

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN**



**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE V(III) CON ACIDO 6  
METILPICOLINICO EN COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE BAJO PESO  
MOLECULAR**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por el Br. Joseph M. Machado A., para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Mayo 2012

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y Dr. Vito R. Lubes Profesor e Investigador Asociado del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

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

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE V(III) CON ACIDO 6-METILPICOLINICO EN COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE BAJO PESO MOLECULAR**

Presentado por el Br. Joseph Machado, C.I. 17754896, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV y Centro de Equilibrios en Solución (CES) USB bajo nuestra dirección durante el año 2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutora)

---

Dr. Vito R. Lubes  
(Tutor)

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

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE V(III) CON ACIDO 6-METILPICOLINICO EN COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE BAJO PESO MOLECULAR**

Presentado por el Br. Joseph Machado, C.I. 17754896, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

---

Dr. Vito Lubes

(Tutor)

---

Dr. José Daniel Martínez

(Jurado)

---

Dr. Felipe Brito

(Jurado)

## RESUMEN

Se estudiaron los sistemas  $H^+$  - ácido 6 – metilpicolínico,  $H^+$  - ácido cítrico,  $H^+$  - ácido fosfórico,  $H^+$  - ácido láctico,  $H^+$  - ácido oxálico, en KCl 3,0 M a 25°C para determinar sus respectivas constantes de acidez mediante medidas de  $emf(H)$ . De igual manera se estudiaron los sistemas  $H^+$  - V(III) - ácido 6 – metilpicolínico con cada uno de los ligandos, ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido láctico y ácido oxálico mediante medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25°C para determinar las constantes de formación de los complejos ternarios.

El análisis de los datos fue realizado empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP. Las tablas I - V contienen los valores de las constantes de formación de las especies formadas y los sistemas estudiados:

**Tabla I.** Constantes de acidez en términos de ( $\log \beta_{por}$ ) y ( $pK_a$ ) para el sistema  $H^+$  – ácido 6 – metilpicolínico,  $H^+$  – ácido cítrico,  $H^+$  – ácido fosfórico,  $H^+$  – ácido láctico y  $H^+$  – ácido oxálico obtenidas empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25°C.

<b>Sistema <math>H^+</math> - ácido 6 – metil - picolínico</b>		
<b>REACCION</b>	<b><math>-\log \beta_{por}</math></b>	<b><math>pK_a</math></b>
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	1,21(5)	1,21(5)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	6,32(5)	5,11(5)
Dispersion $\sigma(Zc)$	0,025	
<b>Sistema <math>H^+</math> - ácido cítrico</b>		
<b>REACCION</b>	<b><math>-\log \beta_{por}</math></b>	<b><math>pK_a</math></b>
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	2,97(1)	2,97(1)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	7,20(2)	4,23(2)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	12,48(2)	5,28(2)
Dispersion $\sigma(Zc)$	0,019	

**Continuación de la tabla I.** Constantes de acidez en términos de ( $\log \beta_{p0r}$ ) y ( $pK_a$ ) para el sistema  $H^+$  – ácido 6 – metilpicolínico,  $H^+$  – ácido cítrico,  $H^+$  – ácido fosfórico,  $H^+$  – ácido láctico y  $H^+$  – ácido oxálico obtenidas empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25°C.

<b>Sistema <math>H^+</math> - ácido fosfórico</b>		
<b>REACCIÓN</b>	<b><math>-\log \beta_{p0r}</math></b>	<b><math>pK_a</math></b>
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	1,67(3)	1,67(3)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	8,08(3)	6,41(3)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	19,12(4)	11,04(4)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,030	
<b>Sistema <math>H^+</math> - ácido láctico</b>		
<b>REACCIÓN</b>	<b><math>-\log \beta_{p0r}</math></b>	<b><math>pK_a</math></b>
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	3,75(2)	3,75(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,013	
<b>Sistema <math>H^+</math> - ácido oxálico</b>		
<b>REACCIÓN</b>	<b><math>-\log \beta_{p0r}</math></b>	<b><math>pK_a</math></b>
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	1,47(2)	1,47(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	5,11(2)	3,63(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,022	

**Tabla II.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC- $H_3L$  (HC = 6-mepic y  $H_3L$  = ácido cítrico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

<b>Reacción de equilibrio</b>	<b>Especies</b>	<b><math>\log \beta_{pqrs}</math></b>	<b><math>pK_a</math></b>
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons VC(HL) + 3H^+$	(-3,1,1,1)	3,10(6)	3,10(6)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [VCL]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	0,14(6)	2,96(6)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(OH)CL]^{2-} + 5H^+$	(-5,1,1,1)	-6,3(2)	6,44(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,088		

**Tabla III.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC- $H_3L$  (HC = 6-mepic y  $H_3L$  = ácido fosfórico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

Reacción de equilibrio	Especies	$\log \beta_{pqrs}$	$pK_a$
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [VC(H_2L)]^+ + 2H^+$	(-2,1,1,1)	6,14(7)	6,14(7)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons VC(HL) + 3H^+$	(-3,1,1,1)	2,38(8)	3,72(8)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,057	

**Tabla IV.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  y  $pK_a$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC-HL (HC = 6-mepic y HL = ácido láctico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

Reacción de equilibrio	$\log \beta_{pqr}$	$pK_a$
$V^{3+} + HC + HL \rightleftharpoons [VCL]^+ + 2H^+$	4,49(4)	4,49(4)
$V^{3+} + HC + HL + H_2O \rightleftharpoons V(OH)CL + 3H^+$	0,49(4)	4(4)
$V^{3+} + HC + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [V(OH)_2CL]^- + 4H^+$	-5,56(7)	6,05(7)
$V^{3+} + HC + HL + 3H_2O \rightleftharpoons [V(OH)_3CL]^{2-} + 5H^+$	-12,3(1)	6,74(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,066	

**Tabla V.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  y  $pK_a$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC- $H_2L$  (HC = 6-mepic y  $H_2L$  = ácido oxálico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

Reacción de equilibrio	Especies	$\log \beta_{pqr}$	$pK_a$
$V^{3+} + HC + H_2L \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	(-3,1,1,1)	4,6(2)	4,6
$V^{3+} + 2HC + H_2L \rightleftharpoons [VC_2L]^- + 4H^+$	(-4,1,2,1)	3,0(3)	1,6
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,085	

## INDICE DE CONTENIDO

	<b>SIMBOLOS</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUCCION</b>	<b>3</b>
1.1.	Generalidades del Vanadio	4
1.2.	Química del vanadio (III)	8
1.3.	Química de los ligandos	10
1.3.1.	Los ácidos carboxílicos	10
1.3.1.1.	Ácido - 6 - metilpicolínico	12
1.3.1.2.	Ácido Cítrico	13
1.3.1.3.	Ácido Fosfórico	15
1.3.1.4.	Ácido Láctico	18
1.3.1.5.	Ácido Oxálico	21
1.4.	Complejos de V(III)	23
1.4.1.	Complejos de V(III) con ácido - 6 - metilpicolínico	23
1.4.2.	Complejos de V(III) con ácido cítrico	24
1.4.3.	Complejos de V(III) con ácido fosfórico	24
1.4.4.	Complejos de V(III) con ácido láctico	25
1.4.5.	Complejos de V(III) con ácido oxálico	25
1.5.	Complejos ternarios de V(III) con ácido - 6 - metilpicolínico con los ácidos: cítrico, fosfórico, láctico y oxálico	25
<b>2.</b>	<b>FUNDAMENTO TEORICO</b>	<b>26</b>
2.1.	Ley de acción de masas	27
2.2.	Escala de actividades y constantes de formación	29
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
3.1.	Objetivo general	33
3.2.	Objetivos específicos	33
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>34</b>
4.1.	Reactivos, disoluciones e instrumentos de medidas	35
4.1.1.	Reactivos	35
4.1.2.	Disoluciones	35

4.1.3.	Instrumentos de medidas	36
4.2.	Medidas de $fem(H)$	37
4.3.	Procedimiento de medidas	38
4.4.	Análisis de los datos	39
5.	<b>RESULTADOS Y DISCUSION</b>	41
5.1.	Constantes de acidez de los ligandos	42
5.1.1.	Sistema $H^+$ - Ácido - 6 - metilpicolínico (HL)	42
5.1.2.	Sistema $H^+$ - Ácido Cítrico ( $H_3C$ )	45
5.1.3.	Sistema $H^+$ - Ácido Fosfórico ( $H_3C$ )	48
5.1.4.	Sistema $H^+$ - Ácido Láctico (HC)	50
5.1.5.	Sistema $H^+$ - Ácido Oxálico ( $H_2C$ )	53
5.2.	Constantes de formación de los complejos ternarios	56
5.2.1.	Sistema V(III) – Ácido - 6 - metilpicolínico – Ácido Cítrico	56
5.2.2.	Sistema V(III) – Ácido - 6 - metilpicolínico – Ácido Fosfórico	61
5.2.3.	Sistema V(III) – Ácido - 6 - metilpicolínico – Ácido Láctico	65
5.2.4.	Sistema V(III) – Ácido - 6 - metilpicolínico – Ácido Oxálico	68
6.	<b>CONCLUSIONES</b>	74
7.	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	76
8.	<b>APÉNDICE</b>	82
9.	<b>CRONOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN</b>	102

**SIMBOLOS**

H, B, L	Concentraciones totales (analíticas) de $H^+$ , $V^{+3}$ , ligando
h, b, l	Concentraciones en equilibrio de $H^+$ , metal, ligando
$\beta_{pqr}$	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(V)_q(L)_r^{p+q+r}$ , ó (p, q, r)
$\beta^*_{Pqr}$	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(V)_q(L)_r^{p+q+r}$ , ó (p, q, r)
$c_{pqr}$	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila [5]
$E_o$	Potencial estándar (mV)
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 0,1 M
j	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila [5]
{mi}	Medio iónico inerte NaCl 1,5 M
M, mM	mol/L, milimol/L
ns, np	nº de experimentos, nº de puntos en un experimento
nk	nº de complejos
$pH$	$-\log h$
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl, OH) 0,1 M
Pila [5]	REF// <b>S</b> / EV
REF	Semipila de referencia, pila [5]
$\sigma$	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
S	Disolución problema en la celda de reacción, pila [5]
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
$Z_c$	Nº medio de $H^+$ disociados por mol de ligando ( $H_2C$ )
Oth	Otro método
Cal	Calorimetría
RMN	Resonancia magnética nuclear
Vlt	Medida de voltaje

## **1. INTRODUCCION**

## 1.1. Generalidades del Vanadio

El vanadio, cuyo símbolo químico es la letra **V** y su número atómico 23, es un metal dúctil, suave, blando, de color gris y muy poco abundante. El vanadio es nombrado así en honor de la diosa escandinava de la belleza, la juventud y el brillo, Vanadis, y se ha tomado evidencia sobre estudios realizados en animales que sugiere que el vanadio podría ser un micronutriente esencial; es decir, que el cuerpo puede necesitarlo pero en dosis muy bajas. Es un metal que se utilizó inicialmente en aleaciones con hierro y acero. Varios de los compuestos de vanadio se emplean en la industria química, sobre todo en la fabricación de catalizadores de oxidación, y como agentes colorantes en la cerámica.<sup>1,2</sup>

El Vanadio fue descubierto en un principio por Andrés Manuel del río en el año 1801, mientras analizaba un mineral mexicano llamado Plomo Pardum, llamándolo Pancromio y posteriormente Eritronio. Cuatro años más tarde otros científicos descubrieron que el Eritronio se trataba de Cromo por poseer propiedades idénticas. No fue sino hasta 1831 cuando el científico Nils Gabriel Sefström redescubrió el Vanadio, y fue él quien le dio el nombre de Vanadio.<sup>3</sup>

El Vanadio pertenece al grupo 5 y período 4 de la tabla periódica de los elementos químicos y su configuración electrónica es  $[\text{Ar}]4s^23d^3$ . Los estados de oxidación más comunes son +2, +3, +4 y +5 siendo el vanadio (III) y vanadio (V) los estados de oxidación en que se encuentra presente en algunos sistemas vivos como las ascidias y los tunicados. En la **tabla 1** podemos apreciar algunas características y propiedades más importantes del vanadio.

**Tabla 1.** Propiedades características del vanadio.<sup>2</sup>

Símbolo químico	V
Número atómico	23
Valencia	2,3,4,5
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1,63
Radio covalente (Å) *	1,21
Radio iónico (Å)*	0,78
Radio atómico (Å)*	1,24
Configuración electrónica	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>
1er potencial de ionización (Kj/mol)	650,7
Masa atómica (g/mol)	50,9415
Densidad (g/ml)	6,11
Punto de ebullición (°C)	3409
Punto de fusión (°C)	1902

Es muy raro obtener el vanadio en estado muy puro debido a que es muy reactivo con el nitrógeno, carbono y oxígeno a temperaturas tan elevadas que se usan en los procesos de termo metalurgia. Sin embargo es posible obtener el vanadio en estado muy puro por el proceso de Boer van Arkel. Se ha reportado que funde a 1700 - 1900 °C pero si se adiciona carbono, el punto de fusión aumenta drásticamente, hasta cerca de 2700 °C. Además de los compuestos simples y sales que se pueden formar con vanadio, también forma una amplia variedad de compuestos y complejos de coordinación.

El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0,02%, ampliamente distribuido pero existen algunos depósitos ricos. Algunos minerales importantes del vanadio son la patronita, la vanadinita y la carnotita. El vanadio está también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela y se pueden separar de los mismos como porfirinas de oxovanadio (IV).<sup>1</sup>

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. El metal retiene muy bien su fuerza a temperaturas elevadas. La resistencia del vanadio a los ácidos clorhídrico y sulfúrico es notable y resiste el ataque del agua salada aereada mejor que la mayor parte de los aceros inoxidable. Sin embargo, el vanadio no resiste al ácido nítrico. <sup>2</sup>

El vanadio se usa principalmente en aleaciones de acero y de hierro colado, a los que imparte ductibilidad y resistencia al choque, pero la producción comercial se limita en su mayoría a la obtención del ferro vanadio. El vanadio tiene semejanza con el titanio, puesto que ambos son resistentes a la corrosión, son duros y del mismo color. <sup>1</sup>

A temperaturas elevadas se combina con la mayoría de los no metales, dando con el oxígeno el pentaóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) el cual se recupera del polvo en los gases de combustión y está contaminado con óxidos inferiores. También puede combinarse con el nitrógeno para dar el nitruro intersticial (VN).

En la siguiente tabla podemos apreciar los estados de oxidación del vanadio así como las especies que forman en solución bajo ciertas condiciones.

**Tabla 2.** Características de las disoluciones de vanadio en medio acuoso en diferentes estados de oxidación.<sup>4</sup>

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
2+	Violeta		$V^{2+}$
3+	Verde	$pH < 3$	$V^{3+}$ , $VOH^{2+}$ $V_2(OH)_2^{4+}$ , $V(OH)_2^+$
4+	Azul	$pH < 4$	$VO^{2+}$ , $VOH^+$ $V_2(OH)_2^{2+}$ , $V(OH)_2$
		$pH > 4$	$VO(OH)_2(s)$ $(HV_8O_{19})_n^{5n-32}$ $V_{18}O_{42}^{12-}$
5+	Amarillo	$pH < 2$	$VO_2^+$
	Anaranjada	$3 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ( $n=3-0$ ) $VO_3^-$ , $V_4O_{12}^{4-}$ , $V_2O_6^{2-}$ , $V_5O_{15}^{5-}$
	Incolora	$8 < pH < 10$	$VO_3^-$ , $V_2O_6^{2-}$ $HV_4O_{13}^{5-}$ , $HV_2O_7^{3-}$ $V_4O_{13}^{6-}$ , $HVO_4^{2-}$ $V_2O_7^{2-}$
		$11 < pH < 14$	$HVO_4^{2-}$ , $V_2O_7^{2-}$ , $VO_4^{3-}$

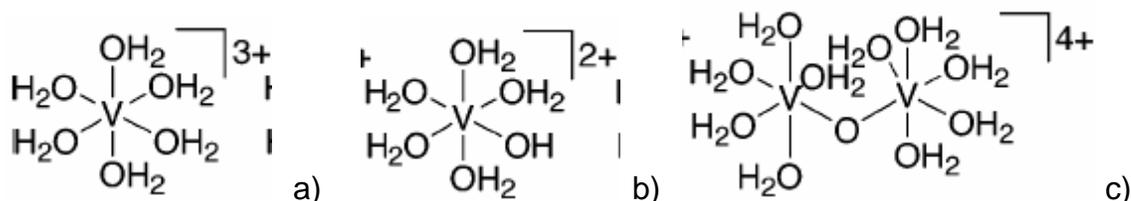
## 1.2. Química del vanadio (III)

El vanadio (III) es el menor estado de oxidación del vanadio que puede ser relativamente estable en soluciones acuosas. El óxido de vanadio(III) es sustancia refractaria de color negro que se obtiene por reducción del  $V_2O_5$  con hidrógeno o monóxido de carbono. Tiene la estructura del corindón, pero es difícil obtenerlo puro, ya que tiene marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambios en la estructura. El  $V_2O_3$  es enteramente básico y se disuelve en ácidos para dar soluciones del ion acuoso V(III) o sus complejos.<sup>1,4</sup>

La especie simple  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  existe sólo en solución fuertemente ácida  $pH < 1,0$ ; mientras que la primera hidrólisis del complejo hexaacuo,  $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , ocurre entre  $pH 1,0 - 3,5$ .

A medida que el pH de la solución aumenta a valores mayores de 3,5, el  $V^{III}$  dimeriza a la forma  $[V_2(\mu_2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$ . Si se sigue aumentando el pH se forma el trímero y el tetrámero  $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$  y  $[V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]$  respectivamente, aunque la existencia de estas dos últimas especies está cuestionada por diferentes autores. Autores como P. Buglyó y D. Crans señalan la hidrólisis del vanadio hasta el trímero, el cual difiere de los resultados obtenidos por los autores R. Meier y Kanamori en donde proponen la existencia del tetrámero, puesto que la especiación de la hidrólisis del vanadio es muy sensible a la concentración del medio iónico en el cual se está trabajando.<sup>5, 6, 7</sup>

En la siguiente figura podemos observar las estructuras del ión hexaacuo de vanadio (III).



**Figura 1.** Estructuras más características del ion de V(III); a) ión hexaacuo  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , b) hidroxocomplejo  $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  y c) estructura del dímero  $[V_2(\mu_2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$ .

Si el pH se sigue aumentando hasta un valor aproximado de  $\text{pH} = 4,5$ , comienza a formarse una turbidez producto de la formación del hidróxido de vanadio,  $\{V(OH)_3\}_n$ , el cual es insoluble en disolución acuosa.<sup>7</sup>

El vanadio (III) forma unos cuantos iones complejos, en su mayoría octaédricos, como por ejemplo el  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[VCl_2(MeOH)_4]^+$ ,  $[V(NCS)_6]^{3-}$  y  $[V(S_2P(OEt)_2)_3]$ , pero se puede obtener un complejo cianuro heptacoordinado como el  $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$ , en forma de cristales rojos, por acción del KCN sobre  $VCl_3$  en HCl diluido.<sup>1</sup>

Cuando se mezclan soluciones de  $V^{2+}$  y  $VO^{2+}$  se forma el  $V^{3+}$ , aunque también se presenta el  $VOV^{4+}$ , el cual es una especie intermedia de color café que tiene un puente oxo, que es similar a la especie de cromo(III),  $CrOCr^{4+}$  la cual se obtiene cuando se oxida el  $Cr^{2+}$  en condiciones donde se esperaría un complejo de  $Cr^{IV}$ .<sup>1</sup>

El ión  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  de color azul, está presente en los alumbres  $M^1V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Este se obtiene por reducción electrolítica o química de soluciones de V(IV) o V(V). Estas soluciones y también otras del V(III) están sujetas a oxidaciones por el aire en vista de su potencial [1].<sup>4</sup>

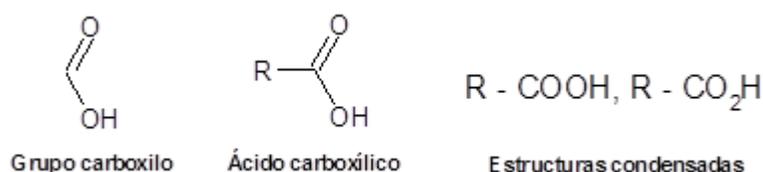


Los complejos mononucleares de V(III) presentan una coordinación seis, con geometría octaédrica o pseudo octaédrica, son axialmente simétricos y no se hidrolizan; sin embargo, tienen una alta tendencia a oxidarse a  $\text{pH} > 3$ .<sup>4</sup>

### 1.3. Química de los ligandos

#### 1.3.1. Ácidos carboxílicos

Cuando un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo se combinan en el mismo átomo de carbono forman lo que se denomina un grupo carboxilo. Todos aquellos compuestos orgánicos que contengan al grupo carboxilo tienen carácter ácido puesto que el grupo carboxilo es polar y no impedido y sus reacciones no son afectados en gran medida por el resto de la molécula. A estos compuestos orgánicos se les llama ácidos carboxílicos. En la figura 1 podemos apreciar la estructura de un ácido carboxílico, **figura 2**.<sup>8</sup>



**Figura 2.** Estructuras generales de un ácido carboxílico.<sup>8</sup>

Los ácidos carboxílicos pueden clasificarse de acuerdo con el sustituyente enlazado al grupo carboxilo. De esta manera, si tiene un grupo alquilo enlazado al grupo carboxilo se dice que es un *ácido alifático*, mientras que un *ácido aromático* tiene un grupo arilo enlazado al carboxilo. Un *ácido graso* es un ácido alifático de cadena

larga, que se obtiene por la hidrólisis de las grasas y los aceites. En la siguiente figura podemos observar las clases de ácidos carboxílicos.<sup>8</sup>



**Figura 3.** Clases de ácidos carboxílicos.<sup>8</sup>

Los ácidos carboxílicos hierven a temperaturas más altas que los alcoholes, cetonas o aldehídos de pesos moleculares semejantes. Los puntos de ebullición de los ácidos carboxílicos son el resultado de la formación de un dímero estable con puentes de hidrógeno. Los ácidos carboxílicos que contienen más de ocho átomos de carbono, por lo general son sólidos, a menos que contengan dobles enlaces. La presencia de dobles enlaces (especialmente dobles enlaces cis) en una cadena larga impide la formación de una red cristalina estable, lo que ocasiona un punto de fusión más bajo.<sup>8</sup>

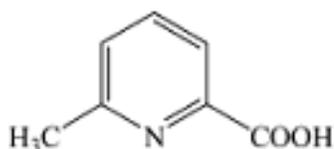
Los puntos de fusión de los ácidos dicarboxílicos son muy altos, puesto que al poseer dos grupos carboxilos, los puentes de hidrógeno son mucho más fuertes y se necesitaría una alta temperatura para romper la red de puentes de hidrógeno en el cristal y fundir el diácido.

Los ácidos carboxílicos forman puentes de hidrógeno con el agua, y los de peso molecular más pequeño (de hasta cuatro átomos de carbono) son miscibles en agua. A medida que aumenta la longitud de la cadena de carbono disminuye la solubilidad en agua; los ácidos con más de diez átomos de carbono son esencialmente insolubles. También son muy solubles en los alcoholes, porque forman enlaces de hidrógeno con

ellos. Además, los alcoholes no son tan polares como el agua, de modo que los ácidos de cadena larga son más solubles en ellos que en agua. La mayor parte de los ácidos carboxílicos son bastante solubles en solventes no polares como el cloroformo porque el ácido continúa existiendo en forma dimérica en el solvente no polar. Así, los puentes de hidrógeno de dímero cíclico no se rompen cuando se disuelve el ácido en un solvente polar.<sup>8</sup>

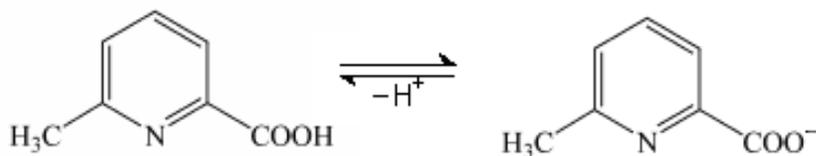
### 1.3.1.1. Ácido 6-metilpicolínico o ácido 6-metil-2-piridincarboxílico

El ácido 6-metilpicolínico, (6-MePic) es un ácido carboxílico de tipo aromático; contiene un grupo carboxílico en posición dos respecto al nitrógeno del anillo piridínico, y el grupo metilo en posición 6, actuando como un ligando mono y bidentado con coordinación (N, COO<sup>-</sup>). La **figura 4**, muestra la estructura de este compuesto.<sup>9</sup>



**Figura 4.** Estructura del ácido 6 metilpicolínico.<sup>9</sup>

Los equilibrios ácido – base del ácido 6 – metilpicolínico, se muestran en la **figura 5**.



**Figura 5.** Equilibrios ácido-base del ácido 6 metilpicolínico.<sup>9</sup>

La **tabla 3**, reúne los valores obtenidos de las constantes de acidez del ligando ácido 6-metilpicolínico, reportado en la bibliografía, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C.<sup>9</sup>

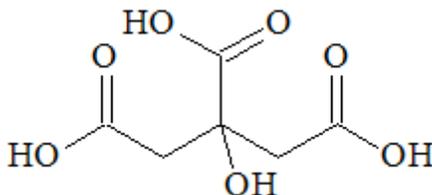
**Tabla 3.** Valores de  $\log \beta_{por}$  y de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido 6-metilpicolínico (HC), en KCl 3,0 M a 25°C.<sup>9</sup>

Equilibrio	H <sup>+</sup> -HC ( $\log \beta_{por}$ )	$pK_a$
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	1,21(5)	1,21(5)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	-6,32(5)	6,32(5)
Dispersión	0,025	

( ) representa los errores absolutos en la última cifra decimal

### 1.3.1.2. Ácido cítrico

El ácido cítrico (o ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentanotricarboxílico) es un ácido tricarboxílico que se encuentra presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en los cítricos como el limón y la naranja. Es también llamado ácido 3 – hidroxi – 1,3,5 – pentanotricarboxílico. En la siguiente figura podremos apreciar la estructura del ácido cítrico.<sup>10</sup>



**Figura 6.** Estructura del ácido cítrico o ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentanotricarboxílico.<sup>10</sup>

Es una sustancia orgánica producto del metabolismo de la mayoría de los seres vivos. Industrialmente se obtiene por fermentación de distintas materias primas,

especialmente la melaza de caña. Es un buen conservante y antioxidante natural que se añade industrialmente como aditivo en el envasado de muchos alimentos como las conservas vegetales enlatadas.<sup>10</sup>

El ácido cítrico fue descubierto por Jabir Ibn Hayyan, un alquimista islámico en el siglo 8 D.C. En esos tiempos los eruditos medievales de Europa ya conocían la naturaleza del tipo ácida de los zumos de limón y lima. No fue hasta 1784 cuando Carl Wilhelm Scheele, químico sueco, aisló el ácido cítrico recristalizándolo a partir del jugo de limón usando el proceso de cal-sulfúrico para separar el micelio del caldo que contiene ácido cítrico en el proceso fermentativo.

En el año 1860, comenzó la producción industrial del ácido cítrico mediante el uso de sales de calcio; sin embargo, este proceso era muy ineficiente puesto que se requerían excesivas toneladas de limones para producir una tonelada de ácido cítrico. Con los años, fueron desarrollándose con éxito procesos de fermentación, en donde se utiliza generalmente cepas del hongo *Aspergillus Níger*, aunque también han sido empleadas ciertas cepas de levaduras.<sup>11</sup>

La siguiente tabla reúne los valores de las constantes de acidez para el ácido cítrico reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

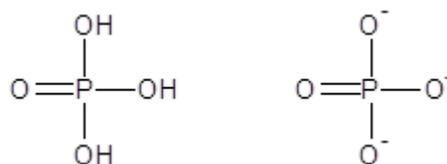
**Tabla 4.** Constantes de acidez en términos del  $-\log \beta_{\text{por}}$  del sistema  $\text{H}^+$ -ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{L}$ ) en distintas condiciones.

Medio iónico	$-\log \beta_{-101}$	$-\log \beta_{-201}$	$-\log \beta_{-301}$	Ref.
KCl 0,2 M / 25 °C	2,87	5,57	9,84	12
KCl 0,15 M / 37 °C	-	5,51	9,74	13
KCl 0,10 M / 25 °C	2,89	5,83	10,17	14
KCl 0,10 M / 25 °C	2,94	5,72	10,09	15
KCl 0,10 M / 25 °C	2,91	5,70	10,05	16
KCl 0,10 M / 15 °C	2,96	5,67	10,06	17
KCl 3,0 M / 25 °C	3,04(1)	7,40(2)	12,85(2)	18
KCl 3,0 M / 25 °C	3,05(1)	7,41(2)	12,92(2)	4

\* los valores que no tienen ( ) significa que los errores no fueron reportados

#### 1.3.1.4. Acido fosfórico

El ácido fosfórico, **figura 7**, es un ácido que constituye la fuente de compuestos de importancia industrial llamados fosfatos. También se le denomina ácido orto fosfórico y ácido de fósforo blanco. En la siguiente figura podemos apreciar la estructura del ácido fosfórico

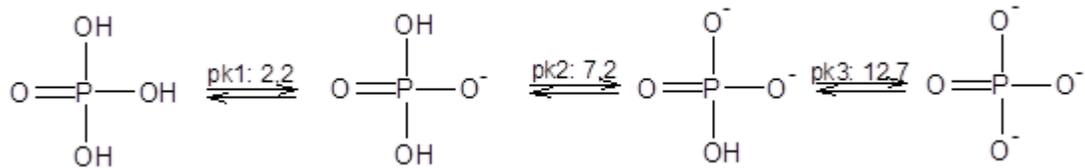


**Figura 7.** Estructura del ácido fosfórico y el ion fosfato.<sup>10</sup>

El ácido fosfórico, además de formar parte de numerosos compuestos orgánicos como los ácidos nucleicos, fosfolípidos, azúcares entre otros, también se encuentra en

forma libre, aunque en pequeña proporción. La concentración de iones fosfato en el plasma sanguíneo es de unos 2 mEq/litro.

El ácido fosfórico tiene tres protones dissociables según el siguiente esquema de reacciones, **figura 8**.



**Figura 8.** Equilibrios ácido-base del ácido fosfórico.<sup>10</sup>

El ácido fosfórico, en su forma cristalina, es un sólido puro, inodoro, de color blanco. En su forma líquida el ácido fosfórico es transparente, incoloro y viscoso. La presión de vapor depende de la temperatura y la concentración. A temperatura ambiente se encuentra principalmente como aerosol, aunque se pueden apreciar vapores a temperaturas superiores. Existen muchas formas condensadas del ácido fosfórico, como por ejemplo el  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  y  $(\text{HPO}_3)_n$ , aumentando la posibilidad de una concentración en exceso de 100% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .<sup>11</sup>

El ión fosfato, es un líquido transparente amarillento. Se obtiene mediante el tratamiento de rocas de fosfato de calcio con ácido sulfúrico, filtrando posteriormente el líquido resultante para extraer el sulfato de calcio. Otro modo de obtención consiste en quemar vapores de fósforo y tratar el óxido resultante con vapor de agua. El ácido es muy útil en el laboratorio debido a su resistencia a la oxidación, a la reducción y a la evaporación.<sup>19</sup>

Entre otras aplicaciones, el ácido fosfórico se emplea como ingrediente de bebidas no alcohólicas, como pegamento de prótesis dentales, como catalizador, en metales inoxidables y para fosfatos que se utilizan, como ablandadores de agua, fertilizantes y detergentes.<sup>11, 20</sup>

En la **tabla 5** se muestra las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

**Tabla 5.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido fosfórico ( $H_3L$ ), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>21</sup>

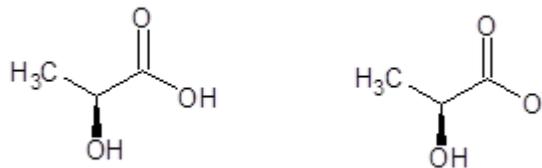
Condiciones experimentales	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Ref.
KCl 3,00 M/25 °C	1,25(1)	6,46(2)	11,55(2)	4
KCl 3,00 M/25 °C	1,44(1)	6,32(1)	11,02(2)	19
KCl 0,2 M/25 °C		6,63	11,48	22
KCl 0,1 M/ $\mu$ ?	1,93	6,79	11,69	23
KCl 0,16 M/25 °C	1,90	6,689	11,56	24
KCl 3,00 M/25 °C	-	6,77	-	25
KCl 3,00 M/25 °C	-	-	11,28	26
KCl 3,00 M/25 °C	-	6,279	-	27
KCl 1,00 M/25 °C	-	7,393	12,062	28
KCl 1,00 M/25 °C	-	6,70	-	29
KCl 0,15 M/37 °C	-	6,84	-	30
KCl 0,20 M/25 °C	1,68	6,40	11,18	31

\* Los valores que no tienen ( ) significa que los errores no fueron reportados

Se observa diferencias entre los valores de los  $pK_a$  reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

### 1.3.1.5. Ácido láctico

El ácido láctico es un producto intermedio del metabolismo, principalmente del ciclo de los carbohidratos y deriva principalmente de las células musculares. Es también conocido como ácido 2-hidroxi-propanóico o ácido  $\alpha$ -hidroxi-propanóico, puesto que posee un grupo hidroxilo en el carbono alfa al grupo carboxilo. En solución puede perder el protón del hidroxilo y convertirse en el ión lactato. La siguiente figura muestra la estructura del ácido láctico y su correspondiente ión.



**Figura 9.** Estructuras del ácido láctico y el ion lactato.

El ácido láctico posee dos isómeros ópticos. Uno es el dextrógiro ácido D-(-)-láctico o d-ácido láctico, el otro es el levógiro ácido L-(+)-láctico o *l*-ácido láctico, que es el que tiene importancia biológica. La mezcla racémica (cantidades idénticas de estos isómeros) se llama d,*l*-ácido láctico.<sup>4</sup>

Fue uno de los dos primeros ácidos conocidos, descubierto por Carl Wilhelm Scheele, químico sueco, que trabajaba con leche en polvo entre el año 1770 y 1780.

El ácido *l*-láctico se produce a partir del piruvato a través de la enzima lactato deshidrogenasa (LDH) en procesos de fermentación. El lactato se produce constantemente durante el metabolismo y sobre todo durante el ejercicio, pero no aumenta su concentración hasta que el índice de producción no supere al índice de

eliminación de lactato. El índice de eliminación depende de varios factores, como por ejemplo: transportadores monocarboxilatos, concentración de LDH y capacidad oxidativa en los tejidos. La concentración de lactatos en sangre usualmente es de 1 o 2 mmol/L en reposo, pero puede aumentar hasta 20 mmol/L durante un esfuerzo intenso.<sup>4</sup>

La importancia de producción de lactato, es regenerar el dinucleótido adenina nicotinamina ( $\text{NAD}^+$ ) necesaria para la glucólisis y entonces para que continúe la producción de ATP.

El incremento de lactato producido puede eliminarse de diversas formas: la oxidación a piruvato en las células musculares bien oxigenadas, que es usado directamente para completar el ciclo de Krebs y convertir la glucosa a través del ciclo de Cori.

El ácido láctico también es producido por glicólisis por medio de degradación de los carbohidratos a ácidos por el proceso de fermentación.

Durante el ejercicio, las células del cuerpo demandan más energía de la que realmente puede proporcionar. Entonces el cuerpo reacciona adquiriendo energía del azúcar, convirtiendo estas moléculas grandes en otras más pequeñas, llamadas piruvato, de dos formas posibles: una anaeróbica y otra aeróbica. Aeróbicamente, se consigue más energía, pero de forma lenta. Anaeróbicamente, la energía conseguida es menor pero más rápida, y el músculo coge esta energía produciendo desechos, que en teoría son los responsables de las agujetas.

El ácido láctico es en realidad un combustible, no un producto de desecho. Los músculos lo producen deliberadamente, a partir de la glucosa como se mencionó

anteriormente, y lo quemar para obtener energía. La razón de que los atletas pueden esforzarse tan fuertemente y durante tanto tiempo es que la práctica hace que sus músculos absorban más eficientemente el ácido láctico.

Las células musculares convierten la glucosa en glicógeno o ácido láctico. Este es absorbido y utilizado como combustible por las mitocondrias, las fábricas de energía de las células. Las mitocondrias incluso tienen una proteína especial para transportarlo a su interior. El entrenamiento intenso hace una gran diferencia porque puede duplicar la masa de las mitocondrias y hacer que éstas quemen más ácido láctico y sus músculos puedan trabajar más duramente y durante más tiempo.<sup>32, 33</sup>

En la **tabla 6** se muestra las constantes de acidez en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

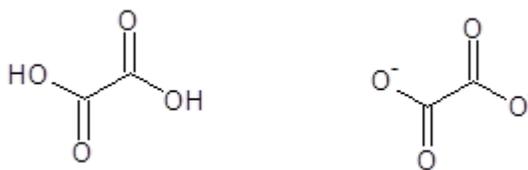
**Tabla 6.** Constantes de acidez, en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido láctico (HL), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>21</sup>

Condiciones experimentales	$pK_a$	Ref.
KCl 3,0 M/25 °C	3,94(2)	4
KCl 3,0 M/25 °C	3,94(2)	18
KCl 3,0 M/25 °C	3,927(5)	19
KCl 0,2 M/20 °C	3,76	34
KCl 0,20 M/25 °C	3,58	35
KCl 0,10 M/25 °C	3,81	36
KCl 0,20 M/20 °C	3,739	37

\* Los valores que no tienen ( ) significa que los errores no fueron reportados

### 1.3.1.6. Ácido oxálico

El ácido oxálico es un compuesto orgánico, un ácido dicarboxílico que se encuentra presente en la naturaleza, en frutas, en algunas plantas y hasta la miel contiene pequeñas cantidades de este ácido. La estructura del ácido oxálico se muestra en la **figura 10**.



**Figura 10.** Estructuras del ácido oxálico y el ion oxalato.

El nombre de ácido oxálico deriva del griego oxalis, que significa trébol, puesto que se encuentra naturalmente en esta clase de planta donde fue descubierto por Wiegleb en el año 1776, y posteriormente se encontraron en una amplia gama de vegetales incluido algunas alimenticias como el ruibarbo o las espinacas.

El ácido oxálico o bien conocido como ácido etanodióico, recibe su nombre del griego oxalis = trébol por su presencia natural en esta planta donde fue descubierto por Wiegleb en 1776. Luego se encontró en una amplia gama de vegetales incluido algunas alimenticias como el ruibarbo las espinacas.<sup>8</sup>

Es muy común encontrar este ligando en los alimentos que se ingieren. Se halla en vegetales, legumbre, frutas, cereales, cerveza de raíz, chocolates, leche de soya, etc.<sup>38</sup> Otra evidencia de su presencia en el metabolismo son los conocidos cálculos renales. Producto de la precipitación de calcio y/o magnesio por oxalatos, fosfatos, carbonatos, ácido úrico, cistina.<sup>8</sup>

Es el diácido orgánico más simple, de fórmula:  $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ , soluble en alcohol y agua (102 g ácido / l de agua a 20 °C); cristaliza en agua en forma dihidratado.<sup>8</sup>

La **tabla 7** reúne las constantes de acidez del ácido oxálico a diferentes condiciones.

**Tabla 7.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema  $\text{H}^+$  - ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{L}$ ), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>41,49</sup>

Condiciones experimentales	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Ref.
KCl 3,0 M/25°C	1,20	3,77	4
KCl 3,0 M/25°C	1,277(8)	3,790(8)	19
KCl 3,0 M/25°C	1,24(2)	3,73(1)	39
KCl 3,0 M/25°C	1,22(4)	3,76(2)	40
KCl 3,0 M/25°C	1,27(1)	3,93(4)	41
KCl 0,20 M / 25°C	1,14	3,85	42
KCl 0,15 M/ 37 °C	-	3,99	44
KCl 0,1 M/ 25 °C	-	3,86	45
KCl 0,20 M / 25 °C	1,20	3,82	46

Nota: la bibliografía no reporta los errores de los  $pK_a$  de la tabla

Se observa gran similitud entre los valores de los  $pK_a$  reportados, a pesar emplear escalas de actividades diferentes.

## 1.4. Complejos de Vanadio (III) – ligandos

En el siguiente apartado se hará mención de los antecedentes en la química de coordinación del V(III) con los distintos ácidos carboxílicos que serán empleados en este trabajo.

### 1.4.1. Complejos de V(III) con el ácido 6-metilpicolínico

En la siguiente tabla se reúnen los valores de las constantes reportadas en la bibliografía para el sistema  $H^+ - V(III) - \text{ácido 6-metilpicolínico}$ .

**Tabla 8.** Constantes de formación del sistema  $H^+ - V(III) - \text{ácido 6-metilpicolínico}$  reportadas en la bibliografía en diferentes condiciones.

Complejo	$\log \beta_{pqr}$ KCl 3,0M 25 °C <i>emf(H)</i>	$\log \beta_{pqr}$ KCl 0,2M 25 °C <i>emf(H)/UV-vis</i>
$[VC]^{2+}$	3,61(2)	5,98(2)
$[V(OH)C]^+$	-0,09(1)	2,67(3)
$[V(OH)_2C]^+$	-4,71(2)	-
$[V(OH)_3C]^+$	-11,5(2)	-
$[V(OH)C_2]^+$	-	6,90(1)
$[VC_2]^+$	2,5(1)	-
$[VC_3]$	1,58(8)	-
$[V_2OC_4]$	0,7(1)	-
Ref.	9	6

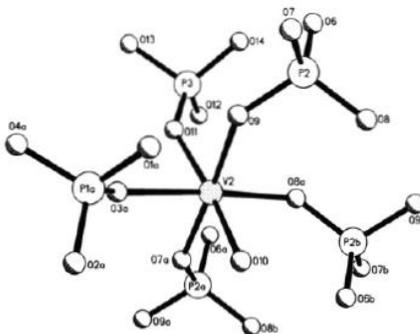
Se observa gran controversia entre los valores reportados por los autores, sin perder de vista la escala de actividades que es muy diferente entre ambos trabajos.

### 1.4.2. Complejos de V(III) con el ácido cítrico ( $H_3L$ )<sup>18</sup>

En el año 2006, F.L. Da Costa estudió la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido cítrico, reportando la formación de los complejos:  $[V(HL)]^+$  ( $-\log \beta_{pqr}$  1,27),  $VL$  ( $-\log \beta_{pqr}$  4,62),  $[V(HL)_2]^-$  ( $-\log \beta_{pqr}$  5,8),  $[V(HL)(L)]^{2-}$  ( $-\log \beta_{pqr}$  8,44),  $[VL_2]^{3-}$  ( $-\log \beta_{pqr}$  13,09) y  $[V(OH)L_2]^{4-}$  ( $-\log \beta_{pqr}$  19,02), obtenidas en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando medidas de  $emf(H)$ .

### 1.4.3. Complejos de V(III) con el ácido fosfórico ( $H_3L$ )<sup>49</sup>

R. Haushalter y col.,<sup>48</sup> sintetizaron complejos de V(III) empleando fosfato como ligando, y obtuvo polímeros con unidades hexa- y heptacoordinados, como el monómero  $Cs[V^{III}_2(HPO_4)_2(PO_4)(H_2O)]$ , **figura 11**.



**Figura 11.** Estructura del complejo  $Cs[V^{III}_2(HPO_4)_2(PO_4)(H_2O)]$ .<sup>48</sup>

La estructura del complejo presentada en la **figura 11**, es en un octaedro distorsionado de seis oxígenos donadores, con cinco  $\{PO_4\}$  y una molécula de agua enlazada.

En el año 2006, F.L. Da Costa <sup>18</sup> estudió la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido fosfórico, reportando la formación de los complejos:  $[V(H_2L)]^{2+}$  ( $\log \beta_{pqr}$  1,01),  $[V(HL)]^+$  ( $-\log \beta_{pqr}$  1,21),  $[V(L)(H_2L)]^-$  ( $-\log \beta_{pqr}$  0,4) y  $[V(HL)_2]^-$  ( $\log \beta_{pqr}$  8,44) obtenidas en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando medidas de *emf*(H) y medidas de UV-Vis.

#### 1.4.4. Complejos de V(III) con el ácido láctico (HL)

F.L. Da Costa <sup>18</sup> en el 2006, estudió la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido láctico, empleando medidas de *emf*(H) reportando la formación de las especies:  $[VL]^{2+}$  ( $\log \beta_{pqr}$  0,06),  $[VL(OH)]^+$  ( $-\log \beta_{pqr}$  2,28) y  $VL(OH)_2$  ( $-\log \beta_{pqr}$  7,77).

#### 1.4.5. Complejos de V(III) con el ácido oxálico (H<sub>2</sub>L) <sup>49</sup>

Bricual y col. <sup>49</sup> estudiaron en el año 2004, el sistema  $H^+$ -V(III)-ácido oxálico, empleando medidas de *emf*(H), a 25 °C y en KCl 3,0 M, reportaron la formación de las especies:  $[VHL]^{2+}$  ( $-\log \beta_{pqr}$  6,84),  $[VL]^+$  ( $-\log \beta_{pqr}$  5,16),  $V(OH)L$  ( $\log \beta_{pqr}$  0,97),  $[V(OH)_2L]^-$  ( $-\log \beta_{pqr}$  4,76),  $[VL_2]^-$  ( $-\log \beta_{pqr}$  6,37),  $[V(OH)L_2]^{2-}$  ( $-\log \beta_{pqr}$  1,6),  $[VL_3]^{3-}$  ( $-\log \beta_{pqr}$  7,23), y  $[V(OH)L_3]^{4-}$  ( $-\log \beta_{pqr}$  1,15).

### 1.5. Complejos ternarios de Vanadio (III) – ácido 6-metilpicolínico con los ácidos: cítrico, fosfórico, láctico y oxálico

No existe bibliografía sobre la formación de complejos ternarios de V(III)- ácido 6-metilpicolínico con los ácidos: cítrico, fosfórico, láctico y oxálico; de ahí la motivación para la realización de este trabajo.

## **2. FUNDAMENTO TEÓRICO**

## 2.1. Ley de acción de masas

La Ley de acción de masas permite hacer cálculos y predicciones sobre el equilibrio químico de una reacción; es decir, establece que para una reacción reversible en equilibrio, en condiciones de presión y temperatura determinadas, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos adquieren un valor constante. Así, el efecto de la concentración puede explicarse como sigue: si en un sistema en equilibrio se aumenta la concentración de un reactivo A por ejemplo, la reacción deberá desplazarse hacia la derecha en el sentido de formación de los productos para que el cociente representado por K se mantenga constante.

Esta ley fue descubierta por Cato Guldberg y Peter Waage, químicos noruegos, que basándose en el principio de Le Chatelier, ofrecieron una descripción cuantitativa del equilibrio de una reacción y la expresaron en forma de ley; por esto la ley de acción de masas es conocida también como Ley de Gulberg y Waage, y dado que en su enunciado original los autores hicieron alusión a conceptos como *fuerzas de acción y masas activas* fue que se le asignó el nombre de Ley de acción de masas (LAM). Aunque el descubrimiento de esta ley fue el resultado de análisis de datos experimentales, algunos años más tarde pudo ser explicada teóricamente a partir de las leyes de la termodinámica. <sup>49</sup>

Cuando interactúan varios analitos como un ácido, un metal y un ligando, cuyas concentraciones son H, B y L respectivamente, para formar uno o varios complejos de forma  $H_pB_qL_r$ , (brevemente (p, q, r)), según la reacción de equilibrio [2], en disolución acuosa se cumple la ley de acción de masas [3].



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q l^r \quad [3]$$

donde:

$h, b, l$  son las concentraciones en el equilibrio del ácido, metal y ligando

$p, q, r$  los coeficientes estequiométricos del ácido, metal y ligando

$c_{pqr}$  la concentración en el equilibrio de un complejo ( $p, q, r$ )

$\beta_{pqr}$  la constante de formación del complejo  $H_p B_q L_r$ .

$\Phi_{pqr}$  producto de los coeficientes de actividad

De esta manera, podemos cuantificar la interacción entre todos los reactantes involucrados en una reacción en equilibrio. <sup>50</sup>

## 2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha determinado que cuando se trabajan con disoluciones concentradas de una sal inerte como el KCl, NaCl, NaClO<sub>4</sub> entre otras, los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos de estas sales permanecerán siempre constantes, si sus concentraciones se mantienen en un nivel inferior al 20 % de la concentración de sus respectivos iones en el medio iónico. Por esta razón, el uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas, es más favorable puesto que las ecuaciones son más sencillas y permiten describir el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, usando el método del *medio iónico*.

De esta manera, se pueden definir nuevas escalas denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, de forma muy similar a la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se suponen que los coeficientes de actividad se aproximan o se igualan a la unidad. Así, conforme a la composición de la disolución podemos decir que el producto de los coeficientes de actividad serán iguales a la unidad, es decir que la ley de acción de masas quedaría:  $\Phi_{pqrs} = 1$ .<sup>19</sup>

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, y cada una posee una constante de equilibrio  $K_i$ . Las constantes de equilibrio sucesivas  $K_i$  son denominadas constantes de estabilidad,  $\beta_{pqr}$ , es decir, que entre más alto sea su valor, mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio.<sup>51</sup>

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la

misma. Cuanto mayor sea la cantidad de calor que se libera, mayor será la estabilidad de los productos de reacción. Mientras mayor sea el desorden de los productos en relación con los reactivos, mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción así como la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [4].

$$\Delta G_{\text{pqr}} = -R T \ln \beta_{\text{pqr}} \quad [4]$$

Si ahora se toma en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactivos y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes, es posible calcular los cambios de entropía, [5].

$$\Delta S = \frac{(\Delta H_{\text{pqr}} - \Delta G_{\text{pqr}})}{T} \quad [5]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes, este irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes implica mayor desorden en el sistema. Dado que ligandos tri, tetra y poli dentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua respectivamente, para formar complejos aún más estables, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.<sup>51,52</sup>

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo.

La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. La

actividad,  $a$ , está relacionada con la concentración,  $C$ , mediante el coeficiente de actividad,  $a = \gamma C$  donde  $\gamma$  es el coeficiente de actividad.

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal; este coeficiente depende del radio y la carga del ión, la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito.

El coeficiente de actividad aunque varíe con la concentración, siempre tiende a 1 cuando la concentración tiende a cero que es cuando la disolución está infinitamente diluida. En este caso la concentración y la actividad se hacen idénticas y los coeficientes de actividad varían de la unidad debida principalmente a las diferentes fuerzas intermoleculares que experimentan en la disolución con respecto al estado de referencia, por lo tanto cuando en la reacción intervienen especies cargadas, la discrepancia será mayor.<sup>52</sup>

### **3. OBJETIVOS**

### 3.1. Objetivo general

Determinar por medio de medidas de  $emf(H)$ , las constantes de formación de los complejos ternarios de V(III) y ácido 6-metilpicolínico en componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular.

### 3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los sistemas  $H^+$  - ligando bajo estudio en el presente trabajo, empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema  $H^+$ -V(III) – HC -  $H_3L$ , HC = ácido – 6 – metilpicolínico;  $H_3L$  = ácido cítrico, empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema  $H^+$ -V(III) – HC -  $H_3L$ , HC = ácido – 6 – metilpicolínico;  $H_3L$  = ácido fosfórico, empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema  $H^+$ -V(III) – HC - HL, HC = ácido – 6 – metilpicolínico; HL = ácido láctico, empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema  $H^+$ -V(III) – HC -  $H_2L$ , HC = ácido – 6 – metilpicolínico;  $H_2L$  = ácido oxálico, empleando medidas de  $emf(H)$  en KCl 3,0 M a 25 °C.

#### ***4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL***

## 4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

### 4.1.1. Reactivos

- HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 0,1 M
- KCl Riedel de – Haën
- Ácido 6-metilpicolínico Merck
- Citrato de Sodio . 2H<sub>2</sub>O Scharlau p.a.
- Lactato de sodio, solución al 50% extra puro. (Riedel-De Haen)
- Fosfato de sodio (Riedel De Haen)
- Oxalato de sodio, (analar. p.a.)
- VCl<sub>3</sub> Merck
- N<sub>2</sub> libre de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>
- Agua tridestilada

### 4.1.2. Disoluciones

{mi} ≡ disolución de medio iónico KCl 3,0 M. Se preparó por pesada de KCl seco, disolución y aforo en atmósfera de N<sub>2</sub>.

{H} ≡ disolución de (K, H) Cl 3,0 M, H<sub>0</sub> M en H<sup>+</sup>, igualmente por pesada de KCl y luego agregando la ampolla de HCl, aforando en atmósfera de N<sub>2</sub> y normalizando vs. KHCO<sub>3</sub> recristalizado y seco.

{OH} ≡ disolución de K (OH,Cl) 3,0 M, A<sub>0</sub> M en OH<sup>-</sup>, igualmente por pesada de KCl y después agregando la ampolla de NaOH, aforando en atmósfera de N<sub>2</sub> y normalizando en medio ácido frente a ftalato ácido de potasio.

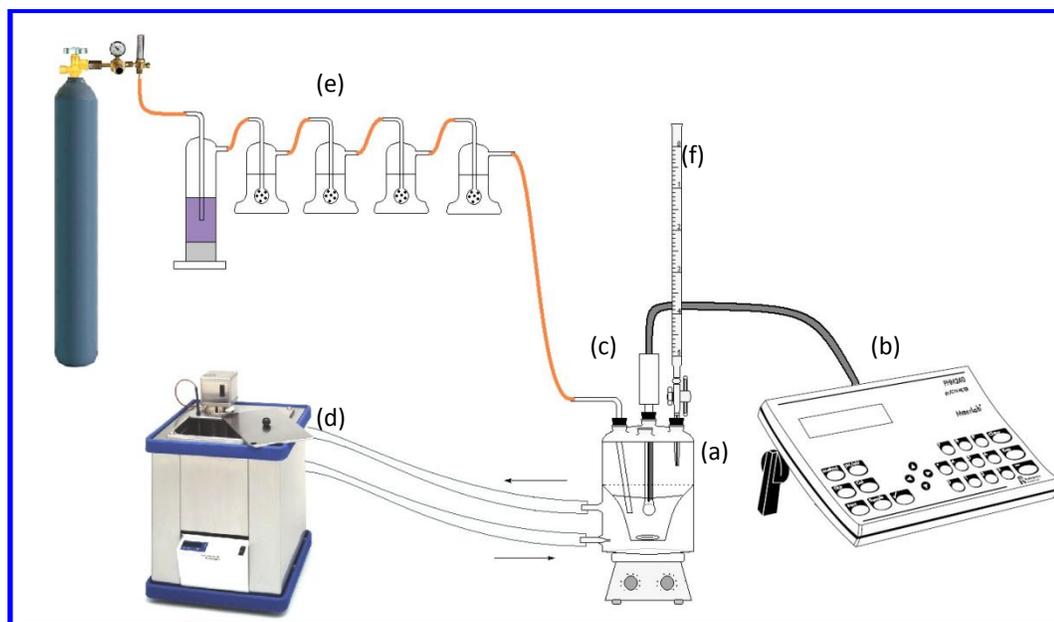
{V<sup>3+</sup>} ≡ disolución de V(III) se preparó por pesada de la sal VCl<sub>3</sub>

Para el caso de los ligandos, se prepararon disoluciones madres de cada uno de ellos en KCl 3,0 M.

### 4.1.3. Instrumentos de medida

- Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20.
- *pH*-metro Orion modelo 520 A.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- Frascos lavadores de N<sub>2</sub>.
- Material volumétrico calibrado.
- Reactor Metrohm con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatzable

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de unos 100mL y es termostatzado a 25 °C. En la siguiente figura podemos apreciar el sistema de medidas de  $emf(H)$ .<sup>53</sup>



**Figura 12.** Esquema del sistema de medidas de  $emf(H)$ .

- (a) vaso de reacción de 100 mL Metrohm EA 876-20,  
 (b) pH-metro, (c) pila [6], (d) termostato de agua,  
 (e) frascos lavadores, paso de gas N<sub>2</sub>, (f) bureta

## 4.2. Medidas de $emf(H)$

La medida de  $emf(H)$  es un método muy eficiente para determinar constantes de estabilidad, y resulta muy conveniente puesto que también permite medir, al menos una concentración en equilibrio de las especies iónicas presentes en disolución con mayor exactitud. Para este trabajo en particular, la concentración de los iones  $H^+$  en equilibrio  $h$  se determinará mediante la semipila [6], donde REF = KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, AgCl / Ag:<sup>41, 42</sup>



S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A la temperatura de trabajo (25 °C) se puede determinar el potencial (mV) de la pila [6] por medio de la siguiente ecuación:

$$E = E_0 + J h + 59,16 \log h \quad [7]$$

Donde:

$E_0$  = potencial normal de la pila

J = constante relacionada con el potencial de unión líquida.

En disoluciones que sólo contengan ácido o una base fuerte, se cumple el balance de protones por medio de la ecuación [7].<sup>54</sup>

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [8]$$

Y si el  $pH < 7$ , se igualan las concentraciones ( $h = H$ ) y la ecuación [7] se transforma en la siguiente ecuación [9].

$$E - 59,16 \log H = E_0 + J H \quad [9]$$

De esta manera, al valorar una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución de {OH} se puede comprobar el correcto funcionamiento de la pila [6] cuando se alcanza el punto de equivalencia.<sup>42</sup>

### 4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de  $emf(H)$  se realizaron valorando la solución contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de otra solución añadida desde una bureta.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de  $N_2$ , libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores y así mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25,0 (1) °C.

Los experimentos realizados constaron de dos etapas. Para la determinación de las constantes de acidez de los ligandos, La *etapa 1* consistió en una titulación ácido – base que permitió determinar los parámetros de la ecuación [7], es decir,  $E_0$  y  $J$ . Para ello se valoró una alícuota de solución {H} por adición sucesiva de la disolución {OH} hasta alcanzar el punto de equivalencia.

Culminada esta etapa se procedió con la *etapa 2* añadiendo una cantidad pesada de ligando y se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de las disoluciones {H} u {OH}, según fuese el caso y se determinaron las constantes de acidez y de formación para cada especie de los sistemas de estudio, empleando distintas relaciones ligando: metal,  $R$ .

Para la determinación de las constantes de formación de los complejos ternarios, la *etapa 1* consistió igualmente en una titulación ácido – base con la cual se determinaron los parámetros de  $E_o$  y  $J$ . De igual manera que con las constantes de acidez de los ligando, se valoró una alícuota de solución  $\{H\}$  por adición sucesiva de la disolución  $\{OH\}$  hasta alcanzar el punto de equivalencia.

Para la *etapa 2* se añadió en el reactor una alícuota del ligando, una alícuota de 5 mL de V(III), y una alícuota del ácido – 6 – metilpicolínico valorando posteriormente la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución  $\{OH\}$ . Con esto se determinaron las constantes de formación de los complejos ternarios empleando distintas relaciones ácido:ligando:metal, **R**.

#### 4.4. Análisis de los datos

Los datos experimentales  $[H, B, L, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$  donde  $ns = n^o$  de experimentos, y  $np = n^o$  de puntos en cada experimento, fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>55</sup>

Para la etapa 1, los valores de  $E_o$  y  $J$  de la pila [6] se obtienen por minimización de la siguiente función:

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [10]$$

Para la etapa 2, los datos de forma similar al caso anterior, fueron analizados mediante el programa LETAGROP,<sup>55</sup> minimizando la función [10] donde,  $Z_C (= (h - H) / C)$  ó  $Z_B (= (h - H) / B)$  son el número medio de protones disociados por mol ligando y de metal.

$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [11]$$

$$U_2 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2$$

Donde  $Z_C^*$  y  $Z_B^*$  representan los valores calculados según el modelo de  $nk$  especies  $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$  en cada caso.

La suma de mínimos [11], se puede considerar una función [12] de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  y de los posibles errores sistemáticos que pueden cometerse en la determinación de los parámetros de  $E_o$  y  $J$ , o bien en las concentraciones totales **H, B, L y C** de cada uno de los reactivos involucrados:

$$U = U [ (\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks} ] \quad [12]$$

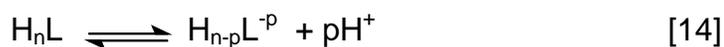
Si se varía sistemáticamente la combinación de  $nk$  especies y  $nks$  errores, se podría encontrar el modelo  $(p, q, r, \beta_{pqrs})_{nk}$  que en el último término, pueda incluir todas las especies posibles, hasta alcanzar un mínimo para [12] o bien, para la desviación típica o estándar [13], siendo  $n$  el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [13]$$

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 5.1. Constantes de acidez de los ligandos

Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron empleando el siguiente nivel de reacción.



Donde:

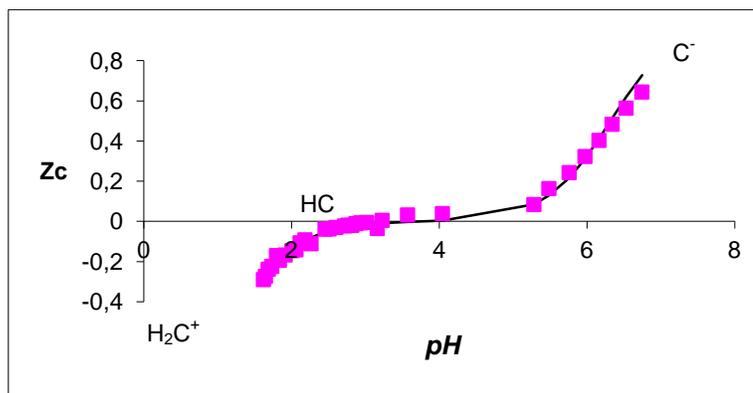
p: número de protones disociados

$H_nL$ : forma abreviada del ligando y nivel de referencia

El valor de “n” dependerá de la cantidad de protones que pueden disociarse. En este caso, n = 1 para el ácido 6-metilpicolínico y ácido láctico, n=2 para el ácido oxálico y n = 3 para el ácido cítrico y fosfórico.

### 5.1.1. Sistema $H^+$ - ácido 6-metilpicolínico (HC)

Los datos del sistema  $H^+$  - ácido 6-metilpicolínico (HC) fueron analizados empleando el programa computacional LETAGROP,<sup>55</sup> minimizando la función  $Z_c$ , [11]. En la **figura 13** se observan los resultados obtenidos, en términos de la función  $Z_c$  vs  $pH$ , donde se empleó el nivel de reacción [14]. Esta curva de trazo continuo fue construida a partir de los valores de las constantes de formación dadas en la **tabla 9**, y los puntos son los valores experimentales.



**Figura 13.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+$  - HC en KCl 3,0 M a 25 ° C

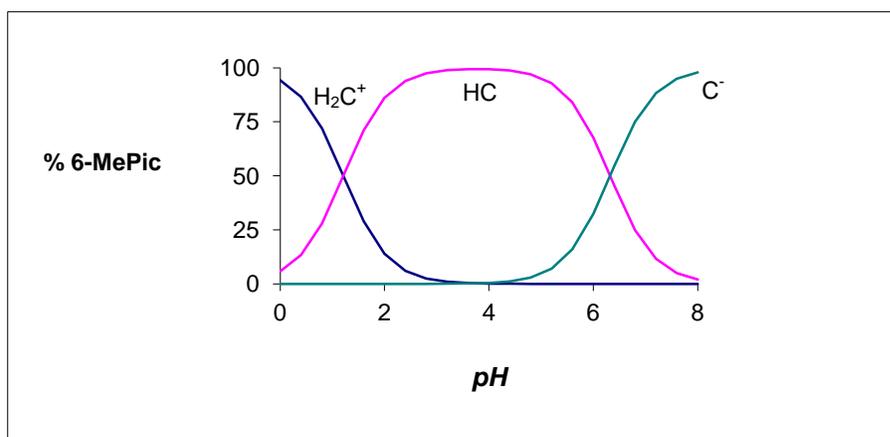
De la gráfica anterior se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Se observa que la especie protonada  $H_2C^+$  puede perder dos protones sucesivos para convertirse en la especie neutra HC y el ion  $C^-$ .

**Tabla 9.** Constantes de acidez del sistema  $H^+$  - 6 MePic (HC) en términos de  $pK_a$  en KCl 3.0 M a 25 ° C

Reacción de equilibrio	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	1,21(5)	1,21(5)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	-6,32(5)	6,32(5)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,025	

El primer valor del  $pK_{a1}$ , corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico perteneciente a la especie  $H_2C^+$ ; el segundo valor de  $pK_{a2}$ , corresponde a la desprotonación de la piridina para formar el ion  $C^-$ .

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 9** se procedió a construir el diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 14**, donde la intersección de las curvas corresponde a cada uno de los valores de  $pK_a$ .



**Figura 14.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - 6 MePic (HC).

Se puede observar que la especie neutra, HC es predominante en el intervalo  $1 \leq pH \leq 7$ ; la especie  $H_2C^+$   $0 \leq pH \leq 2$  y finalmente el ion  $C^-$  a  $pH \geq 6$ .

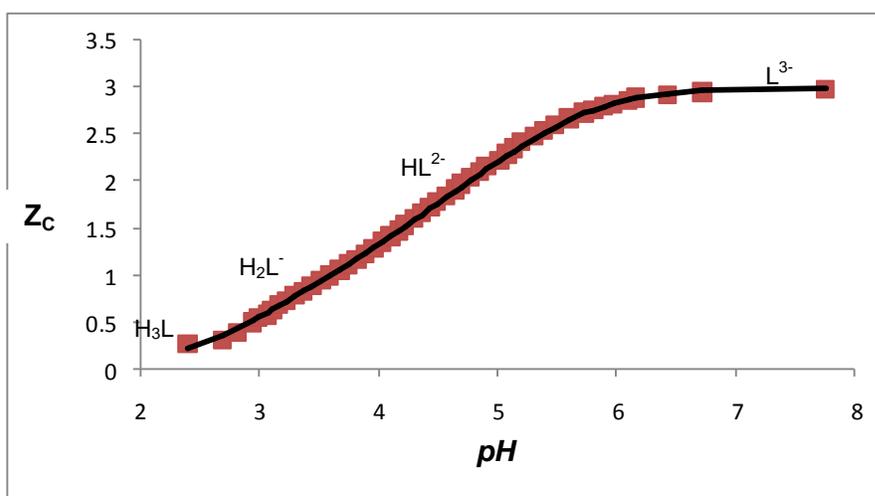
En la **tabla 10**, se muestran a modo comparativo, los valores de  $pK_a$  obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía por Goncalves.<sup>9</sup> Se observa que el  $pK_{a1}$  es igual que el  $pK_{a2}$ .

**Tabla 10.** Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido 6-metilpicolínico (HC), en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
$HC+H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	1,21(5)	1,21(5)
$HC \rightleftharpoons C^-+H^+$	6,32(5)	6,32(5)
Dispersión	0,025	0,025
Ref.	9	Este trabajo

### 5.1.2. Sistema $H^+$ - ácido cítrico ( $H_3L$ )

Al igual que en el caso anterior, en la **figura 15** se puede observar los resultados obtenidos en términos de  $Z_c(pH)$  empleando el nivel de reacción [14]. Esta curva de trazo continuo se construyó a partir de los datos de la **tabla 10**.



**Figura 15.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+$  -  $H_3L$  (ácido cítrico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

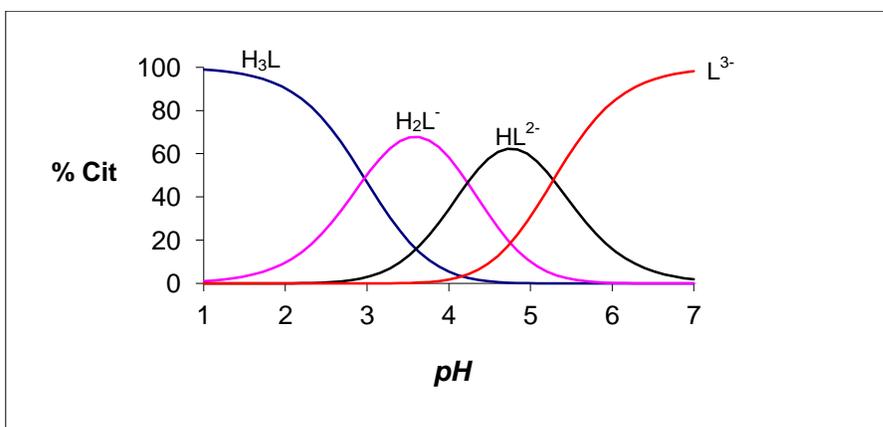
De la gráfica anterior se observa que solo hay una inflexión importante, esto es debido a la poca diferencia entre los valores de  $pK_a$ .

**Tabla 11.** Constantes de acidez en términos de  $-\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+ - H_3L$  (ácido cítrico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	-2,97(1)	2,97(1)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	-7,20(2)	4,23(2)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	-12,48(2)	5,28(2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,019	

Se observa que el bajo valor de  $\sigma(Z_C)$  muestra el buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 10**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.



**Figura 16.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - H_3L$  (ácido cítrico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

De la figura anterior se puede observar que la especie  $H_3L$  predomina en pH muy ácidos. El primer valor de  $pK_a$  corresponde a la desprotonación del primer grupo carboxílico para convertirse en la especie  $H_2L^-$  en el intervalo  $0 \leq pH \leq 3$  (intersección de las curvas de las especies  $H_3L$  y  $H_2L^-$ ). El segundo valor de  $pK_a$ , puede observarse en la intersección de las curvas de  $H_2L^-$  y  $HL^{2-}$  y corresponde a la desprotonación de la especie  $H_2L^-$  (intervalo  $3 \leq pH \leq 4,3$ ) para convertirse en la especie  $HL^{2-}$  respectivamente. Finalmente el  $pK_{a3}$  corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico de la especie  $HL^{2-}$  para convertirse en la especie  $L^{3-}$  en el intervalo de  $4,3 \leq pH \leq 5,6$ .

A modo comparativo la **tabla 12** muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema, con las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M / 25 °C.

**Tabla 12.** Constantes de acidez en términos del  $\log \beta_{por}$  del sistema  $H^+$ -ácido cítrico ( $H_3L$ ) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M / 25 °C.

$\log \beta_{-101}$	$\log \beta_{-201}$	$\log \beta_{-301}$	Ref.
-3,04(1)	-7,40(2)	-12,85(2)	18
-3,05(1)	-7,41(2)	-12,92(2)	4
-2,97(1)	-7,20(2)	-12,48(2)	Este trabajo

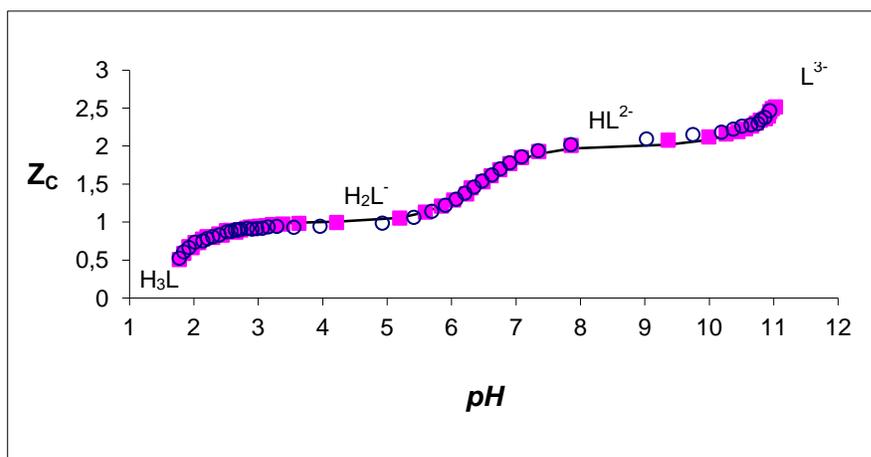
Se observa gran similitud entre ellas, las diferencias pueden ser atribuidas a errores experimentales.

### 5.1.3. Sistema $H^+$ - ácido fosfórico ( $H_3L$ )

Similarmente a los sistemas anteriores, los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.<sup>55</sup>

En la **tabla 13**, se muestran las constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , para este sistema.

La **figura 17**, muestra los valores de la función  $Z_c(pH)$ . La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies dados en la **tabla 13** y los puntos representan los datos experimentales, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.



**Figura 17.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+$  -  $H_3L$  (ácido fosfórico) (KCl 3,0 M a 25 °C)

De la figura anterior se puede observar la desprotonación sucesiva de la especie  $H_3L$  a lo largo de toda la región de  $pH$ , hasta formar el ion fosfato ( $L^{3-}$ ). En el intervalo  $1,7 \leq pH \leq 5,6$  la especie  $H_3L$  pierde el primer protón y se convierte en la especie  $H_2L^-$ ; luego en el siguiente intervalo de  $5,6 \leq pH \leq 10$ , se pierde el segundo protón y se forma

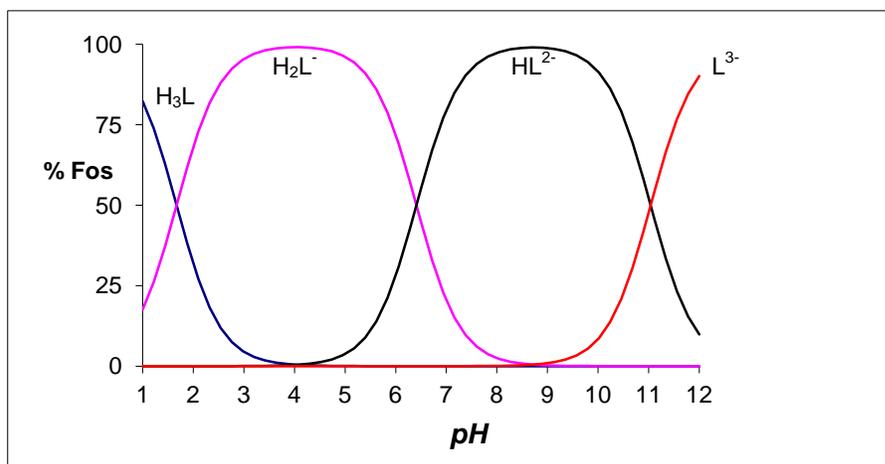
la especie  $\text{HL}^{2-}$  y finalmente para  $\text{pH} \geq 10$ , se pierde el tercer protón, para formar la especie  $\text{L}^{3-}$ .

**Tabla 13.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{\text{por}}$  y  $\text{p}K_a$ , del sistema  $\text{H}^+ - \text{H}_3\text{L}$  (ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{por}}$	$\text{p}K_a$
$\text{H}_3\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^- + \text{H}^+$	-1,67(3)	1,67(3)
$\text{H}_3\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^{2-} + 2\text{H}^+$	-8,08(3)	6,41(3)
$\text{H}_3\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{3-} + 3\text{H}^+$	-19,12(4)	11,04(4)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,030	

De la tabla anterior se observa un buen ajuste expresado en términos de una baja dispersión,  $\sigma(Z_C)$ .

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fue construido el diagrama de distribución de especies, **figura 18**.



**Figura 18.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $\text{H}^+ - \text{H}_3\text{L}$  (ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

En este diagrama se puede como la especie  $H_3L$  predomina en el intervalo  $0 \leq pH \leq 1,6$ ; la especie  $H_2L^-$  es muy abundante entre  $1,6 \leq pH \leq 6,5$ , la especie  $HL^{2-}$  predomina en el intervalo  $6,5 \leq pH \leq 11$  y finalmente el ion  $L^{3-}$ , abunda a  $pH \geq 10$ .

A modo comparativo la **tabla 14** muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema, con las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M / 25 °C.

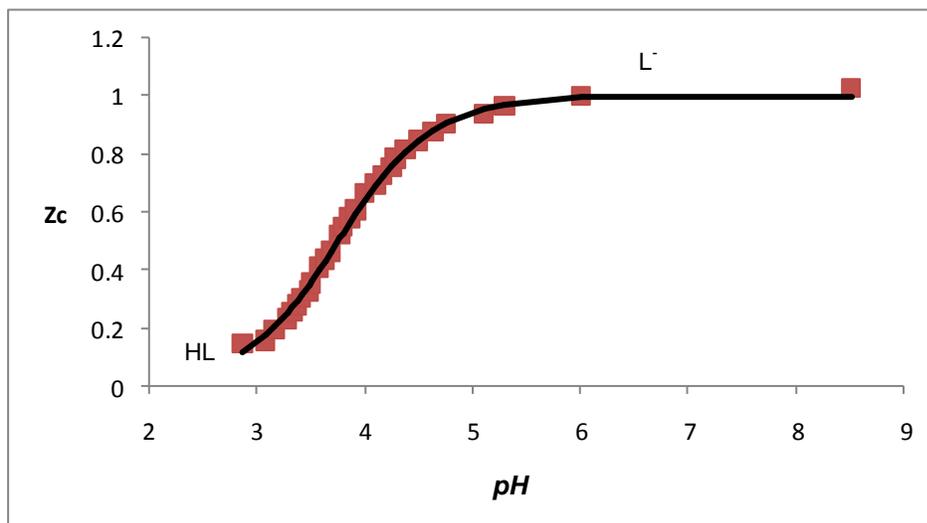
**Tabla 14.** Constantes de acidez en términos del  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -ácido fosfórico ( $H_3L$ ) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M / 25 °C.

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Ref.
1,25(1)	6,46(2)	11,55(2)	4
1,44(1)	6,32(1)	11,02(2)	19
-	6,77	-	25
-	-	11,28	26
-	6,279	-	27
1,67(3)	6,41(3)	11,04(4)	Este trabajo

Se observan diferencias pequeñas en los valores de  $pK_a$ , atribuido probablemente a errores experimentales.

#### 5.1.4. Sistema $H^+$ - ácido láctico (HL)

El análisis de los datos de este sistema se realizó de manera similar a los anteriores, los resultados se muestran en la **figura 19** y la **tabla 15**.



**Figura 19.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+$  - HL (ácido láctico) (KCl 3,0 M a 25 °C)

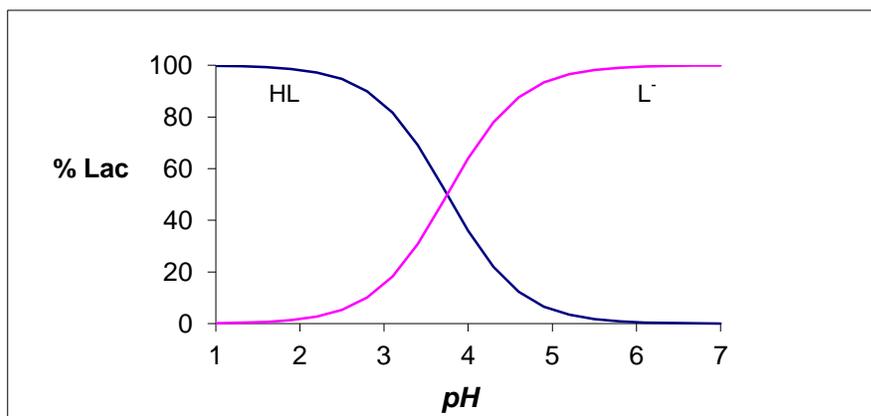
Del gráfico anterior se observa un buen ajuste de los datos (puntos sobre la curva) y el modelo propuesto, dado en la **tabla 15**. Se observa una sola inflexión producto de la desprotonación del grupo carboxílico.

**Tabla 15.** Constantes de acidez en términos de  $-\log \beta_{p0r}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+$  - HL (ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

REACCIÓN	$-\log \beta_{p0r}$	$pK_a$
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	3,75(2)	3,75(2)
Dispersion $\sigma(Z_c)$	0,013	

De la tabla anterior se observa un buen ajuste expresado en términos de una baja dispersión,  $\sigma(Z_c)$ .

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fue construido el diagrama de distribución de especies, **figura 20**.



**Figura 20.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+$  - HL (ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

En este diagrama se puede como la especie HL predomina en el intervalo  $1 \leq pH \leq 5$  y la especie  $L^-$  es muy abundante entre  $2 \leq pH \leq 7$ . La intersección de las curvas representa el  $pK_a$ , dado en la **tabla 15**.

A modo comparativo la **tabla 16** muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema, con las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M / 25 °C.

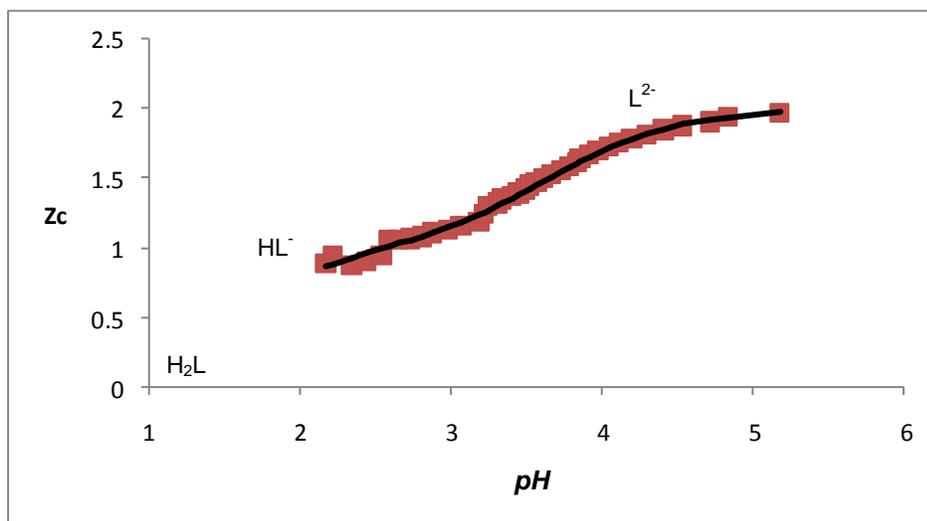
**Tabla 16.** Constantes de acidez en términos del  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -ácido láctico (HL) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M / 25 °C.

$pK_{a1}$	Ref.
3,94(2)	4
3,94(2)	18
3,927(5)	19
3,75(2)	Este trabajo

Se observan diferencias en los valores de  $pK_a$ , atribuido probablemente a errores experimentales.

#### 5.1.5. Sistema $H^+$ - ácido oxálico ( $H_2L$ )

Para el sistema  $H^+$ -ácido oxálico ( $H_2L$ ) los datos fueron tratados de forma similar a los sistemas anteriores, la **figura 21**, muestra a función  $ZC(pH)$  y la **tabla 17** reúne los valores de las constantes de acidez de este sistema.



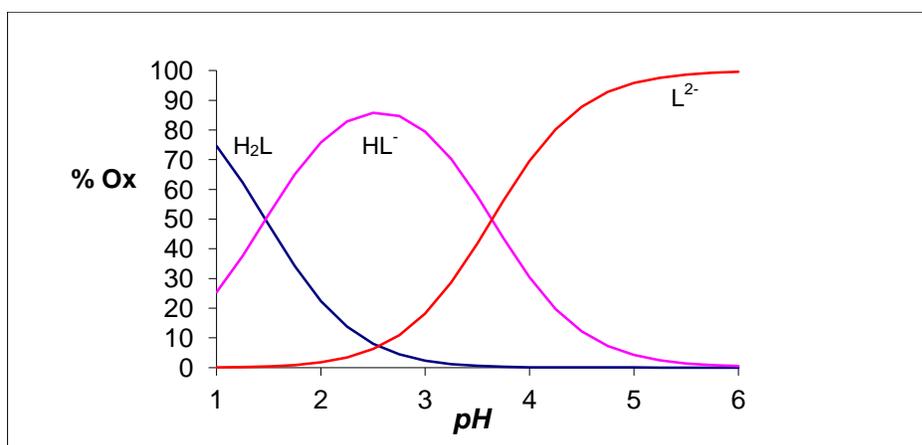
**Figura 21.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido oxálico) (KCl 3,0 M a 25 °C)

Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto, los puntos (datos experimentales) y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo y las constantes dadas en la **tabla 17**. Podemos observar además que la desprotonación sucesiva de la especie  $H_2L$ , para formar  $HL^-$  y el ion  $L^{2-}$ . No se observa una inflexión marcada debido a que los valores de  $pK_a$  entre cada paso de la desprotonación son pequeños.

**Tabla 17.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	1,47(2)	1,47(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	5,11(2)	3,63(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,022	

A partir de los valores de las constantes de la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 22**.



**Figura 22.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

En este diagrama se puede como la especie  $H_2L$  predomina en el intervalo  $1 \leq pH \leq 3$ ; la especie  $HL^-$  es muy abundante entre  $1 \leq pH \leq 6$  y finalmente el ion más abundante desde  $pH \geq 3$  es el  $L^{2-}$ . La intersección de las curvas representa el  $pK_a$ , dado en la **tabla 17**.

A modo comparativo la **tabla 18** muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema, con las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M / 25 °C.

**Tabla 18.** Tabla comparativa de las constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido oxálico ( $H_2L$ ), reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M / 25 °C.

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Ref.
1,20	3,77	4
1,277(8)	3,790(8)	19
1,24(2)	3,73(1)	39
1,22(4)	3,76(2)	40
1,27(1)	3,93(4)	41
1,47(2)	3,63(2)	Este trabajo

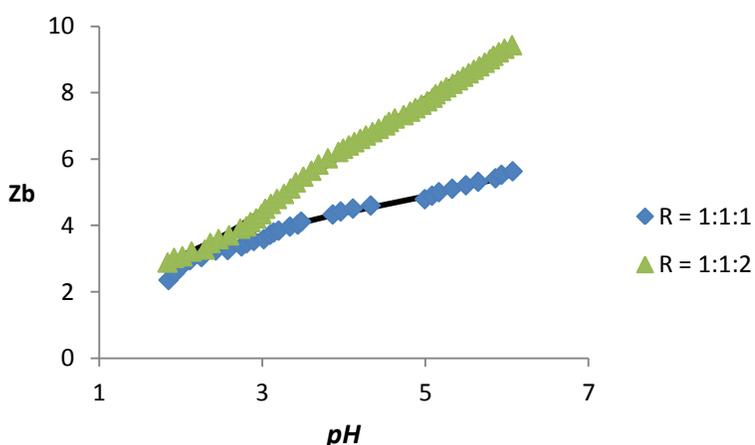
Se observan diferencias en los valores de  $pK_a$ , atribuido probablemente a errores experimentales.

## 5.2. Constantes de formación de los complejos ternarios

Para el estudio de las constantes de formación de los complejos ternarios de V(III) con el ácido 6-metilpicolínico y los distintos ligandos, se emplearon distintas relaciones  $V^{+3}$  – ácido 6-metilpicolínico – ligando; estas relaciones fueron  $R = 1:1:1$ ,  $1:2:1$  y  $1:1:2$ . Para cada una de estas reacciones se minimizaron las funciones  $Z_B(pH)$  empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP.

### 5.2.1. Sistema $H^+ - V^{+3} - \text{ácido 6-metilpicolínico (HC)} - \text{ácido cítrico (H}_3\text{L)}$

Para el caso del sistema  $H^+ - V(III) - HC - H_3L$  (ácido cítrico), los experimentos se realizaron en el intervalo  $1 \leq pH \leq 7$ , debido a la inestabilidad de los potenciales a  $pH > 7$ . El modelo de especies que mejor ajusto a los datos experimentales fue  $V(C)(HL)$ ,  $[VCL]^-$  y  $[V(OH)CL]^{2-}$ . En la **figura 23** se muestran los datos de  $Z_B(pH)$  donde  $Z_B$  representa el número de moles de protones disociados por mol de V(III). Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 19**, se observa un buen ajuste.



**Figura 23.** Gráfico de  $Z_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+ - V(III) - HC - H_3L$  ( $HC = 6\text{-mepic}$  y  $H_3L = \text{ácido cítrico}$ ) ( $KCl$  3,0 M a 25 °C).

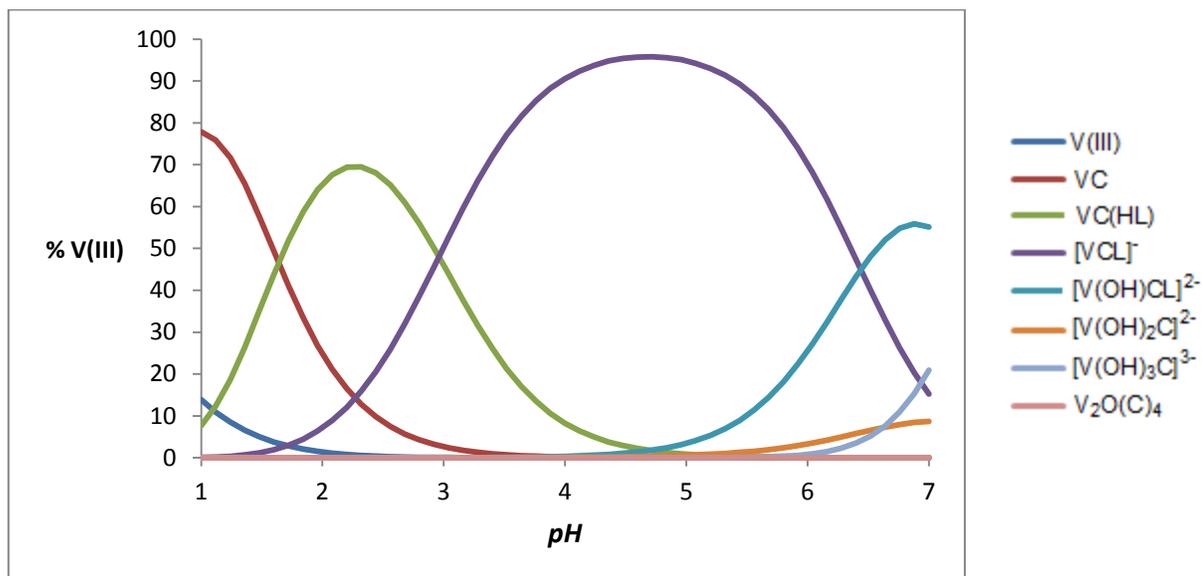
Se observa una separación importante entre las curvas de las relaciones, **R** empleadas, generado por la gran cantidad de protones al formar cada una de las especies de este sistema.

**Tabla 19.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC- $H_3L$  (HC = 6-mepic y  $H_3L$  = ácido cítrico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

Reacción de equilibrio	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons VC(HL) + 3H^+$	(-3,1,1,1)	3,10(6)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [VCL]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	0,14(6)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(OH)CL]^{2-} + 5H^+$	(-5,1,1,1)	-6,3(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,088

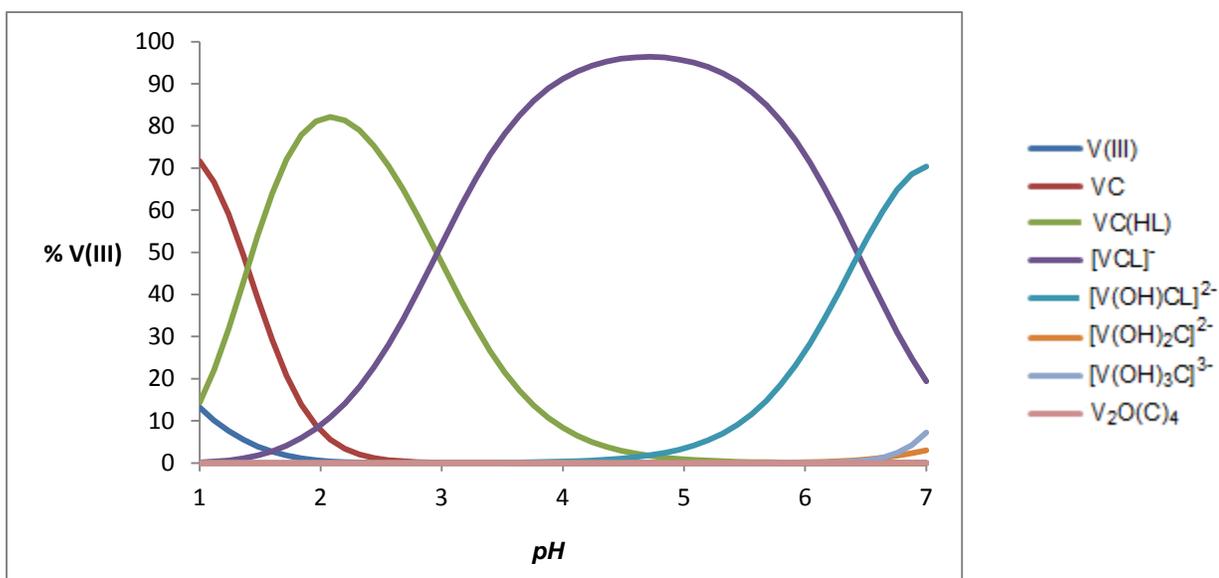
Se observa que a pesar de ser un sistema de cuatro componentes, donde los errores de cálculo son aditivos por cada uno de los sistemas que se consideran en el análisis de los datos, la dispersión obtenida es buena.

A partir de las constantes de la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las dos relaciones **R** empleadas:



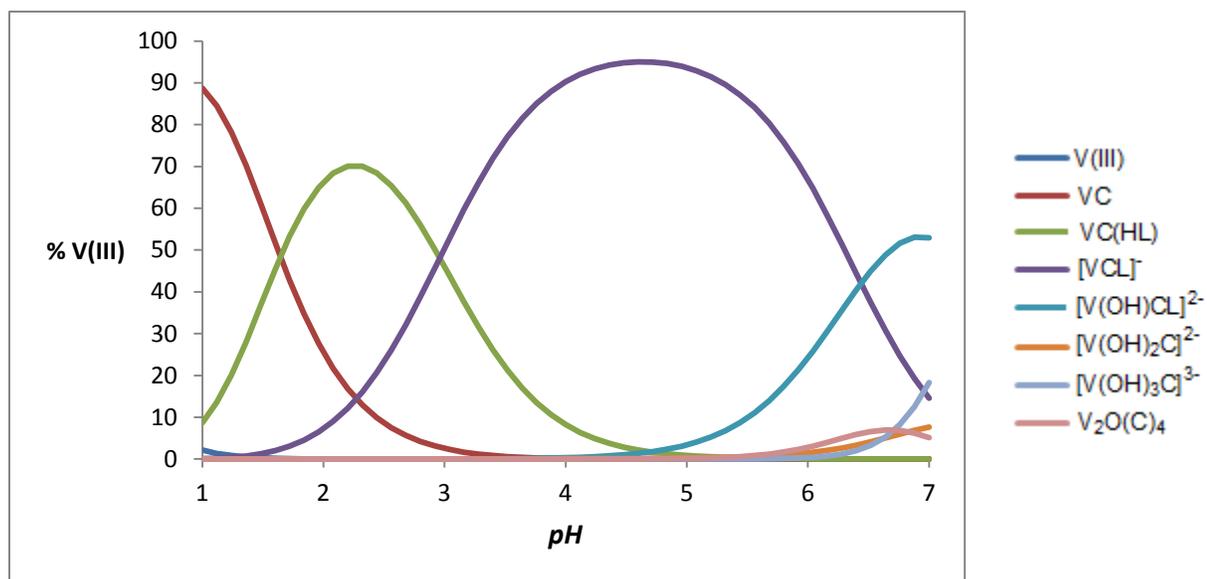
**Figura 24.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$  (ácido cítrico) en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ , para  $R = 1:1:1$ .

De la gráfica anterior, para la relación  $R = 1:1:1$ , se observa que el complejo más abundante es  $[VCL]^-$  que predomina en un amplio intervalo de  $pH$  ( $2 \leq pH \leq 7$ ). En la zona ácida predomina las especie  $VC(HL)$  ( $1 \leq pH \leq 4$ ), la cual compite con el complejo neutro de  $V(III)$ -6-metilpicolínico,  $VC$ . De los hidroxicomplejos, el más abundante es el  $[V(OH)CL]^{2-}$  ( $5 \leq pH \leq 7$ ). En ese intervalo de  $pH$  también coexisten los hidroxicomplejos del  $V(III)$ -6-metilpicolínico,  $[V(OH)_3C]^{3-}$ ,  $[V(OH)_2C]^{2-}$  y  $V_2O(C)_4$ .



**Figura 25.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$  (ácido cítrico) en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ , para  $R = 1:1:2$ .

Al aumentar la relación a  $R = 1:1:2$ , donde se ha duplicado la concentración del ácido cítrico, se observa que el complejo  $[VCL]^-$  continua siendo el más abundante, la especie  $VC(HL)$  aumento ligeramente su proporción y el complejo  $VC$  permanece sin modificarse. El complejo  $[V(OH)CL]^{2-}$  aumento ligeramente su abundancia en detrimento a las proporciones de los hidroxicomplejos del  $V(III)$ -6-metilpicolínico,  $[V(OH)_3C]^{3-}$ ,  $[V(OH)_2C]^{2-}$  y  $V_2O(C)_4$ .



**Figura 26.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$  (ácido cítrico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:2:1$ .

En la **figura 26**, se muestra el diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V^{3+} - HL - H_3C$  (ácido cítrico), para  $R = 1:2:1$ , en esta relación se ha duplicado la concentración del ácido 6-metilpicolínico, se observa que en general la proporción de todos los complejos se mantiene, en particular la del complejo neutro VC, aumento su proporción. El comportamiento de la abundancia de las hidroxiespecies se mantiene parecida al caso cuando se emplea  $R = 1:1:1$ .

A modo comparativo, y de una forma aproximada, en la **tabla 20**, se reúnen los resultados obtenidos en este trabajo y los resultados reportados en la bibliografía pero los del sistema  $H^+ - V(III) - \text{ácido picolínico}$  con el ácido cítrico:

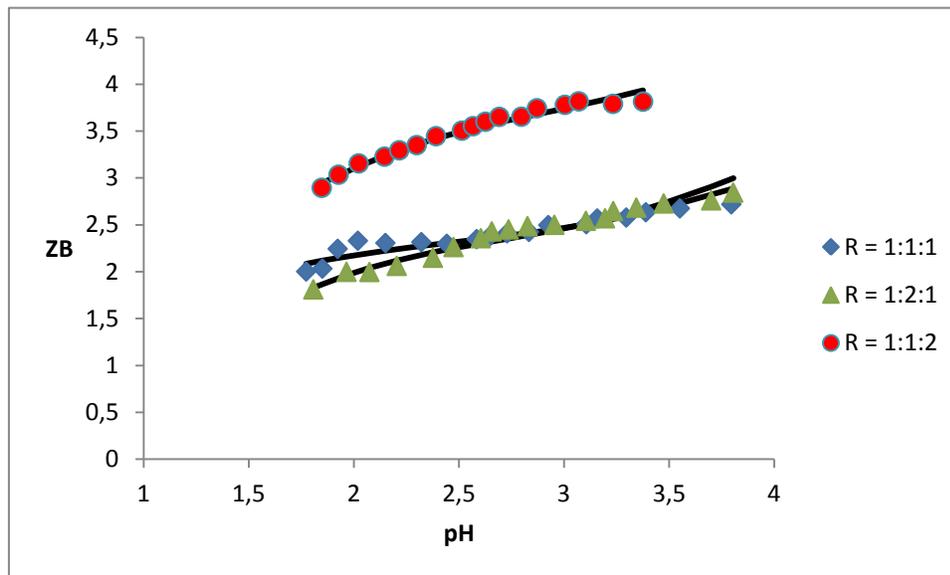
**Tabla 20.** Tabla comparativa de las constantes de formación ( $\log \beta_{pqrs}$ ) del sistema ternario  $H^+ - V^{3+}$ -HC- $H_3L$  (ácido cítrico) obtenido en este trabajo y el sistema  $H^+ - V^{3+}$ -HC (ácido picolínico)- $H_3L$  (ácido cítrico) reportado en la bibliografía, en KCl 3.0 M a 25°C.<sup>18</sup>

Reacción de equilibrio	$\log \beta_{pqrs}$	Ref.
H <sup>+</sup> - V <sup>3+</sup> -HC (ácido picolínico)-H <sub>3</sub> L (ácido cítrico)		
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons VC(HL) + 3H^+$	1,11(3)	18
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [VCL]^- + 4H^+$	-1,70(2)	
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(OH)CL]^{2-} + 5H^+$	-7,02(3)	
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(OH)_2CL]^{3-} + 6H^+$	-14,19(5)	
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,038	
H <sup>+</sup> - V <sup>3+</sup> -HC (ácido 6-metilpicolínico)-H <sub>3</sub> L (ácido cítrico)		
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons VC(HL) + 3H^+$	3,10(6)	Este trabajo
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [VCL]^- + 4H^+$	0,14(6)	
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [V(OH)CL]^{2-} + 5H^+$	-6,3(2)	
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,088	

De la tabla anterior se deduce que la especiación en ambos sistemas es similar y las constantes de formación de las mismas son más o menos parecidas.

### 5.2.2. Sistema $H^+ - V^{3+}$ – ácido 6-metilpicolínico (HC) – ácido fosfórico ( $H_3L$ )

Los datos del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC- $H_3L$  (ácido cítrico) fueron analizados empleando el programa LETAGROP. Los experimentos se realizaron en el intervalo  $1 \leq pH \leq 4$ , debido a la formación de un precipitado insoluble. El modelo de especies que mejor ajusto a los datos experimentales fue el  $[VC(H_2L)]^+$  y VC(HL). En la **figura 27** se muestran los datos de  $Z_B(pH)$  donde  $Z_B$  representa el número de moles de protones disociados por mol de V(III). Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 21**, se observa un buen ajuste.



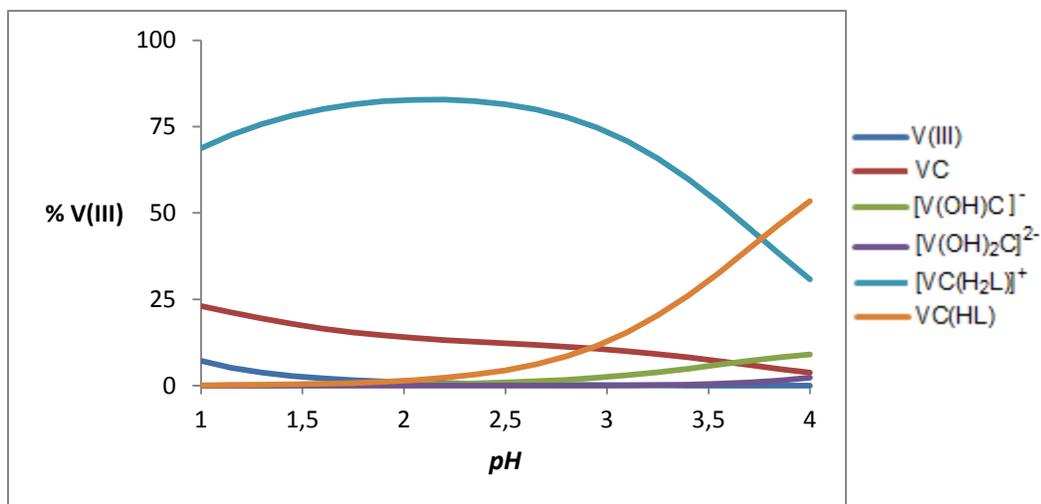
**Figura 27.** Gráfico de  $Z_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC- $H_3L$  (HC = 6-mepic y  $H_3L$  = ácido fosfórico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

Se observa una separación importante entre las curvas de las relaciones,  $R = 1:1:1$ ;  $1:2:1$  con la de la relación  $R = 1:1:2$ .

**Tabla 21.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)-HC- $H_3L$  (HC = 6-mepic y  $H_3L$  = ácido fosfórico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

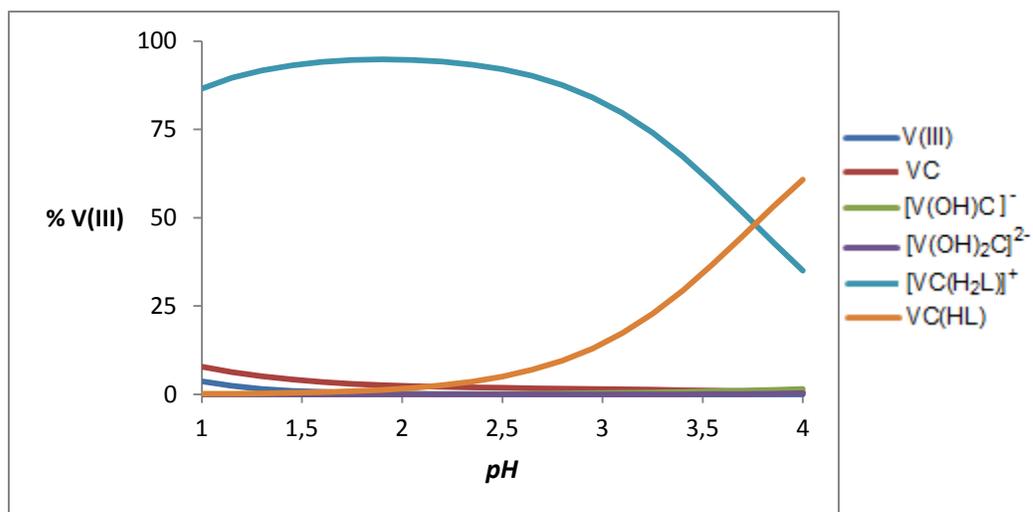
Reacción de equilibrio	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons [VC(H_2L)]^+ + 2H^+$	(-2,1,1,1)	6,14(7)
$V^{3+} + HC + H_3L \rightleftharpoons VC(HL) + 3H^+$	(-3,1,1,1)	2,38(8)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,057

A partir de las constantes de la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las dos relaciones  $R$  empleadas.



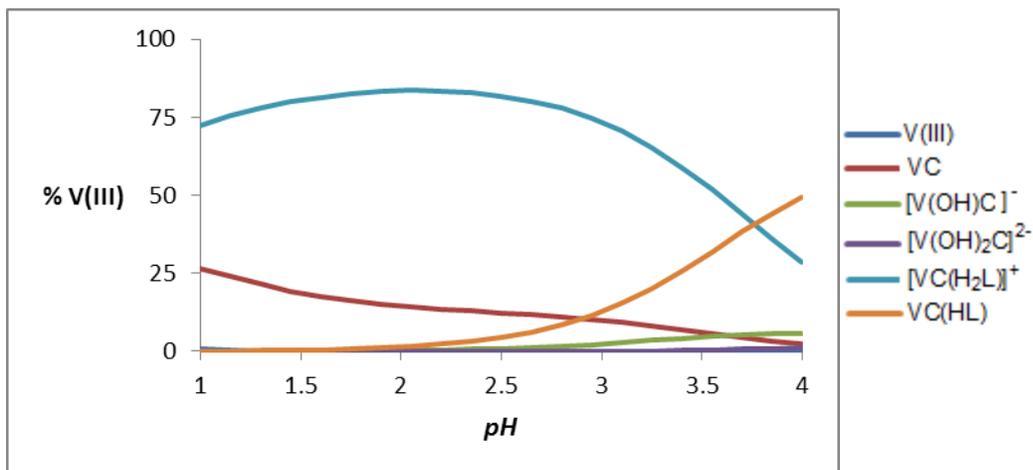
**Figura 28.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$  (ácido fosfórico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:1$ .

De la figura anterior se observa que la especie  $[VC(H_2L)]^+$  es la predominante prácticamente en todo el intervalo de  $pH$  empleado para el estudio de este sistema ternario. El complejo  $VC(HL)$ , también es abundante en todo el intervalo de  $pH$  empleado. Los complejos de  $V(III)$ -ácido 6-metilpicolínico no se encuentran en gran proporción, al menos en esta relación  $R = 1:1:1$ .



**Figura 29.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$  (ácido fosfórico) en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ , para  $R = 1:1:2$ .

Al aumentar la relación  $R$ , se observa que solo los dos complejos ternarios son los predominantes,  $[VC(H_2L)]^+$  y  $VC(HL)$  el resto de las especies presentes son minoritarios.



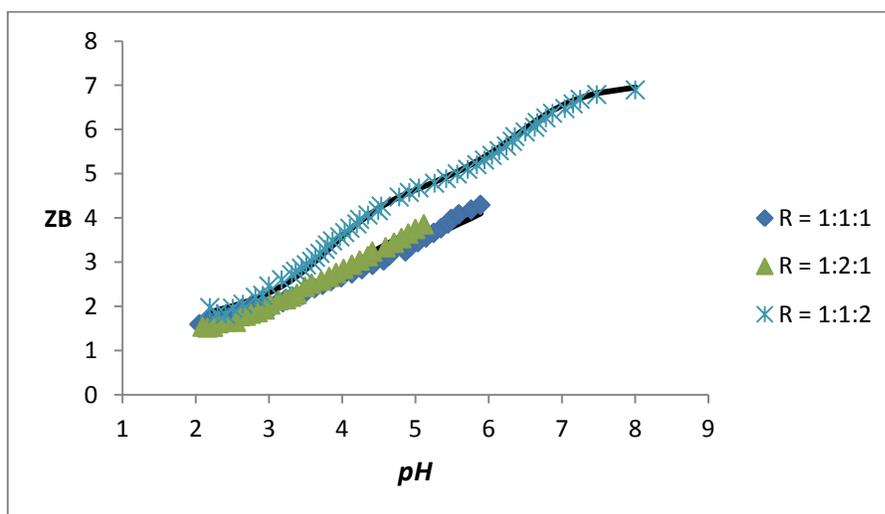
**Figura 30.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$  (ácido fosfórico) en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ , para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente el diagrama de distribución de especies de la relación  $R = 1:2:1$ , muestra como los complejos ternarios son los predominantes en este sistema. Aparecen pocas cantidades del complejo VC y de la correspondiente hidroxiespecie  $[V(OH)C]^-$ .

### 5.2.3. Sistema $H^+ - V^{+3} - \text{ácido 6-metilpicolínico (HC)} - \text{ácido láctico (HL)}$

Los datos del sistema ternario  $H^+ - V(III) - HC - HL$  (ácido láctico) fueron analizado empleando el programa computacional LETAGROP.<sup>55</sup> En el estudio de este sistema se empleó el intervalo  $1 \leq pH \leq 8$ , por encima de éste último  $pH$ , se produce precipitación.

El modelo de especies que mejor ajusto a los datos experimentales fue el  $[VCL]^+$ ,  $V(OH)CL$ ,  $[V(OH)_2CL]^-$  y  $[V(OH)_3CL]^{2-}$ . En la **figura 31** se muestran los datos de  $Z_B(pH)$  donde los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 22**, se observa un buen ajuste.



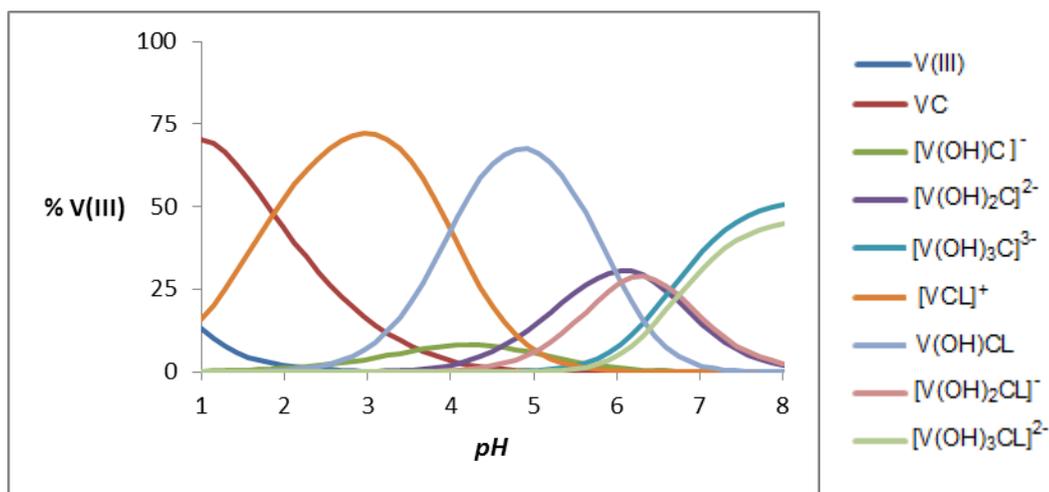
**Figura 31.** Gráfico de  $Z_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+ - V(III) - HC - H_3L$  (HC = 6-mepic y HL = ácido láctico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

Se observa que no hay una separación importante entre las curvas de las relaciones,  $R$  empleadas, como lo presentaban los sistemas antes descritos.

**Tabla 22.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+ - V(III) - HC - HL$  (HC = 6-mepic y HL = ácido láctico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

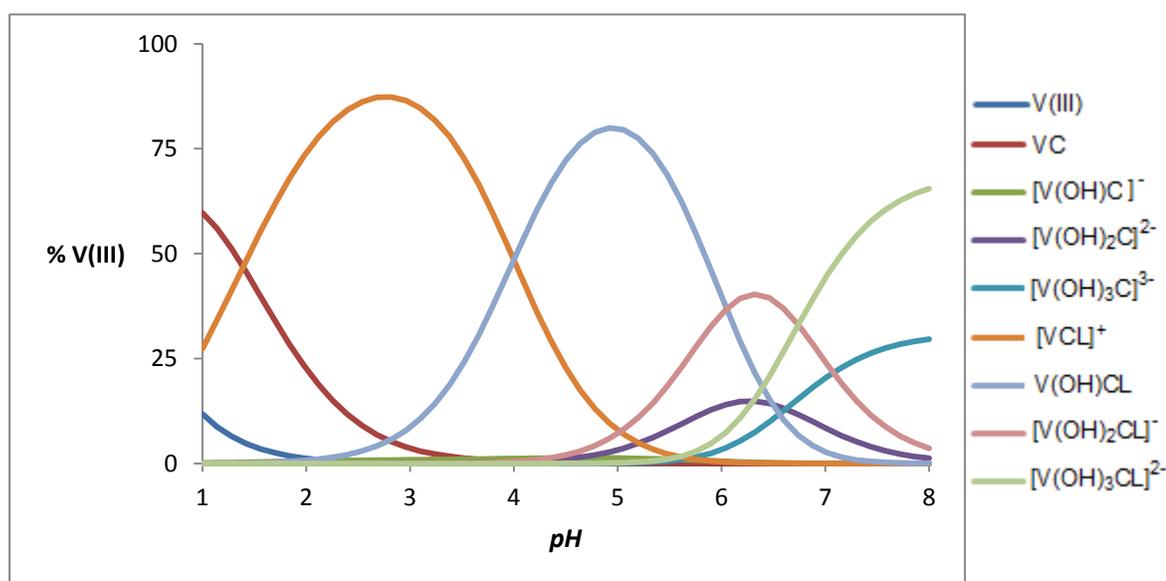
Reacción de equilibrio	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + HC + HL \rightleftharpoons [VCL]^+ + 2H^+$	4,49(4)
$V^{3+} + HC + HL + H_2O \rightleftharpoons V(OH)CL + 3H^+$	0,49(4)
$V^{3+} + HC + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [V(OH)_2CL]^- + 4H^+$	-5,56(7)
$V^{3+} + HC + HL + 3H_2O \rightleftharpoons [V(OH)_3CL]^{2-} + 5H^+$	-12,3(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,066

A partir de las constantes de la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las dos relaciones  $R$  empleadas.



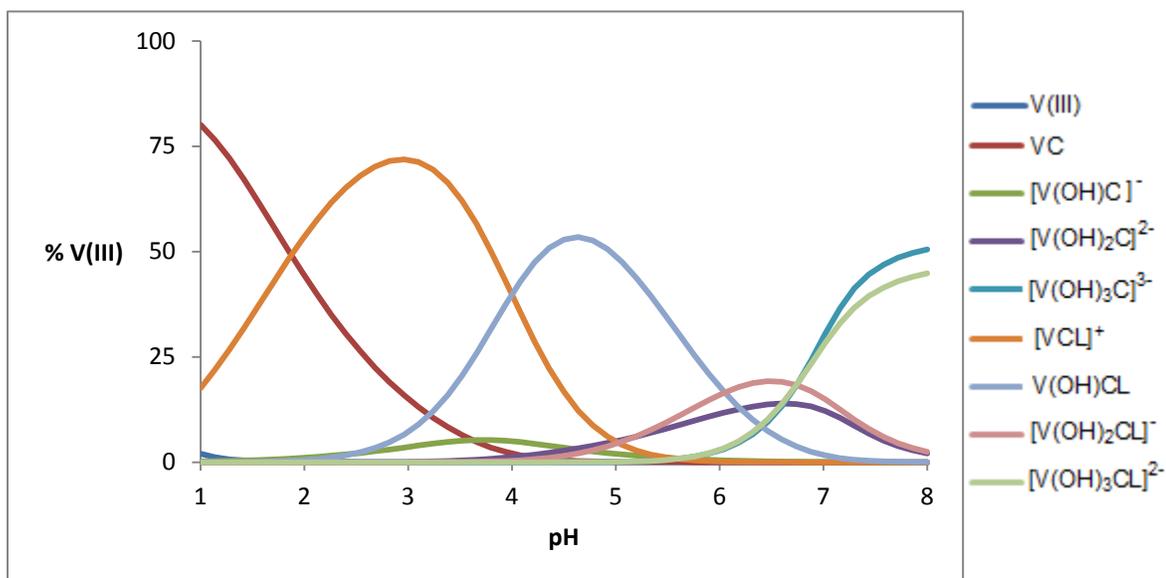
**Figura 32.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - HL$  (ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:1$ .

De la figura anterior se observa que la especie  $[\text{VCL}]^+$  es predominante en el intervalo  $1 \leq \text{pH} \leq 5$ , el complejo  $\text{V}(\text{OH})\text{CL}$  es abundante en  $3 \leq \text{pH} \leq 7$  y las hidroxoespecies  $[\text{V}(\text{OH})_3\text{CL}]^{2-}$  en  $6 \leq \text{pH} \leq 8$  y  $[\text{V}(\text{OH})_2\text{CL}]^-$  menos abundante en  $5 \leq \text{pH} \leq 8$ . Se observa además que para esta relación,  $R = 1:1:1$ , también compiten las especies del sistema  $\text{H}^+ - \text{V}^{3+}$ - ácido 6-metilpicolínico, como por ejemplo el complejo neutro VC a  $\text{pH}$  ácidos.



**Figura 32.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $\text{H}^+ - \text{V}^{3+}$ -HC-HL (ácido láctico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:2$ .

Al aumentar la concentración de ácido láctico, es decir pasar a la relación  $R = 1:1:2$ , podemos observar como aumenta las proporciones de los complejos  $[\text{VCL}]^+$ ,  $[\text{V}(\text{OH})_3\text{CL}]^{2-}$ ,  $[\text{V}(\text{OH})_2\text{CL}]^-$  y  $\text{V}(\text{OH})\text{CL}$ , de manera similar se hacen más significativamente abundantes las especies del sistema  $\text{H}^+ - \text{V}^{3+}$ - ácido 6-metilpicolínico.



**Figura 33.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - HL$  (ácido láctico) en  $KCl$  3,0 M a  $25\text{ }^\circ C$ , para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente, cuando se duplica la cantidad de metal, es decir, mantener la relación  $R = 1:2:1$ , la distribución de las especies es bastante parecida a cuando se emplea la relación  $R = 1:1:1$ .

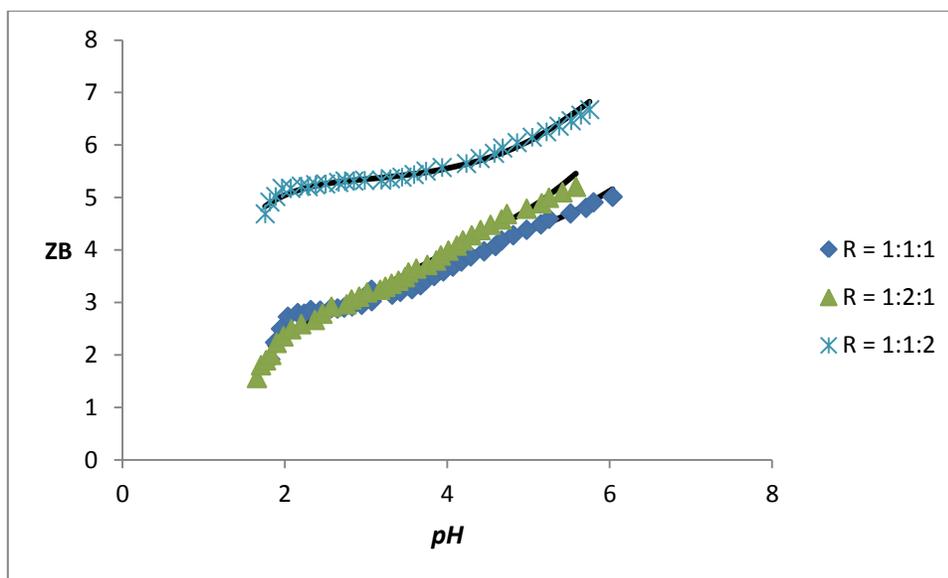
#### 5.2.4. Sistema $V^{+3}$ – ácido 6-metilpicolínico (HC) – ácido oxálico ( $H_2L$ )

Los experimentos de este sistema, se realizaron en el intervalo  $1 \leq pH \leq 6$  ya que a  $pH \geq 6$ , se formaba un sólido insoluble. Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP. El modelo de especies que mejor ajusto a los datos experimentales fue el dado en la **tabla 23**,  $[VC_2L]^-$  y  $VCL$ .

**Tabla 23.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{\text{pqr}}$ , del sistema ternario  $\text{H}^+$ -V(III)-HC- $\text{H}_2\text{L}$  (HC = 6-mepic y  $\text{H}_2\text{L}$  = ácido oxálico) (KCl 3,0 M a 25 °C).

Reacción de equilibrio	Especies	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{V}^{3+} + \text{HC} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{VCL} + 3\text{H}^+$	(-3,1,1,1)	4,6(2)
$\text{V}^{3+} + 2\text{HC} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{VC}_2\text{L}]^- + 4\text{H}^+$	(-4,1,2,1)	3,0(3)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{B})$		0,085

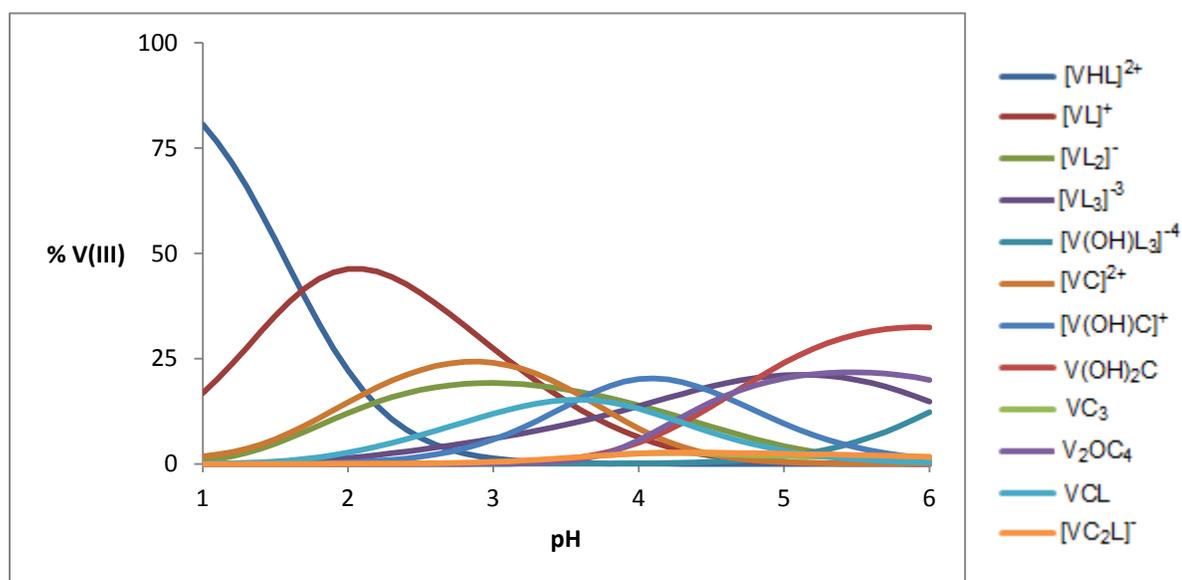
En la **figura 34** se muestran los datos de  $\text{Z}_\text{B}(\text{pH})$ , los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 23**, se observa un buen ajuste.



**Figura 34.** Gráfico de  $\text{Z}_\text{B}(\text{pH})$  del sistema ternario  $\text{H}^+$ -V(III)-HC- $\text{H}_2\text{L}$  (HC = 6-mepic y  $\text{H}_2\text{L}$  = ácido oxálico) (KCl 3,0 M a 25 °C), obtenido para las relaciones  $\mathbf{R} = 1:1:1$ ;  $1:2:1$  y  $1:1:2$ .

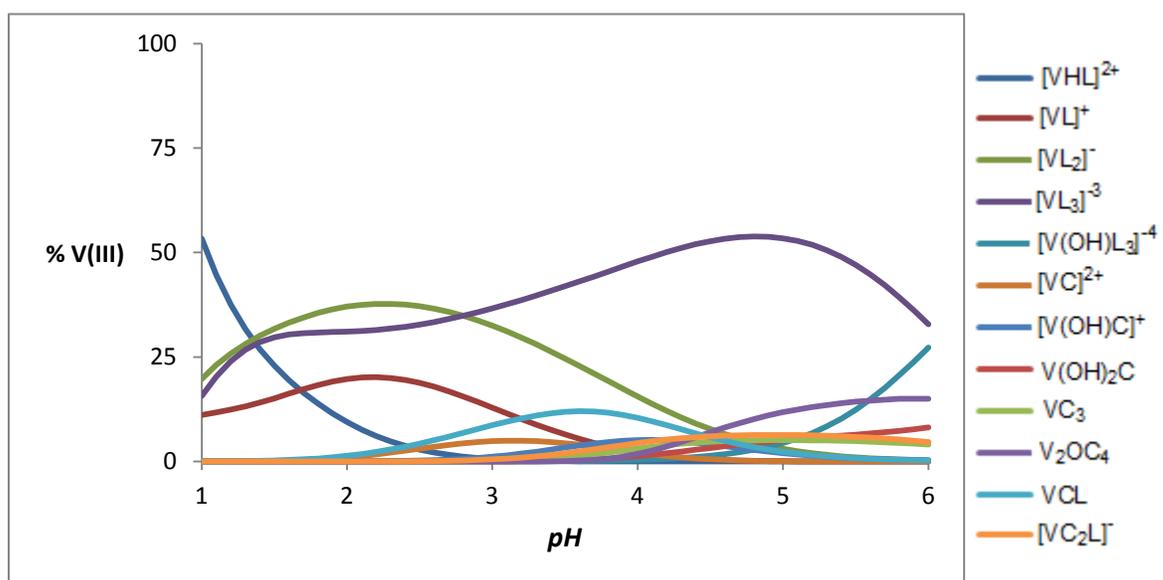
Se observa una separación importante entre las curvas de las relaciones,  $R$  empleadas, generado por la gran cantidad de protones al formar cada una de las especies de este sistema, similar al sistema  $H^+ - V(III) - HC - H_3L$  ( $HC = 6\text{-mepic}$  y  $H_3L = \text{ácido cítrico}$ ).

A partir de las constantes de la **tabla 23**, se construyeron los respectivos diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones empleadas, **figuras 35-37**.



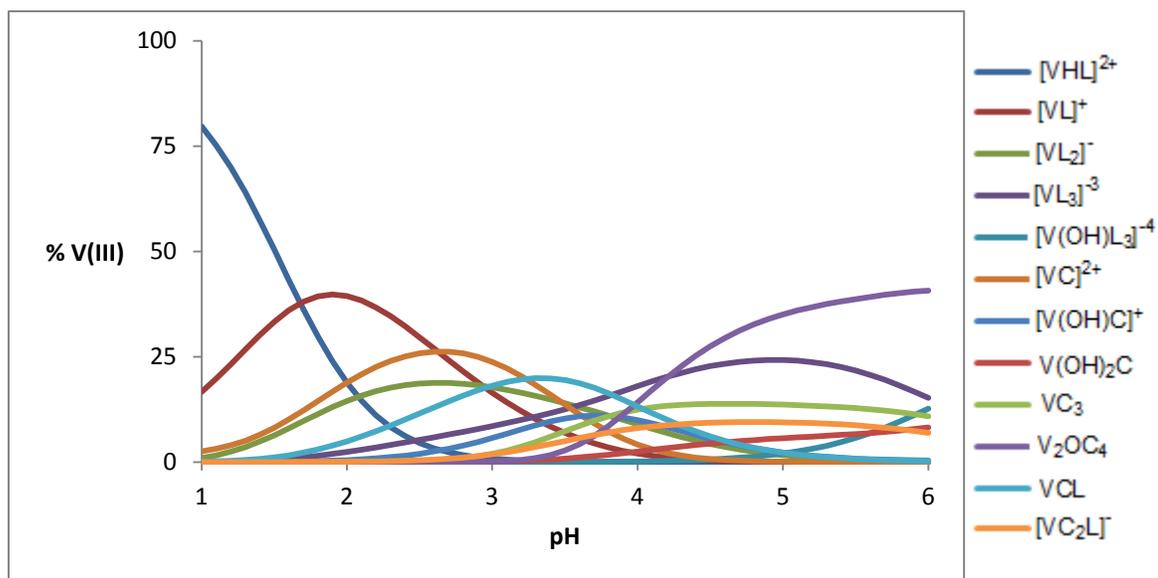
**Figura 35.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_2L$  (ácido oxálico) en  $KCl$  3,0 M a  $25\text{ }^{\circ}C$ , para  $R = 1:1:1$ .

De la **figura 35**, se observa que para esta relación  $R = 1:1:1$ , los complejos VCL (presente en el intervalo  $3 \leq pH \leq 6$ ) y  $[VC_2L]^-$  (presente en  $2 \leq pH \leq 5$ ), son poco abundantes y existe una gran cantidad de especies de los sistemas individuales que compiten con la formación de los complejos ternarios.



**Figura 36.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_2L$  (ácido oxálico) en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ , para  $R = 1:1:2$ .

De la **figura 36**, se observa que para esta relación  $R = 1:1:2$ , los complejos ternarios VCL y  $[VC_2L]^-$  prácticamente no cambian su proporción respecto a la gran cantidad de especies de los sistemas individuales que compiten con la formación de los mismos.



**Figura 37.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{3+} - HC - H_2L$  (ácido oxálico) en  $KCl$  3,0 M a  $25\text{ }^\circ C$ , para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente de la **figura 37**, se observa que los complejos ternarios  $VCL$  y  $[VC_2L]^{-}$  han aumentado su proporción respecto al total de todas las especies.

A modo comparativo, y de una forma aproximada, en la **tabla 24**, se reúnen todos los resultados obtenidos en este trabajo de los sistemas ternarios estudiados:

**Tabla 24.** Comparación de las constantes de formación ( $\log \beta_{pqr}$ ) de los sistemas  $H^+ - V^{3+} - HC - HiL$  ( $i = 1, 2, 3$ ) y  $L =$  ácido cítrico, fosfórico, láctico y oxálico.

Especie	$\log \beta_{pqr}$			
	$H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$ (cítrico)	$H^+ - V^{3+} - HC - H_3L$ (fosfórico)	$H^+ - V^{3+} - HC - HL$ (láctico)	$H^+ - V^{3+} - HC - H_2L$ (oxálico)
VC(HL)	3,10(6)	2,38(8)	---	---
[VCL] <sup>-</sup>	0,14(6)	---	---	---
[V(OH)CL] <sup>2-</sup>	-6,32(2)	---	---	---
[VC(H <sub>2</sub> L)] <sup>+</sup>	---	6,14(7)	---	---
[VCL] <sup>+</sup>	---	---	4,49(4)	---
V(OH)CL	---	---	0,49(4)	---
[V(OH) <sub>2</sub> CL] <sup>-</sup>	---	---	-5,56(7)	---
[V(OH) <sub>3</sub> CL] <sup>2-</sup>	---	---	-12,3(1)	---
VCL	---	---	---	4,6
[VC <sub>2</sub> L] <sup>-</sup>	---	---	---	3,0 máx 3,3

De la tabla anterior, se observa que al comparar los sistemas estudiados, no hay correlación con los modelos de cada sistema, quizás debido a la naturaleza química de cada ligando frente al complejo binario  $V^{3+}$ -6-metilpicolínico.

## **6. CONCLUSIONES**

1. Se determinaron las constantes de acidez de todos los ligandos de estudio; para el ácido 6 metilpicolínico (HC) se obtuvieron el  $H_2C^+/HC$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} 1,21(2)$ ) y  $C^-/HC$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -6,32(5)$ ); para el ácido cítrico ( $H_3L$ ):  $H_3L/H_2L^-$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -2,97(1)$ );  $H_3L/HL^{2-}$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -7,2(2)$ );  $H_3L/L^{3-}$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -12,48(2)$ ). Para el ácido fosfórico ( $H_3L$ ):  $H_3L/H_2L^-$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -1,67(3)$ ),  $H_3L/HL^{2-}$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -8,08(3)$ );  $H_3L/L^{3-}$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -19,12(4)$ ); para el ácido láctico (HL):  $HL/L^-$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} -3,75(2)$ ); y el ácido oxálico ( $H_2L$ ):  $H_2L/HL^-$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} 1,47(2)$ ) y  $H_2L/L^{2-}$  ( $\text{Log } \beta_{p0r} 5,11(2)$ ). Todas se realizaron en KCl 3.0 M a 25 °C, empleando medidas de  $emf(H)$ . Los valores obtenidos en este trabajo son similares a los reportados por otros autores.
  
2. Se determinaron las constantes de formación de complejos ternarios ( $\text{log } \beta_{pqrs}$ ) para cada uno de los sistemas de  $H^+ - V^{+3} - \text{ácido 6-metilpicolínico} - \text{ligando}$  empleando las relaciones  $R = (1:1:1)$ ,  $(1:2:1)$  y  $(1:1:2)$ . Los modelos de especies que mejor ajustaron a los datos experimentales fueron:
  - Para el sistema  $H^+ - V^{+3} - HC - H_3L$  (HC = ácido - 6 - metilpicolínico,  $H_3L$  = ácido cítrico) los complejos:  $[VC(HL)]$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 3,10(6)$ ),  $[VCL]^-$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 0,14(6)$ ) y  $[V(OH)CL]^{2-}$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = -6,32$ ).
  - Para el sistema  $H^+ - V^{+3} - HC - H_3L$  (HC = ácido - 6 - metilpicolínico,  $H_3L$  = ácido fosfórico) los complejos:  $[VC(H_2L)]^+$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 2,38(8)$ ) y  $[VC(HL)]$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 6,14(7)$ ).
  - Para el sistema  $H^+ - V^{+3} - HC - HL$  (HC = ácido 6 metilpicolínico, HL = ácido láctico) los complejos:  $[VCL]^+$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 4,49(4)$ ),  $[V(OH)CL]$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 0,49(4)$ ),  $[V(OH)_2CL]^-$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = -5,56(7)$ ) y  $[V(OH)_3CL]^{2-}$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = -12,3(1)$ ).
  - Para el sistema  $H^+ - V^{+3} - HC - H_2L$  (HC = ácido - 6 - metilpicolínico,  $H_2L$  = ácido oxálico) los complejos:  $[VCL]$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 4,6$ ) y  $[VC_2L]^-$  ( $\text{Log } \beta_{pqrs} = 3,0 - 3,3$ ).

## **7. BIBLIOGRAFIA**

1. F. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. 5° Ed., Limusa, México (1988).
2. J. Emsley, Nature's Building Blocks.  
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm> (Noviembre 2010)
3. Grupo Heurema Educación secundaria; Enseñanza de la química y física.  
<http://www.heurema.com/Origenes33.htm> (Noviembre 2010)
4. Héctor J. Rosas G. *Estudios de formación de complejos ternarios en el sistema  $H^+$  - V(III) – Cisteína con componentes de bajo peso molecular del plasma sanguíneo (KCl 3,0 M, 25 °C)*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
5. D. Crans, J. Smee, *Chem. Rev*, 104, 849, 902 (2004).
6. P. Buglyó, *Pure Appl. Chem*, 77 (9), 1583 – 1594 (2005).
7. R. Meier, M. Boddin, *Met. Ions Biol. Syst*, 31, 45 – 88 (1995).
8. L.G. Wade, Jr. *Química Orgánica*. 5° Ed, Editorial Prentice Hall, Madrid – España (2004).
9. María de Lourdes Goncalves. *Estudio de los Complejos de Vanadio (III) con los ácidos 6-metilpicolínico, salicílico y ftálico por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf (H) y espectroscopia UV-Vis, en KCl 3,0 M a 25 °C*. Trabajo Especial de Grado, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
10. Página de Bedri; Oviedo Principado de Asturias (2003).  
[http://www.bedri.es/Libreta\\_de\\_apuntes/A/AC/Acido\\_citrico.htm](http://www.bedri.es/Libreta_de_apuntes/A/AC/Acido_citrico.htm) (Noviembre 2010).
11. Enciclopedia y monografías libres.  
<http://www.monografias.com/trabajos17/acido-citrico/acido-citrico.shtml> (Noviembre 2010).

12. T. Kiss, P. Buglyo, D. Sanna, G. Micera, *Inorg.Chim.Acta*, 239,145 (1995).
13. C. Christie, D. Cummins, D. Williams, *J. Inorg. Biochem.*, 42, 273 (1991).
14. K. Pearce, L. Creamer, *Australian J. Chem.*, 28, 2409 (1975).
15. G. Hedwig, J. Liddle, R. Reeves, *Australian J. Chem.*, 33,1685 (1980).
16. J. Gregor, H. Powell, *Australian J. Chem.* 39,1851 (1986).
17. A. Okac, Z. Kolarik, *Collec. Czech. Chem. Commun.* ,21,1 (1959).
18. F.L. Da Costa. *Estudio de complejos ternarios entre vanadio(III) con los ácidos picolínico y dipicolínico y algunos bioligandos.*\_Trabajo Especial de Grado, USB (2006).
19. F. Rojas. *Estudio de los complejos ternarios de vanadio(III) con 2,2'-bipiridina y los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
20. Gonzales, M., Juan, M. Curso de Biomoléculas, página personal. <http://www.ehu.es/biomoleculas/buffers/buffer1.htm> (Noviembre 2010).
21. Petit L., Powell K., *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).
22. Arkari K., Kiss T., Bertani R., Martin R., *Inorg. Chem.*, 35, 7089 (1996).
23. Turner O., M. dos Santos et al., *Anal. Chim. Acta*,258, 259 (1992).
24. Daniele P., Robertis A., De Stefano C., *J. Solution Chem.*, 20, 495 (1991).
25. Ferroni G., Antonetti G., Romanetti R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3269 (1973).
26. Ferroni G., Antonetti G., Romanetti R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2695; 2698 (1974).

27. Havel J., Hogfeldt E., *Chimica Scripta*, 5, 164 (1974).
28. Mesmer R., Basey C., *J. Solution Chem.*, 3, 307 (1974).
29. Gresser M., Tracey A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6229 (1986).
30. Daniele P., Sonogo S., Ronzani M., et al., *Ann. Chim. (Rome)*, 75, 245 (1985).
31. Linder P, Little J., *Talanta*, 32, 83 (1985).
32. Profesor en línea. <http://www.profesorenlinea.cl/Ciencias/acidolactico.htm>  
(Noviembre 2010).
33. The Body's alternative energy source, (2006).  
<http://tubuenasalud.blogspot.com/2006/05/acido-lctico-la-energa-alternativa-del.html> (Noviembre 2010).
34. Fang Yie, You Daheng, *Huaxue Tongbao (Chem. China)*, 4, 54 (1990).
35. G.Micera, D.Sanna, A. Dessi, T. Kiss, P. Buglyo, *Gazz. Chim. Ital.*, 123, 573 (1993).
36. Bonniol A., Vieles P., *J. Chim. Phys.*, 65, 414 (1968).
37. Cannon R., Kibrick A., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2314 (1938).
38. *Alimentos ricos en oxalate*.  
Nutricion.pro.<http://www.nutricion.pro/alimentos/alimentos-ricos-en-oxalato/>  
Actualizada el 23 Sep (2008).
39. J. Brizuela, *Trabajo Especial de Grado*, Esc. Química, Fac. de Ciencias UCV (1978).
40. R. Figuera, *Trabajo Especial de Grado*, Esc. Química, Fac. de Ciencias UCV (1998).

41. Rodríguez T., *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Ácido Oxálico (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. Química. Fac. Ciencias. UCV (2009).
42. Cannon R., Kibrick A.. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2314 (1938).
43. Schwarzenbach G., Fischer A., *Helv. Chim. Acta*, 43,1365 (1960).
44. Daniele P., Sonogo S., Ronzani M., *Ann. Chim.(Rome)*, 75, 245 (1985).
45. Lu Q., Motekaitis R.J., Reibenspies J.J., Martell A.E., *Inorg. Chem.*, 34, 4958 (1995).
46. Yue Fang, Daheng You, *Huaxue Tongbao (Chem. China)*, 4, 54 (1990).
47. P. Buglyo *et al*, *Pure Appl. Chem.*, 77, 9, 1583–1594 (2005).
48. Haushalter R.C., *Inorg. Chem.*, 32 (17) 3700 – 3704 (1993).
49. J. Bricual, V. Lubes, Araujo M.L, Brito F., *J. Chil. Chem. Soc.* 49, 4, 285-288 (2004).
50. J. Lema, *Estudio de formación de los complejos de níquel (II) con los aminoácidos: ácido aspartico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1.0 M a 25 °C*, Seminario de investigación, Escuela de química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
51. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., (1976).
52. A. Pamphile, *Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)*, TEG, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
53. C. Palma, *Estudio de los complejos de vanadio (iii) con aminoácidos, sistema  $h^+ - v^{3+}$ - ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).

54.L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).

55.L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).



### 8.1. Datos del sistema $H^+$ - ácido cítrico ( $H_3L$ )

Determinación 1:

Etapa 1:

**Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	607,4	6,0	590,3	12,0	557,1
	2,0	602,7	8,0	582,2	14,0	521,9
	4,0	597,4	10,0	572,6	14,5	492,3

Etapa 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$H_{tot}(mM)$	Z	$Z^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$H_{tot}(mM)$	Z	$Z^*$
0	533,3	2,3953	2,2257	0,2563	0,2142	6,2	420,4	4,4282	-10,4895	1,7152	1,7028
1	519,5	2,6906	0,0032	0,2965	0,3588	6,4	416,8	4,4892	-10,8355	1,7778	1,7574
1,5	513,4	2,8087	-1,0718	0,3866	0,4305	6,6	412,5	4,562	-11,1789	1,8403	1,8226
2	506,4	2,9396	-2,1238	0,4872	0,5174	6,8	407,7	4,6433	-11,5195	1,9028	1,895
2,2	503,9	2,9857	-2,5382	0,534	0,5494	7	404,6	4,6958	-11,8575	1,9657	1,9415
2,4	499,6	3,0636	-2,9491	0,5724	0,605	7,2	400,2	4,7703	-12,193	2,0285	2,0071
2,6	497,2	3,1067	-3,3566	0,624	0,6363	7,4	395,7	4,8464	-12,5258	2,0914	2,0736
2,8	494	3,1638	-3,7606	0,6733	0,6782	7,6	392,4	4,9023	-12,8561	2,1545	2,122
3	490,4	3,2275	-4,1612	0,7228	0,7256	7,8	385,9	5,0122	-13,1839	2,2173	2,2159
3,2	486,7	3,2926	-4,5584	0,7739	0,7742	8	382	5,0782	-13,5092	2,2804	2,2712
3,4	482,4	3,3678	-4,9523	0,8251	0,8308	8,2	378,8	5,1323	-13,832	2,3436	2,3157
3,6	478,4	3,4374	-5,3429	0,8789	0,8833	8,4	375,2	5,1932	-14,1524	2,4067	2,3648
3,8	473,9	3,5154	-5,7303	0,9332	0,9425	8,6	368,7	5,3033	-14,4705	2,4698	2,4502
4	469,8	3,5863	-6,1145	0,9896	0,9966	8,8	364,1	5,381	-14,7861	2,533	2,5074
4,2	464,9	3,6705	-6,4956	1,0459	1,0616	9	358	5,4842	-15,0993	2,5961	2,5783
4,4	460,9	3,7391	-6,8735	1,1045	1,1152	9,2	351,1	5,6008	-15,4103	2,6593	2,651
4,6	456,4	3,816	-7,2484	1,1633	1,1764	9,4	343,7	5,7259	-15,7189	2,7225	2,7191
4,8	452,5	3,8826	-7,6202	1,2233	1,2303	9,6	339,2	5,802	-15,8724	2,7542	2,7555
5	448,1	3,9576	-7,989	1,2834	1,2921	9,7	334,2	5,8865	-16,0253	2,7858	2,7916
5,2	443,9	4,0292	-8,3548	1,3441	1,3522	9,8	329,2	5,971	-16,1777	2,8174	2,8232
5,4	439,8	4,0989	-8,7177	1,4053	1,4119	9,9	321,7	6,0978	-16,3295	2,849	2,863
5,6	435,6	4,1703	-9,0777	1,4667	1,4738	10	317,8	6,1637	-16,4807	2,8806	2,8805
5,8	432,6	4,2212	-9,4349	1,5289	1,5186	10,1	302,5	6,4224	-16,6314	2,9122	2,9311
6	427,9	4,301	-9,7892	1,5906	1,5892	10,2	284,9	6,7199	-16,7815	2,9439	2,9643

Determinación 2:Etapa 1:**Determinación de E<sub>0</sub> y J**

V <sub>HCl</sub> (mL)	V <sub>KOH</sub> (mL)	E(mV)	V <sub>KOH</sub> (mL)	E(mV)	V <sub>KOH</sub> (mL)	E(mV)
15	0,0	631,2	6,0	614,2	12,0	580,5
	2,0	626,9	8,0	606,4	14,0	546,1
	4,0	620,7	10,0	596,1	14,5	512,9

Etapa 2:

V(mL)	E(mV)	pH	H <sub>tot</sub> (mM)	Z	Z*	V(mL)	E(mV)	pH	H <sub>tot</sub> (mM)	Z	Z*
0	554,7	2,4596	2,0584	0,2012	0,2413	6,6	427,6	4,5635	-10,9812	1,8008	1,8239
1	541,2	2,6703	-0,1605	0,3345	0,3473	6,8	423,6	4,631	-11,324	1,8634	1,8841
1,5	534,7	2,7744	-1,2337	0,4292	0,409	7	419,5	4,7003	-11,6641	1,9262	1,9455
2	525,9	2,9171	-2,2839	0,5201	0,502	7,2	415,7	4,7645	-12,0016	1,9891	2,0021
2,2	523,2	2,9612	-2,6977	0,5667	0,5323	7,4	411,8	4,8304	-12,3364	2,052	2,0597
2,4	519,5	3,0219	-3,1079	0,6094	0,5751	7,6	405,9	4,93	-12,6687	2,1148	2,1459
2,6	516	3,0795	-3,5147	0,6555	0,6165	7,8	403	4,979	-12,9985	2,178	2,1878
2,8	511	3,1622	-3,918	0,6975	0,6771	8	398,7	5,0517	-13,3257	2,241	2,2491
3	507,8	3,2154	-4,3179	0,7492	0,7165	8,2	393,8	5,1345	-13,6505	2,3041	2,3175
3,2	503,3	3,2902	-4,7145	0,7982	0,7724	8,4	388,9	5,2173	-13,9728	2,3672	2,3839
3,4	499	3,3618	-5,1078	0,8498	0,8263	8,6	384	5,3002	-14,2927	2,4303	2,4479
3,6	494,3	3,4403	-5,4977	0,9024	0,8855	8,8	379,7	5,3729	-14,6102	2,4935	2,5015
3,8	490,2	3,5089	-5,8845	0,9577	0,9376	9	373,5	5,4777	-14,9253	2,5567	2,574
4	485,5	3,5877	-6,2681	1,0133	0,9977	9,2	368,2	5,5673	-15,238	2,6199	2,6309
4,2	481,6	3,6532	-6,6485	1,0711	1,0482	9,4	362	5,6721	-15,5485	2,6831	2,6911
4,4	476,1	3,7456	-7,0258	1,1279	1,1204	9,6	355	5,7904	-15,8566	2,7463	2,7502
4,6	470,7	3,8364	-7,4	1,186	1,1928	9,7	348,8	5,8952	-16,0098	2,7779	2,7951
4,8	466,1	3,9139	-7,7712	1,2457	1,2559	9,8	344,1	5,9747	-16,1625	2,8096	2,8245
5	462,1	3,9813	-8,1394	1,3063	1,3119	9,9	338,5	6,0693	-16,3146	2,8412	2,8549
5,2	458,9	4,0352	-8,5047	1,3677	1,3574	10	332	6,1792	-16,4661	2,8728	2,8843
5,4	454,7	4,106	-8,867	1,4289	1,418	10,1	324,5	6,306	-16,6171	2,9044	2,9114
5,6	448,9	4,2039	-9,2264	1,4897	1,5033	10,2	314,6	6,4734	-16,7675	2,9361	2,9383
5,8	444,9	4,2714	-9,5829	1,5516	1,5629	10,3	300,8	6,7066	-16,9174	2,9677	2,9632
6	441,1	4,3355	-9,9367	1,6138	1,62	10,4	273	7,1766	-17,0667	2,9993	2,9873
6,2	436,8	4,4081	-10,2876	1,676	1,6849	10,5	235,7	7,8071	-17,2155	3,0309	2,997
6,4	432,4	4,4824	-10,6358	1,7383	1,7514						

## 8.2. Sistema $H^+$ -Ácido Fosfórico ( $H_3L$ )

Determinación 1:

Etapa 1: **Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	582,7	6,0	565,6	12,0	532,6
	2,0	577,7	8,0	557,1	14,0	497,1
	4,0	572	10,0	546,8	14,5	477,3

Etapa 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$H_{tot}(mM)$	Z	$Z^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$H_{tot}(mM)$	Z	$Z^*$
0	326,6	1,7743	15,2896	0,508	0,5607	7,8	100,2	5,5931	-2,856	1,132	1,1328
1	322,4	1,8442	12,591	0,5885	0,5999	7,9	85,4	5,8433	-3,0515	1,2114	1,2142
2	317,7	1,9224	10,0165	0,6774	0,6423	8	74,2	6,0327	-3,2461	1,291	1,2965
2,5	314,7	1,9725	8,7731	0,6647	0,6683	8,1	62,3	6,2338	-3,44	1,3707	1,4012
3	312	2,0176	7,5577	0,7311	0,6909	8,2	58,2	6,3031	-3,6331	1,4505	1,4401
3,5	308,5	2,0761	6,3693	0,7311	0,7189	8,3	47,2	6,4891	-3,8254	1,5303	1,5467
4	305	2,1348	5,207	0,7767	0,7454	8,4	39,8	6,6142	-4,0169	1,6101	1,6167
4,5	300,9	2,2035	4,0699	0,8087	0,7743	8,5	31,8	6,7494	-4,2077	1,6899	1,6872
5	295,6	2,2925	2,9574	0,7999	0,8081	8,6	22,6	6,9049	-4,3977	1,7697	1,7586
5,5	290	2,3867	1,8684	0,8443	0,8395	8,7	11,9	7,0858	-4,5869	1,8495	1,8266
5,7	286,8	2,4405	1,4393	0,8291	0,8556	8,8	-4	7,3546	-4,7754	1,9292	1,8987
6	283	2,5045	0,8025	0,8878	0,8729	8,9	-33,7	7,8567	-4,9632	2,0088	1,9663
6,2	279,3	2,5669	0,3823	0,8922	0,888	9	-123	9,362	-5,1502	2,0778	2,0192
6,4	274,2	2,6528	-0,0343	0,8689	0,9063	9,1	-161,2	9,9938	-5,3364	2,1208	2,0812
6,6	269,8	2,727	-0,4475	0,8972	0,9199	9,2	-178	10,2621	-5,522	2,1594	2,1412
6,8	264,3	2,8198	-0,8572	0,92	0,9344	9,3	-190	10,4468	-5,7068	2,1915	2,2011
6,9	261,2	2,8721	-1,0608	0,9342	0,9414	9,4	-198	10,5658	-5,8908	2,2278	2,2488
7	257	2,943	-1,2636	0,9364	0,9499	9,5	-204,4	10,658	-6,0742	2,2646	2,2905
7,1	252,6	3,0173	-1,4655	0,9472	0,9576	9,6	-209,7	10,7317	-6,2568	2,3025	2,3267
7,2	246,8	3,1153	-1,6666	0,9519	0,966	9,7	-214,2	10,7928	-6,4387	2,3416	2,3584
7,3	240,7	3,2183	-1,8669	0,9688	0,9732	9,8	-220,2	10,8713	-6,6199	2,3601	2,4009
7,4	231	3,3822	-2,0663	0,9745	0,982	9,9	-224	10,9193	-6,8004	2,3962	2,4277
7,5	216,3	3,6305	-2,265	0,9836	0,9909	10	-225,7	10,9406	-6,9803	2,4545	2,4397
7,6	181,7	4,2154	-2,4628	0,9953	1,0036	10,1	-228,9	10,9793	-7,1594	2,493	2,4619
7,7	123,7	5,1959	-2,6598	1,0536	1,0575	10,2	-233	11,0279	-7,3378	2,5157	2,4897

Determinación 2:Etapas 1:**Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)
15	0,0	602,1	6,0	583,3	12,0	548,9
	2,0	597,1	8,0	575	14,0	513,9
	4,0	590,5	10,0	564,3	14,5	486,5

Etapas 2:

V(mL)	E(mV)	pH	Htot(mM)	Z	Z*	V(mL)	E(mV)	pH	Htot(mM)	Z	Z*
0	326,8	1,7738	15,2577	0,5252	0,5604	7,8	93,7	5,6929	-2,8828	1,1424	1,1616
1	322,5	1,8434	12,5599	0,6086	0,5994	7,9	81,3	5,9026	-3,0782	1,2219	1,238
2	317,5	1,9248	9,9861	0,6655	0,6435	8	71,4	6,0699	-3,2728	1,3016	1,3147
3	311,8	2,0182	7,528	0,7367	0,6912	8,1	63,3	6,2068	-3,4666	1,3813	1,3863
4	304,4	2,1403	5,1779	0,7532	0,7478	8,2	55	6,3471	-3,6596	1,4611	1,4652
4,5	300,2	2,2101	4,0412	0,7845	0,7769	8,3	47,5	6,4739	-3,8519	1,5409	1,538
5	295,2	2,2932	2,9289	0,8074	0,8083	8,4	38,5	6,6261	-4,0434	1,6207	1,6231
5,5	289,2	2,3933	1,8403	0,8316	0,8416	8,5	30,9	6,7546	-4,2341	1,7005	1,6897
6	282	2,5137	0,7747	0,8734	0,8752	8,6	22,1	6,9033	-4,424	1,7803	1,7579
6,2	278,2	2,5774	0,3546	0,8779	0,8904	8,7	11,2	7,0876	-4,6132	1,8601	1,8272
6,4	274,3	2,6429	-0,0619	0,8994	0,9043	8,8	-4	7,3445	-4,8017	1,9399	1,8965
6,5	271,7	2,6865	-0,2688	0,8971	0,9127	8,9	-34	7,8517	-4,9894	2,0195	1,9659
6,6	269,2	2,7285	-0,4749	0,9053	0,9201	9	-103,5	9,0252	-5,1763	2,0945	2,007
6,8	263,2	2,8295	-0,8846	0,9177	0,9357	9,1	-146,5	9,7461	-5,3625	2,1523	2,0473
6,9	258,8	2,9036	-1,0881	0,9084	0,9453	9,2	-173,5	10,1898	-5,548	2,1836	2,1222
7	254,5	2,976	-1,2908	0,9145	0,9534	9,3	-185	10,3738	-5,7328	2,2234	2,1754
7,1	249,3	3,0637	-1,4927	0,9198	0,9618	9,4	-193,5	10,5063	-5,9168	2,2616	2,224
7,2	244	3,1531	-1,6937	0,9375	0,9688	9,5	-202,8	10,6474	-6,1001	2,2805	2,2855
7,3	236	3,288	-1,8939	0,9443	0,9773	9,6	-210,3	10,7578	-6,2827	2,2967	2,3401
7,4	220,4	3,5515	-2,0933	0,9325	0,9885	9,7	-213,3	10,8008	-6,4645	2,3465	2,3626
7,5	196,3	3,9585	-2,2919	0,9453	0,9984	9,8	-217,8	10,8639	-6,6457	2,3769	2,3968
7,6	139,1	4,9255	-2,4897	0,9866	1,0313	10	-223,3	10,9391	-7,0059	2,4666	2,4389

### 8.3. Sistema $H^+$ - Ácido Láctico (HL)

Determinación 1:

Etapa 1:

**Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)
15	0,0	630,5	6,0	612,1	12,0	575,9
	2,0	625,3	8,0	603,7	14,0	529
	4,0	619,2	10,0	592	14,5	166,4

Etapa 2:

V(mL)	E(mV)	pH	$H_{tot}$ (mM)	Z	Z*	V(mL)	E(mV)	pH	$H_{tot}$ (mM)	Z	Z*
7	524	2,8667	0,4843	0,1442	0,1152	9,1	467,1	3,9152	-3,4095	0,6059	0,5927
7,3	513,7	3,0774	-0,0913	0,1539	0,1745	9,3	462,1	4,0012	-3,7644	0,6655	0,6395
7,5	509,5	3,1583	-0,4713	0,1941	0,203	9,4	456,4	4,0989	-3,9409	0,6937	0,6896
7,7	502,8	3,2837	-0,8484	0,2287	0,2537	9,5	452,3	4,1691	-4,1168	0,7233	0,7231
7,8	500,6	3,3241	-1,0359	0,2528	0,2717	9,6	447,8	4,2459	-4,292	0,7531	0,7571
7,9	498,2	3,368	-1,2227	0,277	0,2922	9,7	445,7	4,2817	-4,4665	0,784	0,7719
8	495,7	3,4132	-1,4087	0,3017	0,3142	9,8	440,1	4,3771	-4,6405	0,8139	0,8083
8,1	492,2	3,4759	-1,594	0,3247	0,3461	9,9	433,4	4,491	-4,8137	0,8439	0,8457
8,2	490,6	3,5045	-1,7787	0,3529	0,3611	10	425,1	4,6319	-4,9864	0,874	0,8835
8,4	486,5	3,5771	-2,1459	0,4082	0,4005	10,1	418,3	4,7473	-5,1584	0,9047	0,9081
8,5	483,3	3,6335	-2,3284	0,4345	0,4321	10,2	397,5	5,0996	-5,3297	0,9346	0,957
8,6	480,3	3,686	-2,5103	0,4617	0,462	10,3	385,8	5,2976	-5,5005	0,9658	0,9723
8,8	475,6	3,7679	-2,872	0,5191	0,509	10,4	344,3	5,9995	-5,6706	0,9967	0,9944
8,9	474	3,7957	-3,0518	0,549	0,525	10,5	195,6	8,5132	-5,8401	1,0275	1
9	470,2	3,8615	-3,231	0,5769	0,5626						

Determinación 2:Etapa 1:**Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)
15	0,0	556,6	6,0	540,1	12,0	506,1
	2,0	550,8	8,0	531,7	14,0	475,3
	4,0	547	10,0	521,3	14,5	449,8

Etapa 2:

V(mL)	E(mV)	pH	Htot(mM)	Z	Z*	V(mL)	E(mV)	pH	Htot(mM)	Z	Z*
7	450,1	2,8324	0,7041	0,1264	0,1074	9	392,1	3,8172	-3,0194	0,5432	0,5373
7,3	442	2,9706	0,1273	0,1563	0,1419	9,1	389,2	3,8663	-3,1983	0,5721	0,5653
7,4	437,5	3,0472	-0,0635	0,1596	0,1648	9,2	385,8	3,9238	-3,3765	0,6009	0,5975
7,5	434,2	3,1034	-0,2536	0,1734	0,1833	9,3	384,6	3,9441	-3,5541	0,6317	0,6087
7,6	430,8	3,1612	-0,443	0,1889	0,2041	9,4	379	4,0389	-3,7309	0,6595	0,6593
7,7	427,8	3,2122	-0,6316	0,2081	0,2238	9,5	375,4	4,0997	-3,9072	0,6891	0,69
7,8	424,8	3,2631	-0,8195	0,2285	0,2449	9,6	372,3	4,1522	-4,0828	0,7193	0,7152
7,9	421,9	3,3123	-1,0066	0,2506	0,2664	9,7	369,5	4,1995	-4,2577	0,7497	0,7369
8	420,5	3,3361	-1,1931	0,278	0,2772	9,8	365,4	4,2689	-4,432	0,7797	0,7667
8,1	417,5	3,387	-1,3789	0,3012	0,3013	9,9	361,2	4,3401	-4,6057	0,81	0,7947
8,2	414,6	3,4361	-1,5639	0,3256	0,3257	10	351,3	4,5074	-4,7787	0,8391	0,8505
8,3	411,3	3,4921	-1,7483	0,3499	0,3546	10,1	347,5	4,5717	-4,9511	0,87	0,8684
8,4	407,5	3,5564	-1,9319	0,3742	0,3892	10,2	337,1	4,7475	-5,1228	0,9001	0,9082
8,5	404,9	3,6005	-2,1149	0,4014	0,4135	10,3	330,5	4,859	-5,2939	0,9311	0,9275
8,6	402,5	3,6411	-2,2971	0,4293	0,4364	10,4	293,5	5,4845	-5,4644	0,9609	0,9818
8,7	400,3	3,6784	-2,4787	0,4578	0,4576	10,5	266,4	5,9426	-5,6343	0,9922	0,9936
8,8	398	3,7173	-2,6596	0,4865	0,4799	10,6	73,8	9,1985	-5,8036	1,0203	1
8,9	395,3	3,763	-2,8398	0,5149	0,5062						

#### 8.4. Sistema $H^+$ - Ácido oxálico ( $H_2L$ )

Determinación 1:

Etapa 1: **Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	577,8	6,0	557,5	12,0	522,4
	2,0	571,9	8,0	548,6	14,0	488,1
	4,0	565	10,0	537,8	14,5	465

Etapa 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$H_{tot}(mV)$	Z	$Z^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$H_{tot}(mV)$	Z	$Z^*$
3,5	508,5	2,1704	1,0294	0,8796	0,8669	8,4	421,9	3,517	-8,2269	1,4446	1,4228
4	505	2,2173	-0,0008	0,9415	0,885	8,5	419,1	3,5638	-8,3979	1,4711	1,4503
4,5	495,9	2,343	-1,01	0,8704	0,9303	8,6	416,2	3,6123	-8,5684	1,498	1,4789
5	489,4	2,4369	-1,9988	0,8961	0,962	8,7	413,1	3,6642	-8,7382	1,525	1,5096
5,5	482,7	2,5367	-2,9678	0,9402	0,9947	8,8	409,3	3,7279	-8,9073	1,5517	1,5469
6	479,4	2,5867	-3,9176	1,052	1,0109	8,9	406,3	3,7782	-9,0759	1,5799	1,576
6,2	475,2	2,6511	-4,2923	1,059	1,0319	9	403,2	3,8302	-9,2438	1,6084	1,6054
6,4	470	2,7321	-4,6641	1,0619	1,059	9,1	401,8	3,8538	-9,411	1,6388	1,6184
6,6	465,1	2,8093	-5,0329	1,077	1,0858	9,2	398,4	3,9109	-9,5777	1,6675	1,6493
6,8	460,9	2,8763	-5,3988	1,1049	1,1103	9,3	394,7	3,9732	-9,7437	1,6964	1,6816
7	454,3	2,9826	-5,762	1,1215	1,1518	9,4	390,4	4,0456	-9,9091	1,7253	1,7169
7,2	449,2	3,0656	-6,1223	1,1555	1,187	9,5	386,3	4,1146	-10,0739	1,7547	1,7482
7,4	442	3,1836	-6,4798	1,1854	1,2416	9,6	381,5	4,1955	-10,2381	1,7841	1,7818
7,6	440,2	3,2132	-6,8346	1,2419	1,2562	9,7	375,6	4,295	-10,4017	1,8135	1,8185
7,8	438,2	3,2462	-7,1866	1,2982	1,2729	9,8	368,9	4,4081	-10,5647	1,8432	1,8541
7,9	434,7	3,3041	-7,3617	1,3181	1,3031	9,9	361,4	4,5347	-10,727	1,8731	1,8869
8	432,9	3,3341	-7,536	1,3444	1,3192	10	350,7	4,7154	-10,8888	1,903	1,9225
8,1	429	3,3988	-7,7097	1,3654	1,3549	10,1	343,5	4,837	-11,05	1,9339	1,9403
8,2	426,1	3,447	-7,8827	1,3901	1,3822	10,2	323,3	5,1782	-11,2106	1,9642	1,9719
8,3	423,3	3,4937	-8,0551	1,4157	1,4092						

Determinación 2:Etapa 1:**Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	583,2	6,0	564,5	12,0	528,6
	2,0	577,8	8,0	555,1	14,0	495
	4,0	571,4	10,0	544,3	14,5	486,2

Etapa 2:

V(mL)	E(mV)	pH	Htot(mV)	Z	Z*	V(mL)	E(mV)	pH	Htot(mV)	Z	Z*
4	514,7	2,2737	-0,2596	0,8671	0,9058	8,5	429,1	3,6682	-8,6347	1,5014	1,512
4,5	510,6	2,3356	-1,2661	0,9228	0,9278	8,6	426,2	3,717	-8,8047	1,5292	1,5406
5	506,1	2,4047	-2,2523	0,9809	0,9513	8,7	423,4	3,7642	-8,974	1,5576	1,5679
5,5	499	2,5156	-3,2188	1,0034	0,9878	8,8	420,3	3,8164	-9,1428	1,586	1,5976
6	492,8	2,614	-4,1661	1,0666	1,0198	8,9	417,2	3,8686	-9,3108	1,6147	1,6266
6,5	483,1	2,7705	-5,0949	1,1087	1,0722	9	415,5	3,8972	-9,4783	1,645	1,6421
6,7	478,2	2,8504	-5,4613	1,1264	1,1007	9,1	412,2	3,9529	-9,6451	1,674	1,6712
6,9	472,4	2,9457	-5,8249	1,1449	1,137	9,2	408,5	4,0153	-9,8113	1,7032	1,7024
7,1	468,1	3,0166	-6,1856	1,1807	1,1659	9,3	404,8	4,0777	-9,9769	1,7326	1,7317
7,3	462,4	3,1112	-6,5436	1,2134	1,2075	9,4	400,5	4,1502	-10,1419	1,7621	1,7634
7,5	456,9	3,2026	-6,8988	1,2528	1,251	9,5	395,7	4,2313	-10,3063	1,7917	1,7956
7,7	449,9	3,3194	-7,2513	1,2918	1,3112	9,6	390,5	4,3191	-10,47	1,8215	1,8266
7,8	447,4	3,3612	-7,4266	1,3162	1,334	9,7	384,6	4,4187	-10,6332	1,8515	1,8572
7,9	444,5	3,4097	-7,6011	1,3403	1,361	9,8	377,4	4,5403	-10,7957	1,8815	1,8882
8	443	3,4349	-7,775	1,3684	1,3753	9,9	373,2	4,6113	-10,9577	1,9124	1,9035
8,1	440,2	3,4818	-7,9483	1,3938	1,4023	10	363,5	4,7752	-11,1191	1,9428	1,9318
8,2	436,1	3,5506	-8,1208	1,4175	1,4425	10,1	347,8	5,0404	-11,2798	1,9731	1,9618
8,3	434,5	3,5775	-8,2928	1,4464	1,4584	10,2	322,7	5,4647	-11,44	2,0038	1,9853
8,4	432	3,6195	-8,4641	1,474	1,4832						

### 8.5. Sistema $H^+ - V^{3+}$ - ácido 6 – metilpicolínico – ácido cítrico ( $H_3L$ )

#### Relación 1:1:1:

#### Etapas 1:

#### Determinación de $E_0$ y $J$

$V_{HCL}$ (mL)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)
15	0,0	608,1	6,0	589,3	12,0	555,6
	2,0	602,4	8,0	581	14,0	521,4
	4,0	596,1	10,0	570,9	14,5	498,8

#### Etapas 2:

V(mL)	E(mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	V(mL)	E(mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
3	560,2	1,852	-2,357	-2,4655	10,3	466,5	3,437	-4,0273	-4,0483
4	555,8	1,927	-2,5566	-2,5836	10,4	464	3,479	-4,1157	-4,0778
5	550,9	2,01	-2,7735	-2,7068	10,7	441,2	3,865	-4,3313	-4,311
6	544,8	2,114	-2,9534	-2,8446	10,8	435,4	3,963	-4,4226	-4,3622
7	536,4	2,256	-3,0485	-3,0117	10,9	426,5	4,113	-4,5116	-4,4372
8	526	2,431	-3,2463	-3,19	11	413,6	4,331	-4,6013	-4,5419
8,5	517,3	2,578	-3,2601	-3,3256	11,2	374,4	4,994	-4,7935	-4,8739
9	507,3	2,747	-3,3706	-3,4756	11,3	369,2	5,082	-4,8982	-4,9229
9,2	503,6	2,81	-3,4635	-3,5308	11,4	364,2	5,167	-5,0032	-4,9713
9,4	498,4	2,898	-3,5329	-3,6082	11,5	354,5	5,33	-5,1077	-5,068
9,6	491,2	3,02	-3,5881	-3,7145	11,6	344,6	5,498	-5,2126	-5,1697
9,8	486,6	3,097	-3,7207	-3,7812	11,7	335,7	5,648	-5,3179	-5,2635
9,9	484	3,141	-3,7875	-3,8182	11,8	323,2	5,86	-5,4231	-5,4005
10	480,4	3,202	-3,845	-3,8685	11,9	318,8	5,934	-5,5287	-5,4512
10,2	472,2	3,341	-3,9685	-3,9776	12	310,7	6,071	-5,6343	-5,5497

**Relación 1:1:2****Etapas 1:****Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{\text{HCl}}(\text{mL})$	$V_{\text{KOH}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$	$V_{\text{KOH}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$	$V_{\text{KOH}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$
15	0,0	604,9	6,0	586,9	12,0	552,6
	2,0	599,7	8,0	578,6	14,0	520,4
	4,0	593,8	10,0	567,8	14,5	500,6

**Etapas 2:**

$V(\text{mL})$	$E(\text{mV})$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$V(\text{mL})$	$E(\text{mV})$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
0	560	1,841	-2,8835	-2,8744	9,5	415,6	4,272	-6,7114	-6,5963
1	555,2	1,92	-3,0249	-2,9802	9,6	410,8	4,353	-6,8123	-6,7315
2	549,1	2,022	-3,0743	-3,103	9,7	406,3	4,429	-6,9142	-6,8588
3	542,3	2,135	-3,2164	-3,2305	9,8	401,6	4,509	-7,0166	-6,9921
4	532,7	2,296	-3,2742	-3,4094	9,9	398,9	4,555	-7,1207	-7,0689
4,5	528,6	2,365	-3,4734	-3,4896	10	394,7	4,626	-7,2242	-7,1884
5	522,6	2,466	-3,5901	-3,6146	10,1	388,2	4,735	-7,327	-7,3737
5,5	514,9	2,595	-3,7029	-3,7911	10,2	383,5	4,815	-7,4311	-7,5079
6	506,8	2,732	-3,9046	-3,9976	10,3	379,7	4,879	-7,5357	-7,6165
6,2	502,4	2,806	-3,9747	-4,1181	10,4	375,3	4,953	-7,6403	-7,7422
6,4	499,3	2,858	-4,1005	-4,2059	10,5	371,1	5,024	-7,7451	-7,862
6,6	495,2	2,927	-4,2133	-4,3238	10,6	367,2	5,09	-7,8501	-7,9727
6,8	491,3	2,993	-4,3429	-4,44	10,7	365,1	5,126	-7,9555	-8,032
7	488,6	3,038	-4,505	-4,5214	10,8	361	5,195	-8,0606	-8,1468
7,2	484,5	3,107	-4,6495	-4,6457	10,9	357,2	5,259	-8,1658	-8,2518
7,4	480,1	3,182	-4,7996	-4,7793	11	352,7	5,336	-8,271	-8,3738
7,6	475	3,268	-4,9516	-4,933	11,1	348,8	5,401	-8,3764	-8,4769
7,8	470,3	3,348	-5,1176	-5,0728	11,2	345	5,466	-8,4818	-8,5746
8	466,5	3,412	-5,298	-5,184	11,3	341,1	5,532	-8,5873	-8,6718
8,2	461	3,505	-5,4714	-5,3421	11,4	337,3	5,596	-8,6928	-8,7634
8,4	455,2	3,603	-5,6504	-5,5052	11,5	333,3	5,663	-8,7983	-8,8561
8,6	450	3,691	-5,8384	-5,649	11,6	329,4	5,729	-8,9038	-8,943
8,8	443,2	3,806	-6,0253	-5,835	11,7	325,6	5,794	-9,0094	-9,0244

9	435,6	3,934	-6,2158	-6,0423	11,8	323,1	5,836	-9,115	-9,0762
9,1	432,1	3,993	-6,3138	-6,1381	11,9	319,2	5,902	-9,2206	-9,1546
9,2	428	4,063	-6,4117	-6,2509	12	315,1	5,971	-9,3262	-9,234
9,3	424	4,13	-6,5108	-6,3616	12,1	309,6	6,064	-9,4318	-9,3361
9,4	419,7	4,203	-6,6105	-6,4814					

### 8.6. Sistema $H^+ - V^{3+}$ - ácido 6 – metilpicolínico – ácido fosfórico ( $H_3L$ )

#### Relación 1:1:1:

#### Etapa 1:

#### Determinación de $E_0$ y J

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)	$V_{KOH}(mL)$	E(mV)
15	0,0	617,2	6,0	597,4	12,0	563,3
	2,0	611,3	8,0	588,9	14,0	529,1
	4,0	605,1	10,0	578,9	14,5	493,7

#### Etapa 2:

V(mL)	E(mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	V(mL)	E(mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
2	571,5	1,773	-2,0019	-2,0863	8,4	517,3	2,729	-2,4091	-2,3832
3	567,4	1,85	-2,0337	-2,1177	8,6	511,2	2,833	-2,4243	-2,4133
4	563,4	1,923	-2,244	-2,1461	8,8	505,8	2,925	-2,4972	-2,4422
5	558,1	2,019	-2,3301	-2,1809	9	495,2	3,106	-2,5064	-2,5073
6	550,8	2,15	-2,3062	-2,2241	9,1	492,1	3,158	-2,5674	-2,5289
7	541	2,321	-2,3156	-2,2745	9,2	484	3,296	-2,5778	-2,5914
7,5	534	2,442	-2,2978	-2,3072	9,3	478,5	3,389	-2,6341	-2,639
8	525,8	2,584	-2,3476	-2,3441	9,4	469	3,551	-2,6752	-2,7304
8,2	522	2,649	-2,3832	-2,3614	9,5	454,5	3,796	-2,719	-2,8842

**Relación 1:2:1:****Etapa 1:****Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}$ (mL)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)
15	0,0	622,1	6,0	603,6	12,0	570,5
	2,0	617	8,0	595,8	14,0	539,3
	4,0	610,8	10,0	585,6	14,5	516,5

**Etapa 2:**

V(mL)	E(mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	V(mL)	E(mV)	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
2	576,2	1,807	-1,8114	-1,8322	8,6	517,8	2,826	-2,4857	-2,3897
4	567,5	1,965	-1,9984	-1,9635	8,8	510,3	2,954	-2,5002	-2,4418
5	561,4	2,074	-1,997	-2,0411	9	501,5	3,104	-2,5427	-2,5099
6	554	2,204	-2,0623	-2,1202	9,1	496,1	3,195	-2,5698	-2,5567
7	544,1	2,376	-2,149	-2,2075	9,2	493,8	3,234	-2,647	-2,5781
7,5	538,4	2,474	-2,2628	-2,2508	9,3	487,3	3,344	-2,6838	-2,6433
8	530,8	2,604	-2,3578	-2,3036	9,4	479,7	3,474	-2,7278	-2,7299
8,2	527,8	2,656	-2,4302	-2,3236	9,5	466,3	3,7	-2,7609	-2,9063
8,4	523,1	2,736	-2,4514	-2,3545	9,6	460,1	3,805	-2,8439	-2,9969

**Relación 1:1:2:****Etapa 1:****Determinación de  $E_0$  y J**

$V_{HCl}$ (mL)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)	$V_{KOH}$ (mL)	E(mV)
15	0,0	626,9	6,0	610	12,0	578
	2,0	623,3	8,0	602	14,0	547,2
	4,0	617,2	10,0	592,7	14,5	523,6

Etapa 2:

V(mL)	E(mV)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	V(mL)	E(mV)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *
0	579	1,847	-2,8946	-2,9429	5,4	533,2	2,626	-3,5996	-3,56
1	574,3	1,927	-3,0345	-3,0286	5,6	529,3	2,692	-3,6517	-3,594
2	568,7	2,023	-3,155	-3,1244	5,8	523,2	2,797	-3,6533	-3,6448
3	561,5	2,146	-3,2271	-3,2365	6	518,8	2,871	-3,7432	-3,68
3,5	557,4	2,216	-3,2946	-3,2944	6,2	510,9	3,004	-3,7796	-3,7429
4	552,5	2,299	-3,3501	-3,3581	6,3	507	3,07	-3,8167	-3,7745
4,5	547,1	2,391	-3,4453	-3,4218	6,4	497,4	3,233	-3,7904	-3,8563
5	539,8	2,514	-3,5045	-3,4984	6,5	488,9	3,376	-3,8139	-3,935
5,2	536,7	2,567	-3,5522	-3,5281					

**8.7. Sistema H<sup>+</sup> - V<sup>3+</sup> - ácido 6 – metilpicolínico – ácido láctico (HL)**Relación 1:1:1:Etapa 1:**Determinación de E<sub>0</sub> y J**

V <sub>HCl</sub> (mL)	V <sub>KOH</sub> (mL)	E(mV)	V <sub>KOH</sub> (mL)	E(mV)	V <sub>KOH</sub> (mL)	E(mV)
15	0,0	592	6,0	573,6	12,0	507,1
	2,0	587,4	8,0	566,1	14,0	491,5
	4,0	580,2	10,0	550,5	14,5	485,4

Etapa 2:

V(mL)	E(mV)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *	V(mL)	E(mV)	pH	Z <sub>B</sub>	Z <sub>B</sub> *
6,5	534,1	2,051	-1,5999	-1,5857	11,3	431,5	3,733	-2,4927	-2,5075
7	530,1	2,111	-1,6171	-1,6167	11,4	424,5	3,85	-2,5753	-2,6047
7,5	526,2	2,171	-1,6941	-1,647	11,5	416,4	3,987	-2,6608	-2,7213
8	520,7	2,257	-1,6567	-1,6898	11,6	407,8	4,133	-2,7509	-2,8449
8,5	514,5	2,355	-1,6519	-1,7371	11,7	399,6	4,271	-2,8459	-2,9588
9	508,5	2,451	-1,7586	-1,7819	11,8	391,1	4,415	-2,9436	-3,0705

9,5	500,1	2,588	-1,8153	-1,8444	11,9	382,1	4,567	-3,0432	-3,181
9,7	497,6	2,629	-1,9131	-1,8626	12	377,8	4,64	-3,1467	-3,2311
9,9	492,1	2,719	-1,9017	-1,9033	12,1	364,5	4,865	-3,2474	-3,3787
10,1	488,6	2,777	-1,9939	-1,9293	12,2	360,7	4,929	-3,3521	-3,4196
10,3	480,7	2,908	-1,9821	-1,9899	12,3	354,5	5,034	-3,4565	-3,486
10,4	476,3	2,981	-1,9889	-2,0251	12,4	347,9	5,145	-3,5611	-3,5572
10,5	471,6	3,059	-2,0054	-2,0642	12,5	341,7	5,25	-3,666	-3,6254
10,6	469	3,103	-2,0685	-2,0866	12,6	335,8	5,35	-3,7711	-3,6922
10,7	463,8	3,19	-2,0997	-2,1337	12,7	330,2	5,445	-3,8763	-3,7578
10,8	461,3	3,232	-2,1748	-2,1574	12,8	327,5	5,49	-3,9818	-3,7904
10,9	456	3,321	-2,2238	-2,2105	12,9	321,4	5,593	-4,0872	-3,8664
11	447,8	3,459	-2,2612	-2,3004	13	311,4	5,762	-4,1924	-3,9988
11,1	444,5	3,514	-2,3452	-2,3394	13,1	303,9	5,889	-4,2979	-4,1056
11,2	437,9	3,625	-2,4145	-2,422					

### Relación 1:2:1:

#### Etapas 1:

#### Determinación de $E_0$ y $J$

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	604,1	6,0	583,2	12,0	548
	2,0	597,6	8,0	573,8	14,0	509,8
	4,0	590,8	10,0	562,9	14,5	485,6

#### Etapas 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
6,5	531	2,095	-1,5457	-1,4544	11	447,2	3,493	-2,4469	-2,3445
7	526,8	2,163	-1,5258	-1,5093	11,1	441,9	3,582	-2,5199	-2,4175
7,5	522,3	2,237	-1,5433	-1,565	11,2	433,9	3,717	-2,5872	-2,5368
8	517,7	2,312	-1,6235	-1,6187	11,3	427,6	3,824	-2,6701	-2,6376
8,5	511,7	2,411	-1,658	-1,6848	11,4	422,1	3,917	-2,7599	-2,7295
9	503,5	2,548	-1,6552	-1,7688	11,5	416	4,02	-2,8515	-2,8342
9,3	499,8	2,609	-1,7818	-1,8045	11,6	409,3	4,133	-2,9451	-2,9507

9,5	495,4	2,683	-1,7939	-1,8461	11,7	403	4,24	-3,042	-3,0597
9,7	491,1	2,755	-1,8397	-1,8859	11,8	396,4	4,351	-3,1405	-3,1715
9,9	485,6	2,847	-1,8736	-1,9363	11,9	392,8	4,412	-3,243	-3,2309
10,1	479,8	2,944	-1,9335	-1,9897	12	382	4,595	-3,3413	-3,4016
10,3	475,3	3,02	-2,0486	-2,032	12,1	375,3	4,708	-3,4437	-3,5011
10,5	468,7	3,131	-2,1446	-2,0967	12,2	369,3	4,81	-3,5472	-3,5865
10,6	462,5	3,235	-2,1647	-2,1615	12,3	363,8	4,903	-3,6512	-3,6621
10,7	458,3	3,306	-2,2232	-2,2083	12,4	358	5,001	-3,7555	-3,7393
10,8	453,8	3,382	-2,286	-2,2613	12,5	351,2	5,116	-3,8599	-3,8276

### Relación 1:1:2:

#### Etapas 1:

#### Determinación de $E_0$ y $J$

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	598,5	6,0	581,1	12,0	547,8
	2,0	593,4	8,0	573,2	14,0	515
	4,0	588,3	10,0	562,4	14,5	490,2

#### Etapas 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
6,5	531,7	2,193	-1,977	-1,8658	11,7	399,7	4,535	-4,2724	-4,2596
7	526,9	2,298	-1,8415	-1,9159	11,9	385,2	4,78	-4,4769	-4,4748
7,5	521,6	2,407	-1,8269	-1,9666	12	377	4,918	-4,58	-4,5779
8	516,6	2,506	-1,9634	-2,0132	12,1	369,2	5,05	-4,684	-4,6694
8,5	509,1	2,647	-2,0545	-2,0836	12,2	356,6	5,263	-4,7878	-4,8149
9	499,8	2,816	-2,2094	-2,1794	12,3	347,2	5,422	-4,8925	-4,9294
9,2	494,1	2,918	-2,2547	-2,246	12,4	338,3	5,573	-4,9976	-5,047
9,5	489,5	3	-2,4648	-2,3058	12,5	329,8	5,716	-5,1029	-5,1698
9,8	479,5	3,174	-2,6074	-2,4564	12,6	322,4	5,841	-5,2084	-5,2858
10	471,4	3,314	-2,7207	-2,6028	12,7	316,3	5,945	-5,3139	-5,388
10,1	468,4	3,366	-2,7975	-2,6628	12,8	310,2	6,048	-5,4195	-5,4958
10,2	463,7	3,447	-2,8642	-2,763	12,9	304,4	6,146	-5,5251	-5,6035

10,3	459,9	3,512	-2,9433	-2,8491	13	298,5	6,245	-5,6307	-5,7175
10,4	455,6	3,585	-3,0232	-2,9515	13,1	293,8	6,325	-5,7364	-5,811
10,5	452,6	3,636	-3,1135	-3,0256	13,2	291,8	6,359	-5,8421	-5,8515
10,6	449	3,698	-3,2028	-3,1169	13,3	283,4	6,501	-5,9477	-6,0222
10,7	444,9	3,768	-3,2924	-3,2231	13,4	275,7	6,631	-6,0534	-6,1759
10,8	442,9	3,802	-3,3913	-3,2754	13,5	273,6	6,666	-6,1591	-6,2167
10,9	438,9	3,87	-3,4846	-3,3804	13,6	266,7	6,783	-6,2648	-6,3438
11	433	3,97	-3,5751	-3,5344	13,7	261,3	6,874	-6,3705	-6,4349
11,1	429,1	4,036	-3,6726	-3,6339	13,8	251,4	7,042	-6,4762	-6,5794
11,2	424,9	4,107	-3,7707	-3,7381	13,9	244,7	7,155	-6,5819	-6,6605
11,3	419,3	4,202	-3,868	-3,8704	14	239	7,251	-6,6876	-6,7193
11,4	417,1	4,24	-3,9709	-3,9201	14,1	225,6	7,478	-6,7933	-6,8254
11,5	410,4	4,354	-4,0693	-4,0629	14,2	194,5	8,004	-6,899	-6,9504
11,6	402,1	4,494	-4,1683	-4,2186					

### 8.8. Sistema $H^+ - V^{3+}$ - ácido 6 – metilpicolínico – ácido oxálico ( $H_2L$ )

#### Relación 1:1:1:

#### Etapas 1:

#### Determinación de $E_0$ y $J$

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	615,9	6,0	598,7	12,0	564,3
	2,0	610,4	8,0	590,1	14,0	532,4
	4,0	604,9	10,0	579,3	14,5	509,5

#### Etapas 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
3	576	1,819	-1,9158	-2,1899	10,6	461,9	3,669	-3,3288	-3,4487
4	571,8	1,879	-2,2391	-2,2604	10,7	458,2	3,731	-3,4197	-3,4908
5	566,9	1,951	-2,4977	-2,3402	10,8	451,9	3,837	-3,5045	-3,5649
6	561,2	2,036	-2,7272	-2,4278	10,9	445,2	3,95	-3,5927	-3,6477

7	553,4	2,157	-2,798	-2,5404	11	438,3	4,067	-3,6846	-3,7353
7,5	548,3	2,237	-2,7863	-2,6078	11,1	432,1	4,172	-3,7806	-3,8145
8	543,2	2,318	-2,8553	-2,6702	11,2	425,2	4,288	-3,878	-3,9013
8,5	536	2,434	-2,8443	-2,7511	11,3	415,5	4,452	-3,9751	-4,0186
9	527,7	2,57	-2,8914	-2,8352	11,4	407,2	4,593	-4,0757	-4,113
9,2	523	2,647	-2,8856	-2,8794	11,5	402,8	4,667	-4,1793	-4,1608
9,4	518	2,729	-2,9024	-2,9245	11,6	394,3	4,811	-4,2818	-4,2499
9,6	512,1	2,827	-2,9247	-2,976	11,7	384,5	4,976	-4,3849	-4,3497
9,8	505	2,945	-2,9563	-3,0368	11,8	374,1	5,152	-4,4887	-4,4567
10	497,6	3,069	-3,0245	-3,1004	11,9	368,2	5,252	-4,5936	-4,52
10,2	497,8	3,066	-3,2412	-3,0981	12	352,5	5,517	-4,698	-4,705
10,3	482,6	3,32	-3,1486	-3,2356	12,1	341,2	5,708	-4,8031	-4,8581
10,4	476,6	3,421	-3,203	-3,2936	12,2	335,8	5,8	-4,9086	-4,9381
10,5	468,1	3,564	-3,2534	-3,381	12,3	321,9	6,035	-5,014	-5,1602

### Relación 1:2:1:

#### Etapas 1:

#### Determinación de $E_0$ y $J$

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	621	6,0	601,2	12,0	567,3
	2,0	615,2	8,0	593,3	14,0	534,2
	4,0	608,7	10,0	582,6	14,5	510,9

#### Etapas 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
0	587,2	1,655	-1,561	-1,6755	10,7	479,4	3,479	-3,4827	-3,5273
1	584,3	1,705	-1,8051	-1,7744	10,8	476,9	3,521	-3,5719	-3,5609
2	580,7	1,766	-1,898	-1,8922	10,9	471,2	3,618	-3,645	-3,6399
3	576,8	1,832	-2,0008	-2,0142	11	463,2	3,753	-3,7154	-3,7539
4	572,9	1,898	-2,2297	-2,1267	11,1	456,7	3,863	-3,7995	-3,8471
5	568	1,981	-2,3546	-2,2576	11,2	453,3	3,92	-3,896	-3,8952
6	562,3	2,078	-2,4905	-2,3947	11,3	447,8	4,013	-3,989	-3,9723

7	555	2,201	-2,5864	-2,5481	11,4	441,7	4,116	-4,0834	-4,0557
8	545,1	2,368	-2,667	-2,7214	11,5	437,3	4,191	-4,1825	-4,1142
8,5	539,6	2,461	-2,7862	-2,8035	11,6	430,8	4,3	-4,2803	-4,1987
9	533	2,573	-2,9188	-2,8921	11,7	424,4	4,409	-4,3799	-4,2803
9,5	522	2,759	-2,9638	-3,0243	11,8	417,1	4,532	-4,4803	-4,3734
9,7	518,4	2,82	-3,0567	-3,0648	11,9	409,1	4,667	-4,5816	-4,4786
9,9	512,8	2,914	-3,1115	-3,127	12	405,2	4,733	-4,6856	-4,5321
10,1	507	3,012	-3,1924	-3,1913	12,1	390,8	4,977	-4,7869	-4,7501
10,3	497,5	3,173	-3,2428	-3,3	12,2	379,9	5,161	-4,8906	-4,9411
10,4	493,7	3,237	-3,299	-3,3451	12,3	374,6	5,251	-4,9956	-5,0424
10,5	489,3	3,312	-3,3556	-3,399	12,4	364,7	5,418	-5,1003	-5,2444
10,6	484,2	3,398	-3,4138	-3,4639	12,5	354,9	5,584	-5,2053	-5,4572

### Relación 1:1:2:

#### Etapas 1:

#### Determinación de $E_0$ y $J$

$V_{HCl}(mL)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$	$V_{KOH}(mL)$	$E(mV)$
15	0,0	622,7	6,0	601,7	12,0	568
	2,0	618,4	8,0	594,1	14,0	536
	4,0	609,3	10,0	583,6	14,5	513,1

#### Etapas 2:

$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$	$V(mL)$	$E(mV)$	pH	$Z_B$	$Z_B^*$
2	579,8	1,757	-4,6887	-4,8295	10	478,8	3,442	-5,3881	-5,4214
3	576,2	1,815	-4,9132	-4,8916	10,1	470	3,591	-5,4376	-5,4501
4	571,8	1,887	-5,0194	-4,9593	10,2	461,3	3,738	-5,5037	-5,4829
5	567	1,965	-5,175	-5,0219	10,3	449,6	3,936	-5,5733	-5,5353
6	560,5	2,072	-5,1748	-5,0925	10,4	431,9	4,235	-5,6477	-5,6361
7	552,7	2,201	-5,2172	-5,1591	10,5	422	4,403	-5,7433	-5,7057
7,5	547,6	2,286	-5,2069	-5,1941	10,6	411,5	4,58	-5,8418	-5,7927
8	542	2,379	-5,2438	-5,2263	10,7	405,5	4,681	-5,9446	-5,8496
8,5	534,7	2,501	-5,2587	-5,2605	10,8	395	4,859	-6,0465	-5,9642

9	525,1	2,662	-5,2873	-5,2961	10,9	384	5,045	-6,1496	-6,1068
9,2	520,5	2,74	-5,3149	-5,3104	11	373,5	5,222	-6,2536	-6,2647
9,4	514	2,849	-5,314	-5,3287	11,1	364,4	5,376	-6,3584	-6,4165
9,6	506,1	2,982	-5,3283	-5,3491	11,2	355,6	5,525	-6,4634	-6,5733
9,8	493,8	3,189	-5,3299	-5,3799	11,3	348,5	5,645	-6,5687	-6,7043
9,9	487,3	3,299	-5,3583	-5,397	11,4	342,1	5,753	-6,6742	-6,824

## **9. CRONOLOGIA DE LA INVESTIGACION**

