momentos de alegría y tristeza, apoyándonos, dándonos fuerzas, consejos, ánimo.

A mis tutores Dra. Mary Lorena Araujo y Dr. José Daniel Martínez, por todo su apoyo y confianza. La profe Mary Lorena con esa personalidad única, tan llena de vida y energía, con una sonrisa siempre, sigue así, no permitas que nada te opaque. José Daniel tan buen amigo y compañero, siempre dispuesto a colaborar, gracias por todo. Dios los bendiga a ambos y les de mucha salud para que sigan avanzando en su vida profesional, éxitos!

Agradezco a todo el centro de Equilibrios en Solución por permitirme realizar mi tesis y por hacerme sentir de nuevo en casa.

A la Universidad Central de Venezuela, la casa que vence la sombras, por haberme permitido esta experiencia de vida, universidad de la cual me siento orgullosa.

A todos y a todas mil gracias!

RESUMEN

Se estudió mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, la determinación de las constantes de acidez del aminoácido lisina y la formación de los complejos de vanadio (IV) con la lisina en solución acuosa a 25 °C y en KCl 3,0 M como medio iónico inerte.

En el análisis de los datos potenciométricos mediante el programa computacional LETAGROP, se obtuvieron los siguientes resultados de los valores de las constantes de acidez para la Lisina, $pK_{a1} = 2.71$ (3), $pK_{a2} = 9.59$ (3) y $pK_{a3} = 11.10$ (2), e igualmente la formación de los siguientes complejos con sus respectivas constantes de formación:

Especies	pqr	log β_{pqr}				
$[H_2VOC]^{3+}$	2 1 1	22.89(7)	22.87(5)	22.77(5)	22.75(1)	23.089(2)
$[OHVOHC]^+$	0 1 1	13.4(1)	13.4(8)	13.61(8)	13.72(3)	13.85(2)
$(OH)_2VOHC$	-1 1 1	8.2(2)	8.2(2)	8.0(3)	7.9(2)	7.1>7.8
$[H_4VOC_2]^{4+}$	4 1 2	45.54(9)	45.49(7)	45.65(3)	45.67(3)	45.40(5)
$\sigma(\theta_c)$		0.019				
$\sigma(\theta_b)$			0.096			
$\sigma(\theta_{cf})$				0.106		
$\sigma(\theta_{bf})$					0.057	
$\sigma(E)$						1.447

SIMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , vanadio(IV), lisina (HC)
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , VO ²⁺ , HC
β_{pqr}	Constante de equilibrio en el nivel C
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E ₀	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl,OH) 3.0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	Moles/L
mM	Milimoles/L
Ns	Nº de experimentos
Np	Nº de puntos en un experimento
Nk	Nº de complejos
ph	-log h
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	Nº medio de H ⁺ asociados / mol de V(IV)
θ_C	Nº medio de H ⁺ asociados / mol de lisina
R	Relación ligando metal
R	Representación de grupos alquilo
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES DEL VANADIO

El vanadio fue descubierto por un mineralogista mexicano llamado Andrés Manuel del Río en 1801 cuando se encontraba analizando unas muestras de plomo de Zimapán (México).¹ En un principio pudo observar que las sales de este nuevo elemento presentaban una gran variedad de colores, por lo que le denominó Panchormium (que significa “todos los colores”); el cual, posteriormente le cambió por Erythronium (que significa “rojo”) ya que la mayoría de sus sales al ser calentadas tomaban una tonalidad rojiza.² Sin embargo, en 1805 el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotil, respaldado por Alexander Humboldt declaró que este nuevo elemento era cromato básico de plomo, la cual del Río aceptó.³

En 1831 el químico sueco, Nils Gabriel Sefström, redescubrió el elemento en un óxido mientras trabajaba con minerales de hierro. Sefström eligió un nombre que comenzase con V, ya que la letra no había sido asignada aún a ningún otro elemento.⁴ Lo llamó vanadio en honor a la diosa escandinava Vanadis, nombre que oficialmente mantiene hasta la fecha, debido a los numerosos compuestos químicos de colores que produce.⁵

El aislamiento del vanadio fue difícil. En 1831, Jöns Jacob Berzelius informó la producción del metal, pero Henry Enfield Roscoe demostró que en realidad había producido nitruro de vanadio (VN). Roscoe produjo finalmente el metal en 1867 por la reducción de vanadio (III), VCl_3 , con el hidrógeno.⁶ En 1927, se produjo vanadio puro por la reducción de pentaóxido de vanadio con calcio.⁷

El vanadio es un elemento químico de símbolo V, número atómico 23, peso atómico 50.942 g/mol, está ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al

grupo 5 de la tabla periódica. Posee la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ con sus capas internas completas y tiene 2 isótopos estables, siendo el ^{51}V el más estable.⁸

El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0.02%. Sus minerales más importantes son la patronita (VS_4), la vanadita $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$ y la carnotita $[\text{K}(\text{UO}_2) \text{VO}_{4.3}/2\text{H}_2\text{O}]$. Esta también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente en los de Venezuela y Canadá, y se pueden separar de los mismos como metal porfirinas y otros compuestos de vanadio (IV).⁹

En su forma pura es blando y dúctil. Puede trabajarse en caliente y frío fácilmente, pero debe calentarse en una atmósfera inerte o al vacío a causa de que se oxida rápido a temperaturas por encima del punto de fusión de su óxido. La resistencia del vanadio a los ácidos clorhídrico y sulfúrico es notable y resiste el ataque del agua regia mejor que la mayor parte de los aceros inoxidable. Sin embargo, el vanadio no resiste al ácido nítrico.¹⁰

Los estados de oxidación del vanadio más comunes son: +2,+3,+4 y +5. De los cuales solo el V(III), (IV) y (V) son encontrados en los sistemas biológicos.¹¹

Los estados de oxidación y la respectiva estereoquímica asociada a los compuestos de vanadios pueden observarse en la **tabla 1**.

Tabla 1. Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio.¹²

Estado de oxidación	Numero de coordinación	Geometría	Ejemplos
V^{-1}, d^6	6	Octaédrica	$V(CO)_6^-$, $Li [V(bipi)_3].4C_4H_8O$
V^0, d^5	6	Octaédrica	$V(CO)_6$, $V(bipi)_3$
V^1, d^4	6	Octaédrica Piramidal	$[V(bipi)_3]^+$ $\eta^5-C_5H_5V(CO)_4$
V^{II}, d^3	6	Octaédrica	$[V(H_2O)_6]^{2+}$, $[V(CN)_6]^{4-}$
V^{III}, d^2	3	Plana	$V[N(SiMe_3)_2]_3$, $V\{CH(SiMe_3)_3\}_3$
	4	Tetraédrica	$[VCl_4]^-$
	5	Bipiramidal	
	6	Bpt	$K_4[V(CN)_7].2H_2O$ <i>trans</i> - $VCl_3(SMe_2)_2$, $VCl_3(NMe_3)_2$
V^{IV}, d^1	7	Bipiramidal pentagonal Octaédrica	$K_4[V(CN)_7].2H_2O$ $[V(NH_3)_6]^{3+}$, $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, VF_3
	4	Tetraédrica Piramidal tetragonal Bpt	VCl_4 , $V(CH_2SiMe_3)_4$ $VO(acac)_2$, $PCl_4^+ VCl_5^-$ $VOCl_2$ <i>trans</i> -(NMe_3) ₂
	6	Octaédrica	VO_2 (rutilo), K_2VCl_6 , $VO(acac)_2pi$
V^V, d^0	8	Dodecaédrica	$VCl_4(diars)_2$
	4	Tetraédrica	$VOCl_3$
	5	Bpt	$VF_{5(g)}$
		Octaédrica Bipiramidal pentagonal	$VF_{5(s)}$, V_2O_5 (muy distorsionado, casi bpt con un O distante); V_2S_5 $VO(NO_3)_3.CH_3CN$, $VO(Et_2NCS_2)_3$

En solución acuosa el vanadio exhibe propiedades muy diferentes; de hecho, una gran cantidad de especies pueden formarse dependiendo al *pH* que se encuentre la solución.¹³

Tabla 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa.¹³

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	$pH < 2$	V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso	$pH < 2.5$	$V_2(OH)_3^{3+}$
	Marrón		VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, V^{3+}
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$
	Gris	$4 < pH < 10$	$VO(OH)_{2(s)}$
	Marrón		$V_8O_{42}^{12-}$
+5	Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+
			VO_2OH
	Anaranjado	$5 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$; (n=0-3)
	Incoloro	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$ $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$
$10 < pH < 14$		HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}	

Es muy raro obtener el vanadio en estado muy puro debido a su gran reactividad frente al oxígeno, nitrógeno y carbono.⁹

Las propiedades redox y ácido base del vanadio se muestran en la **figura 1**, en la cual se presenta el potencial redox E en función del *pH*. Las líneas de trazos discontinuos corresponden al óxido-reducción del agua, en la zona específica y las líneas verticales indican los equilibrios ácido-base.¹⁴

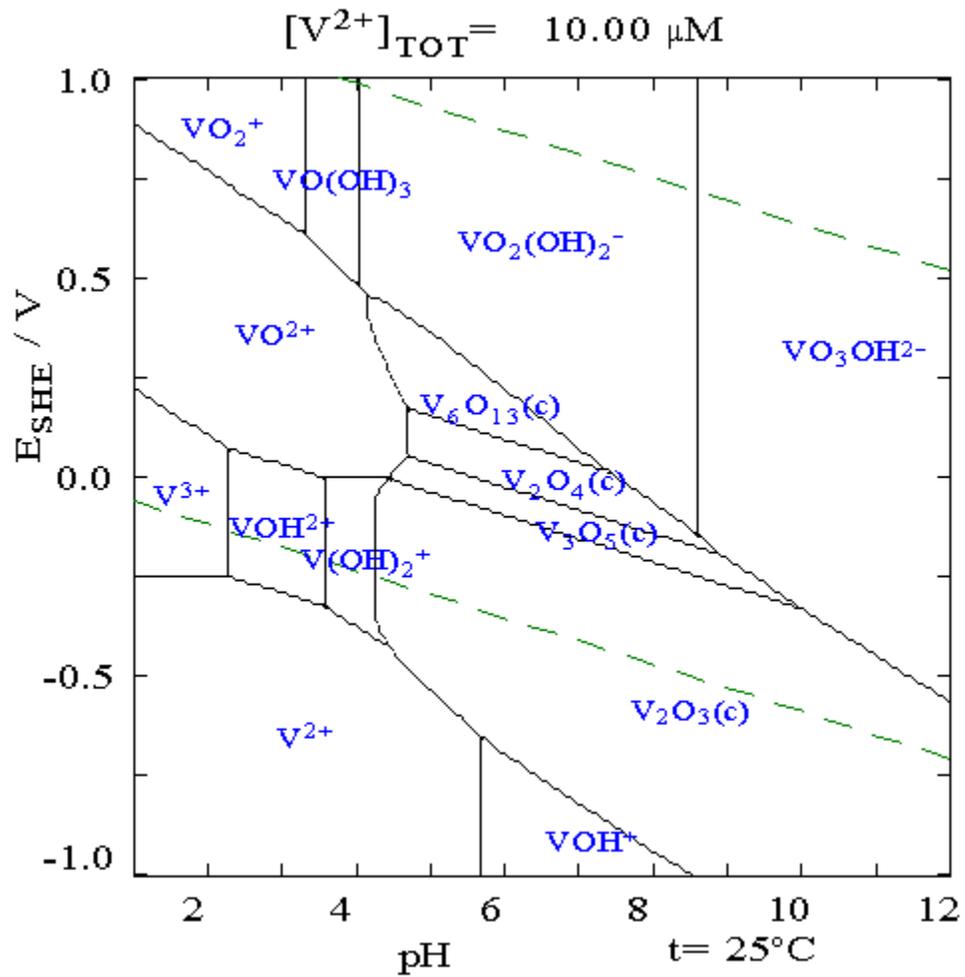


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para disoluciones diluidas de vanadio a 25°C.¹⁴

El primer uso a gran escala industrial del vanadio en el acero se encontró en el chasis del Ford T, inspirado en los autos de carreras franceses. El acero de vanadio permitió reducir el peso y al mismo tiempo aumentar la fuerza de tracción.¹⁵ Industrialmente se usa en las aleaciones de acero y de hierro colado (ferrovanadio), debido a su ductilidad y resistencia al choque. También se usa en la industria del vidrio, en la manufactura de pigmentos y pinturas, síntesis de polímeros, producción de cerámicas y como catalizador en diversos procesos industriales.¹⁶

1.2 APLICACIONES MEDICINALES DEL VANADIO

La química de coordinación del vanadio juega un papel muy importante en las interacciones de este elemento con biomoléculas. De alguna de las funciones biológicas atribuidas a este elemento, se destacan las siguientes: importantes efectos terapéuticos, hormonales, cardiovasculares y actividad anticancerígena.^{14,17} En el año 1911 Henze descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V(III) en sus células sanguíneas especializadas llamadas vanadocitos. La *ascidia gemmata* contiene una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar,¹⁸ Borei y Ehrenberg¹⁹ y Lybing²⁰ estudiaron independientemente los hemozilos obtenidos de la *Acidialiqua* y de la *Phallusiamammillata*, de alto contenido en vanadio, en un intento por entender el papel de este elemento en el metabolismo de dichos animales.

En las ratas los compuestos de vanadio son los encargados de regular las hormonas tiroideas en la sangre, de hecho, son capaces de modificar el metabolismo de la glucosa y los lípidos, y pueden producir un efecto diurético y natriurético (sustancia que aumenta la excreción urinaria de ión sodio) e inhibir la actividad de la Na⁺/K⁺ATPasa en riñón, cerebro y corazón.²¹

Estudios recientes han demostrado que los humanos son expuestos a diversos compuestos de vanadio, como consecuencia de las diversas actividades industriales, principalmente de la industria metalúrgica. También se encontró que los alimentos contienen bajas concentraciones de vanadio (aproximadamente 1ng/g), los cuales se depositan en el hígado, riñones y huesos.²²

En los últimos años se ha venido comprobando su baja toxicidad, aparte de ser un elemento traza esencial con propiedades anticancerígenas y antidiabéticas (por su papel como agente mimético de la insulina).²²

Durante 1.979 y 1.980 fueron publicados una serie de estudios en los cuales se pudo demostrar como el *ortovanadato* (Na_3VO_4), el *metavanadato* (NaVO_3) y el sulfato de vanadilo (VOSO_4) tenían efectos biológicos insulino-miméticos en la captación de la glucosa y el metabolismo en el tejido adiposo *in vitro*.²³

Estos resultados aceleraron los estudios biológicos del vanadio, ya que en 1.985 Heyliger y colaboradores reportaron el primer tratamiento con vanadato oral a ratas diabéticas insulino-deficientes, ya que la concentración de glucosa en la sangre disminuía sin observar algún cambio en la concentración de insulina, por lo que fue acreditado al vanadato la habilidad de imitar la actividad de la insulina *in vivo*.²³

Los complejos de vanadio(IV) ejercen inhibición sobre las *fosfatasas* y esta actividad está ligada a la actividad insulina-símil, entre otras, porque de otro modo se restringiría o revertiría la acción de la insulina a través de la desfosforilación de su receptor.²⁴

1.3 QUÍMICA DEL VANADIO (IV)

La química del vanadio(IV) en disolución acuosa está basada exclusivamente en la del ion vanadilo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, **figura 2**,^{25,26} y brevemente VO^{2+} , que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando las especies $[\text{VOOH}]^+$, $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$,^{27,14,28}. A $\text{pH} > 4$ precipita el hidróxido gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos(IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$ ²⁹ y $[(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n]^{5n-32}$.²⁵

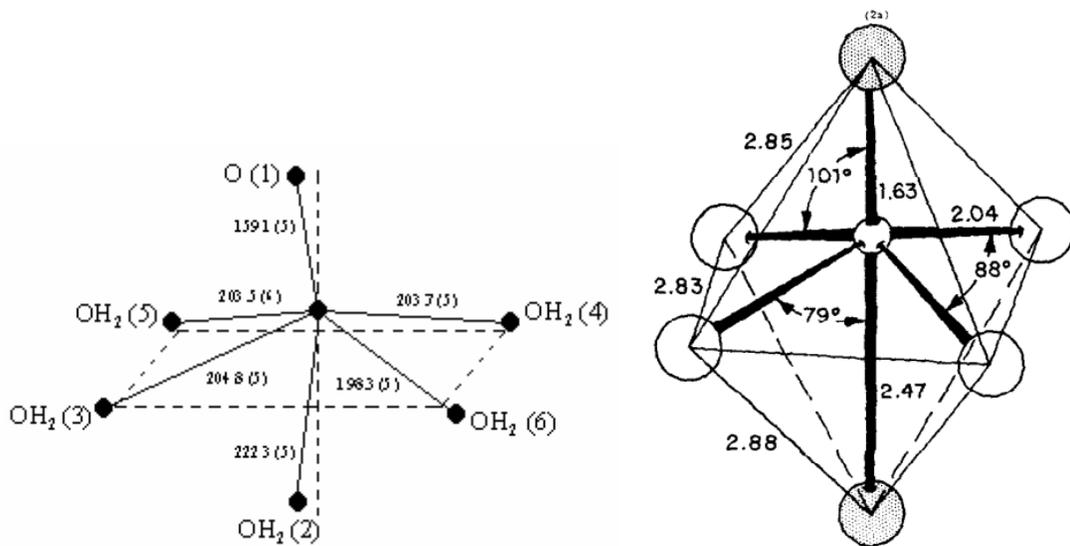


Figura 2. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.^{25,26}

En la **figuras 3**, se muestra, la función $Z(pH)$ (Z = número medio de protones disociados por mol de V(IV)). Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo el modelo de especies $[\text{VOOH}]^+$, $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$. Se observa el corto intervalo de pH de este sistema. Fueron empleadas varias concentraciones de metal, y el ajuste obtenido de los datos con el modelo, fue excelente.

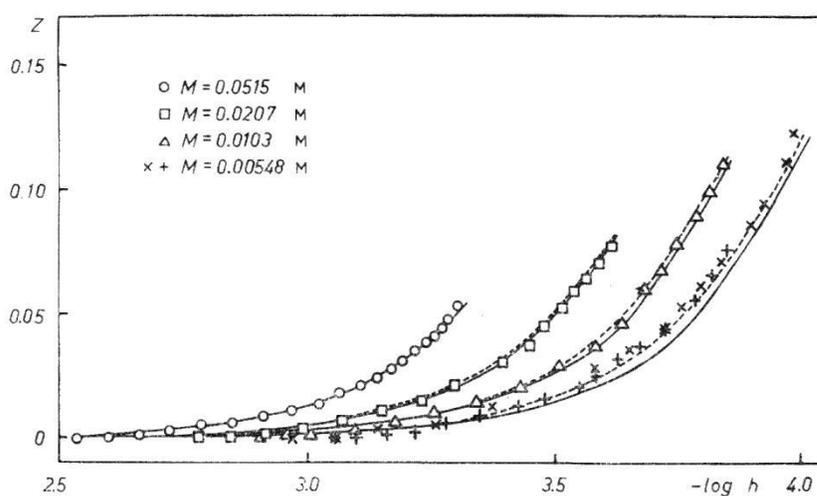


Figura 3. Número medio de protones disociados por mol de V(IV) en función del pH (NaClO_4 3.0 M, 25 °C).³⁰

En la **tabla 3**. Se reúnen los valores de las constantes de hidrólisis de las hidroxoespecies de V(IV), obtenidas en KCl 3.0M a 25°C y NaClO_4 3.0 M, 25 °C, según la reacción general [1].³¹

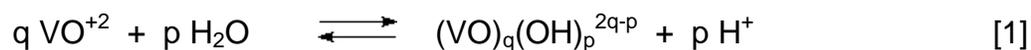


Tabla 3. Hidrólisis del ion VO^{2+} en KCl 3.0M, a 25°C y NaClO_4 3.0 M, 25°C , obtenida por medio de medidas de fuerza electromotrices $emf(\text{H})$ reportadas en la bibliografía.³¹

Especie	$-\log \beta_{pq}(3\sigma)$	$-\log \beta_{pq}(3\sigma)$
$[\text{VO}(\text{OH})]^+$	6.4 (> 5.6)	6.0(1)
$[(\text{VO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	7.45 (4)	6.88(4)
$\text{VO}(\text{OH})_2$	10.0 (>9.7)	-
Medio iónico	KCl 3.0M	NaClO_4 3.0 M

Los complejos del ión VO^{2+} suelen ser especies muy estables, especialmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como lo son: F, O y N. Cuando el ligando es polidentado como la EDTA, el ión VO^{2+} al igual que otros iones metálicos, forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados, debido al llamado efecto quelato. En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bipiramidal, **figura 4**, aunque se han encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal.³²

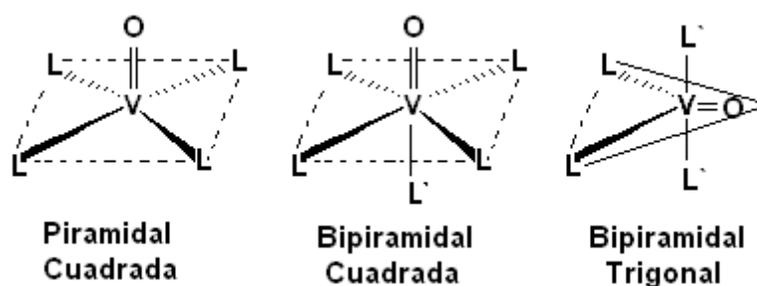


Figura 4. Geometrías del ion vanadilo.³²

Casi todos los complejos de V(IV) tienen el color azul típico del ion VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como acoplamiento *hiperfino* del ^{51}V y bandas de IR en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace $\text{V}=\text{O}$, el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace, con la distancia $\text{V}=\text{O}$ muy corta ($1.55 - 1.68$) Å.²⁵

El enlace $\text{V}=\text{O}$ pueden considerarse como un enlace múltiple, cuyo componente π proviene del flujo de densidad electrónica del O ($p\pi$) al V ($d\pi$). La frecuencia de estiramiento $\text{V}=\text{O}$ es muy sensible a la naturaleza del ligando *trans*; los dadores que aumentan la densidad electrónica sobre el metal reducen al mismo tiempo sus propiedades aceptoras frente al oxígeno y causan, en consecuencia, una disminución en el carácter de doble ligadura del enlace $\text{V}=\text{O}$ y en la frecuencia de estiramiento. Por la misma razón, los espectros EPR y electrónicos del ion VO^{2+} son sensibles a la naturaleza del disolvente. Debido a la intensidad de los enlaces π del VO en los compuestos de vanadio(IV), la interpretación de los espectros electrónicos no es tan simple como lo sería en un complejo octaédrico corriente.³²

El ion vanadilo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se coordinan a él, **figura 5.**^{33,34,35,36}

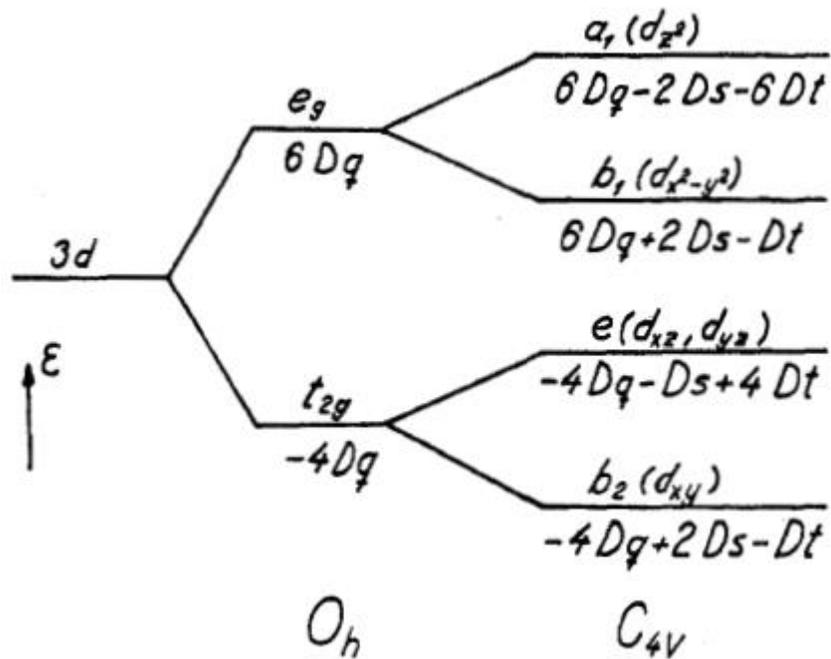
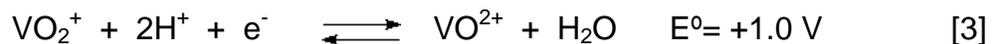
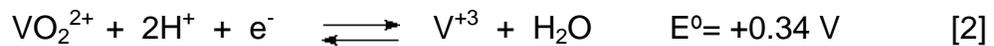


Figura 5. Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s-5D_t)>0$.³⁶

Las disoluciones de VO_2^{2+} ($pH < 2$) se preparan fácilmente por reducción de disoluciones acidas de $V(V)$, VO_2^+ con SO_2 , SH_2HCl concentrado. El ion VO_2^{2+} también se obtiene por oxidación del aire de (V^{+3}) .³⁷



Pero, el método más conveniente consiste en saturar de iones VO_2^{2+} una resina catiónica fuerte (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial $VOSO_4(H_2O)_5$, cuidadoso lavado con agua y extracción del $V(IV)$ de la misma por elusión con una disolución del medio iónico deseado.³⁷

1.4 QUÍMICA DE LOS AMINOÁCIDOS

Los aminoácidos son las unidades elementales constitutivas de las moléculas denominadas proteínas y aunque se conocen cientos de ellos, solo 20 son fundamentales.³⁸

Están constituidos por un grupo amino (-NH₂), enlazado al átomo de C α unido a un grupo carboxílico, (-COOH), un hidrógeno y una cadena R, **figura 6**, donde la variación en la estructura de estos monómeros origina la gran cantidad de aminoácidos.³⁸

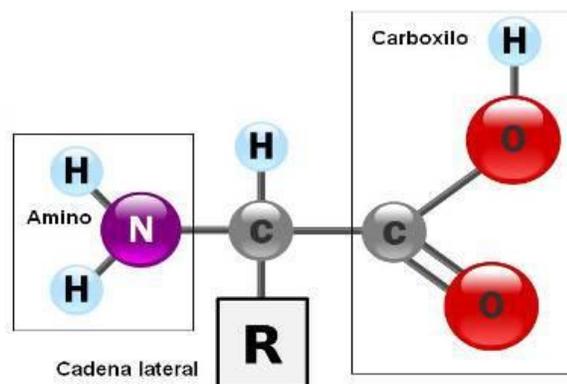


Figura 6. Estructura general de los aminoácidos.³⁹

Las estructuras de la mayoría de los aminoácidos los hacen ópticamente activos, es decir, que puede rotar el plano de luz polarizada en diferente dirección dependiendo del estereoisómero que se trate. Entre ellos hay que distinguir entre los que rotan el plano hacia la izquierda, levorrotatorios, levógiros o L, y los que lo hacen hacia la derecha, dextrorrotatorios, dextrógiros o D. En la naturaleza encontramos una mezcla de ambos que se denomina racémica, pero los aminoácidos que forman las proteínas son, la gran mayoría, L.³⁸

Los aminoácidos tienen puntos de fusión relativamente elevados y descomponen habitualmente por encima de 200°C. Son muy solubles en agua pero muy poco solubles en disolventes no polares. Poseen momentos dipolares grandes y sus disoluciones acuosas tienen constantes dieléctricas elevadas. Todos estos hechos sugieren que estos compuestos son especies cargadas tanto en las redes cristalinas como en solución.³⁹

La forma predominante del aminoácido depende del pH de la solución. El *pH* en el cual un aminoácido tiende a adoptar una forma bipolar neutra (igual número de cargas positivas que negativas) se denomina punto isoeléctrico, en el cual se forma la especie conocida como *zwitterion* (del holandés *zwitter*, que significa híbrido), la cual es una especie bipolar con carga neta cero, ver **figura 7**.⁴⁰

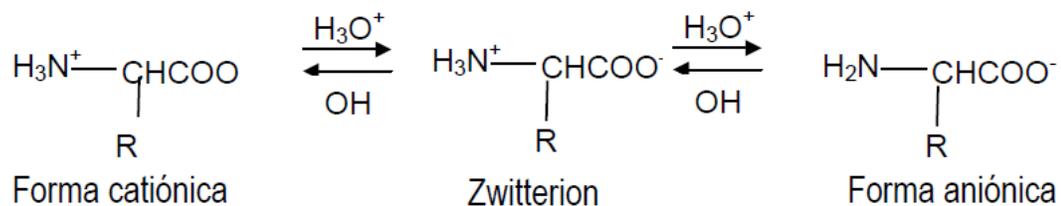


Figura 7. Equilibrios en una especie *zwitterionica*.⁴⁰

Generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R.³⁹

Existen cuatro clases principales:

- 1. Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos:** estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -iminoácido.³⁸
- 2. Aminoácidos con grupos R polares sin carga:** estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua.³⁸
- 3. Aminoácidos con grupos R cargados positivamente:** los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a *pH 7*, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática, la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica.³⁸
- 4. Aminoácidos con grupos R cargados negativamente:** los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a *pH 6-7*.³⁸

En la **tabla 4**, se reúnen las estructuras de los 20 aminoácidos fundamentales.⁴¹

Tabla 4. Clasificación y estructura de los 20 aminoácidos fundamentales.⁴¹

No polares (hidrófobos)		Polares, sin carga		Con carga negativa	Con carga positiva
Alanina-Ala-A	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Glicocola-Gly-G	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Acido aspártico-Asp-D	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Valina-Val-V (*)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Serina-Ser-S	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Acido glutámico-Glu-E	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Leucina-Leu-L (*)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Treonina-Thr-T (*)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$		
Isoleucina-Ile-I (*)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cisteina-Cys-C	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$		
Prolina-Pro-P	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Tirosina-Tyr-Y	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Lisina-Lys-K (*)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Metionina-Met-M (*)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Asparagina-Asn-N	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} = \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Arginina-Arg-R	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{C} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Fenilalanina-Phe-F (*)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Glutamina-Gln-Q	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} = \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Histidina-His-H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{HN} = \text{C} \quad \text{NH} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Triptófano-Trp-W (*)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$				

Los aminoácidos se dividen también en *esenciales* y *no esenciales*.⁴²

Los esenciales: son aquellos que no pueden ser sintetizados en el organismo, y por ende deben incorporarse en la dieta mediante ingesta. Se los puede listar en los siguientes: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptofano y valina.⁴²

Los no esenciales: son aquellos que son sintetizados en el organismo. Estos son: alanina, arginina, asparragina, aspártico, cisteína, cistina, glutámico, glutamina, glicina, hidroxiprolina, prolina, serina y tirosina.⁴²

1.5 QUÍMICA DE LA LISINA

La lisina o el ácido 2,6-diaminohexanoico abreviado (como Lys o K)⁴³ es un aminoácido que se encuentra en la naturaleza, y que el cuerpo humano tiene que obtener de las fuentes de alimentos. La lisina es como un bloque de construcción de proteínas, que sirve a un número de diferentes funciones, y aunque la deficiencia es relativamente poco frecuente, los bajos niveles pueden causar problemas de salud. Este nutriente se aisló por primera vez en 1889 a partir de la caseína.⁴⁴

Este compuesto es conocido químicamente a través de la fórmula condensada $C_6H_{14}N_2O_2$ y tiene una masa molar de 146.19. Es soluble en agua y es polar, debido a que tiene una carga positiva. Los científicos consideran que es uno de los tres aminoácidos básicos (los otros dos son la arginina e histidina) que significa que tiene cadenas laterales básicas con un *pH* neutro.⁴⁵

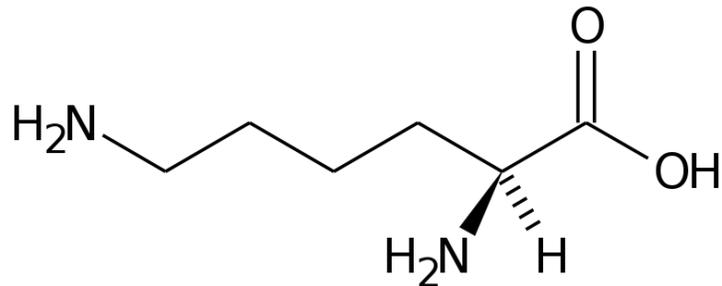


Figura 8. Estructura del aminoácido Lisina.⁴⁶

La lisina es necesaria para el crecimiento y desarrollo de los huesos en los niños, ayuda a la absorción del calcio y el mantenimiento del equilibrio de nitrógeno correcto en el cuerpo y mantener la masa corporal magra. Además, es necesaria para producir anticuerpos, hormonas, enzimas, la formación de colágeno, así como la reparación de tejido.⁴⁷

Puesto que ayuda con el edificio de la proteína muscular, es útil para los pacientes que se recuperan de lesiones y recuperación después de las operaciones, y no podría ser el uso en lisina para ayudar a mantener los vasos sanguíneos sanos. También parece ayudar en la lucha contra el herpes y el herpes labial.⁴⁷

Las personas mayores también podrían requerir más lisina, ya que un estudio encontró que los hombres de edad avanzada requieren más de este nutriente que los hombres más jóvenes.⁴⁷

El requerimiento nutricional por día, en miligramos de lisina por kilogramo de peso corporal, es la siguiente: los bebés (3-4 meses) 103mg, niños (de 2 años) 64mg, los niños de más edad (10-12 años) 60-44mg, adultos 12mg.⁴⁷

Buenas fuentes de lisina son alimentos ricos en proteínas como los huevos, la carne (carne roja específicamente, cordero, cerdo y aves de corral), soya, frijoles y guisantes, queso (especialmente parmesano), y ciertos pescados (como el bacalao y las sardinas).⁴⁷

La lisina es el aminoácido limitante (el aminoácido esencial que se encuentra en la cantidad más pequeña del producto alimenticio en particular) en la mayoría de los granos de cereales, pero es abundante en la mayoría de las legumbres. En consecuencia, las comidas que combinan los granos de cereales y leguminosas, tales como el del indio con arroz, puré de garbanzos medio oriente, falafe con pan de pita, los frijoles mexicanos con arroz o tortillas han surgido para proveer proteína completa en las dietas que son, por elección o por necesidad, vegetariano. Un alimento se considera que tiene suficiente lisina si tiene al menos 51 mg de lisina por gramo de proteína (de manera que la proteína es 5,1 % de lisina).⁴⁷

En el caso de aminoácidos cargados positivamente, se establecen equilibrios en solución entre cuatro formas iónicas distintas. Dichos equilibrios vienen determinados por las constantes de equilibrio del grupo carboxilo y los grupos amino representado en la **figura 9**.⁴⁸

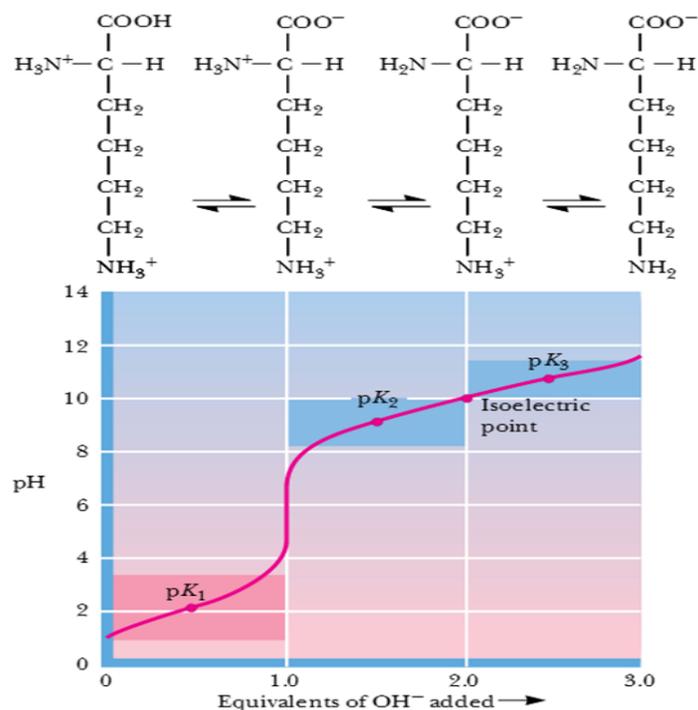


Figura 9. Reacciones de equilibrio del aminoácido lisina y representación gráfica del pH vs equivalentes de OH^- .⁴⁸

Se realizó una exhaustiva búsqueda, sobre los valores de pK_a del sistema H^+ -lisina en KCl, se encontraron muy pocos trabajos en la bibliografía, **tabla 5**.

Tabla 5. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0.10M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.16	9.19	-	49
KCl 0.20M / 25°C (<i>emf</i> (H))	-	9.20		50
$I = 0.02$ M / 25 °C (RMN, EPR)	-	9.27		51

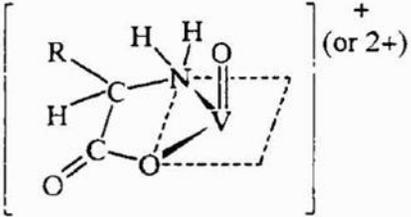
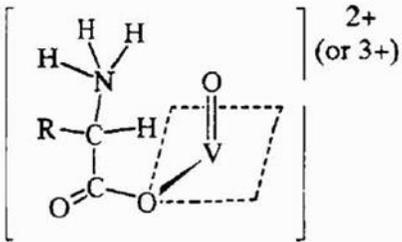
Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

Se observa que solo han sido reportados en KCl, dos de los tres pK_a .

1.6 COMPLEJOS DE V(IV)-LISINA

En 1998, P. Lagrange,⁵² usando como medio iónico NaClO₄ a una temperatura de 25°C, reportó la formación de dos especies formadas para el sistema H⁺-V(IV)-lis, con sus respectivas contantes de formación, **tabla 6**.

Tabla 6. Valores de log β_{pqr} obtenidos por Lagrange, en NaClO₄ 1M a 25°C.⁵²

Estequiometria (pqr)	log β _{pqr}	Estructura propuesta por el autor
1:1:1	18.23(9)	
2:1:1	20.39(2)	

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudio sobre la formación de los complejos del sistema H^+ -V(IV)-lisina por medio de medidas de fuerzas electromotrices en medio iónico de KCl 3.0 M y a una temperatura de 25°C.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las constantes de acidez de la lisina por medio de medidas de $emf(H)$ para el sistema H^+ -HC (HC = lisina), en el medio iónico KCl 3.0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ -V(IV)-Lisina mediante medidas de $emf(H)$ en el medio iónico KCl 3.0 M a 25°C.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. LEY DE ACCIÓN DE MASAS

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **C** para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [4], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación [5];



donde h , b , c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.⁵³

$$c_{pqr} = \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [5]$$

3.2. ACTIVIDAD, COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y ESCALA DE ACTIVIDADES

La actividad de una sustancia es la medida de la concentración efectiva de las especies, la cual, está relacionada con la concentración (c), mediante el coeficiente de actividad (γ).⁵⁴

$$a = \gamma \cdot c \quad [6]$$

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto a la ideal que depende del radio y la carga del ión, de la temperatura de la disolución y de la concentración del electrolito. En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica es mínima, esa capacidad se vuelve

constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente de actividad.⁵⁴ En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica, pero para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ión se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga.

En las disoluciones electrolíticas es difícil definir los conceptos de actividad y coeficientes de actividad a diferencia de las no electrolíticas. Esto debido al principio de neutralidad eléctrica, puesto que, además de la especie a estudiar existen en la disolución iones tanto positivos como negativos y no se puede variar uno sin que automáticamente varíe el otro, por lo que es muy complicado medir las actividades individuales de los iones.⁵⁴

Los electrolitos son empleados en estudios de equilibrios en solución, mediante el uso del método del medio iónico; es decir, en lugar de usar agua como disolvente, se utiliza una disolución concentrada de una sal inerte (como KCl 3.0 M) y manteniendo la concentración de las especies reaccionantes y productos mucho más baja que la de los iones del medio, debido a esto es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.^{55,56}

El potencial químico de una especie en una disolución real está relacionado con la actividad “a” mediante la expresión [7]:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad [7]$$

Observando [7], en condiciones donde el estado estándar de una disolución hipotética de molaridad $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ en la que los iones presentan un comportamiento ideal, la actividad está relacionada con la concentración molar, c , por medio de la expresión [8].

$$a = \gamma c / c^\circ \quad [8]$$

Donde el coeficiente de actividad, γ , depende de la composición, concentración, y temperatura de la disolución. Cuando la disolución se aproxima a la idealidad (definida sobre la base del cumplimiento de la ley de Henry) a bajas concentraciones, el coeficiente de actividad tiende a 1, entonces bajo estas condiciones, el coeficiente de actividad y la concentración en el equilibrio se hacen iguales.⁵⁷

Esto no es posible en la práctica, sin embargo como el coeficiente de actividad depende directamente de la fuerza iónica de la disolución, estas se mantienen constantes y son conocidas. En particular, en las reacciones en la que intervienen ligandos aniónicos, el valor de la constante de equilibrio cambiará con la variación en la fuerza iónica de la disolución.⁵⁸

Con el método del medio iónico inerte se logra que los coeficientes de actividad permanezcan constantes, cuidando de que las concentraciones de los reactivos y los productos no superen el 20% de la concentración del medio iónico. Al hacer constantes los coeficientes de actividad, se define una nueva escala haciendo igual a uno el producto de los coeficientes de actividad.⁵⁹

3.3. MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES *emf*(H)

Desde sus comienzos la electroquímica se ha aplicado al análisis químico. Entre los métodos instrumentales actuales se distinguen aquellos basados en la medida del potencial (potenciometría). La medida del *pH*, es probablemente la medida electroanalítica más corriente que hace uso de esta técnica. Estas medidas presentan una gran sensibilidad, por lo que la matriz de la muestra representa un factor muy importante a tomar en cuenta al momento de evaluar las interferencias. Por ello cuando existen problemas de especificidad es preferible realizar valoraciones potenciométricas en lugar de la potenciometría directa.⁶⁰

Toda determinación potenciométrica basa su principio de medida en la diferencia de potencial, en condiciones de corriente nula, entre dos electrodos sumergidos en la disolución. Las medidas de fuerzas electromotrices se realizaron por medio de la siguiente pila, [9].



S = disolución problema en equilibrio

Uno de ellos es denominado electrodo externo de referencia (REF) Ag / AgCl / KCl 3.0 M, cuyo potencial es constante en relación con el de la disolución muestra.

La otra semi-celda [9], es denominada electrodo selectivo de iones, que es el electrodo de medida o electrodo indicador, que conlleva un electrodo interno de referencia impregnado en una disolución de referencia separada de la disolución de muestra por una pared permeable llamada membrana. Para la determinación del *pH* de una disolución, se utiliza el electrodo selectivo de iones H⁺, también llamado electrodo de vidrio (EV), que se trata de una delgada pared de vidrio formada por orto silicatos con un fuerte contenido en sodio, aproximadamente un 25%.

A 25°C el potencial (*mV*) de la pila [9] viene dado por la ecuación [10], siendo E_0 el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [10]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [11].⁶¹

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [11]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [11] se reescribir como [12].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [12]$$

En función de esto, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [12], valorando con una alícuota de la solución $\{H\}$ por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁶¹

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el procedimiento experimental seguido con el fin de alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo de investigación.

4.1. REACTIVOS EMPLEADOS

- HCl 0.100 M
- KOH 0.100 M
- KCl recristalizado
- Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a.
- N_2 libre de CO_2 Y O_2
- Agua tridestilada
- Lisina Merck S.A.

4.2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

- {H} = (H^+ 0.100 M, KCl 3.0 M) la disolución de HCl se preparó tomando una alícuota de una solución madre 1M, disolviendo en el medio KCl seco y aforando a 1.0L con agua tridestilada. La solución se valoró frente a la disolución valorada de {OH}.
- {OH} = (OH^- 0.100 M, KCl 3.0 M) la disolución se preparó tomando una alícuota de una solución madre 1M, disolución de KCl seco y aforo a 1.0L con agua tridestilada. La disolución se normalizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ seco.
- {mi} = disolución de medio iónico 3.0 M se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1.0 L.
- V(IV) = fue empleado por pesada directa del $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Lisina = fue empleada por pesada directa del producto comercial seco.

4.3. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS DE MEDIDA

- Material volumétrico previamente calibrado.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- Potenciómetro Orión 420 A+.
- Baño - Termostato de agua fabricado en el Centro de equilibrios en solución (CES).
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.

El esquema del montaje del equipo empleado en este trabajo de investigación se presenta en la **figura 10**.

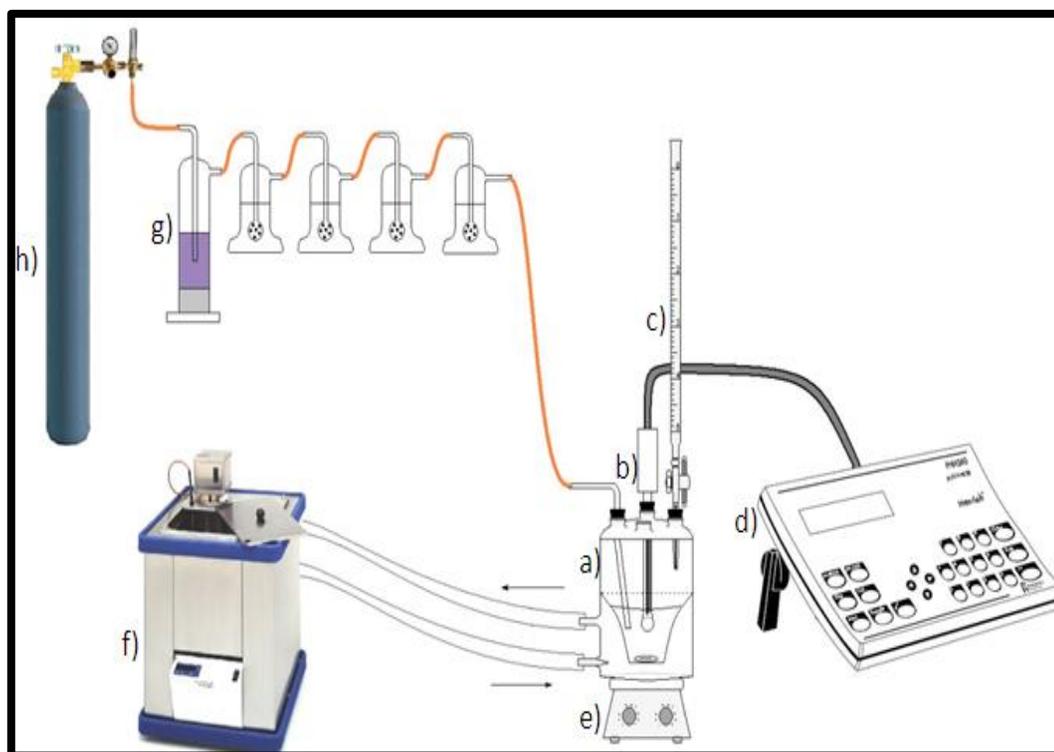


Figura 10. Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. c) Bureta. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. f) Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de N_2 .⁶¹

4.4. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS MEDIDAS DE $emf(H)$

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 °C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo con agitación magnética bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de vasos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1M y KCl 3.0M respectivamente, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25 °C.

4.4.1. Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema $H^+ - HC$

La determinación de la constante de acidez de la lisina, se realizó en dos etapas. En la primera etapa se realizó una titulación de la disolución de $\{OH\}$ frente a la disolución de $\{H\}$ para determinar los parámetros E_o y J de la ecuación [11] correspondiente a la pila representada en la ecuación [9]. Después de culminar la etapa uno y sin remover los electrodos se inició la segunda etapa, donde se pesó y agregó una cantidad de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ para obtener una concentración 10mM en el reactor de lisina y se tituló con la disolución $\{H\}$ ó $\{OH\}$ por triplicado, para determinar los valores de las constantes de acidez de este ligando.

4.4.2. Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema $H^+ - V(IV) - HC$

En el estudio del sistema $H^+ - V(IV) -$ lisina, después de culminar la etapa uno y sin remover los electrodos (segunda etapa), se agregó una cantidad pesada de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$. Seguidamente se añadió una cantidad pesada de lisina. Se emplearon las siguientes relaciones ligando:metal ($R = 2, 4, 8, 20$). Una vez disueltos los reactivos y alcanzado el equilibrio se añadió una alícuota de disolución $\{H\}$ y se tituló con disolución $\{OH\}$ y para la relación $R = 20$ se tituló con disolución $\{H\}$ por problemas de capacidad en el reactor, cada relación se realizó por triplicado; todo esto con la finalidad de determinar la estequiometría del sistema (p,q,r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas en este sistema de tres componentes.

4.5. TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones θ_C y θ_B por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [13], o bien una equivalente a esta Z_C que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [14], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (emf) de una forma más sencilla.⁶²

$$\theta_C = \frac{H-h+a}{C} \quad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \quad [13]$$

$$Z_C = \frac{h-H-a}{C} \quad Z_B = \frac{h-H-a}{C} \quad [14]$$

Donde h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^- y las letras mayúsculas H , C y B las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal.

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{62,63}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{62,63} SCOGS,⁶⁴ LEAST,⁶⁵ MINQUAD y SUPERQUAD,⁶⁶ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [15] y [16].⁶²

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [15]$$

$$BZ = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [16]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B , Z , h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q , de

manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁶⁷

La ecuación [16] también puede expresarse como [17].

$$BZ = H - h - \Delta = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [17]$$

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [10],⁶⁷ la cual se utiliza para cuantificar el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [10]$$

Para determinar los valores de los parámetros E_0 y j , se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,^{62,63} minimizando la función [18], empleando el método de mínimos cuadrados.

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [18]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.⁶⁷ El *método de los mínimos*

cuadrados ordinarios consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁶⁸

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [19], por ejemplo para un complejo $H_pB_qC_r$.

$$\theta_C(pH, H, B, C)_{ns} \quad [19]$$

Se puede suponer entonces un modelo [20] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [20]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [20] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [21],⁶⁶

$$\theta_C^*(pH, , B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [21]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o, j y en las concentraciones H, B y C los denominaremos nks según la expresión [22].

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [22]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [23], donde ns, es el número de experimentos y ($n = ns \cdot np$) el número de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.⁶⁷

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns \cdot np) - nk)}} \quad [23]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [24].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [24]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}}(\theta_f)$.⁷⁰ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.⁶²

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B.\theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP^{62,63} y (LETAGROP/FONDO)⁶⁹ a fin de analizar las funciones [25, 26].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [25]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [26]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [27].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [27]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. SISTEMA H⁺- LISINA

Los datos del sistema H⁺-lisina, fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP^{62,63}, minimizando la función $\theta_C(pH)$, según el nivel de reacciones [28].



En la **figura 11** se indican los valores de $\theta_C(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, dadas en la **tabla 7**, se observa un excelente ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

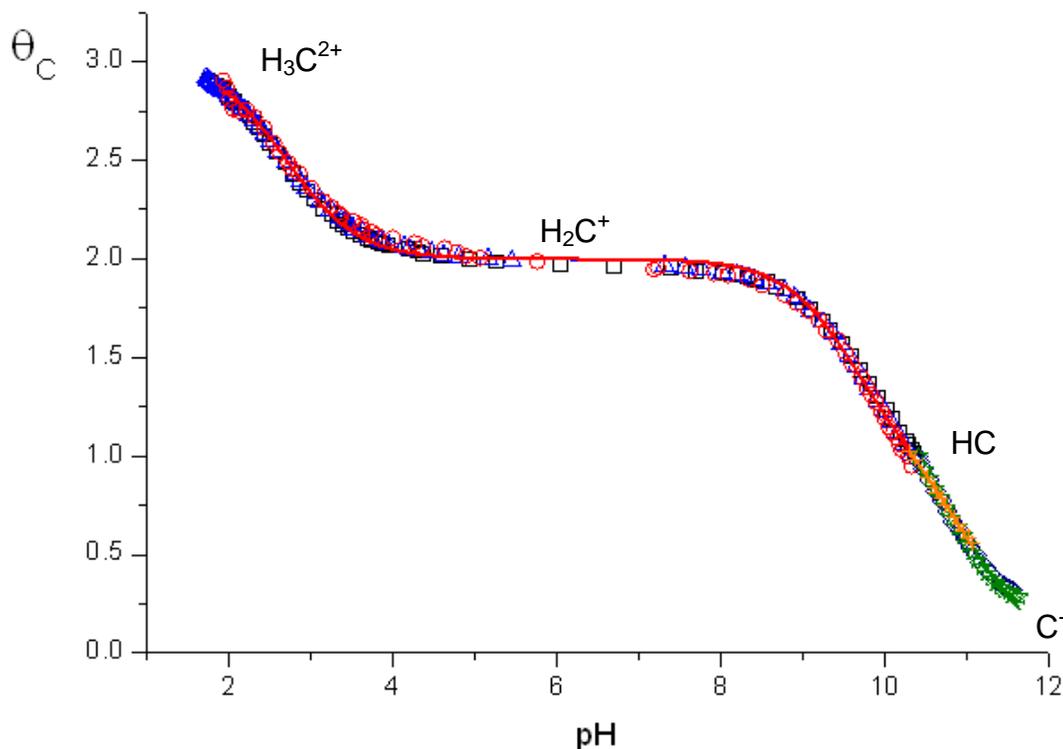


Figura 11. Curva $\theta_C(pH)$ para el sistema H⁺ - lisina en KCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas *emf*(H).

De la figura anterior se observa que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_c = 3$, existe la especie protonada H_3C^{2+} . Para valores de $\theta_c = 2$ está presente el ion H_2C^+ , la cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HC y el ion C^- .

Tabla 7. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ -lisina obtenidas en el nivel C^- , según el nivel de reacciones [28] en KCl 3M, a 25°C, mediante medidas de $emf(H)$

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	11.10(2)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	20.69(1)
$C^- + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^{2+}$	23.40(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.026

También fue calculado los valores de pK_a , del sistema H^+ -lisina. La **tabla 8**, muestra los resultados obtenidos. El valor de pK_{a1} representa la disociación del protón unido al grupo carboxílico, el pK_{a2} la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en el carbono α al grupo carboxílico y el pK_{a3} la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en la cadena lateral.

Tabla 8. Valores de pK_a del sistema H^+ - lisina obtenidos en KCl 3.0 M, a 25 °C, mediante $emf(H)$.

$pK_a(3\sigma)$	
pK_{a1}	2.71(3)
pK_{a2}	9.59(3)
pK_{a3}	11.10(2)

A partir de las constantes de protonación dadas en la tabla 7, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -lisina, **figura 12**.

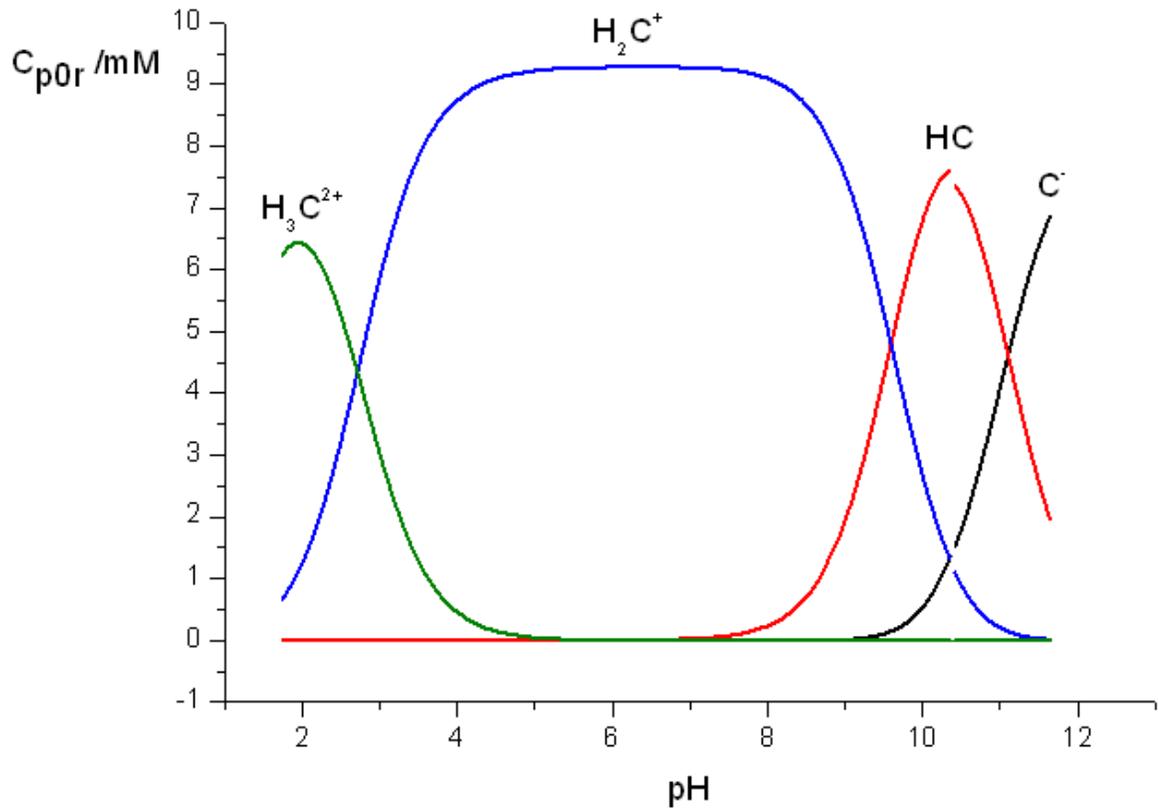


Figura 12. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - lisina, (KCl 3.0 M, a 25 °C, $emf(H)$).

Como se observa en la **figura 12**, en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ la especie más abundante es H_3C^{2+} , mientras que para la zona $3 \leq pH \leq 9.5$ predomina H_2C^+ , en el intervalo $9.5 \leq pH \leq 11$ predomina HC y a $pH > 11$ comienza aparecer la especie C^- .

En la **tabla 9** reúne a modo comparativo los valores de los pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Tabla 9. Valores comparativos de los valores de pK_a de la lisina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

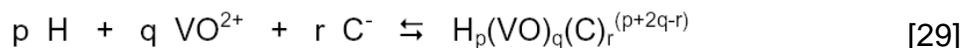
Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0.10M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.16*	9.19*	-	49
KCl 0.20M / 25°C (<i>emf</i> (H))	-	9.20*		50
I = 0.02 M / 25 °C (RMN, EPR)	-	9.27*		51
KCl 3M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.71(3)	9.59(3)	11.10(2)	Este trabajo

*Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que los valores de pK_a obtenidos son un poco más altos que los reportados por los otros autores; además fue obtenido el pK_{a3} que no había sido reportado antes.

5.2. SISTEMA H⁺- VANADIO(IV)- LISINA

Los datos del sistema H⁺-V(IV)-lisina fueron analizados empleando los programas LETAGROP^{62,63} y LETAGROP/FONDO⁶⁹ según el esquema de reacción general [29]. Fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(v)$.



Aunque experimentalmente fueron empleadas las relaciones $R = 2, 4, 8$ y 20 , para las funciones $\theta_C(pH)$ y $\theta_{Cf}(pH)$, no se consideró la relación $R = 2$ debido a que generaba valores muy altos en la dispersión porque depende de la concentración de metal libre y a bajas relaciones ésta concentración es muy alta. En cambio para las funciones $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bf}(pH)$ no se consideró la relación $R = 20$ debido a que por el contrario esta función se ve favorecida por la concentración de metal libre y para la función $E(v)$ si se consideraron todas las relaciones.

En las **figuras 13, 14, 15, 16 y 17** se muestran los resultados expresados según las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(v)$, del sistema H⁺ - V(IV)- lisina. Los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo, fueron construidas empleando el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 10**.

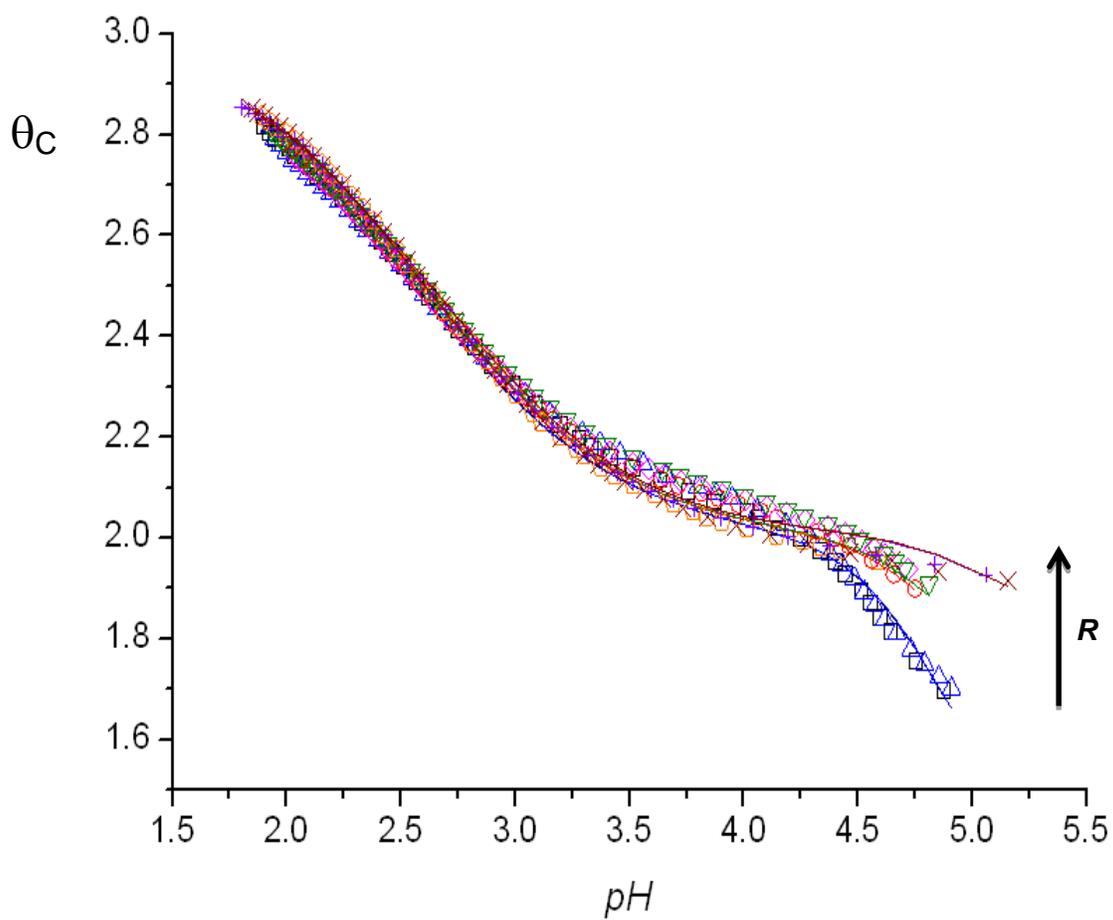


Figura 13. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ - V(IV)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 4, 8$ y 20 .

En la **figura 13**, se observa que todas las curvas se superponen hasta $pH \approx 4.5$ y a partir de este pH se separan, para las diferentes relaciones R empleadas. Solo se logró medir hasta $pH \cong 5.5$, debido a problemas de inestabilidad en los potenciales medidos. En este intervalo donde se superponen las curvas, la formación de los complejos se hace independiente de la concentración de ligando añadido; mientras que

la separación de las curvas a $pH \cong 4.5$, se debe a la formación de hidroxoespecies presentes en esa zona.

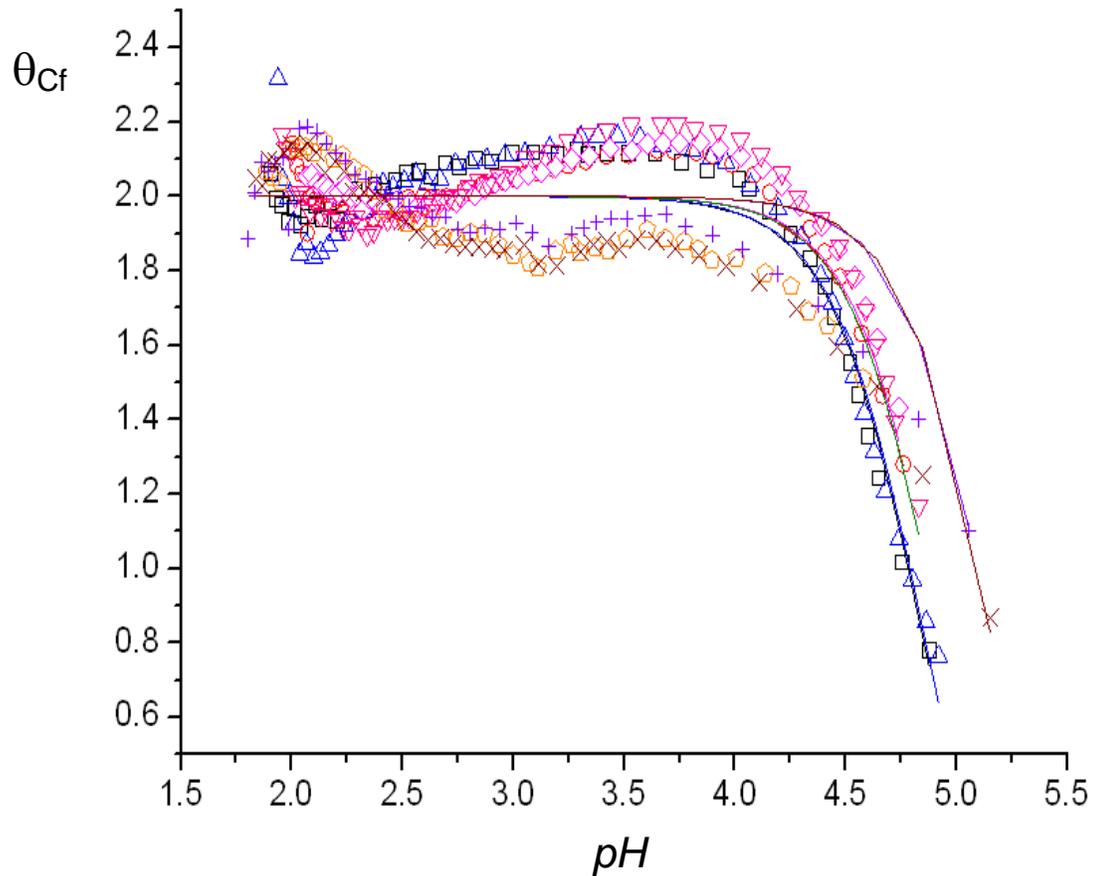


Figura 14. Datos $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema H^+ - V(IV)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 4, 8$ y 20.

En la **figura 14**, muestra una tendencia de las curvas a superponerse, sin embargo se presenta bastante dispersión en el análisis de datos de esta función, $\theta_{Cf}(pH)$.

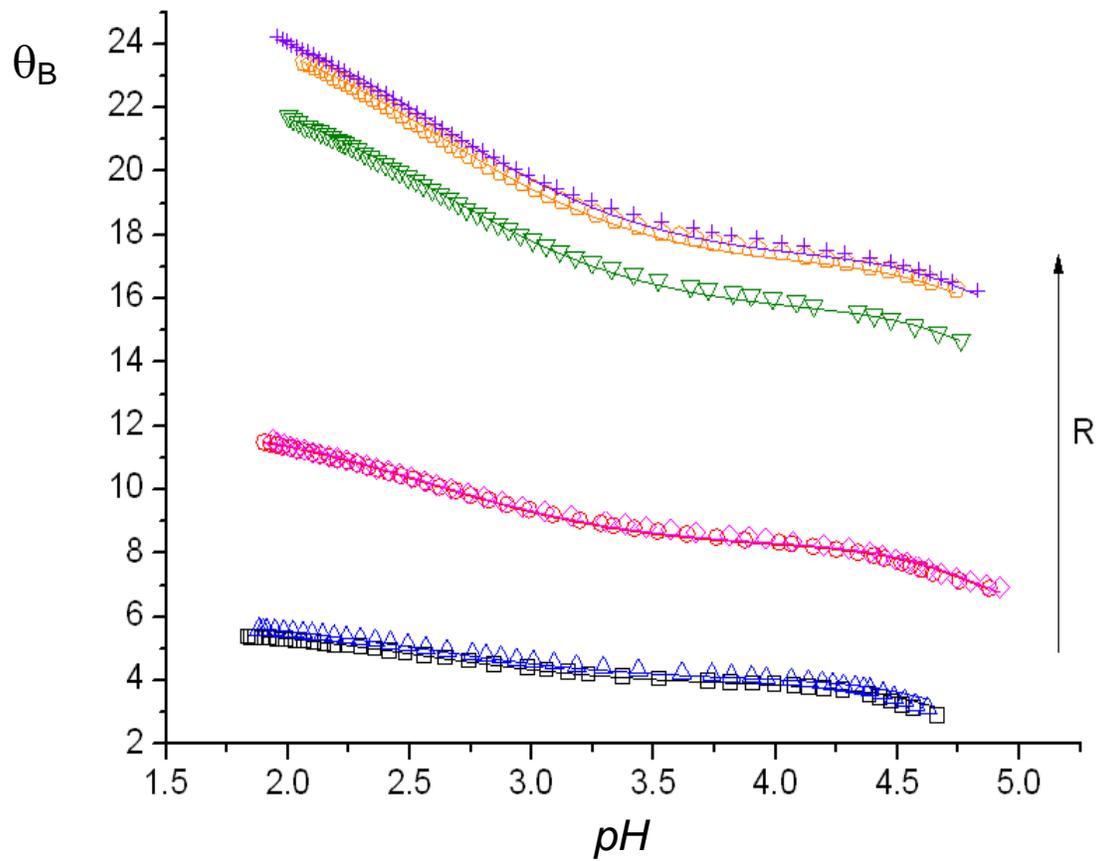


Figura 15. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ - V(IV)-lisina (KCl 3.0 M, $25^\circ C$) $R = 2, 4$ y 8 .

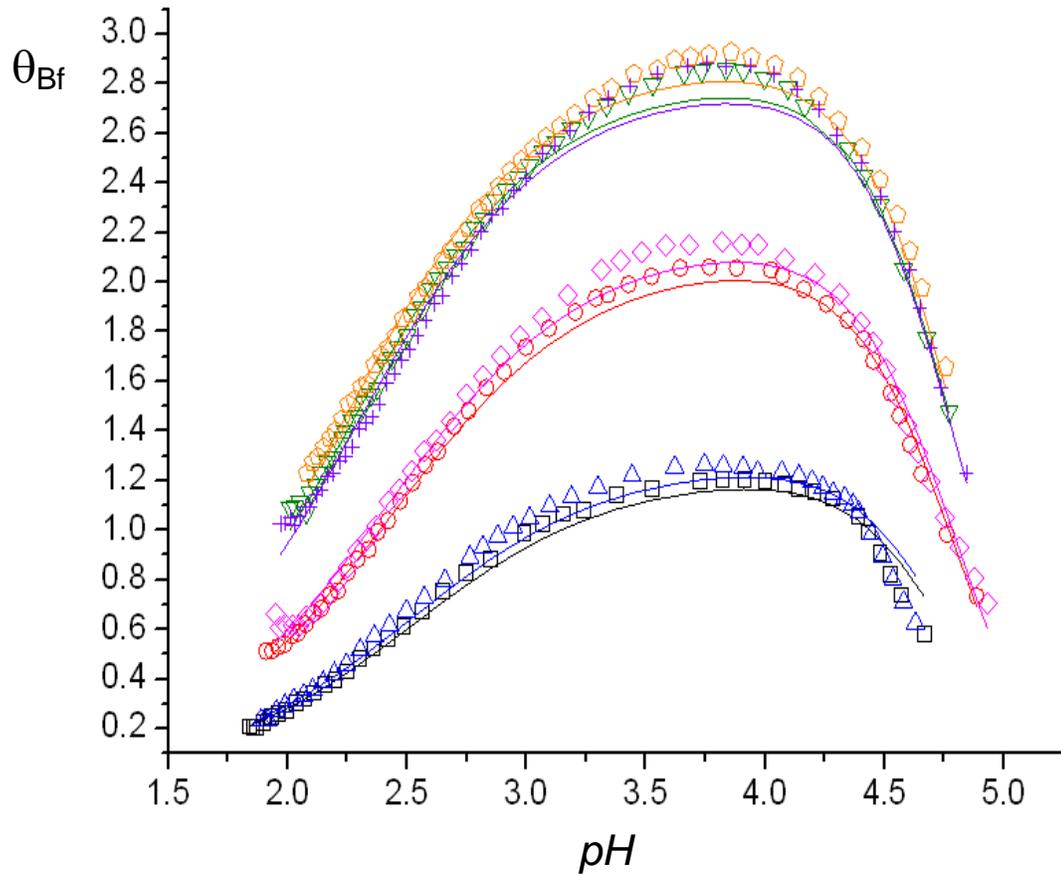


Figura 16. Datos $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV) - \text{lisina}$ (KCl 3.0 M, $25^\circ C$) $R = 2, 4$ y 8 .

Para el caso de la **figura 15**, se obtuvo un excelente ajuste del modelo propuesto con los datos al minimizar esta función $\theta_B(pH)$, de igual manera se presenta para $\theta_{Bf}(pH)$ (**figura 16**).

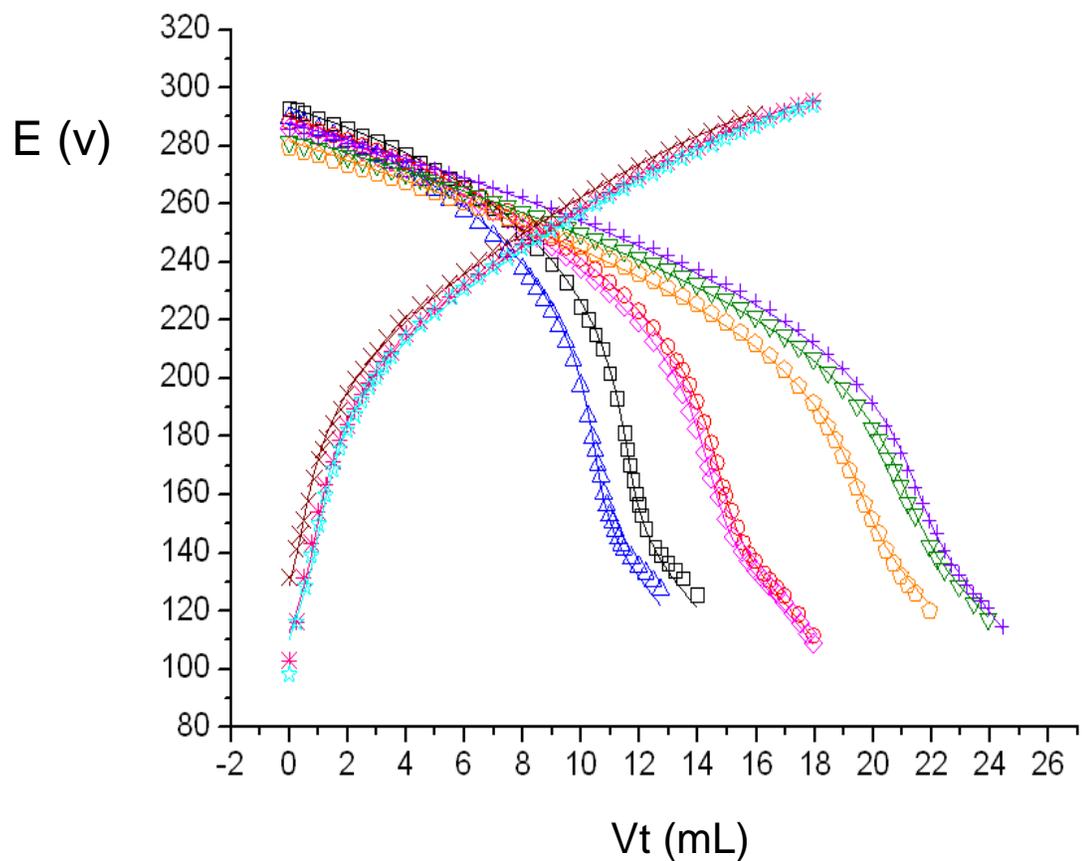


Figura 17. Datos E(v) respecto al volumen de titulante, del sistema H^+ - V(IV)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2, 4, 8$ y 20.

En la **figura 17**, se obtuvo un excelente ajuste del modelo propuesto con los datos al minimizar esta función E(v).

El análisis de los datos mediante el programa computacional LETAGROP,^{62,63} indica la formación de los complejos $[H_2VOC]^{3+}$, $[OHVOHC]^+$, $(OH)_2VOHC$ y $[H_4VOC_2]^{4+}$ con la lisina.

En la **tabla 10** se muestra los valores de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ - V(IV)- lisina, obtenido empleando medidas $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25 °C, donde se observa una buena correlación entre las constantes obtenidas, en el análisis de los datos con las diferentes funciones, la mejor dispersión se obtuvo para el caso de $\theta_c(pH)$.

Tabla 10. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ - V(IV)- lisina, en KCl 3.0 M a 25 °C.

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr}$				
$[H_2VOC]^{3+}$	2 1 1	22.89(7)	22.87(5)	22.77(5)	22.75(1)	23.089(2)
$[OHVOHC]^+$	0 1 1	13.4(1)	13.4(8)	13.61(8)	13.72(3)	13.85(2)
$(OH)_2VOHC$	-1 1 1	8.2(2)	8.2(2)	8.0(3)	7.9(2)	7.1>7.8
$[H_4VOC_2]^{4+}$	4 1 2	45.54(9)	45.49(7)	45.65(3)	45.67(3)	45.40(5)
$\sigma(\theta_c)$		0.019				
$\sigma(\theta_b)$			0.096			
$\sigma(\theta_{cf})$				0.106		
$\sigma(\theta_{bf})$					0.057	
$\sigma(E)$						1.447

A partir de los valores de las constantes dadas en la tabla anterior fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 18-21** para las relaciones $R = 2, 4, 8$ y 20.

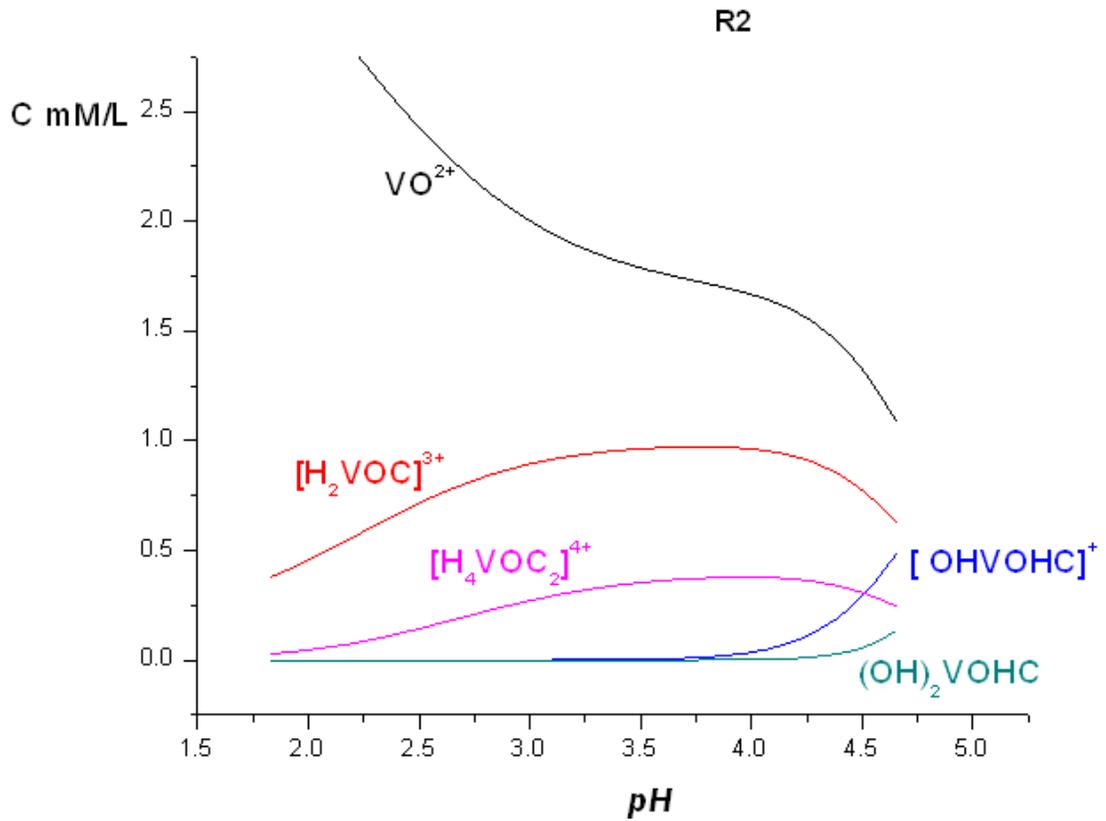


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(IV)-lisina para $R = 2$.

En la **figura 18**, relación $R = 2$ se observa la presencia de grandes cantidades de metal libre mayoritariamente en todo el rango de pH .

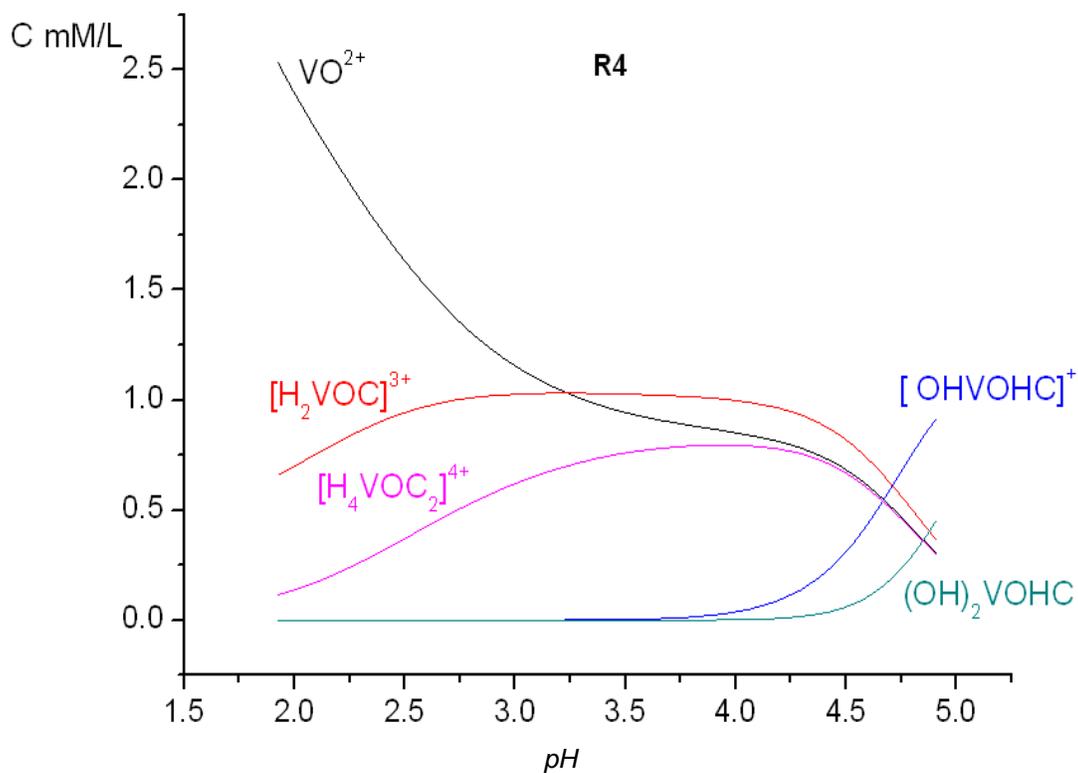


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(IV)-lisina para $R = 4$.

En la **figura 19**, se observa la presencia de grandes cantidades de metal libre. En el intervalo $3.0 \leq pH \leq 4.5$ predomina el complejo $[H_2VOC]^{3+}$ mientras que en el intervalo $2.5 \leq pH \leq 4.5$ el complejo $[H_4VOC_2]^{4+}$ está presente en menor concentración que el complejo $[H_2VOC]^{3+}$. A $pH > 4.0$ predominan los hidroxocomplejos $[OHVOHC]^+$ y $(OH)_2VOHC$, éste último se encuentra en menor proporción.

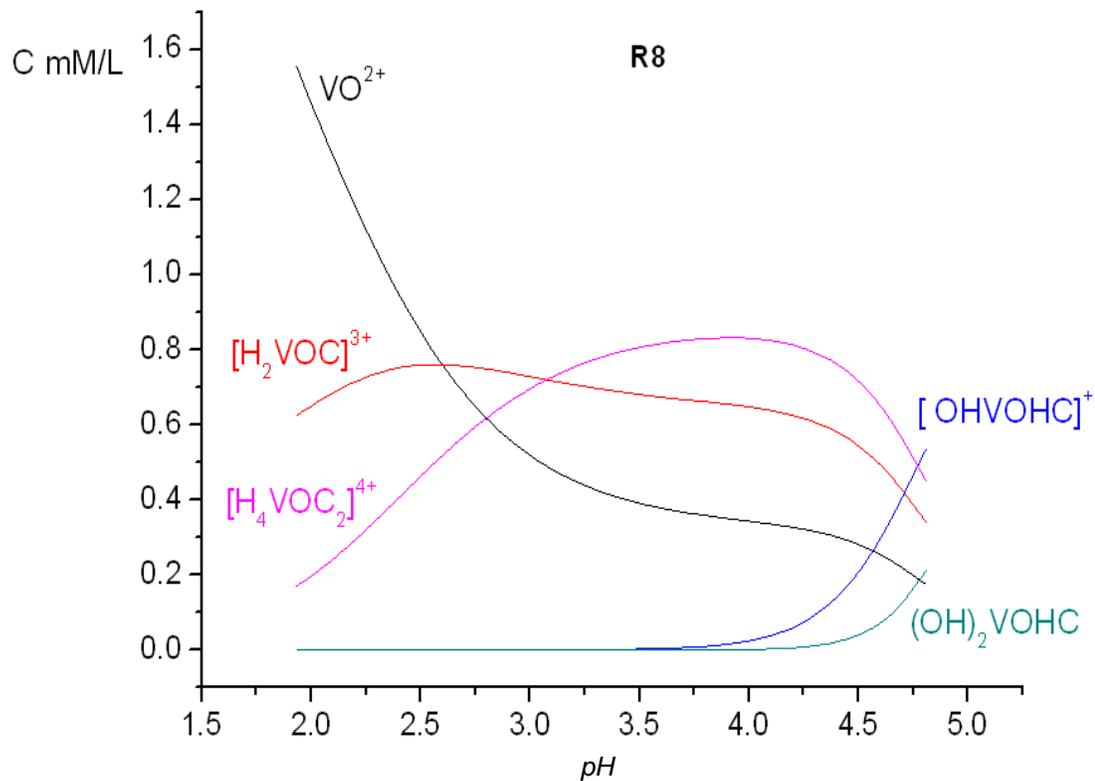


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(IV)-lisina para $R = 8$.

En la figura anterior se observa, al igual que el caso anterior, la presencia de grandes cantidades de metal libre, a pesar de haber duplicado la cantidad de ligando. El complejo $[H_4VOC_2]^{4+}$ se encuentra en mayor abundancia en el intervalo $2 \leq pH \leq 4.75$. El complejo $[H_2VOC]^{3+}$ tiene una concentración prácticamente constante en todo el rango de pH . Las hidroxoespecies $[OHVOHC]^+$ y $(OH)_2VOHC$ no variaron su concentración al pasar de $R = 4$ a 8.

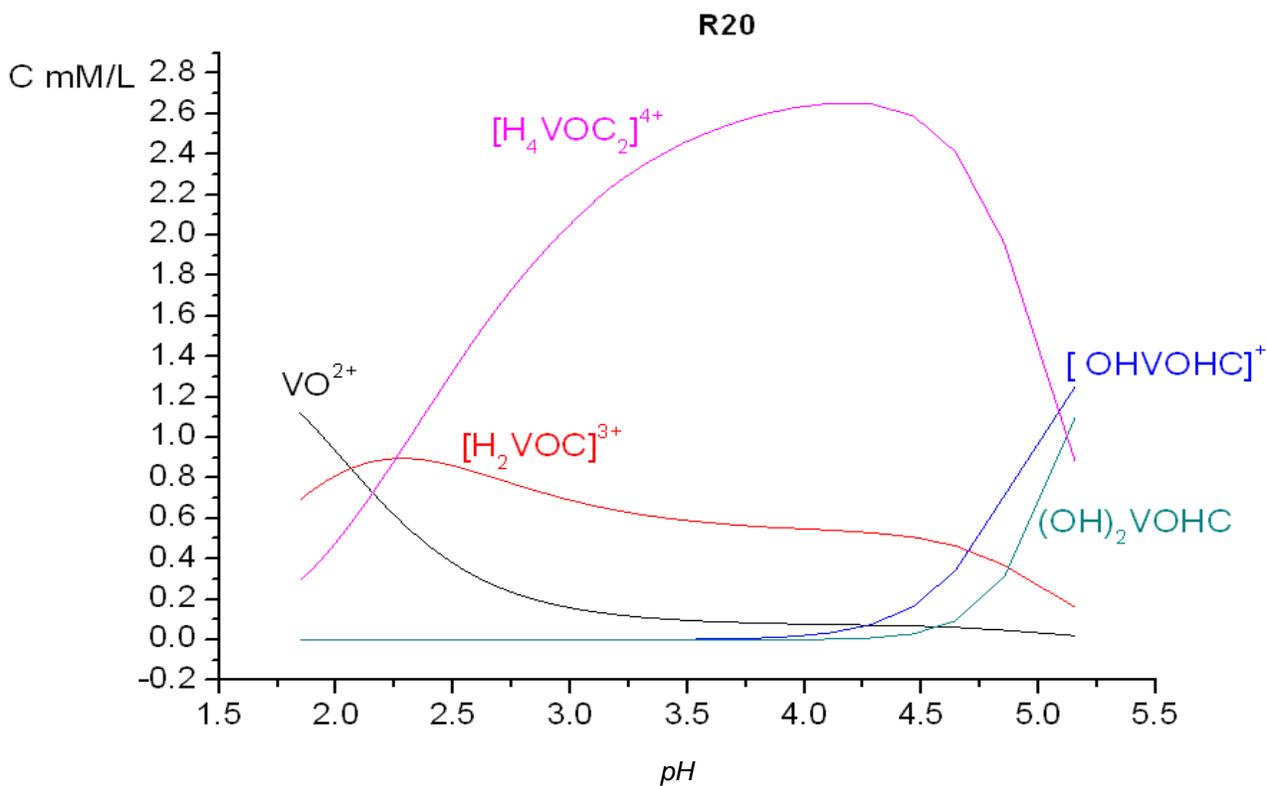


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(IV)-lisina para $R = 20$

Finalmente en la **figura 21**, y para una relación de $R = 20$, la proporción de ligando libre disminuyó marcadamente. El complejo $[H_4VOC_2]^{4+}$ es la especie más abundante en todo el intervalo de trabajo y el complejo $[H_2VOC]^{3+}$ no varió su concentración. La concentración de las hidroxoespecies se ven ligeramente favorecidas para esta relación R .

5.3. ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS COMPLEJOS OBTENIDOS

Empleando el programa de *modelización* molecular HyperChem⁷⁰ fueron construidas las estructuras de los complejos formados.

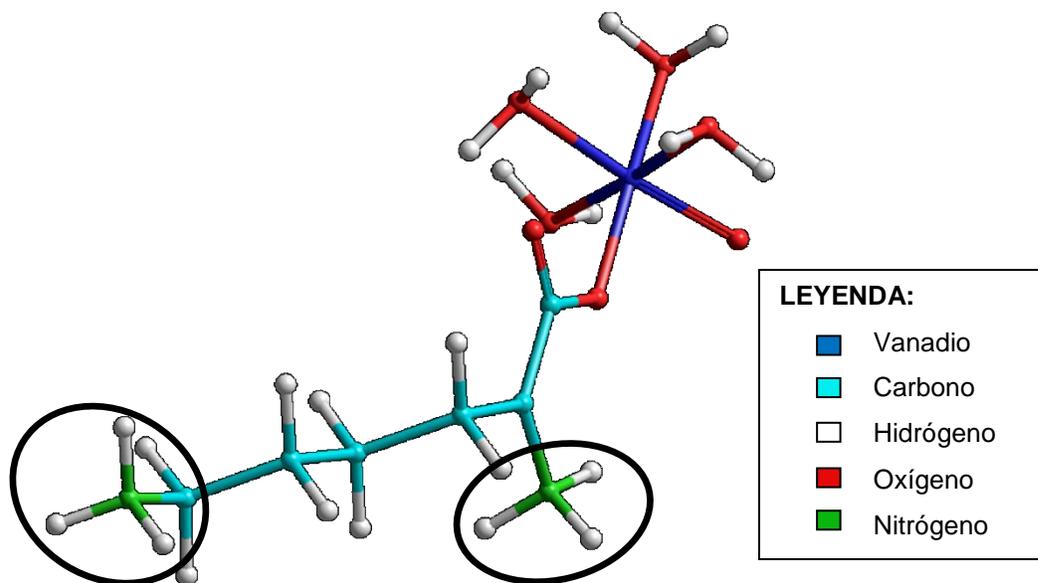
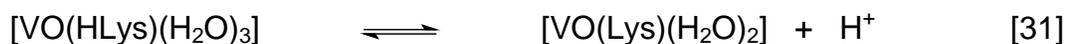


Figura 22. Complejo $[H_2VOC]^{3+}$

Para el complejo $[H_2VOC]^{3+}$ (figura 22) de estequiometría (pqr) 2 1 1, se puede observar que la lisina se encuentra coordinada por el oxígeno del grupo carboxílico, actuando como ligando monodentado, de igual manera los grupos amino que se encuentran en la estructura de la lisina se hallan protonados.

Para el complejo $[OHVOHC]^+$ de estequiometría (pqr) 0 1 1, se proponen dos estructuras posibles según los siguientes equilibrios:





En el equilibrio [30] se observa la pérdida de un protón de una molécula de agua en la esfera de coordinación del vanadio, dejando el grupo amino de la cadena lateral R de la lisina protonado, planteando que en la esfera de coordinación del vanadilo se tendría a la lisina bidentada, dos moléculas de agua y un grupo hidroxilo; mientras que en el equilibrio [31] se observa la pérdida del protón que se encuentra en el grupo amino de la cadena lateral de la lisina dejando la esfera de coordinación del vanadio a la lisina tridentada con dos moléculas de agua.

Debido a que el protón del agua coordinada al vanadio es más ácido que el protón del grupo amino que se encuentra en la cadena lateral de la lisina, y que la lisina tridentada forma dos anillos uno de 5 miembros (estable) y otro de ocho miembros (inestable). Se propone entonces la siguiente estructura (**figura 23**) para el complejo $[\text{OHVOHC}]^+$.

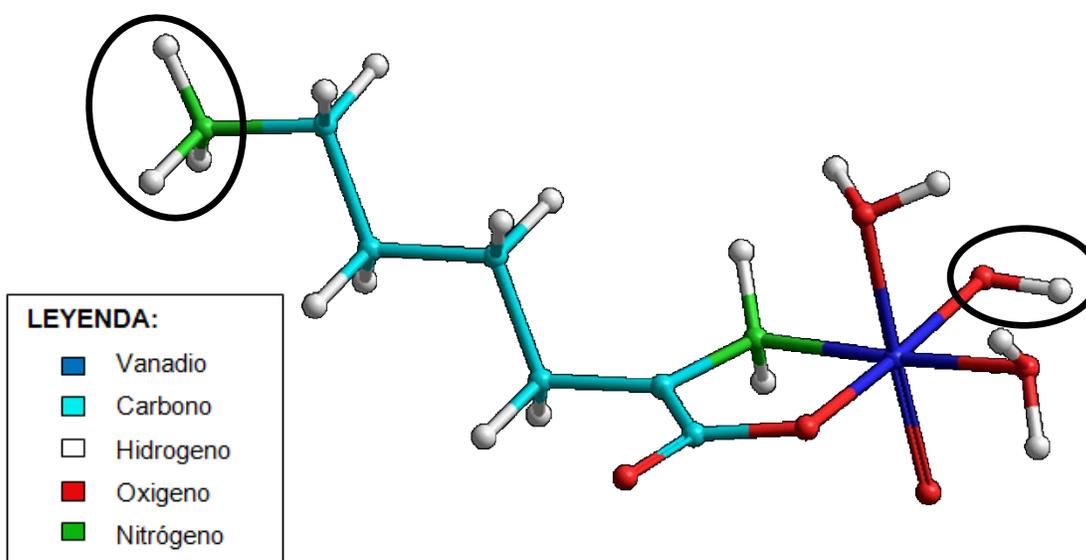


Figura 23. Complejo $[\text{OHVOHC}]^+$

Como lo muestra la **figura 23** en el complejo $[\text{OHVOHC}]^+$ la lisina actúa como ligando bidentado, coordinándose por el oxígeno carboxílico como por el átomo de nitrógeno del grupo amino formando un anillo quelato de cinco miembros. De igual manera se observa la pérdida de un protón en una de las moléculas de agua unidas al metal, quedando un grupo hidroxilo.

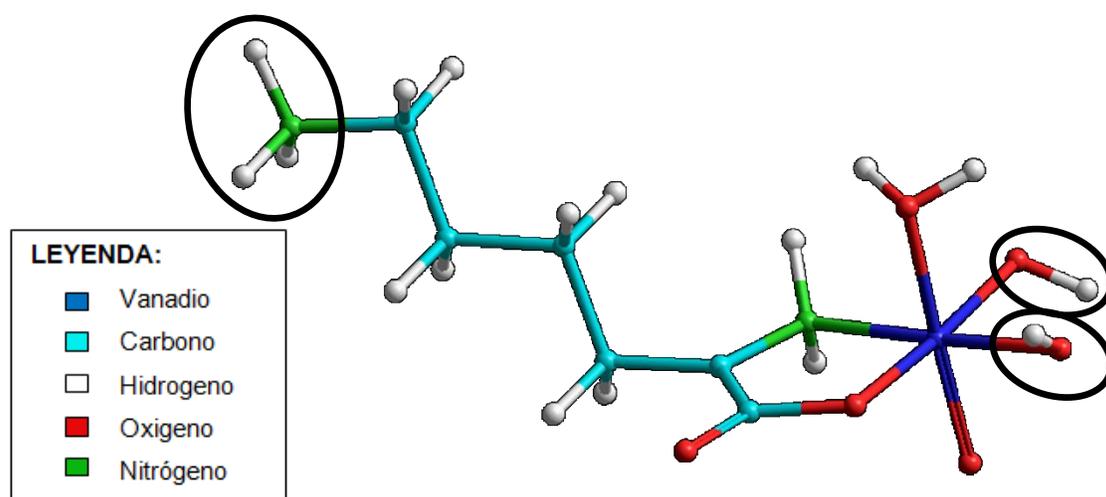


Figura 24. Complejo $(\text{OH})_2\text{VOHC}$

Para el complejo $(\text{OH})_2\text{VOHC}$ (**figura 24**) de estequiometría (pqr) -1 1 1, se puede observar que al igual que el complejo anterior la lisina actúa como ligando bidentado, coordinándose por el oxígeno carboxílico como por el átomo de nitrógeno del grupo amino formando un anillo quelato de cinco miembros. Además se observa la pérdida de un protón en dos de las moléculas de agua unidas al metal quedando dos grupos hidroxilo en la esfera de coordinación del vanadio.

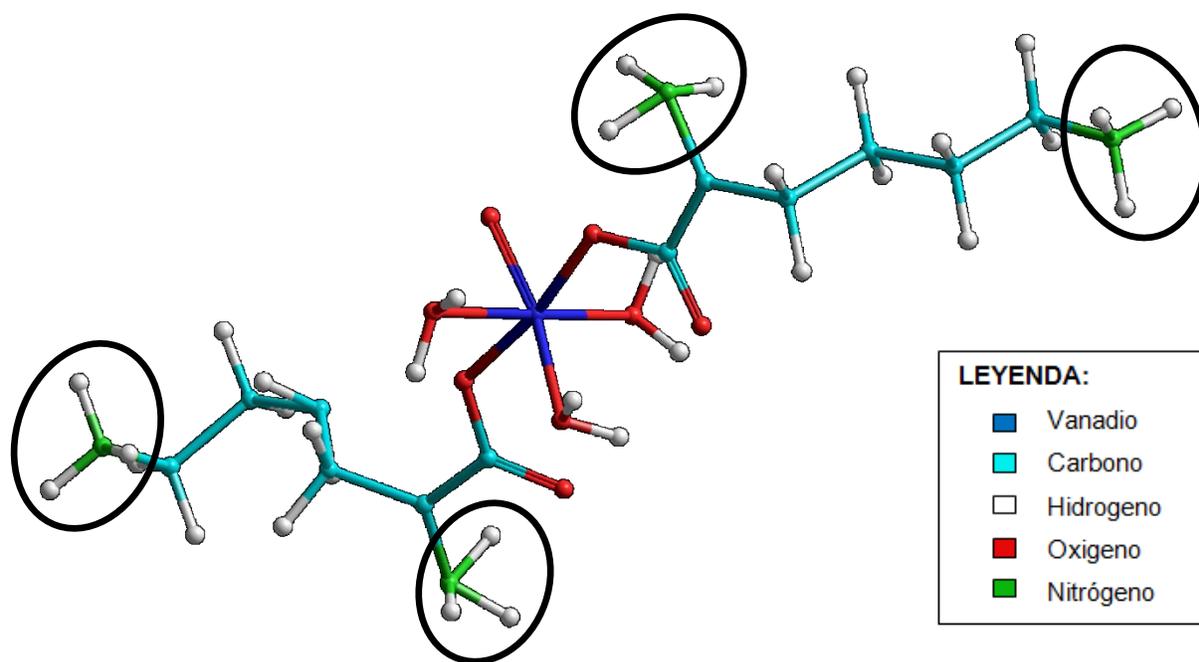


Figura 25. Complejo $[H_4VOC_2]^{4+}$

Para el caso de la estructura propuesta para el complejo $[H_4VOC_2]^{4+}$ (**figura 25**) se puede observar que dos moléculas de lisina se coordinan de forma independiente al metal por el oxígeno carboxílico de cada una, donde se encuentran protonadas los nitrógenos de los grupos aminos de la lisina.

6. CONCLUSIONES

- Fueron determinadas las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ y calculados los valores de pK_a para la lisina empleando medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0M a 25°C. Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP obteniendo los valores de $\log \beta_{301} = 11.10(2)$ y $pK_{a1} = 2.71(3)$, $\log \beta_{201} = 20.69(1)$ y $pK_{a2} = 9.59(3)$ y $\log \beta_{101} = 23.40(2)$ y $pK_{a3} = 11.10(2)$, con una dispersión de $\sigma(\theta_C) = 0.026$.
- Fueron determinadas las constantes de formación de los complejos de V(IV) con lisina determinadas por medidas de $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0M a 25°C. El modelo que mejor ajusto los datos fue: $[H_2VOC]^{3+}$, $[H_4VOC_2]^{4+}$, $[OHVOHC]^+$ y $(OH)_2VOHC$. Las constantes obtenidas para estas especies, a partir del análisis de los datos fueron: $[H_2VOC]^{3+}$ $\log \beta_{\text{pqr}} = 22.89(7)$, $[OHVOHC]^+$ $\log \beta_{\text{pqr}} = 13.4(1)$, $(OH)_2VOHC$ $\log \beta_{\text{pqr}} = 8.2(2)$ y $[H_4VOC_2]^{4+}$ $\log \beta_{\text{pqr}} = 45.54(9)$.
- Para este sistema, solo a relación ligando-metal igual a 20 los complejos formados desplazan mayoritariamente al ion vanadilo (VO_2^+) a pH mayores a 2.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. F. Holleman, E. Wiberg, N Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, (91-100 edición) Walter de Gruyter, p. 1071-1075 (1985).
2. M.E. Weeks, H.M. Leicester; *Discovery of the elements*; *J. Chem. Ed, Easton, Penn, USA*, (1968).
3. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3, Pergamon Press (1973).
4. P., Cintas, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, p. 5888 (2004).
5. N. G. Sefström, «*Ueber das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckersholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht*». *Annalen der Physik und Chemie* vol. 97, p. 43. (1831).
6. H.E. Roscoe, «*Researches on Vanadium. Part II.* ». *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 18, p. 37 (1869-1870).
7. J. W. Marden, «*Vanadium*». *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, p. 786 (1927).
8. L.V. Boas, J. C. Pessoa, *Vanadium*, en G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 3, p. 487 (1987).
9. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa S.A.C.V., México, p. 841. (2005).
10. L. V. Boas, J. C. Pessoa, *Vanadium*, en G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 3, p. 487. (1987).
11. J. Yinshi, *A linear trinuclear mixed valence vanadium(V/IV/V) complex: synthesis, characterization, and solution behavior*. Korea, *The Royal Soc. of Chem., Dalton Trans.*, p. 797-803 (2005).
12. A. Cotton, *Química Inorgánica Avanzada*. Mexico, Editorial Limusa, (1976).

13. Ch. Baes, R. Mesmer; *The Hydrolysis of cations*, Jhon Willey & Sons, Nueva York, p. 199 (1976).
14. P. Pourbaix; *Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Sol.*, Editorial PergamonPress. 5^aed, p. 240 (1966).
15. F. Betz, Managing Technological Innovation: *Competitive Advantage from Change*. Wiley - IEEE. p. 158–159. (2003).
16. F. Cotton, G. Wilkinson; *Advances Inorganic Chemistry*, 5th Edition, Editorial LIMUSA, versión en Castellano (1988).
17. J. Selbin. *The Chemistry of Oxovanadium (IV)*, *Chem. Rev*, vol. 65, p. 154(1965).
18. K. Kanamori, *Coordination Chemistry Reviews* vol. 237, p. 147–161 (2003).
19. M. Malley, M. Mellor: *Nature*, p. 159, 349, (1947).
20. H. Irving, R.J.P.Williams: *Nature*, p. 162,746, (1948).
21. G. García; *Acta Toxicol. Arg*, vol. 14, p. 32 (2006).
22. A. Evangelou; *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, vol. 42, p. 249 (2002).
23. E. Tsiani, I.G. *Fantus*; *Vanadium Compounds, Biological Actions and Potencial as Pharmacological Agents*, TEM, vol. 8, p. 2, (1997).
24. M. Salinas, L. Naso, N. Baeza, E. Ferrer y P. Williams, *Potenciación de la actividad biológica de flavonoide natural por complejación con vanadio*, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, CEQUINOR (2004).

25. C. Miralles, *Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino*, TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (1968).
26. J.M. Longo, R.J. Arnott, *J. of Solid State Chem.*, 1, 394 (1970).
27. Ch. Baes, R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York, p. 199. (1976).
28. F. Brito, J. Ascanio, M. Franceschetto, *An. Fis. Quim.*, p. 70, 465 (1974).
29. C. Martell, M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, Nueva York, p. 134. (1952).
30. F. C. Rossotti, H.S. Rossotti, *Acta Chemica Scand.*, 9, 1177-1192 (1955).
31. S. Mateo y F. Brito, *An. Fis. Quim.*, vol. 68, p. 37, (1972).
32. Ch. Baes, R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York, p. 199, (1976).
33. E. J. Baran, *J. of Inorg. Biochem.*, vol 1, p. 80, (2000).
34. R. Wilkins, *The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes*. Boston (1974).
35. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem.*, vol 1, p. 111 (1962).
36. S. Mateo, F. Brito, *An. Fis. Quím.* (Madrid), vol. 53B, p. 441 (1957).
37. L. Lehninger; *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España, p. 75-77 (1983).
38. L. G. Wade, JR., *Química Orgánica*, Quinta Edición, Editorial Pearson Educación, S. A., Madrid (2004).
39. L. Wade, *Química Orgánica*, 2a Ed., Pearson Press, México (1995).
40. <http://quimica6huerto.blogspot.com/2013/04/tabla-de-aminoacidos.html>. Página web consultada el 24/02/14
41. T. Mckee, J. R. Mckee. *Bioquímica La Base Molecular De La Vida*, tercera Edición Mc GrawHill- Interamericana (2003).

42. IUPAC-IUBMB Joint Commission on Biochemical Nomenclature. *"Nomenclature and Symbolism for Amino Acids and Peptides"*, *Pure & Appl. Chem.*, vol. 56, 5, 595-624 (1984).
43. <http://www.wisegeek.org/what-is-lysine.htm> Página web consultada el 24/02/14
44. <http://oxymin.com.au/44-l-lysine-1kg-.html>. Página web consultada el 24/02/14
45. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amminoacido_lisina_formula.svg. Página web consultada el 24/02/14
46. <http://www.amcaid.com/lysine.php>. Página web consultada el 24/02/14
47. <http://en.wikipedia.org/wiki/Lysine>. Página web consultada el 24/02/14
48. R.C. Mercier, M.Bonnet, M.R. Paris, *Bull. Soc. Chim. FR.*, 2926 (1965).
49. Y.O Yamauchi, A. Odani, *Pure & Applied Chem.*, 68, 469 (1996).
50. S.Ahrland, E.Avsar, *Acta Chem.Scand.*, A, 30, 15 (1976).
51. D. Rabenstein, T. Sayer, *Anal. Chem. (USA)*, 48, 1141 (1976).
52. P. Lagrange "Complexes of oxovanadium(IV), dioxovanadium(V) and dioxouranium(VI) with aminoacids in aqueous solution". *J Chim. Phys.* vol. 95, 2280-2299 (1998).
53. J. Davila; "Estudio de los complejos de valencia mixta V(IV,V) sistema $V_2O_3^{3+}$ fenilalanina (KCl 3.0 M, 25°C)", TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
54. ML. Araujo: *Termodinámica del Vanadio(V) en Solución*, Tesis Doctoral, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (1991).
55. A.C. González; "Estudio de los complejos de vanadio (IV,V) valencia mixta con aminoácidos. Sistema $H^+-V(IV,V)$ - valina (KCl 3.0 M, 25° C)", TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
56. P.W.Atkins, *Química física*. Barcelona, Ediciones Omega, S.A., (1999).
57. R. Angelici, *Synthesis and technique in inorganic chemistry*, W.B. Saunder Company, (1977).

58. J.D. Martinez, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asistente. Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
59. F. Rouessac, A. Rouessac, *Análisis químico. Métodos y técnicas instrumentales modernas*. Madrid : McGraw Hill/Interamericana, (2003).
60. L.G.Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry series*. (1967).
61. N. Leiva, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. sistema $H^+VO_2^+$ -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
62. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén, *ArkivKemi*, 23, 47 (1964).
63. L.G. Sillén, B. Warqvist, *ArkivKemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365 ,377.(1968).
64. A. Sabattini, A. Vacca, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693 (1972).
65. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*, 21, 53 (1974).
66. M. L. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Prof. Titular, Esc. Quim., Fac. de Ciencias, UCV (2007).
67. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
68. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie N. F.*, 31, 760 – 789 (1887).
69. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinaea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6, p. 501-512 (2005).
70. HyperChem: Release 7.5 for Windows, HyperCube Inc. Nueva York (2004).

8. ANEXOS

8.1. Datos obtenidos para el Sistema H⁺ - Lisina

EXPERIMENTO #1:

$H_s = 0.00990$, $C_s = 0.01028$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 402.43$, $J_H = 16.21$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-210.6	10.353	1.0190	0.9959	-0.0231
0.10	-208.6	10.319	1.0404	1.0161	-0.0243
0.20	-206.4	10.282	1.0616	1.0385	-0.0232
0.30	-204.5	10.249	1.0833	1.0578	-0.0255
0.50	-200.3	10.178	1.1267	1.1008	-0.0259
0.80	-194.9	10.087	1.1930	1.1568	-0.0362
1.00	-190.9	10.020	1.2374	1.1991	-0.0383
1.30	-184.5	9.911	1.3043	1.2680	-0.0363
1.60	-178.4	9.808	1.3719	1.3351	-0.0368
1.89	-172.2	9.703	1.4399	1.4039	-0.0359
2.19	-165.4	9.588	1.5081	1.4788	-0.0293
2.49	-158.6	9.474	1.5766	1.5514	-0.0252
2.79	-150.4	9.335	1.6452	1.6333	-0.0119
2.99	-144.9	9.242	1.6911	1.6836	-0.0075
3.24	-135.9	9.090	1.7485	1.7562	0.0077
3.49	-126.4	8.929	1.8060	1.8189	0.0129
3.74	-111.3	8.674	1.8636	1.8913	0.0277
3.84	-105.2	8.571	1.8866	1.9124	0.0257
3.89	-97.6	8.442	1.8981	1.9334	0.0353
3.94	-90.3	8.319	1.9096	1.9491	0.0395
3.99	-82.6	8.189	1.9212	1.9618	0.0407
4.04	-72.1	8.011	1.9327	1.9743	0.0416
4.09	-53.4	7.695	1.9442	1.9875	0.0432
4.14	-34.9	7.382	1.9558	1.9939	0.0381
4.19	5.7	6.696	1.9674	1.9988	0.0315
4.24	44.6	6.038	1.9789	2.0002	0.0213
4.29	91.1	5.252	1.9900	2.0028	0.0128
4.34	110.2	4.930	2.0009	2.0060	0.0051
4.44	130.6	4.585	2.0226	2.0132	-0.0094
4.49	143.3	4.370	2.0324	2.0214	-0.0110
4.54	147.8	4.294	2.0431	2.0254	-0.0177
4.59	154.6	4.179	2.0530	2.0329	-0.0202

4.69	168.6	3.942	2.0710	2.0553	-0.0156
4.73	173.2	3.865	2.0801	2.0655	-0.0146
4.78	175.8	3.821	2.0901	2.0720	-0.0182
4.83	180.9	3.734	2.0981	2.0864	-0.0117
4.88	183.0	3.699	2.1079	2.0931	-0.0149
4.98	188.6	3.604	2.1258	2.1132	-0.0126
5.08	193.3	3.525	2.1434	2.1329	-0.0106
5.18	197.8	3.449	2.1603	2.1544	-0.0059
5.28	201.5	3.386	2.1773	2.1741	-0.0032
5.38	204.9	3.329	2.1940	2.1940	-0.0000
5.58	210.0	3.242	2.2288	2.2269	-0.0018
5.78	215.3	3.153	2.2603	2.2651	0.0048
6.08	222.0	3.040	2.3059	2.3189	0.0130
6.38	227.6	2.945	2.3497	2.3680	0.0183
6.68	232.5	2.862	2.3914	2.4134	0.0220
7.03	237.6	2.776	2.4369	2.4622	0.0253
7.48	243.4	2.678	2.4905	2.5186	0.0281
7.97	249.0	2.583	2.5442	2.5725	0.0284
8.47	254.0	2.499	2.5916	2.6189	0.0273
8.97	258.5	2.424	2.6316	2.6592	0.0276
9.47	262.5	2.356	2.6668	2.6932	0.0264
9.97	266.0	2.297	2.6995	2.7213	0.0218
10.47	269.2	2.243	2.7274	2.7455	0.0181
11.46	274.9	2.147	2.7685	2.7852	0.0166
12.46	279.6	2.068	2.8015	2.8143	0.0128
13.46	283.6	2.001	2.8264	2.8366	0.0102
14.55	287.0	1.944	2.8687	2.8538	-0.0149
15.45	290.0	1.893	2.8637	2.8676	0.0039
16.45	292.6	1.850	2.8792	2.8787	-0.0004
17.44	295.0	1.810	2.8851	2.8883	0.0031
18.44	297.0	1.776	2.9027	2.8957	-0.0070
19.44	298.9	1.744	2.9100	2.9023	-0.0077

EXPERIMENTO #2: $H_s = 0.00994$, $C_s = 0.01033$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 401.54$, $J_H = 26.77$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-209.3	10.325	1.0089	1.0125	0.0036
0.25	-204.3	10.240	1.0626	1.0633	0.0007
0.50	-199.3	10.156	1.1168	1.1146	-0.0022
0.75	-194.5	10.075	1.1717	1.1646	-0.0071
1.00	-190.1	10.000	1.2273	1.2112	-0.0161
1.25	-184.8	9.911	1.2828	1.2685	-0.0144
1.50	-179.7	9.824	1.3388	1.3245	-0.0143
1.74	-174.9	9.743	1.3952	1.3777	-0.0175
1.99	-169.6	9.654	1.4517	1.4364	-0.0152
2.24	-164.9	9.574	1.5085	1.4879	-0.0206
2.49	-158.8	9.471	1.5653	1.5528	-0.0124
2.74	-152.8	9.370	1.6222	1.6134	-0.0088
2.99	-145.6	9.248	1.6792	1.6804	0.0012
3.24	-136.9	9.101	1.7363	1.7513	0.0150
3.39	-131.7	9.013	1.7707	1.7879	0.0173
3.54	-125.2	8.903	1.8050	1.8278	0.0228
3.69	-118.1	8.783	1.8394	1.8641	0.0247
3.84	-106.1	8.580	1.8737	1.9106	0.0369
3.94	-96.1	8.411	1.8967	1.9378	0.0411
3.99	-91.8	8.339	1.9081	1.9469	0.0387
4.04	-83.5	8.198	1.9196	1.9610	0.0414
4.09	-72.8	8.017	1.9311	1.9740	0.0429
4.14	-58.6	7.777	1.9426	1.9849	0.0423
4.19	-45.9	7.563	1.9541	1.9907	0.0367
4.24	-31.6	7.321	1.9656	1.9947	0.0291
4.34	78.6	5.458	1.9883	2.0017	0.0134
4.39	95.7	5.169	1.9995	2.0034	0.0040
4.44	117.0	4.809	2.0101	2.0079	-0.0022
4.49	127.8	4.626	2.0207	2.0120	-0.0088
4.54	136.6	4.478	2.0312	2.0168	-0.0144
4.59	145.9	4.320	2.0412	2.0239	-0.0173
4.64	152.9	4.202	2.0511	2.0312	-0.0199
4.69	156.2	4.146	2.0617	2.0353	-0.0264
4.78	168.4	3.940	2.0801	2.0556	-0.0245
4.83	171.8	3.882	2.0898	2.0630	-0.0268
4.88	174.6	3.835	2.0997	2.0697	-0.0300

4.98	182.3	3.705	2.1172	2.0919	-0.0253
5.08	186.1	3.641	2.1368	2.1050	-0.0318
5.18	192.9	3.526	2.1523	2.1326	-0.0197
5.28	195.9	3.475	2.1712	2.1466	-0.0246
5.38	199.1	3.421	2.1894	2.1629	-0.0265
5.48	202.9	3.357	2.2057	2.1841	-0.0216
5.73	209.3	3.249	2.2493	2.2245	-0.0249
5.98	216.7	3.123	2.2857	2.2785	-0.0072
6.24	220.0	3.068	2.3337	2.3050	-0.0287
6.48	226.8	2.953	2.3595	2.3638	0.0044
6.73	231.0	2.882	2.3941	2.4025	0.0084
6.98	234.8	2.817	2.4272	2.4385	0.0113
7.48	241.6	2.703	2.4877	2.5043	0.0166
7.97	247.4	2.605	2.5430	2.5600	0.0170
8.52	253.0	2.511	2.5958	2.6127	0.0169
8.97	257.2	2.440	2.6315	2.6506	0.0190
9.47	261.1	2.374	2.6715	2.6842	0.0126
9.97	264.9	2.310	2.7007	2.7151	0.0144
10.47	268.3	2.253	2.7259	2.7412	0.0152
10.96	271.2	2.204	2.7527	2.7621	0.0095
11.46	274.1	2.156	2.7680	2.7819	0.0138
11.96	276.6	2.114	2.7857	2.7979	0.0123
12.51	279.1	2.072	2.8030	2.8131	0.0101
12.96	281.1	2.038	2.8102	2.8245	0.0143
13.46	283.0	2.006	2.8243	2.8349	0.0106
13.95	284.7	1.978	2.8404	2.8437	0.0034
14.45	286.4	1.949	2.8489	2.8522	0.0032
14.95	288.1	1.921	2.8494	2.8603	0.0108
15.50	289.7	1.894	2.8578	2.8675	0.0097
16.00	291.0	1.872	2.8689	2.8731	0.0043
16.45	292.2	1.852	2.8714	2.8782	0.0067
16.94	293.4	1.832	2.8782	2.8830	0.0048
17.44	294.5	1.814	2.8874	2.8873	-0.0001
17.94	295.6	1.795	2.8912	2.8915	0.0003
18.44	296.6	1.779	2.8985	2.8951	-0.0033
18.94	297.6	1.762	2.9008	2.8987	-0.0021
19.44	298.5	1.747	2.9078	2.9018	-0.0060
19.93	299.3	1.734	2.9206	2.9045	-0.0161

EXPERIMENTO #3: $H_s = 0.00896$, $C_s = 0.00939$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 49.6971$, $E_0 = 385.58$, $J_H = 10.83$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-224.8	10.329	0.9493	1.0098	0.0606
0.24	-222.5	10.290	0.9949	1.0332	0.0382
0.43	-217.6	10.208	1.0310	1.0831	0.0521
0.58	-215.9	10.179	1.0599	1.1005	0.0406
0.73	-214.7	10.159	1.0893	1.1129	0.0236
0.88	-211.5	10.104	1.1173	1.1461	0.0288
1.03	-208.4	10.052	1.1457	1.1787	0.0330
1.28	-205.3	10.000	1.1944	1.2116	0.0172
1.42	-203.1	9.962	1.2236	1.2353	0.0117
1.67	-199.4	9.900	1.2724	1.2754	0.0031
1.87	-195.5	9.834	1.3112	1.3183	0.0071
2.07	-192.6	9.785	1.3505	1.3504	-0.0002
2.32	-188.7	9.719	1.3997	1.3937	-0.0061
2.66	-182.0	9.606	1.4686	1.4676	-0.0010
2.96	-177.0	9.521	1.5281	1.5217	-0.0064
3.26	-171.5	9.428	1.5877	1.5789	-0.0087
3.51	-163.2	9.288	1.6370	1.6592	0.0222
3.75	-158.2	9.203	1.6869	1.7031	0.0163
4.00	-150.7	9.077	1.7367	1.7618	0.0252
4.20	-142.1	8.931	1.7765	1.8182	0.0417
4.40	-133.5	8.786	1.8164	1.8634	0.0470
4.64	-117.4	8.514	1.8663	1.9224	0.0561
4.79	-107.2	8.341	1.8964	1.9466	0.0502
4.89	-92.5	8.093	1.9164	1.9692	0.0528
4.94	-82.4	7.922	1.9264	1.9790	0.0526
4.99	-65.0	7.628	1.9364	1.9892	0.0529
5.04	-38.8	7.185	1.9464	1.9961	0.0497
5.09	-41.9	7.237	1.9565	1.9956	0.0391
5.24	45.0	5.768	1.9865	2.0007	0.0143
5.34	86.2	5.072	2.0058	2.0043	-0.0015
5.39	96.3	4.901	2.0154	2.0064	-0.0090
5.49	102.7	4.793	2.0351	2.0082	-0.0269
5.59	111.9	4.637	2.0544	2.0117	-0.0427
5.64	127.7	4.370	2.0622	2.0214	-0.0408
5.73	133.5	4.272	2.0810	2.0267	-0.0543
5.88	149.2	4.007	2.1059	2.0481	-0.0578

5.98	160.8	3.811	2.1193	2.0735	-0.0458
6.08	164.5	3.748	2.1366	2.0839	-0.0527
6.18	171.3	3.633	2.1502	2.1066	-0.0436
6.28	171.9	3.623	2.1696	2.1089	-0.0608
6.43	178.2	3.517	2.1918	2.1350	-0.0568
6.63	186.5	3.376	2.2180	2.1774	-0.0407
6.73	188.7	3.339	2.2336	2.1902	-0.0433
6.92	193.7	3.255	2.2618	2.2220	-0.0397
7.17	199.7	3.153	2.2940	2.2650	-0.0291
7.67	208.3	3.008	2.3598	2.3350	-0.0248
8.26	216.7	2.866	2.4324	2.4113	-0.0211
8.61	222.5	2.768	2.4590	2.4668	0.0078
8.86	224.7	2.731	2.4894	2.4882	-0.0012
9.40	230.6	2.631	2.5375	2.5455	0.0080
9.95	235.2	2.553	2.5872	2.5894	0.0022
10.89	242.0	2.438	2.6633	2.6516	-0.0117
11.93	248.9	2.322	2.7191	2.7099	-0.0092
12.92	254.5	2.227	2.7553	2.7526	-0.0026
13.91	260.1	2.133	2.7502	2.7906	0.0405
15.00	264.6	2.057	2.7606	2.8181	0.0575
15.89	266.9	2.018	2.8107	2.8310	0.0204
16.88	269.1	1.981	2.8704	2.8427	-0.0278
17.92	271.6	1.939	2.9053	2.8551	-0.0502

EXPERIMENTO #4: $H_s = 0.00926$, $C_s = 0.009643$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 401.3$, $J_H = 16.32$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-210.4	10.402	0.9953	0.9665	-0.0289
0.11	-212.3	10.428	0.9704	0.9506	-0.0199
0.25	-215.7	10.477	0.9362	0.9212	-0.0150
0.50	-220.3	10.543	0.8787	0.8810	0.0023
0.75	-225.9	10.625	0.8244	0.8302	0.0058
1.00	-230.9	10.700	0.7709	0.7833	0.0125
1.25	-235.2	10.766	0.7180	0.7411	0.0232
1.50	-239.6	10.834	0.6675	0.6968	0.0294
1.75	-244.7	10.915	0.6223	0.6443	0.0221
2.00	-249.0	10.983	0.5775	0.5994	0.0219
2.25	-253.0	11.047	0.5346	0.5574	0.0227
2.50	-257.2	11.115	0.4968	0.5134	0.0167
2.75	-260.8	11.174	0.4595	0.4758	0.0164
3.00	-264.8	11.239	0.4295	0.4355	0.0060
3.25	-268.3	11.297	0.4002	0.4011	0.0009
3.50	-271.7	11.353	0.3751	0.3689	-0.0062
3.74	-275.1	11.409	0.3558	0.3380	-0.0178
3.99	-278.4	11.463	0.3415	0.3093	-0.0322
4.24	-281.4	11.513	0.3291	0.2846	-0.0445
4.49	-284.3	11.561	0.3213	0.2619	-0.0595

EXPERIMENTO #5: $H_s = 0.00973$, $C_s = 0.01011$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 401.44$, $J_H = 16.22$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-210.4	10.416	1.0001	0.9579	-0.0422
0.30	-215.7	10.491	0.9319	0.9126	-0.0192
0.50	-220.3	10.557	0.8895	0.8726	-0.0169
0.75	-224.8	10.622	0.8360	0.8320	-0.0041
1.00	-229.7	10.695	0.7849	0.7861	0.0012
1.25	-234.0	10.760	0.7342	0.7447	0.0105
1.50	-238.4	10.828	0.6859	0.7007	0.0148
1.75	-242.7	10.896	0.6397	0.6568	0.0171
2.00	-246.8	10.960	0.5953	0.6142	0.0189
2.25	-250.5	11.019	0.5519	0.5755	0.0236
2.50	-254.1	11.077	0.5108	0.5379	0.0271
2.75	-257.5	11.132	0.4715	0.5025	0.0311
3.00	-261.2	11.193	0.4379	0.4642	0.0263
3.25	-264.6	11.248	0.4056	0.4301	0.0245
3.50	-268.0	11.304	0.3776	0.3970	0.0193
3.74	-271.4	11.360	0.3545	0.3650	0.0104
3.99	-274.6	11.412	0.3344	0.3360	0.0016
4.24	-277.7	11.464	0.3184	0.3092	-0.0092
4.49	-280.7	11.513	0.3068	0.2845	-0.0224
4.74	-283.3	11.556	0.2942	0.2641	-0.0301
4.99	-286.0	11.601	0.2890	0.2440	-0.0451
5.24	-288.4	11.641	0.2835	0.2270	-0.0565

EXPERIMENTO #6:

$H_s = 0.009279$, $C_s = 0.00970$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 49.6971$, $E_0 = 384.29$, $J_H = 21.17$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-226.0	10.315	1.0264	1.0184	-0.0080
0.25	-229.8	10.379	0.9802	0.9799	-0.0003
0.75	-238.3	10.523	0.8917	0.8931	0.0014
1.05	-243.2	10.606	0.8405	0.8422	0.0017
1.20	-245.0	10.636	0.8142	0.8233	0.0091
1.40	-248.5	10.695	0.7822	0.7861	0.0039
1.60	-251.0	10.738	0.7487	0.7592	0.0105
1.99	-257.6	10.849	0.6894	0.6871	-0.0023
2.24	-260.9	10.905	0.6520	0.6506	-0.0015
2.49	-264.0	10.957	0.6156	0.6162	0.0005
2.74	-268.1	11.027	0.5864	0.5707	-0.0157
2.99	-271.1	11.077	0.5540	0.5377	-0.0164

8.2. Datos obtenidos para el Sistema H⁺ - Vanadio(IV) – Lisina

8.2.1. Relación 1:4

EXPERIMENTO #1:

$H_s = 0.04894$, $B_s = 0.003141$, $C_s = 0.012482$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 64.7904$, $E_0 = 399.42$,
 $J_H = 40.61$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	288.4	1.897	2.8162	2.8150	-0.0012
0.50	286.9	1.922	2.8044	2.8067	0.0024
1.00	285.3	1.948	2.7945	2.7975	0.0030
1.50	283.7	1.975	2.7823	2.7880	0.0057
2.00	281.9	2.004	2.7739	2.7768	0.0029
2.50	280.2	2.032	2.7598	2.7658	0.0061
3.00	278.3	2.064	2.7487	2.7531	0.0044
3.50	276.3	2.097	2.7373	2.7391	0.0018
3.99	274.4	2.129	2.7205	2.7254	0.0049
4.49	272.2	2.165	2.7077	2.7089	0.0012
4.99	270.2	2.198	2.6876	2.6934	0.0058
5.49	267.7	2.240	2.6745	2.6733	-0.0011
5.99	265.3	2.280	2.6558	2.6534	-0.0024
6.59	262.5	2.327	2.6280	2.6295	0.0015
6.99	260.2	2.365	2.6136	2.6093	-0.0042
7.48	257.6	2.409	2.5883	2.5861	-0.0023
7.98	254.6	2.459	2.5650	2.5587	-0.0063
8.48	251.5	2.511	2.5391	2.5299	-0.0091
8.98	248.3	2.565	2.5107	2.5001	-0.0106
9.48	245.1	2.619	2.4790	2.4702	-0.0088
9.98	241.2	2.684	2.4495	2.4340	-0.0156
10.48	237.5	2.746	2.4149	2.4002	-0.0147
10.97	233.1	2.821	2.3811	2.3612	-0.0199
11.47	228.7	2.895	2.3436	2.3239	-0.0197
11.97	223.3	2.986	2.3067	2.2808	-0.0259
12.47	217.5	3.083	2.2669	2.2389	-0.0280
12.97	211.0	3.193	2.2253	2.1966	-0.0286
13.27	206.0	3.277	2.2007	2.1680	-0.0327
13.47	202.9	3.330	2.1828	2.1520	-0.0309
13.72	197.8	3.416	2.1615	2.1281	-0.0333

13.96	192.1	3.512	2.1394	2.1051	-0.0343
14.21	185.0	3.632	2.1171	2.0810	-0.0361
14.46	177.8	3.754	2.0933	2.0608	-0.0325
14.66	171.0	3.869	2.0738	2.0446	-0.0293
14.86	162.6	4.011	2.0540	2.0263	-0.0278
14.96	159.7	4.060	2.0433	2.0199	-0.0234
15.16	154.4	4.149	2.0215	2.0074	-0.0141
15.36	148.8	4.244	1.9995	1.9918	-0.0076
15.56	143.5	4.334	1.9771	1.9731	-0.0040
15.76	139.5	4.401	1.9544	1.9552	0.0009
15.96	137.2	4.440	1.9313	1.9431	0.0117
16.26	132.9	4.513	1.8968	1.9159	0.0191
16.46	130.7	4.550	1.8737	1.8995	0.0259
16.71	128.1	4.594	1.8447	1.8778	0.0331
16.96	125.3	4.641	1.8158	1.8515	0.0358
17.45	118.9	4.750	1.7578	1.7808	0.0229
17.95	111.6	4.873	1.6998	1.6879	-0.0120

EXPERIMENTO #2:

$H_s = 0.04976$, $B_s = 0.003311$, $C_s = 0.012698$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 64.7924$, $E_0 = 398.54$,
 $J_H = 50.32$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	286.2	1.926	2.8152	2.8021	-0.0131
0.50	285.0	1.946	2.7914	2.7952	0.0038
1.00	283.4	1.972	2.7794	2.7857	0.0063
1.50	281.8	1.998	2.7653	2.7758	0.0105
2.00	280.2	2.025	2.7493	2.7656	0.0164
2.50	278.3	2.056	2.7390	2.7530	0.0140
3.05	276.3	2.089	2.7224	2.7392	0.0168
3.50	274.5	2.119	2.7105	2.7263	0.0158
4.04	272.2	2.157	2.6951	2.7092	0.0142
4.49	270.2	2.190	2.6823	2.6939	0.0116
4.99	267.9	2.228	2.6666	2.6756	0.0089
5.49	265.4	2.269	2.6513	2.6550	0.0037
6.04	262.8	2.313	2.6284	2.6331	0.0046
6.49	260.5	2.351	2.6096	2.6131	0.0034
6.99	257.5	2.401	2.5916	2.5864	-0.0052
7.48	254.8	2.446	2.5664	2.5619	-0.0045
7.98	251.8	2.497	2.5416	2.5343	-0.0073
8.48	248.6	2.550	2.5155	2.5046	-0.0109

8.98	245.6	2.601	2.4847	2.4768	-0.0079
9.48	242.1	2.659	2.4549	2.4443	-0.0106
9.98	238.0	2.728	2.4259	2.4069	-0.0190
10.48	234.0	2.795	2.3927	2.3713	-0.0214
10.97	229.6	2.870	2.3583	2.3336	-0.0247
11.47	224.7	2.952	2.3227	2.2939	-0.0288
11.97	219.3	3.043	2.2853	2.2534	-0.0320
12.47	212.8	3.153	2.2475	2.2095	-0.0379
12.97	204.4	3.294	2.2092	2.1614	-0.0478
13.22	199.8	3.372	2.1889	2.1387	-0.0502
13.47	194.6	3.459	2.1681	2.1162	-0.0519
13.72	188.6	3.561	2.1469	2.0939	-0.0530
13.96	182.7	3.661	2.1243	2.0753	-0.0490
14.21	174.5	3.799	2.1021	2.0537	-0.0484
14.36	169.7	3.880	2.0880	2.0427	-0.0453
14.46	165.6	3.950	2.0787	2.0338	-0.0448
14.71	159.1	4.060	2.0533	2.0198	-0.0335
14.96	151.7	4.185	2.0277	2.0021	-0.0256
15.21	145.5	4.290	2.0014	1.9833	-0.0181
15.51	140.3	4.377	1.9692	1.9626	-0.0066
15.71	137.2	4.430	1.9476	1.9472	-0.0004
15.96	134.0	4.484	1.9204	1.9284	0.0080
16.21	131.4	4.528	1.8931	1.9106	0.0175
16.46	128.7	4.574	1.8658	1.8896	0.0237
16.71	126.1	4.617	1.8385	1.8666	0.0281
16.96	123.0	4.670	1.8112	1.8359	0.0247
17.26	119.3	4.732	1.7784	1.7947	0.0163
17.50	115.8	4.792	1.7510	1.7521	0.0010
17.75	112.1	4.854	1.7237	1.7046	-0.0191
17.95	108.8	4.910	1.7018	1.6617	-0.0401

8.2.2. Relación 1:8

EXPERIMENTO #1:

$H_s = 0.06905$, $B_s = 0.002696$, $C_s = 0.020951$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 80.7479$, $E_0 = 397.81$,
 $J_H = 44.02$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	281.4	1.989	2.7879	2.7899	0.0020
0.50	280.2	2.009	2.7777	2.7827	0.0051
1.00	278.9	2.030	2.7688	2.7747	0.0059
1.75	277.3	2.057	2.7484	2.7646	0.0162
2.00	276.3	2.073	2.7487	2.7580	0.0093
2.50	274.9	2.096	2.7391	2.7486	0.0095
3.00	273.4	2.121	2.7301	2.7383	0.0083
3.50	271.9	2.146	2.7201	2.7277	0.0076
3.99	270.5	2.169	2.7079	2.7176	0.0097
4.49	268.9	2.195	2.6975	2.7057	0.0082
4.74	268.1	2.209	2.6919	2.6997	0.0078
4.99	267.3	2.222	2.6861	2.6935	0.0074
5.49	265.7	2.249	2.6738	2.6811	0.0073
5.99	264.2	2.274	2.6596	2.6691	0.0095
6.49	262.5	2.302	2.6467	2.6553	0.0086
6.99	260.9	2.328	2.6320	2.6421	0.0101
7.48	259.3	2.355	2.6165	2.6286	0.0121
7.98	257.3	2.389	2.6037	2.6114	0.0077
8.48	255.6	2.417	2.5874	2.5966	0.0092
8.98	253.8	2.447	2.5712	2.5807	0.0095
9.53	251.8	2.480	2.5527	2.5628	0.0101
9.98	249.8	2.514	2.5392	2.5447	0.0055
10.48	248.0	2.544	2.5207	2.5283	0.0077
10.97	245.8	2.581	2.5038	2.5082	0.0044
11.47	243.8	2.615	2.4850	2.4898	0.0048
11.97	241.7	2.650	2.4660	2.4705	0.0045
12.47	239.5	2.687	2.4467	2.4504	0.0037
12.97	237.4	2.722	2.4263	2.4313	0.0049
13.47	234.8	2.766	2.4072	2.4078	0.0006
13.96	232.5	2.804	2.3862	2.3874	0.0012
14.46	229.7	2.852	2.3662	2.3630	-0.0032
14.96	227.1	2.895	2.3447	2.3409	-0.0038
15.46	224.3	2.943	2.3231	2.3178	-0.0054
15.96	221.3	2.993	2.3013	2.2939	-0.0074
16.46	218.0	3.049	2.2793	2.2688	-0.0105
16.96	214.7	3.104	2.2566	2.2451	-0.0115
17.45	210.9	3.168	2.2340	2.2195	-0.0145

17.95	206.8	3.237	2.2109	2.1942	-0.0167
18.45	202.1	3.316	2.1877	2.1676	-0.0201
18.95	196.7	3.408	2.1643	2.1407	-0.0237
19.45	190.7	3.509	2.1404	2.1149	-0.0255
19.95	182.9	3.641	2.1164	2.0872	-0.0292
20.20	178.6	3.714	2.1042	2.0745	-0.0297
20.50	172.5	3.817	2.0894	2.0589	-0.0305
20.70	168.2	3.889	2.0793	2.0493	-0.0299
20.94	163.0	3.977	2.0664	2.0390	-0.0273
21.19	157.2	4.075	2.0533	2.0285	-0.0248
21.44	153.0	4.146	2.0397	2.0211	-0.0186
21.94	142.3	4.327	2.0125	2.0003	-0.0122
22.19	138.3	4.395	1.9986	1.9906	-0.0080
22.44	134.3	4.462	1.9846	1.9790	-0.0056
22.94	128.5	4.561	1.9563	1.9577	0.0014
23.44	122.8	4.657	1.9280	1.9304	0.0025
23.94	117.3	4.750	1.8996	1.8977	-0.0019

EXPERIMENTO #2:

$H_s = 0.06844$, $B_s = 0.002547$, $C_s = 0.020939$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 79.7463$, $E_0 = 398.52$,
 $J_H = 50.59$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	279.6	2.038	2.7559	2.7739	0.0181
0.50	278.1	2.063	2.7482	2.7644	0.0162
1.00	276.7	2.086	2.7385	2.7552	0.0167
1.50	275.2	2.111	2.7293	2.7451	0.0158
2.00	273.7	2.135	2.7193	2.7347	0.0154
2.50	272.2	2.160	2.7084	2.7240	0.0156
3.00	270.6	2.187	2.6979	2.7123	0.0145
3.50	268.9	2.215	2.6876	2.6996	0.0120
3.99	267.4	2.240	2.6741	2.6881	0.0139
4.49	265.7	2.268	2.6620	2.6747	0.0127
4.99	264.2	2.293	2.6471	2.6627	0.0156
5.49	262.3	2.324	2.6352	2.6471	0.0119
5.99	260.6	2.353	2.6205	2.6329	0.0123
6.49	258.9	2.381	2.6051	2.6184	0.0133
6.99	257.1	2.411	2.5897	2.6028	0.0131
7.48	255.1	2.445	2.5750	2.5852	0.0102
8.03	253.2	2.476	2.5558	2.5683	0.0126

8.48	251.3	2.508	2.5416	2.5512	0.0096
8.98	249.4	2.540	2.5239	2.5340	0.0101
9.48	247.4	2.573	2.5059	2.5157	0.0097
9.98	245.2	2.610	2.4883	2.4955	0.0072
10.48	243.1	2.646	2.4695	2.4762	0.0067
10.97	240.9	2.682	2.4504	2.4560	0.0057
11.47	238.7	2.719	2.4306	2.4360	0.0054
11.97	236.1	2.763	2.4116	2.4125	0.0009
12.47	233.8	2.802	2.3908	2.3920	0.0012
12.97	231.1	2.847	2.3706	2.3683	-0.0022
13.47	228.3	2.894	2.3499	2.3444	-0.0055
13.96	225.5	2.941	2.3285	2.3212	-0.0073
14.46	222.5	2.992	2.3069	2.2972	-0.0097
14.96	219.3	3.046	2.2850	2.2727	-0.0123
15.46	215.9	3.103	2.2627	2.2480	-0.0147
15.96	212.1	3.167	2.2403	2.2221	-0.0181
16.46	207.7	3.241	2.2178	2.1949	-0.0229
16.96	203.1	3.319	2.1948	2.1688	-0.0260
17.45	197.4	3.415	2.1719	2.1402	-0.0316
17.95	191.6	3.513	2.1480	2.1153	-0.0327
18.20	187.4	3.584	2.1365	2.0996	-0.0369
18.45	183.4	3.652	2.1245	2.0864	-0.0381
18.70	178.9	3.728	2.1124	2.0732	-0.0392
18.95	173.4	3.821	2.1004	2.0593	-0.0411
19.20	168.3	3.907	2.0878	2.0481	-0.0397
19.45	162.5	4.005	2.0752	2.0369	-0.0383
19.70	156.8	4.101	2.0622	2.0269	-0.0353
19.95	151.6	4.189	2.0490	2.0179	-0.0310
20.20	146.8	4.270	2.0355	2.0093	-0.0262
20.45	141.0	4.368	2.0220	1.9972	-0.0248
20.70	136.5	4.444	2.0083	1.9859	-0.0225
20.94	132.2	4.517	1.9946	1.9726	-0.0220
21.19	129.1	4.570	1.9807	1.9612	-0.0195
21.44	126.2	4.619	1.9667	1.9490	-0.0178
21.94	120.2	4.720	1.9389	1.9185	-0.0203

EXPERIMENTO #3:

$H_s = 0.06831$, $B_s = 0.002352$, $C_s = 0.020895$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 79.7961$, $E_0 = 398.27$,
 $J_H = 49.5$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	285.7	1.934	2.8084	2.8155	0.0070
0.50	284.5	1.954	2.7999	2.8089	0.0090
1.00	283.2	1.975	2.7930	2.8016	0.0086
1.50	282.1	1.993	2.7813	2.7953	0.0140
2.00	280.7	2.016	2.7746	2.7869	0.0123
2.50	279.3	2.039	2.7669	2.7783	0.0114
3.00	278.0	2.060	2.7566	2.7701	0.0136
3.50	276.5	2.085	2.7486	2.7603	0.0117
3.99	275.1	2.108	2.7382	2.7510	0.0128
4.49	273.5	2.135	2.7297	2.7399	0.0102
4.99	272.1	2.158	2.7174	2.7300	0.0126
5.49	270.5	2.184	2.7070	2.7184	0.0114
5.99	269.0	2.209	2.6942	2.7072	0.0130
6.49	267.4	2.236	2.6819	2.6950	0.0131
6.99	265.6	2.265	2.6708	2.6808	0.0100
7.48	264.0	2.292	2.6565	2.6680	0.0115
7.98	262.4	2.319	2.6414	2.6549	0.0135
8.48	260.6	2.349	2.6274	2.6398	0.0124
8.98	258.6	2.382	2.6142	2.6227	0.0085
9.48	256.8	2.412	2.5982	2.6071	0.0089
9.98	254.9	2.444	2.5821	2.5903	0.0082
10.48	253.0	2.476	2.5652	2.5733	0.0081
10.97	251.0	2.509	2.5481	2.5552	0.0072
11.47	248.9	2.544	2.5307	2.5360	0.0053
11.97	246.7	2.581	2.5130	2.5157	0.0028
12.47	244.7	2.615	2.4932	2.4973	0.0040
12.97	242.3	2.655	2.4748	2.4751	0.0003
13.47	240.0	2.694	2.4549	2.4538	-0.0011
14.01	237.4	2.737	2.4325	2.4300	-0.0024
14.46	235.0	2.778	2.4144	2.4083	-0.0061
14.96	232.3	2.823	2.3935	2.3841	-0.0094
15.46	229.8	2.865	2.3712	2.3623	-0.0089
15.96	226.8	2.916	2.3496	2.3367	-0.0129
16.46	223.8	2.966	2.3271	2.3120	-0.0151
17.01	219.8	3.034	2.3030	2.2806	-0.0225
17.45	216.8	3.084	2.2819	2.2583	-0.0236
17.95	212.9	3.150	2.2586	2.2310	-0.0276
18.45	208.4	3.225	2.2351	2.2022	-0.0329
18.95	203.5	3.308	2.2112	2.1737	-0.0376
19.45	198.0	3.401	2.1868	2.1454	-0.0415

19.95	191.4	3.512	2.1622	2.1164	-0.0458
20.45	183.6	3.644	2.1371	2.0885	-0.0486
20.70	179.0	3.722	2.1243	2.0747	-0.0496
20.94	174.4	3.800	2.1112	2.0627	-0.0485
21.19	168.2	3.905	2.0983	2.0488	-0.0495
21.44	162.3	4.004	2.0848	2.0372	-0.0476
21.69	156.8	4.097	2.0710	2.0275	-0.0435
21.94	151.2	4.192	2.0569	2.0177	-0.0392
22.19	146.9	4.265	2.0425	2.0099	-0.0327
22.44	140.7	4.370	2.0282	1.9969	-0.0313
22.69	135.8	4.452	2.0137	1.9843	-0.0294
22.94	132.5	4.508	1.9989	1.9740	-0.0249
23.19	128.8	4.571	1.9841	1.9605	-0.0236
23.44	126.2	4.615	1.9692	1.9495	-0.0197
23.69	123.4	4.662	1.9544	1.9363	-0.0181
23.94	120.9	4.704	1.9395	1.9232	-0.0162
24.43	114.6	4.811	1.9097	1.8858	-0.0239

8.2.3. Relación 1:20

EXPERIMENTO #1:

$H_s = 0.1107$, $B_s = 0.003471$, $C_s = 0.05773$, $H_t = 0.124$, $V_i = 28.1205$, $E_0 = 403.82$,
 $J_H = 4.55$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	131.6	4.586	1.9552	1.9979	0.0427
0.25	141.2	4.423	1.9747	2.0104	0.0358
0.35	146.2	4.339	1.9822	2.0161	0.0339
0.50	150.9	4.259	1.9936	2.0215	0.0278
0.65	157.8	4.143	2.0049	2.0300	0.0251
0.85	165.5	4.013	2.0199	2.0414	0.0215
1.00	172.0	3.903	2.0309	2.0532	0.0223
1.15	175.7	3.840	2.0421	2.0612	0.0190
1.30	179.4	3.778	2.0533	2.0701	0.0168
1.50	184.4	3.693	2.0680	2.0839	0.0159
1.75	189.3	3.610	2.0865	2.0997	0.0132
2.00	194.8	3.517	2.1046	2.1205	0.0158
2.25	199.7	3.435	2.1227	2.1419	0.0192
2.50	203.2	3.375	2.1409	2.1590	0.0182
2.80	207.4	3.304	2.1625	2.1817	0.0192
3.00	209.5	3.269	2.1770	2.1939	0.0169
3.35	213.8	3.196	2.2020	2.2208	0.0188
3.74	218.6	3.115	2.2301	2.2537	0.0236
3.99	220.8	3.078	2.2479	2.2697	0.0219
4.49	225.1	3.005	2.2831	2.3028	0.0197
4.99	229.0	2.939	2.3180	2.3345	0.0165
5.49	232.7	2.877	2.3525	2.3660	0.0135
5.99	236.5	2.812	2.3861	2.3994	0.0133
6.49	240.3	2.748	2.4189	2.4336	0.0147
6.99	243.8	2.689	2.4512	2.4655	0.0143
7.48	246.8	2.638	2.4835	2.4931	0.0096
7.98	250.2	2.581	2.5140	2.5242	0.0102
8.48	253.5	2.525	2.5436	2.5543	0.0107
8.98	256.3	2.478	2.5733	2.5794	0.0062
9.48	259.5	2.424	2.6004	2.6076	0.0072
9.98	262.2	2.378	2.6279	2.6309	0.0030
10.48	264.9	2.332	2.6540	2.6537	-0.0003
10.97	267.7	2.285	2.6780	2.6765	-0.0015
11.52	270.6	2.236	2.7034	2.6995	-0.0039
11.97	273.1	2.194	2.7216	2.7185	-0.0031
12.47	275.5	2.153	2.7423	2.7362	-0.0061
13.02	278.4	2.104	2.7608	2.7567	-0.0041

13.47	280.5	2.069	2.7759	2.7709	-0.0050
13.96	282.8	2.030	2.7908	2.7859	-0.0049
14.46	285.0	1.993	2.8043	2.7996	-0.0047
14.96	287.3	1.954	2.8141	2.8133	-0.0008
15.46	289.2	1.922	2.8260	2.8241	-0.0018
15.96	291.0	1.891	2.8369	2.8340	-0.0029

EXPERIMENTO #2:

$H_s = 0.1124$, $B_s = 0.003410$, $C_s = 0.05945$, $H_t = 0.124$, $V_i = 27.8119$, $E_0 = 402.84$,
 $J_H = 5.93$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	103.0	5.060	1.9275	1.9241	-0.0034
0.25	116.3	4.835	1.9463	1.9683	0.0220
0.50	131.4	4.579	1.9651	1.9992	0.0341
0.75	143.3	4.378	1.9838	2.0139	0.0301
1.00	154.2	4.194	2.0023	2.0264	0.0241
1.25	163.3	4.040	2.0208	2.0391	0.0183
1.50	171.5	3.902	2.0391	2.0537	0.0146
1.74	178.6	3.782	2.0573	2.0699	0.0126
1.99	183.9	3.692	2.0755	2.0846	0.0090
2.24	189.5	3.597	2.0935	2.1030	0.0094
2.49	194.4	3.514	2.1115	2.1218	0.0103
2.74	198.5	3.445	2.1294	2.1397	0.0103
2.99	202.4	3.379	2.1472	2.1587	0.0115
3.24	206.0	3.318	2.1649	2.1779	0.0131
3.49	209.3	3.263	2.1825	2.1971	0.0146
3.99	215.3	3.161	2.2174	2.2357	0.0183
4.49	219.7	3.087	2.2525	2.2671	0.0145
4.98	223.9	3.016	2.2873	2.2992	0.0120
5.48	228.3	2.941	2.3212	2.3350	0.0138
5.98	232.2	2.875	2.3549	2.3682	0.0134
6.48	236.1	2.810	2.3878	2.4026	0.0149
6.98	239.6	2.750	2.4204	2.4342	0.0139
7.48	242.8	2.696	2.4526	2.4635	0.0109
7.97	246.2	2.639	2.4836	2.4948	0.0111
8.47	249.3	2.586	2.5143	2.5232	0.0089
8.97	252.5	2.532	2.5436	2.5524	0.0088

9.47	255.5	2.482	2.5723	2.5794	0.0071
9.97	258.5	2.431	2.5997	2.6059	0.0062
10.47	261.3	2.384	2.6265	2.6301	0.0036
10.96	264.2	2.334	2.6514	2.6545	0.0032
11.46	267.0	2.287	2.6750	2.6774	0.0024
11.96	269.6	2.243	2.6979	2.6980	0.0000
12.46	272.2	2.199	2.7191	2.7178	-0.0012
12.96	274.7	2.157	2.7389	2.7363	-0.0026
13.46	277.1	2.116	2.7574	2.7533	-0.0041
14.00	279.7	2.072	2.7756	2.7710	-0.0047
14.45	281.8	2.037	2.7887	2.7846	-0.0041
14.95	284.8	1.986	2.7940	2.8031	0.0092
15.45	286.3	1.961	2.8122	2.8121	-0.0001
15.95	288.3	1.927	2.8230	2.8236	0.0005
16.45	290.2	1.895	2.8327	2.8340	0.0013
16.94	291.9	1.866	2.8428	2.8429	0.0002
17.44	293.7	1.836	2.8491	2.8520	0.0029
17.94	295.5	1.805	2.8528	2.8607	0.0079

EXPERIMENTO #3:

$H_s = 0.1139$, $B_s = 0.003454$, $C_s = 0.06041$, $H_t = 0.124$, $V_i = 28.0231$, $E_0 = 404.06$,
 $J_H = 4.39$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	98.2	5.157	1.9155	1.9049	-0.0106
0.25	116.2	4.853	1.9338	1.9661	0.0322
0.55	128.4	4.647	1.9558	1.9933	0.0375
0.75	139.1	4.466	1.9703	2.0082	0.0378
1.00	149.9	4.283	1.9884	2.0203	0.0318
1.25	159.8	4.116	2.0064	2.0325	0.0261
1.50	168.7	3.965	2.0243	2.0465	0.0222
1.74	176.0	3.842	2.0421	2.0613	0.0192
1.99	182.3	3.735	2.0598	2.0772	0.0174
2.24	187.4	3.649	2.0775	2.0925	0.0151
2.49	192.3	3.566	2.0950	2.1097	0.0147
2.74	197.2	3.484	2.1123	2.1296	0.0173
2.99	200.6	3.426	2.1299	2.1451	0.0152
3.24	204.2	3.365	2.1472	2.1630	0.0158

3.49	207.7	3.306	2.1644	2.1821	0.0178
3.99	213.9	3.201	2.1985	2.2200	0.0215
4.49	218.8	3.118	2.2326	2.2536	0.0209
4.98	222.7	3.052	2.2668	2.2825	0.0157
5.58	227.9	2.965	2.3067	2.3238	0.0170
5.98	231.0	2.912	2.3332	2.3497	0.0165
6.48	234.7	2.850	2.3658	2.3817	0.0160
6.98	238.3	2.789	2.3978	2.4138	0.0160
7.48	241.7	2.731	2.4293	2.4447	0.0154
7.97	244.9	2.677	2.4603	2.4740	0.0137
8.47	248.2	2.621	2.4903	2.5044	0.0141
8.97	251.2	2.571	2.5199	2.5319	0.0120
9.47	254.1	2.522	2.5488	2.5582	0.0095
9.97	257.0	2.473	2.5766	2.5842	0.0077
10.52	260.0	2.422	2.6064	2.6107	0.0042
10.96	262.6	2.378	2.6292	2.6330	0.0038
11.46	265.4	2.331	2.6535	2.6565	0.0030
11.96	268.2	2.283	2.6761	2.6793	0.0032
12.46	270.6	2.243	2.6991	2.6983	-0.0009
12.96	273.1	2.200	2.7200	2.7174	-0.0026
13.46	275.8	2.155	2.7377	2.7372	-0.0005
13.95	278.0	2.118	2.7568	2.7528	-0.0040
14.50	280.5	2.075	2.7751	2.7698	-0.0053
14.95	282.6	2.040	2.7877	2.7835	-0.0041
15.45	284.7	2.004	2.8017	2.7967	-0.0049
15.95	286.8	1.969	2.8135	2.8094	-0.0041
16.45	288.8	1.935	2.8241	2.8209	-0.0032
16.99	290.8	1.901	2.8356	2.8320	-0.0036
17.44	292.5	1.873	2.8421	2.8410	-0.0011
17.94	294.1	1.845	2.8514	2.8492	-0.0022