

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



**COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y FENILALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS
DE EMF (H) (KCl 3.0 M, 25 °C)**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Lic. Mariana
Tibisay Sulbaran Martínez
para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Abril de 2009

Dra. Mary Lorena Araujo, profesora e investigadora, Titular de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Felipe Brito Rodríguez, profesor e investigador, Titular del Centro de Equilibrio en Solución.

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado titulado: **COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y FENILALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE EMF (H) (KCI 3.0 M, 25 °C)**, que presenta la Lic. Mariana Tibusay Sulbaran Martínez para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los Laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección, durante el año 2008-2009 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Carcas, Abril de 2009.

F. Brito (Tutor)

M. L. Araujo (Tutora)

Quienes suscriben, Miembros del jurado designado por el consejo de la Facultad de Ciencias para examinar el trabajo presentado por la Lic. Mariana Tibisay Sulbaran Martínez, bajo el título: **COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y FENILALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE EMF (H) (KCI 3.0 M, 25 °C)**, para optar al Título de Licenciado en Química, consideramos que dicho trabajo cumple con los requisitos exigidos por los reglamentos respectivos y por tanto, lo declaramos aprobado.

Caracas, Abril de 2009.

F. Brito (Tutor)

M. L. Araujo (Tutor)

L. D' de Ornelas (Jurado)

Vito Lubes (Jurado)

DEDICATORIA

A mis queridos padres Mirna y Pedro, son ustedes quienes verdaderamente son los dueños de este título, sin su apoyo no lo habría logrado, mil gracias por ser mis guías, y por ser para mi un ejemplo de trabajo, esfuerzo y dedicación. Los quiero muchísimo.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero agradecer este paso tan importante en mi vida profesional a Dios, por darme las virtudes y la fortaleza necesaria para salir siempre adelante pese a las dificultades, por colocarme en el mejor camino, iluminando cada paso de mi vida. Dios aunque no te palpe, sé que siempre estas aquí conmigo en las buenas y en las malas, por eso te pido que me bendigas como profesional y como futura Químico.

A mis padres, por su cariño, comprensión y apoyo sin condiciones ni medida. Gracias por guiarme sobre el camino de la educación hasta hoy en día.

A mis Hermanas Betzabeth y Verónica por ser en todo momento mis amigas incondicionales, compartiendo mis momentos difíciles y de alegría. Las quiero muchísimo.

A mi abuelita Mercedes, quien siempre está pendiente de mí y de rezarle mucho a dios para obtener mis triunfos.

A mis abuelitos Ana, Víctor y Antero que partieron antes que finalizará mi carrera, y que no me dio tiempo de regalarles mi fotografía con el título en mano, pero que de igual manera sé que desde el cielo están celebrando conmigo.

A toda mi familia, en especial a mi tía Verónica, tía Mercedes, tía Raíza, tío Héctor, tía Aida, tía Gisela y demás familiares gracias por estar conmigo y de una u otra manera formar parte de esta meta alcanzada.

A Luis Paz, que más de una vez has estado pendiente de mí, igual que como se quiere y se cuida una hermana menor. Te quiero mucho.

A mis Tutores Dr. Felipe Brito y Dra. Mary L. Araujo por permitirme trabajar mi tesis de grado junto a ustedes, darme su confianza, su amistad y tenerme paciencia.

Al Centro de Equilibrio en Solución de la Escuela de Química, por haberme recibido y darme la oportunidad de trabajar con ustedes.

Al Dr. José Daniel Martínez por toda la colaboración prestada durante la realización del trabajo, por sus enseñanzas y por su amistad.

A mis compañeros de laboratorio: Jonathan, Diego, Eduardo, y Thaida que estuvieron siempre dispuestos a ayudarme en las dificultades que se me presentaron durante la realización de este proyecto de tesis.

A todos mis amigos de la facultad en general, en especial a mis compañeros de Geoquímica: Jonathan, Luis, Miguel Ana, y Katy que estuvieron conmigo compartiendo tantas aventuras, experiencias, desveladas y triunfos, que Dios los bendiga. Se les quiere muchísimo.

Al Señor Rito, que durante los años de estudios fue un padre y una mano amiga dentro de la facultad.

A la Sra. Isabel Cordido por su constante cariño, respaldo y buenos consejos.

Al Sr. Rodolfo Miquilarena y la Sra. Gioconda de Miquilarena, por su amistad, su cariño, su enseñanza y apoyo.

A todos mis alumnos en general, que hicieron este tiempo de estudio, más ameno y divertido dentro de todos los momentos difíciles de mí carrera.

A cada uno de los maestros que participaron en mi desarrollo profesional durante toda mi carrera; sin su ayuda y conocimientos no llegaría a este momento donde me encuentro ahora.

A mí querida "Facultad de Ciencias" por aceptarme entre tus alumnos y vivir conmigo mis dificultades y mis alegrías.

*A mi gran casa de estudio “La Casa que Vence las Sombras” por permitirme la gran oportunidad de ser una de sus hijos para educarme y enseñarme:
LA UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.*

RESUMEN

En el presente trabajo fueron estudiados los siguientes sistemas:

✓ H^+ - ϕ -alanina (HC)

✓ H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina

por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25 °C y empleando KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

Sistema H^+ - ϕ -alanina

El análisis de los datos (empleando el programa LETAGROP) de este sistema arrojó los siguientes valores de pK_a para la ϕ -alanina.

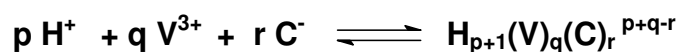
Valores de pK_a de la ϕ -alanina para este trabajo (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	pK_a
H_2C^+	2.53(3)
HC/ C^-	9.54(2)
$s(\theta_c)$	0.031

Sistema H⁺ - V³⁺ - φ-alanina

El análisis de los datos de este sistema (empleando el programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO) arrojó el siguiente modelo de especies con sus respectivas constantes de formación.

Constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos (p, q, r) del sistema H⁺ - V³⁺ - φ-alanina obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, según las reacciones



Especies	Log β_{pqr}			
[HVC] ³⁺	15.18(7)	15.15(5)	15.19(5)	15.18(5)
[VC] ²⁺	10.4 (max= 10.8)	10.6(2)	10.1 (max= 10.8)	10.5 (max= 10.8)
[VC ₂] ⁺	17.7(2)	17.4(1)	17.7(2)	17.7(2)
VC ₃	24.62(6)	24.58(8)	24.62(6)	24.61(8)
[H ₂ VC ₃] ²⁺	34.28(5)	34.16(6)	34.29(5)	34.27(7)
[H ₃ VC ₃] ³⁺	37.96(6)	37.95(5)	37.96(6)	37.96(6)
s(θ _B)	0.11 ₃			
s(θ _C)		0.02 ₈		
s(θ _{Bf})			0.11 ₂	
s(θ _{cf})				0.05 ₀

INDICE

	pag
SIMBOLOS	12
1. INTRODUCCION	15
1.1 Química del vanadio(III)	16
1.2. Hidrólisis del Ion V^{3+}	19
1.3. Química de los aminoácidos	24
1.3.1. Sistema H^+ - ϕ -alanina	31
1.3.2. Sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina	34
2. OBJETIVOS	35
3. FUNDAMENTO TEORICO	37
3.1 Ley de acción de masas	38
3.2 Escala de actividades	38
3.3 Niveles de Referencia	39
3.3.1 Sistema H^+ - ϕ -alanina	39
3.3.2 Sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina	39
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
4.1. Reactivos disoluciones e instrumentos de medidas	41
4.1.1 Reactivos	41
4.1.2 Disoluciones	41
4.1.3 Instrumentos de Medida	42
4.2. Medidas de $emf(H)$	44
4.3. Procedimiento de medida	46
4.3.1 Sistema H^+ - ϕ -alanina	47

4.3.2 Sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina	47
4.4. Tratamiento de los datos	47
5. RESULTADOS Y DISCUSION	51
5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J	52
5.2. Sistema H^+ - ϕ -alanina	53
5.3. Sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina	56
6. CONCLUSIONES	68
7. RECOMENDACIONES	70
8. BIBLIOGRAFIA	72
9. APENDICES	78

SIMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , vanadio(III), φ-alanina (HC)
<i>h, b, c</i>	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , V ³⁺ , C ⁻
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo H _p (V) _q C _r ^{p+3q-r} , brevemente (p,q,r)
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV), pila REF // S / EV
E	Potencial (mV) , pila REF // S / EV
E _o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Eléctrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl,OH) 3.0 M
{V³⁺}	Disolución <i>madre</i> de vanadio(V ³⁺)
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	Moles / L
mM	Milimoles / L
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
pH	-log <i>h</i>

REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	Nº medio de H ⁺ asociados / mol de V(III)
θ_C	Nº medio de H ⁺ asociados / mol de ϕ -alanina (nivel HC)
θ_{Bf}	Nº medio de H ⁺ asociados por mol de V(III) sustrayendo las contribuciones de algunas especies
θ_{Cf}	Nº medio de H ⁺ asociados por mol de ligando (HC) sustrayendo las contribuciones de algunas especies

1. INTRODUCCION

1.1. Química del vanadio (III)

El V(III) forma complejos con diferentes ligandos, por ejemplo, $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{VF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, etc. ^{1,2}

El óxido V_2O_3 es una sustancia refractaria de color negro, que se obtiene por reducción del V_2O_5 con hidrógeno o monóxido de carbono. Tiene estructura del corindón, pero es difícil obtenerlo puro, ya que adquiere una marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambio en la estructura; se reportan composiciones tan bajas como $\text{VO}_{1.35}$. El V_2O_3 es enteramente básico y se disuelve en ácidos para dar disoluciones del ión $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, brevemente V^{3+} , un ión d^2 de color azul y verde claros en HClO_4 y HCl 0.1 M, respectivamente, el cual se oxida lentamente al aire a V(IV) y en el caso del HClO_4 , formando además iones Cl^- . ³

Las disoluciones de V(III) se pueden obtener por reducción electrolítica a potencial controlado ⁴ o bien, reduciendo con hidrógeno en presencia de platino platinado, disoluciones ácidas de vanadio(V) o vanadio(IV). ¹ El H_2 en estas condiciones es una excelente y limpia fuente de electrones para la preparación de bajo estados de valencia de sistemas que tenga un potencial normal redox por lo menos unos 200 mV mayor que el sistema H^+/H_2 . ⁵

El potencial normal del sistema V(IV)/V(III) es $E_0 = 366 \text{ mV}$ (KCl 3.0 M, $25 \text{ }^\circ\text{C}$), ⁶ lo cual asegura una completa reducción, por ejemplo, del ión VO^{2+} a V^{3+} , según la reacción [1].



El ión $V(H_2O)_6^{3+}$ de simetría octaédrica posee dos bandas de absorción a 400 y 436 nm, determinadas en disoluciones de V(III) en NaCl 1.0 M con $\theta_B = 0$ (*vide infra*);⁷ estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{1g}^{(P)}$ y ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{2g}$, originando un $\Delta_\infty = 19$ kK.^{8,9}

Hace años, Henze descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V(III) en sus células sanguíneas.¹⁰ La *ascidia gemmata* contiene una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar.

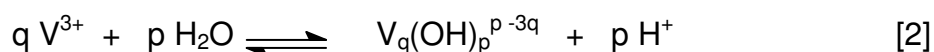
El gusano ventilador de la clase *polychaeta* contiene altos niveles de vanadio, al igual que el hongo *genus amavadina*.¹⁰ Esta acumulación del vanadio en estos organismos motivó a químicos bioinorgánicos y biólogos al estudio de estos animales, han investigado la forma y el almacenamiento del vanadio en esos organismos y sus propiedades redox, para tratar de entender las posibles propiedades bioquímicas de este elemento.¹¹

Los iones $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ existen sólo en disoluciones fuertemente ácidas $pH < 1$ y a $pH (1.0 - 3.5)$, respectivamente. Con el incremento del pH de la disolución ($1.0 < pH < 3.5$), el V(III) se dimeriza en la forma $[V_2(\mu-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$. Este dímero muestra una banda de absorción en 430 nm ($\epsilon = 3000 \pm 50$ M⁻¹ cm⁻¹). El dímero en disoluciones acuosas favorece la forma de coordinación bis(μ -oxo) sobre la forma bis(μ -hidroxo). La formación del trímero $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$ y el tetrámero $[V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]$ han sido propuestos a $pH > 5$, pero hasta ahora no han sido aceptadas del todo. La caracterización del estado sólido del $[V_3(\mu-O)]^{6+}$ y del $[V_4(\mu-O)_2]^{8+}$ hace pensar la posible existencia del trímero y tetrámero en disolución.

Los complejos mononucleares de V(III) presentan una coordinación seis, con geometría octaédrica ó pseudo octaédrica, son axialmente simétricos y no se hidrolizan; sin embargo, tienen una alta tendencia a oxidarse a $pH > 3$.¹²

1.2. Hidrólisis del ion V³⁺

En los que sigue nos referiremos a la hidrólisis del V(III) en términos de la reacción [2] y daremos sólo un resumen de la bibliografía sobre este tema.^{13,14,15}



Jezowska-Trzebiatowska y Pajdowski,^{6,16,17} citan trabajos no publicados de Pajdowski (KCl 1.0 M, 25.5 °C), quien a partir de medidas de *emf*(EV) propuso las especies [VOH²⁺] y [V(OH)₂⁺].

Gandebœuf y Souchay,¹¹ realizaron medidas de *emf*(H) (NaClO₄ 1.0 M, 20 °C) en los intervalos $6.7 \leq B \leq 20$ mM, $1.56 \leq pH \leq 3.58$ y $0 \leq \theta_B \leq 1.44$ y de UV-VIS (320, 436 nm). La intensidad de la banda de absorción a 436 nm crece desde $pH \approx 2.2$ a 3.0 y seguidamente, decrece hasta $pH \approx 3.5$, mientras que la banda en 320 nm siempre crece desde $pH \approx 2.2$ a 3.5. Propusieron las especies [VOH²⁺] y [V₂(OH)₃³⁺]. Experimentos análogos (Na₂SO₄ 0.4 M, 20 °C) para $B = 10 - 30$ mM, $pH = 2 - 3.8$ y $\theta_B = 0.3 - 1.8$, indican la presencia de los complejos [VOH²⁺] y [V₃(OH)₆³⁺].

Sillén¹⁸ cita resultados no publicados de Brito mediante medidas de *emf*(EV) y *emf*(Pt(H₂)) (NaClO₄ 3.0 M, 25 °C), que indican la presencia de [VOH²⁺], [V(OH)₂⁺] y especies polinucleares.

Newton y Backer,¹⁹ a partir del estudio de la cinética de la reacción entre disoluciones ligeramente ácidas de V(IV) y V(II) (LiClO₄ 1.0 M, 25 °C), propusieron la formación de un intermediario de fórmula V₂O⁴⁺ que absorbe a 425 nm.

Pajdowski,^{20,21} empleando medidas de *emf*(EV) (NaCl 1.0 y 3.0 M, 25 °C), propuso los complejos [VOH²⁺], [V(OH)₂⁺] y [V₂(OH)₂⁴⁺].

Brito,¹⁷ a partir de medidas de *emf*(EV) y *emf*(Pt(H₂)) (KCl 3.0 M*, 25 °C), propuso las especies [VOH²⁺], [V₂(OH)₂⁴⁺], [V(OH)₂⁺] y [V₂(OH)₃³⁺].

Padjowski,⁷ utilizando medidas *UV-Vis* (320, 436 nm) (NaCl 1.0, 25 °C), **figura 1**, encontró que: (1) para **B** = 29.2 mM la intensidad de la banda a 436 nm crece desde *pH* = 2.14 a 3.18 y seguidamente, decrece hasta *pH* = 4.12, mientras que la banda a 320 nm siempre crece desde *pH* = 2.72 a 3.55; (2) para **B** = 2.92 la banda a 436 nm crece desde *pH* = 2.72 a 3.50 y seguidamente, decrece hasta *pH* = 4.20, mientras que la banda en 320 nm siempre crece desde *pH* = 2.72 a 4.20. Estos datos estaban de acuerdo con la formación de las mismas especies que había encontrado a partir de medidas de *emf*(H, EV),^{20,21} si bien la disminución de la absorbancia a *pH* > 3 no puede ser debida al cambio del dímero [V₂(OH)₂⁴⁺] por [V(OH)₂⁺], puesto que la proporción de esta última especie debería aumentar con el *pH*, lo cual no sucede. Por esta razón, atribuyó el efecto anterior a la formación de un nuevo complejo polinuclear con una relación OH/V grande.

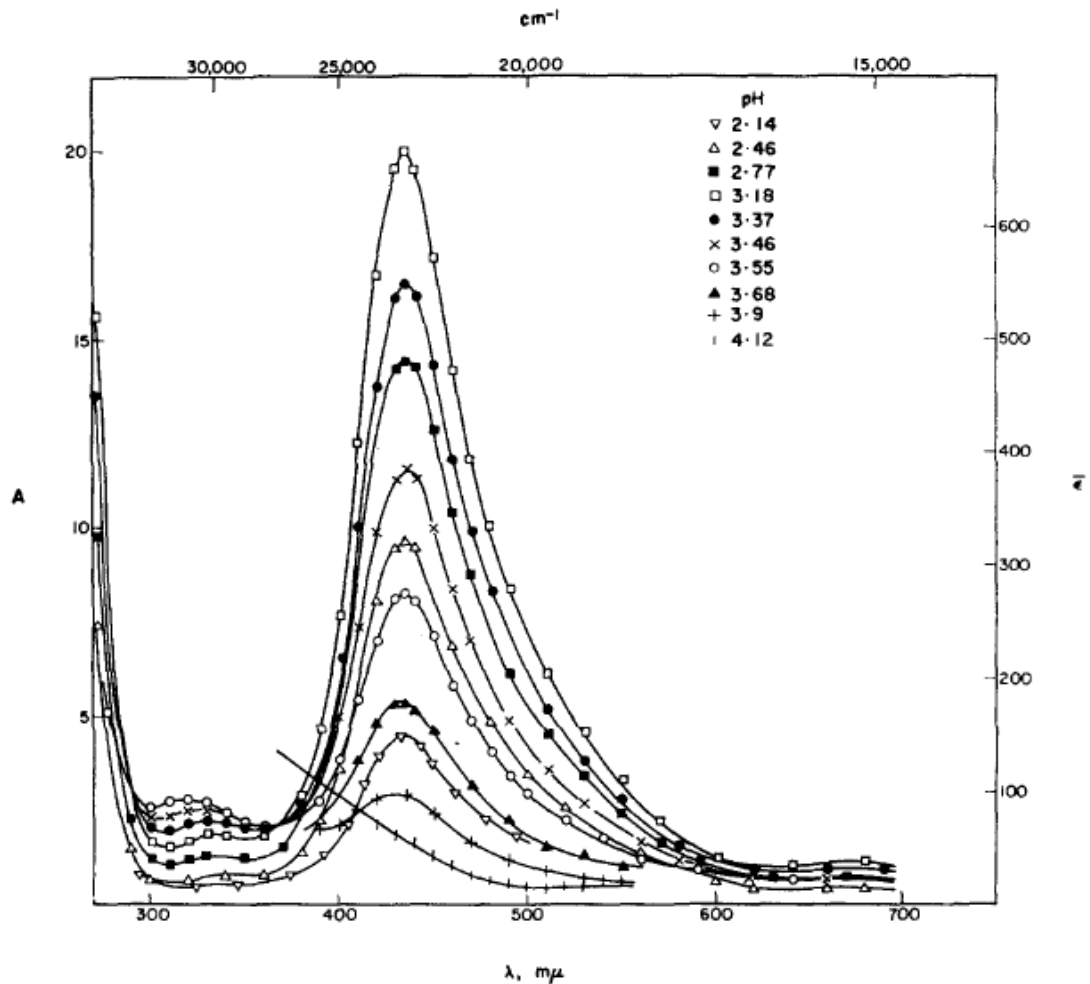


Figura 1. Espectro de absorción de vanadio(III) 2.92 mM (NaCl 1.0 M, 25 °C) a diferentes pH ; la escala de la derecha indica el promedio del coeficiente de extinción.⁷

Padjowski,⁷ también llevó a cabo medidas de susceptibilidad magnética (NaCl 3.0 M, 20 °C), en los intervalos $0.52 \leq pH \leq 2.82$ y $0.102 \leq B \leq 0.510$ M, encontrando el valor $\mu_{ef} = 2.7$ para el *momento magnético efectivo*, lo cual parece indicar que los electrones d^2 del V(III) se encuentran desapareados, tanto en el ión V^{3+} como en las disoluciones hidrolizadas. Ahora bien, otros iones de transición paramagnéticos al hidrolizarse formando dímeros pierden su

paramagnetismo, ^{22,23,24,25} lo cual ha sido atribuido a la presencia de puentes metal-O-metal. ²⁶ Puesto que las disoluciones hidrolizadas de V(III) no pierden el paramagnetismo, Padjowski llegó a la conclusión que el dímero debe poseer la estructura $[V_2(OH)_2^{4+}]$ en lugar de $[V_2O^{4+}]$. Sin embargo, recientemente, Kanamori ²⁷ a partir de un estudio del comportamiento de las disoluciones de V(III) vs. pH por espectrometría Raman, ha concluido que dicho dímero debe poseer un puente μ -oxo, en lugar de la estructura bis- μ -hidroxo propuesta por Padjowski.

Mateo y Brito ²⁸ estudiaron este sistema por medio de medidas de $emf(Pt(H_2))$ (KCl 3.0 M, 25 °C) y en los intervalos $6 \leq B \leq 160$ mM, $0.5 \leq pH \leq 3.25$ y $0 \leq \theta_B \leq 0.85$. El análisis de los datos $\theta_B(pH)_B$ mediante métodos gráficos ²⁷ y de computación digital, ²⁸ indicó la presencia de las especies $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$ y $[V_2(OH)_3^{3+}]$. Además, puesto que las disoluciones de V(III) medidas fueron preparadas a partir de disoluciones de V(IV) de composición $(\frac{1}{2} VO, H, K)Cl$ 3.0 M reduciendo con H_2 en presencia de Pt platinado y mantenidas en estas condiciones, estos datos también fueron analizados suponiendo que el ión V^{3+} y sus productos de hidrólisis son complejos del ión VO^{2+} e H_2 , de acuerdo a la reacción [3], lo cual permitió además determinar el valor del potencial normal E_0 de la pareja V(IV)/V(III).²⁹



Además, Brito *et al.* ³⁰ determinaron por calorimetría los cambios de entalpía y entropía de las reacciones de hidrólisis del V(III) en las mismas condiciones experimentales (KCl 3.0 M, 25 °C).

Recientemente, Meier *et al.*,¹⁴ a partir de medidas de $emf(V(III)/V(II))$, para $B = 1 - 2.5$ mM (NaCl 1.0 M, 25 °C) y medidas *UV-Vis* (430 nm) para $B = 5-10$ mM en las mismas condiciones, supusieron los complejos $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$, $[V(OH)_2^+]$, $[V_3(OH)_8^+]$ y $[V_4(OH)_{12}]$.

En fin, Buglyo *et al.*,¹⁵ empleando medidas de $emf(H, EV)$ y *UV-Vis* (430 nm) para $B = 0.5-8$ mM, $pH = 1.9-4.5$ (KCl 0.2 M, 25 °C), propusieron las especies $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$, $[V(OH)_2^+]$ y $[V_3(OH)_8^+]$.

La mayoría de los resultados de la bibliografía coinciden en que a $pH \leq 2.5$ existen exclusivamente los complejos $[VOH^{2+}]$ y $[V_2(OH)_2^{4+}]$. Sin embargo, a pH superiores está en duda cuales son las especies predominantes, es decir, $[V(OH)_2^+]$,⁷ $[V_2(OH)_3^{3+}]$,^{27,29,30} $[V(OH)_2^+]$, $[V_3(OH)_8^+]$ y $[V_4(OH)_{12}]$,¹⁴ $[V(OH)_2^+]$ y $[V_3(OH)_8^+]$ ¹⁵ o bien, algún otro conjunto.

Recientemente G. Lubes,³¹ empleando medidas de $emf(H)$ (KCl 3.0M, 25 °C) trabajando en el intervalo de pH entre 3.5 y 6, propuso un modelo constituido por las especies VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$ y $V_3(OH)_8^+$, el cual es similar al de Buglyó *et al.*,¹⁵ aunque los valores de las constantes de equilibrio obtenidas son algo distintas tomando en cuenta las distintas escalas de actividades utilizadas. Así mismo, igual que estos autores, tampoco encontramos evidencia del tetrámero neutro $V_4(OH)_{12}$, propuesto por Meier *et al.*¹⁴

1.3 Química de los aminoácidos

El término aminoácido se puede indicar a toda molécula que contiene tanto un grupo amino que contienen un grupo amino ($-\text{NH}_2$) y un grupo del ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) unidos a un mismo átomo de carbono denominado carbono α , **figura 2.**³²

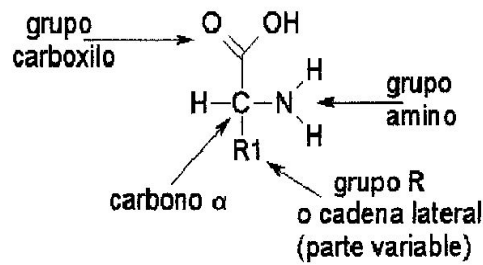


Figura 2. Estructura general de los aminoácidos.³²

Los aminoácidos son compuestos sólidos, incoloros, cristalizables, de elevado punto de fusión, solubles en agua, con actividad óptica y con un comportamiento anfótero.³³

Para distinguir un aminoácido L de un aminoácido D, debemos fijarnos en el carbono α , que tiene cuatro sustituyentes formando un tetraedro. Luego hay que identificar al hidrógeno unido directamente a este carbono. Si orientamos este hidrógeno en el espacio, de modo que quede frente a nosotros y exactamente encima del carbono α . Entonces, tendremos los tres átomos restantes que se unen al carbono, distribuidos en un triángulo, es decir, el grupo carbono carbonílico (CO), el nitrógeno amínico (N) y el carbono β que es el primer

átomo de la cadena variable (o grupo R). Si leemos el orden de estos átomos, comenzando por el carbonilo y siguiendo la dirección de las manecillas del reloj, se formara la palabra CORN si el aminoácido es L y CONR si el aminoácido es D; de allí que esta regla es conocida como *regla del maíz*, **figura 3**.³³

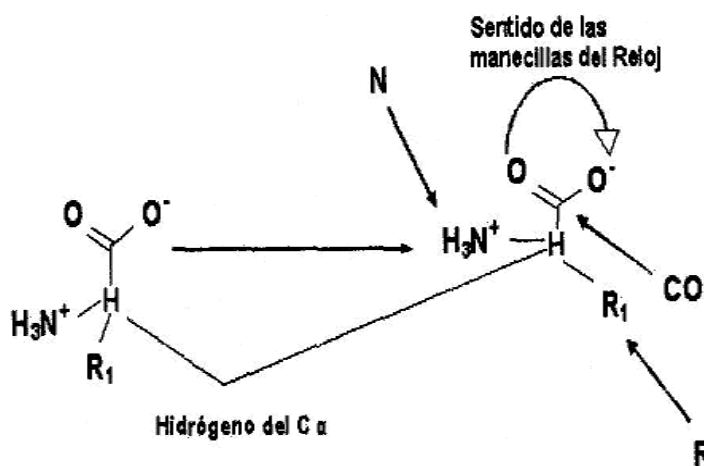


Figura 3. Regla para distinguir un aminoácido L de uno D.³³

Los aminoácidos combinan muchas de las propiedades y reacciones tanto de las aminas como de los ácidos carboxílicos. La proximidad de un grupo ácido ó un grupo amino en la misma molécula produce también propiedades y reacciones exclusivas. Las cadenas laterales de algunos aminoácidos poseen también grupos funcionales que incluyen propiedades interesantes y participan en sus propias reacciones.³²

En la actualidad hay unos 700 aminoácidos conocidos, los cuales se encuentran en la naturaleza. Sin embargo, los mas importantes son los aminoácidos en los que el grupos carboxilo y el grupo amino se hallan unido al mismo átomo de carbono, debido a que son requeridos por el cuerpo humano para construir las proteínas, que constituyen la base de los tejidos.³⁴

Los seres humanos solo pueden sintetizar aproximadamente la mitad de los aminoácidos que se necesitan para fabricar sus proteínas. Se deben suministrar otros a la dieta, a los que se llaman aminoácidos esenciales, los diez aminoácidos esenciales son: arginina, treonina, lisina, valina, fenilalanina, triptófano, metionina, histidina y la isoleucina.³⁴

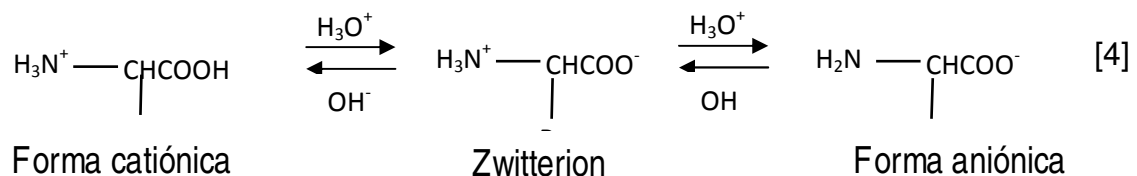
El grupo de los 20 aminoácidos más importantes y los más estudiados, ya que normalmente están presentes en las proteínas se mencionan en la **tabla 1** que se muestra a continuación.³⁵

Tabla 2. Estructura y simbología de los α -aminoácidos.³⁵

Aminoácido	Símbolo	Estructura	Aminoácido	Símbolo	Estructura
Ácido Aspártico	Asp	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	Isoleucina*	Ile	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ácido Glutámico	Glu	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	Leucina*	Leu	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Alanina	Ala	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Lisina*	Lys	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Arginina*	Arg	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Metionina*	Met	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Asparagina	Asn	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Prolina	Pro	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC} \quad \backslash \\ \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$
Cisteína	Cys	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	Serina	Ser	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<u>Fenilalanina*</u>	Phe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Tirosina	Tyr	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Glicina	Gly	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Treonina*	Thr	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Glutamina	Gln	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Triptófano*	Trp	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{H} \end{array}$
Histidina*	His	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Valina*	Val	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

*Aminoácido esencial

Quizá la propiedad más prominente de los aminoácidos sea su carácter *anfótero*, que permite su actuación como ácidos o como bases. Los aminoácidos existen en realidad en forma de iones internos (*zwitteriones*). En solución acuosa, existe un equilibrio entre el *zwitterion* y las formas aniónica y catiónica de un aminoácido [4]. La posición de equilibrio depende del *pH* de la disolución y de la naturaleza del aminoácido. En disoluciones muy ácidas todos los aminoácidos están presentes principalmente como cationes, mientras que en disoluciones básicas se encuentran como aniones. En un *pH* intermedio, la concentración del *zwitterion* es máxima y las concentraciones de los aniones y cationes son iguales.³²



Sólo 20 aminoácidos son componentes naturales de las proteínas; los restantes se encuentran como intermedios o productos finales del metabolismo. Todas las especies vivas son capaces de sintetizar aminoácidos. Sin embargo, algunas no tienen posibilidad de sintetizar con su propio sistema metabólico todos los aminoácidos que necesitan para vivir.³²

Las proteínas que aportan todos los aminoácidos esenciales en las proporciones correctas para la nutrición humana se llaman proteínas completas. Son ejemplo de estas la carne, el pescado, la leche y los huevos. Las proteínas a las que les falta uno ó más aminoácidos esenciales se llaman incompletas. Ejemplo de estas proteínas los vegetales.³²

Se han propuesto varios métodos para clasificar los aminoácidos sobre la base de sus grupos R. El más significativo se fundamenta en la polaridad de los grupos R. Existen 4 clases principales:

- a) *Aminoácidos con grupos R no polares o hidrofóbicos.* Esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupo R polares. El miembro menos hidrofóbico de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -aminoácido.³⁵
- b) *Aminoácidos con grupos R polares sin carga.* Estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupo R no polares. Sus grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrogeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a sus grupos hidroxilo; la de la asparagina y la glutamina a sus grupos amídicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulfhidrilo (-SH). La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidroxilo fenólico respectivamente.³⁵
- c) *Aminoácidos con grupos R cargados positivamente:* Los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a pH 7, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática; la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica.³⁵

d) *Aminoácidos con grupos R cargados negativamente.* Los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxilo que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6 – pH 7. ³⁵

1.3.1. Sistema H⁺ - fenilalanina

El aminoácido ϕ -alanina existe en forma de dos enantiómeros, la forma D- y la L-, dependiendo de su organización espacial. La forma que se encuentra en las proteínas es la L- ϕ -alanina, y además es uno de los nueve aminoácidos esenciales para los humanos (esencial significa que no es sintetizado por las células humanas, y por tanto debe ingerirse con la dieta). Se escribe de forma abreviada utilizando un código de tres letras como Phe, y como F en el de una letra o bien ϕ . Se adquiere por la ingesta de germen de trigo, carnes, avena, lácteos, alimentos que contengan apártame, etc.

Su estructura esta constituida por un anillo bencénico, un grupo amino y otro carboxílico, **figura 4**. Es un aminoácido del tipo HC.

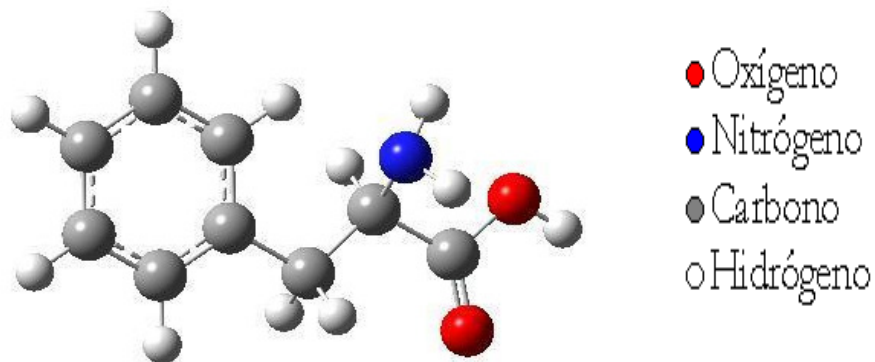


Figura 4. Estructura de la ϕ -alanina.³³

Entre sus principales funciones se encuentran.

- ❖ Es un estimulante cerebral.
- ❖ Esta reconocida su eficacia para aliviar el dolor.
- ❖ Se utiliza siempre que se requiere un especial estado de alerta cerebral.
- ❖ Ayuda a regular el ritmo cardíaco.
- ❖ Permite reducir la sensación de apetito.
- ❖ Se utiliza para resolver problemas de pigmentación en la piel como el vitíligo.
- ❖ Reduce de forma significativa la gravedad en los síntomas de algunas enfermedades neurológicas.
- ❖ En la industria de la alimentación, se utiliza en la elaboración de edulcorantes artificiales.

El protón del aminoácido ϕ -alanina es notablemente más ácido que los de la glicina, como resultado de la naturaleza atractora del anillo fenílico. Por la misma razón, sus complejos metálicos tienden a ser menos estables que los de la glicina.³⁶

La fenilalanina coordina los iones metálicos de manera similar como lo hace la glicina, formando complejos monodentados y bidentados.³⁶

Como resultado de la naturaleza hidrofóbica del grupo fenilo, los complejos bis (bidentados) de la fenilalanina tienden a ser marcadamente menos solubles en agua que los correspondientes complejos bidentados formados con aminoácidos alifáticos o con aminoácidos que contienen sustituyentes hidrofílicos como, por ejemplo, la tirosina.³⁶

La **tabla 2** reúne los valores de pK para la ϕ -alanina, reportados por diferentes autores empleando medidas de $emf(H)$ en KCl como medio iónico y a 25 °C.

Tabla 2. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - ϕ -alanina.

Medio iónico / °C	pK_{HC/H_2C}	$pK_{HC/C}$	Ref.
KCl 0.1 M / 25	1.59	9.10	37
KCl 0.1 M / 25	-	9.11	38
KCl 0.1 M / 25	-	8.67	39
KCl 0.1 M / 25	-	9.15	40
KCl 3.0 M /25	2.66	9.43	36
KCl 3.0 M /25	2.58	9.52	41

Se observa que los valores de los $pK_{HC/C}$ son del mismo orden para similares condiciones. Resulta interesante notar que el valor del pK_{HC/H_2C^+} no son coincidentes en ninguno de los casos reportados.

1.3.2. Sistema H⁺-V(III) – φ-alanina

Luego de una revisión intensiva de información acerca de complejos de vanadio (III) con el aminoácido φ-alanina, no se encontró ninguna información. Excepto los trabajos precedentes sobre los sistemas H⁺-VO²⁺-φ-alanina y H⁺-VO₂⁺-φ-alanina empleando el mismo método y medio iónico usado en este trabajo.

La siguiente tabla reúne los resultados (de los trabajos antes citados) de las especies y sus respectivas constantes de formación.

Tabla 3. Constantes de estabilidad β_{pqr} del sistema H⁺ - V(IV) - φ-alanina y H⁺ - V(V) - φ-alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) reportadas en la bibliografía.

Sistema	especies	Log β _{pqr}	Ref.
H ⁺ -V(IV)-φ-alanina	[HVOC] ²⁺	11.43(4)	36
	[VOC ⁺]	7.4(2)	
H ⁺ -V(V)-φ-alanina	[HVO ₂ C] ⁺	14.5(1)	41
	[H ₂ VO ₂ C] ²⁺	12.2(2)	
	[VO ₂ C]	8.3(1)	
	[OHVO ₂ C] ⁻	4.0(3)	

Se observa una marcada diferencia en el tipo de especies que forma cada sistema. Solo los complejos (1,1,1) y (0,1,1) son similares.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo comprende el estudio de los siguientes sistemas:

- a. H^+ - ϕ -alanina
- b. H^+ - V(III) - ϕ -alanina

por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C y en KCl 3.0 M como medio iónico; como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el CES sobre la estabilidad de los complejos de V(III), V(IV), V(IV,V) y V(V) con distintos aminoácidos en esta escala de actividades.

3. FUNDAMENTO TEORICO

3.1. Ley de acción de masas

En disolución la interacción de varios reactivos H, B y C para formar uno ó varios complejos $H_pB_qC_r$, brevemente (p,q,r) según el esquema general de reacciones [5], se cuantifica el equilibrio para cada especie, por la ley de acción de masa (LAM) [6],



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [6]$$

siendo h, b y c las concentraciones en equilibrio de los reactivos y c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad del complejo (p, q, r), respectivamente.

3.2. Escala de actividades

Biederman y Sillén, ⁴² demostraron que en presencia de un electrolito inerte de concentración elevada (medio iónico), los coeficientes de actividad son constantes e iguales a uno por definición, siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos sean al menos 20% menor que la concentración del medio iónico. En otras palabras, así como en la escala de actividades del agua como disolvente se considera que $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [6] conforme nos acercamos a dilución infinita, análogamente, en la escala del medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen igual

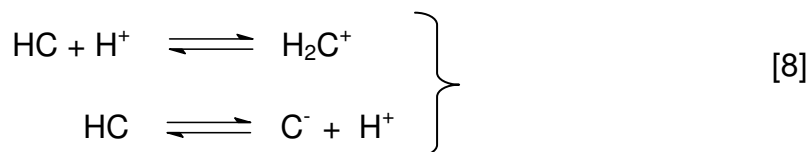
a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. De manera que la LAM [6] se reduce a la ecuación [7].

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [7]$$

3.3. Niveles de referencia

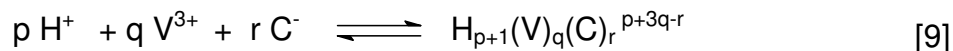
3.3.1. Sistema H^+ - ϕ -alanina

Para determinar las constantes de acidez de la Fenilalanina se empleó el esquema de reacciones [8].



3.3.2. Sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina

En el caso de las constantes de formación de los complejos β_{pqr} del sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina, se empleó la reacción general [9].



4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

4.1.1. Reactivos

HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 100 mM, KCl Riedel de – Haën, ϕ -alanina, Merck p.a, $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a, N_2 libre de O_2 y CO_2 , Agua tridestilada y $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

4.1.2. Disoluciones

Tabla 4. Disoluciones empleadas en este trabajo.

Tipo disolución	Método preparación
{mi}	disolución de medio iónico 3.0 M. Se preparo por pesada de KCl seco, se disolvió en agua y se aforo en atmósfera de N_2
{H}	disolución de (K, H)Cl 3.0 M, H_0 M en H^+ , igualmente por pesada de KCl y luego se agregó la ampolla de HCl, se aforo en atmósfera de N_2 y fue normalizado vs. KHCO_3 recristalizado y seco
{OH}	disolución de K(OH,Cl) 3.0 M, A_0 M en OH^- , igualmente por pesada de KCl y después agregada la ampolla de KOH; se aforo en atmósfera de N_2 y normalizando vs. la disolución {H}
{VO ²⁺ }	disolución de V(IV) que se preparó por pesada de la sal $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para la preparación de la disolución de V^{3+}
{V ³⁺ }	se preparó a partir de la disolución {VO ²⁺ } reduciendo con H_2 en un reactor provisto de un electrodo de malla de Pt platinado, según la reacción [10]. ⁴³ $q \text{VO}^{2+} + (q - p) \text{H}^+ + q/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{V}_q(\text{OH})_p^{3q-p} + (q - p) \text{H}_2\text{O} \quad [10]$
ϕ -alanina {HC}	se empleo por pesada a partir del producto comercial recristalizado y seco

4.1.3. Instrumentos de medida

- (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20
- (b) *pH*-metro Radiometer PHM 240
- (c) electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8
- (d) tubos de transferencia de líquidos
- (e) termostato CES-227
- (f) frascos lavadores de N₂
- (g) material de volumétrico calibrado

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de unos 100mL y es termostatizado a 25.00 °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, según el esquema de la **figura 5**.^{43,44}

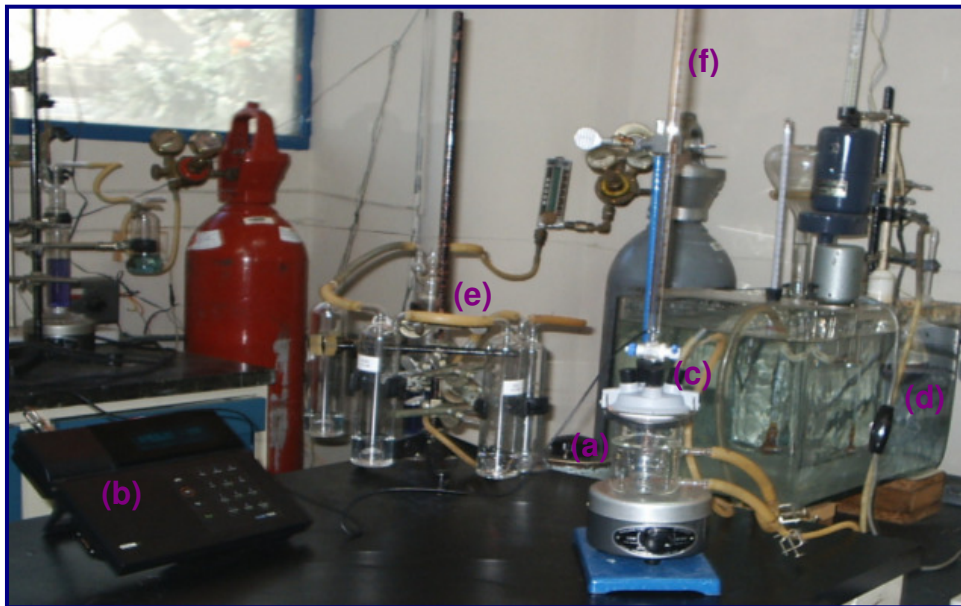


Figura 5. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$. (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b) pH-metro, (c) electrodos, (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N_2 , (f) bureta.⁴⁴

4.2. Medidas de $emf(H)$

La medida de $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones.

Es el único método electroquímico en el que se mide directamente un potencial de equilibrio.

Los métodos potenciométricos están basados en la medida del potencial de un una celda en ausencia de un flujo de corriente

En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila [11], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt;



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [11] viene dado por la ecuación [12], siendo E_0 el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

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

Ahora bien, en las disoluciones que sólo contienen ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [13].⁴⁵

$$h = H + K_W h^{-1} \quad [13]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [12] se transforma en la [14].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [14]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [9], valorando una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia. ⁴⁶

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas se realizaron valorando la disolución S contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de una solución T, 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 que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.

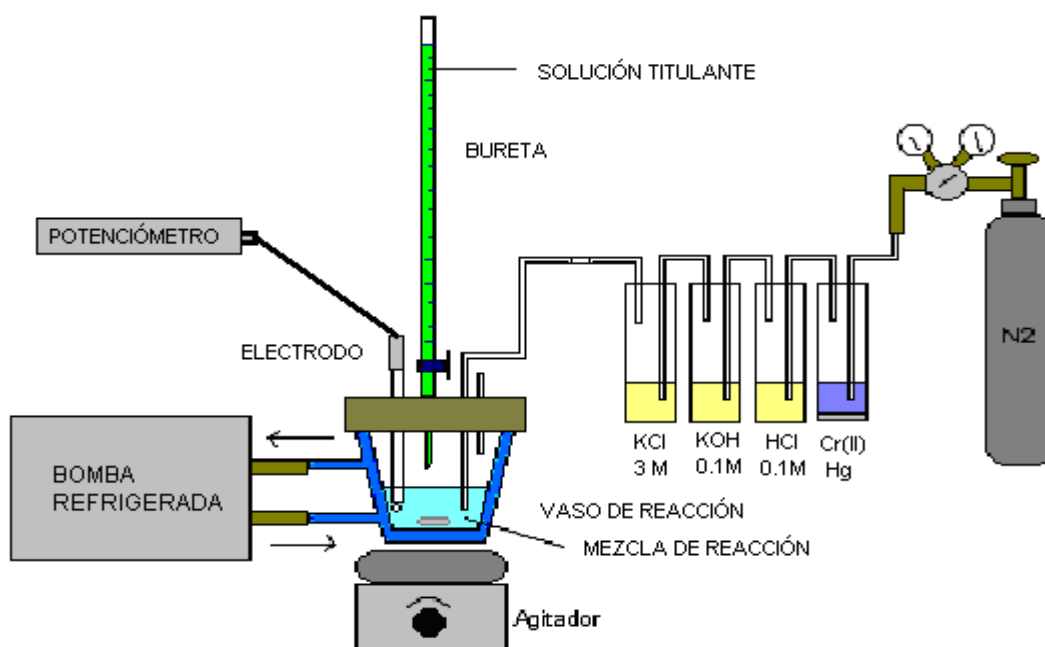


Figura 6. Diagrama del equipo de medición empleado. ^{41,43}

Se realizaron varias series de experimentos, cada uno de ellos en dos **etapas**. La **etapa 1** consistió en una titulación ácido-base en la cual se determinaron los valores de E_o y J de la pila [11]. Para ello se colocó en el reactor una alícuota de disolución de **{H}**, la cual seguidamente fue valorada con alícuotas sucesivas de una disolución de **{OH}** hasta un punto cercano a la neutralidad.

4.3.1. Sistema H^+ - ϕ -alanina (HC)

Para el sistema H^+ - HC, una vez finalizada la **etapa 1**, se continúa la **etapa 2** agregando una cantidad pesada de ligando y valorando con adiciones sucesivas de la disolución de **{H}** y de base **{OH}**.

De esta manera, se obtuvo un conjunto de datos (H , C , $(v, E)_{np}$)_{ns}, siendo ns el nº de experimentos y np el nº de puntos en cada experimento.

4.3.2. Sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina (HC)

En el sistema H^+ - V^{3+} - HC al finalizar la **etapa 1** se procedió a la **etapa 2**, agregando una cantidad pesada de ϕ -alanina, una vez disuelta, se añadió 5.0 mL de solución **{V³⁺}** en atmósfera inerte y se continuó la valoración por adición sucesiva de **{H}** en algunos casos y **{OH}** en otros, con el fin de determinar las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas. Fueron empleadas

relaciones ligando:metal **R**, 2:1; 4:1 y 8:1. De esta forma se obtuvieron un conjunto de datos (**H**, **B**, **C** (v, E)_{np})_{ns}.

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales [**H**, **B**, **C**, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns} fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁴⁸

Para la **etapa 1** se minimizo la función [15] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la ecuación [12].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [15]$$

Los datos de la **etapa 2** fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁴⁸ minimizando las funciones [16] y [17] donde, $\theta_B \left(= \frac{(H-h)}{B} \right)$ y $\theta_C \left(= \frac{(H-h)}{C} \right)$ son el n° medio de protones asociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [16]$$

$$U_3 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [17]$$

La variable θ_C^* representa los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de *nk* especies (p, q, r, $\beta_{pqr})_{nk}$ y (p, q, $\beta_{pq})_{nk}$ en cada caso.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [16] y [17] se consideran funciones como [18], de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_O y J de la ecuación [11] o bien en las concentraciones totales **H**, **B** y **C** de los reactivos

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [18]$$

involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, encontrando el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que incluye todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [16] y [17] o bien, para la desviación típica o estándar [19], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [19]$$

También se empleo el programa LETAGROP/FONDO.⁴⁹ Este programa se comenzó a desarrollar hace años en este laboratorio, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa. Este análisis consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones, como es el caso de las reacciones ácido – base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, considerando así solo la parte que interesa, que son las reacciones de formación de complejo bajo estudio.

Los datos de la **etapa 2** se analizaron minimizando la funciones [20] y [21], dónde θ^*_{Bf} y θ^*_{Cf} son los correspondientes valores calculados de acuerdo al

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [20]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [21]$$

modelo $(p,q,r)_{nk}$ de nk especies más probables. θ_{Bf} y θ_{Cf} representan las mismas funciones [16] y [17] pero separando las contribuciones en H^+ de las reacciones de hidrólisis del metal, $\sum pC_{pq0}$ y ácido-base del ligando, $\sum pC_{p01}$ y $\sum pC_{p01}$, de tal manera que en esta función solamente está involucrado la contribución de los complejos (p, q, r) de nuestro interés, $\sum pC_{pqr}$, $\sum qC_{pqr}$ ó $\sum rC_{pqr}$, según el caso.

$$\theta_{C_f} = \left(\frac{(H-h) - (\sum pC_{p01} + \sum pC_{pq0})}{(C - \sum C_{p01})} \right) \quad [22]$$

$$\theta_{B_f} = \left(\frac{(H-h) - (\sum pC_{p01} + \sum pC_{pq0})}{(B - \sum C_{p01})} \right) \quad [23]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J

Como ya se dijo más arriba, los parámetros E_0 y J son determinados en la **etapa 1**. En la **tabla 5** se muestra un experimento tipo, donde se valora una alícuota de ácido con adiciones sucesivas de base fuerte. Los datos $E(v)$ son tratados preliminarmente, trazando la función Y , de la ecuación [24], frente a H ; del punto de corte y la pendiente se obtienen valores preliminares de E_0 y J , los cuales son posteriormente minimizados por LETAGROP.⁴⁸

$$Y = E - 59.16 \log H = E_0 + JH \quad [24]$$

Tabla 5. Datos de un experimento tipo, $v_0 = 4.85$ mL HCl $H_0 = 94.6$ mM y v mL KOH 98.9 mM, para determinar los parámetros E_0 y J .

v / mL	E / mV
0.05	275.1
1.05	272.4
1.55	268.8
2.05	265.2
2.55	262.9
3.05	260.9
3.55	241.0
4.05	227.7
4.50	205.1
4.65	195.6
4.74	185.9
4.85	151.6

En este caso los valores obtenidos fueron: $E_0 = 395.25$. mV y $J = 4.7$ mV / M.

Tabla 4. Valores de pK_a de la ϕ -alanina para este trabajo (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	pK_a
H_2C^+	2.53(3)
HC/ C^-	9.54(2)
$s(\theta_C)$	0.031

En esta **figura 7**, se observa una inflexión acentuada para $\theta_C = 0$, donde predomina la especie HC, así como dos tendencias para $\theta_C \sim 1$ y -1 , que corresponden, respectivamente, a la toma de un H^+ por la especie neutra HC para formar el catión H_2C^+ , el cual predomina a pH ácidos y la pérdida del mismo para formar el ión C^- , que predomina a pH básicos. Con los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema.

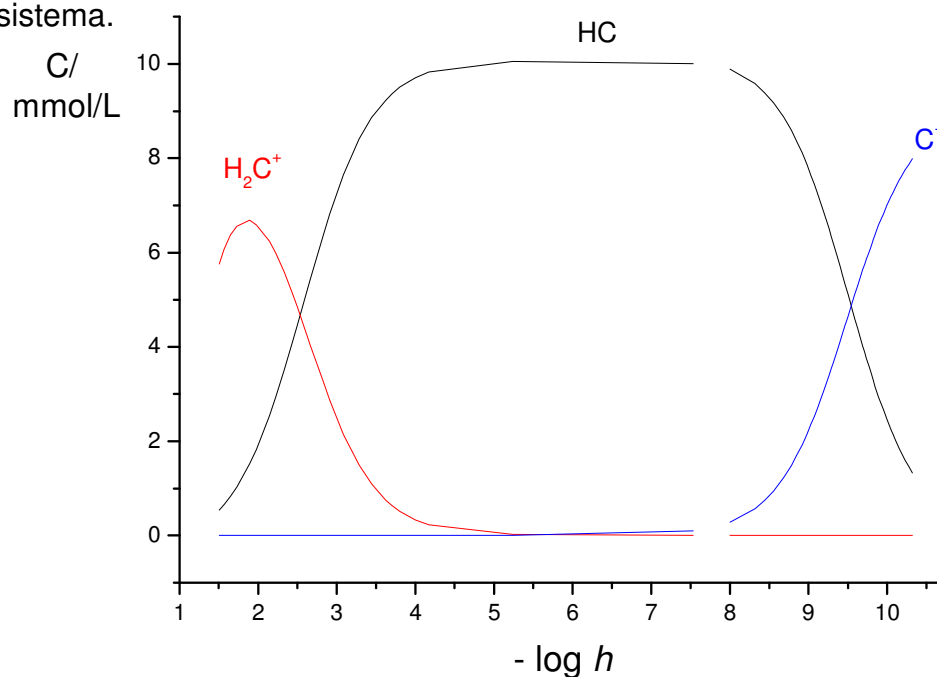


Figura 8. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - ϕ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C).

Se puede observar que la ϕ -alanina en sus formas HC y como ión dipolar HC^\pm en equilibrio, predomina en el intervalo $2.5 \leq \text{pH} \leq 9.5$. El catión H_2C^+ es mayoritario a $\text{pH} \leq 2.5$ y la especie básica domina a $\text{pH} > 9.5$.

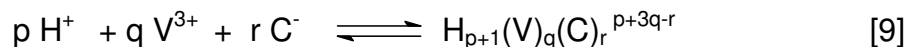
La **tabla 5** reúne a modo comparativo los valores de los pKa obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía, se observa gran similitud entre ellos, las pequeñas diferencias pueden atribuirse a los errores experimentales indeterminados o bien a la naturaleza del reactivo empleado.

Tabla 5. Valores comparativos de los pKa de la ϕ -alanina, reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en KCl 3.0 M a 25 °C.

$\text{pK}_{\text{HC}/\text{H}_2\text{C}}$	$\text{pK}_{\text{HC}/\text{C}}$	Ref.
2.66	9.43	36
2.58	9.52	41
2.53	9.54	este trabajo

5.3. Sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina

Las constantes de equilibrio del sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina (HC) fueron determinadas de acuerdo al esquema de reacción [9].



Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO, minimizando las funciones de formación, θ_c , θ_B , θ_{cf} , θ_{Bf} y $E(\text{vmL})$. La **figura 9** muestra los datos $\theta_c(\text{pH})$ que mejor ajustaron para las tres relaciones **R** (2,4 y 8) empleadas en este sistema.

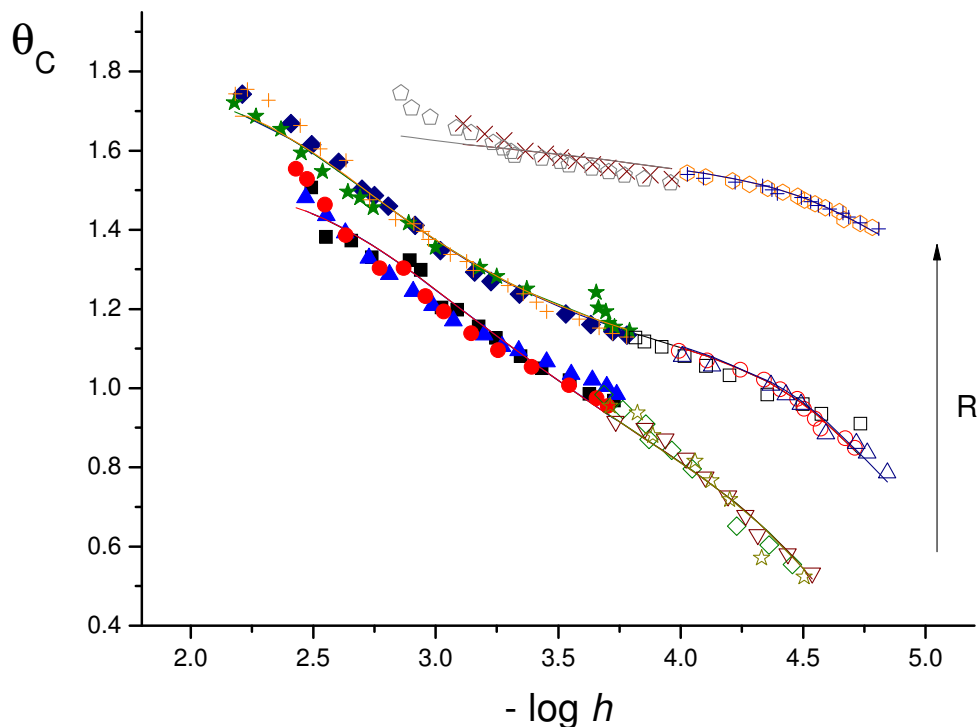
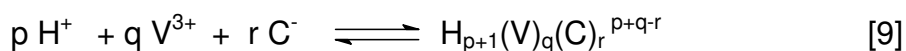


Figura 10. Datos $\theta_c(\log h)$ del sistema H^+ - V^{3+} - ϕ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C).

Los puntos de la figura representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron construidas suponiendo el modelo y los valores de β_{pqr} dados en la **tabla 6**, en la cual se presenta el modelo que mejor ajustó los datos, formado por las especies $[\text{HCV}]^{3+}$, $[\text{VC}]^{2+}$, $[\text{VC}_2]^+$, VC_3 , $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$ y $[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$.

Tabla 6. Constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos (p, q, r) del sistema $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \varphi$ -alanina obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, según las reacciones



Especies	Log β_{pqr}			
$[\text{HCV}]^{3+}$	15.18(7)	15.15(5)	15.19(5)	15.18(5)
$[\text{VC}]^{2+}$	10.4 (max= 10.8)	10.6(2)	10.1 (max= 10.8)	10.5 (max= 10.8)
$[\text{VC}_2]^+$	17.7(2)	17.4(1)	17.7(2)	17.7(2)
VC_3	24.62(6)	24.58(8)	24.62(6)	24.61(8)
$[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$	34.28(5)	34.16(6)	34.29(5)	34.27(7)
$[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$	37.96(6)	37.95(5)	37.96(6)	37.96(6)
$s(\theta_B)$	0.11 ₃			
$s(\theta_C)$		0.02 ₈		
$s(\theta_{Bf})$			0.11 ₂	
$s(\theta_{cf})$				0.05 ₀

De la **figura 10** se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. A medida que se incrementa el valor de **R**, las curvas se separan favoreciendo la formación de las especies $[\text{VC}_2]^+$, VC_3 , $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$ y $[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$, las cuales predominan a $\text{pH} > 3$, tal como se observa en las **figuras 11-13**.

A partir de los valores de las constantes de la **tabla 6**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada relación **R** empleada.

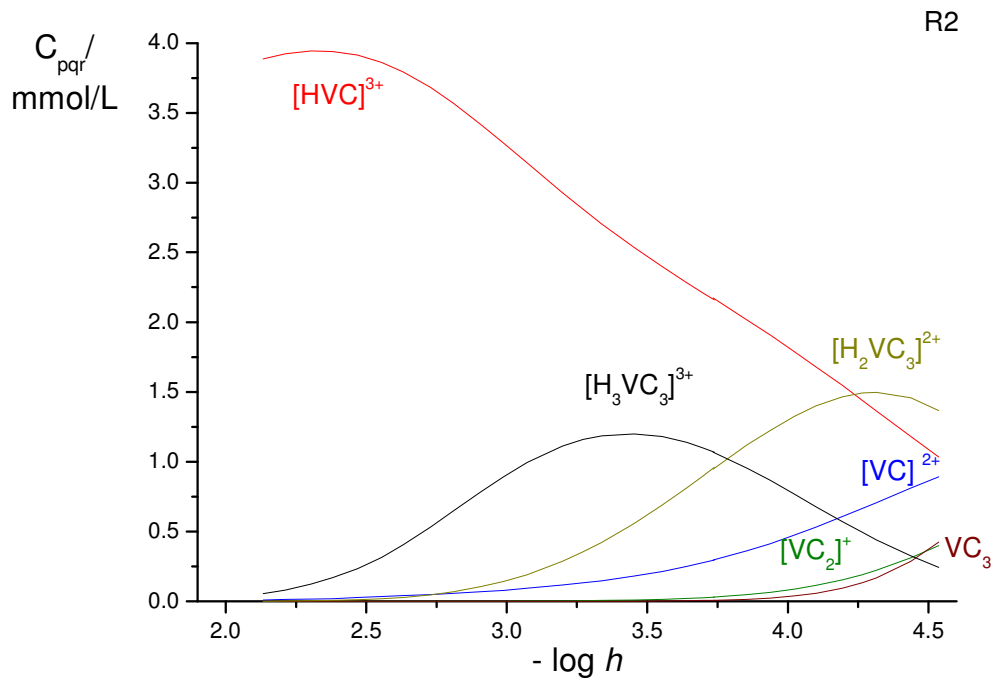


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - \phi\text{-alanina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C). $R = 2$.

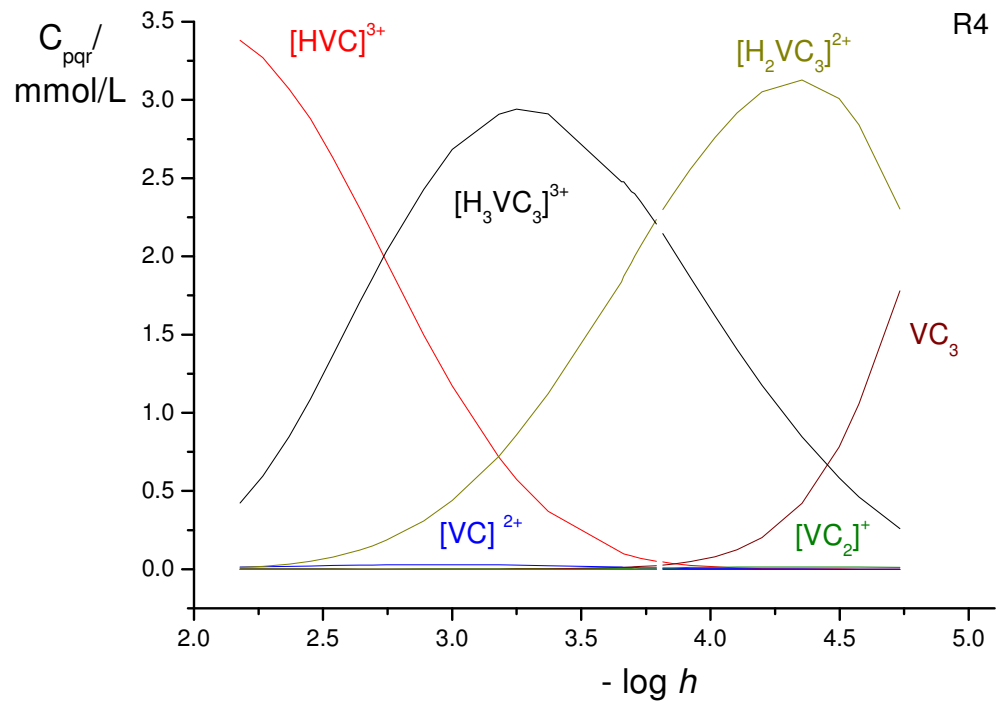


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - \phi\text{-alanina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C). $R = 4$.

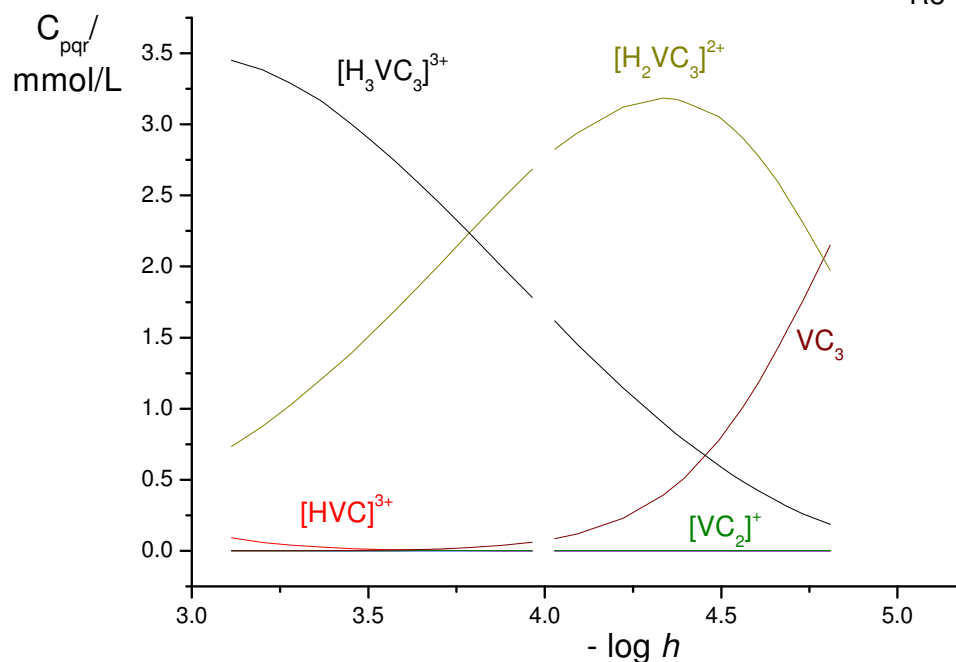


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - \phi$ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C). **R = 8.**

Se observa que para **R = 2**, el complejo mayoritario es el $[HCV]^{3+}$, cuya concentración va disminuyendo hasta hacerse casi despreciable al emplear altas relaciones de ligando (**R = 4 y 8**) a medida que se incrementa el pH de la solución. Se observa además que las especies $[VC]^{2+}$, $[VC_2]^+$, solo son importantes a bajas relaciones **R**; para **R = 4 y 8** sus concentraciones son casi despreciables.

La concentración del complejo VC_3 , aumenta marcadamente al pasar de **R = 2 a R = 8**.

Para $R = 4$, es la relación donde las especies $[\text{HCV}]^{3+}$, $[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$ y $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$ se encuentran en similar proporción, una menor cantidad del complejo VC_3 , las especies $[\text{VC}]^{2+}$, $[\text{VC}_2]^+$, son casi despreciables.

Finalmente $R = 8$, la concentración del complejo $[\text{HCV}]^{3+}$, es casi despreciable al igual que las especies $[\text{VC}]^{2+}$, $[\text{VC}_2]^+$. Son mayoritarios los complejos $[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$ y $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$.

A modo comparativo en la **tabla 7**, se presentan las constantes estabilidad β_{pqr} de los complejos de los sistemas $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \alpha\text{-alanina}$, $\beta\text{-alanina}$ y $\phi\text{-alanina}$, ésta última obtenidas en este trabajo.

Tabla 8. Tabla comparativa de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos de los sistemas $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \alpha\text{-alanina}$, $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \beta\text{-alanina}$ y $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \phi\text{-alanina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	$\alpha\text{-alanina}$	$\beta\text{-alanina}$	$\phi\text{-alanina}$
$[\text{HVC}]^{3+}$	13.15(5)	14.72(8)	15.15(5)
$[\text{VC}]^{2+}$	10.31(4)	10.07(6)	10.6(2)
$[\text{VC}_2]^+$	17.2(1)	18.22(5)	17.4(3)
VC_3	23.53(7)	24.63(7)	24.58(8)
$[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$			34.16(6)
$[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$			37.95(5)
$[(\text{OH})_4\text{V}_2\text{C}]^+$	-2.70(6)	-2.29(5)	
$s(\theta_c)$	0.05 ₅	0.07 ₁	0.02 ₈
Ref.	50	50	Este trabajo

Se observa gran semejanza entre éstos sistemas, tanto en la especiación como en los valores de las constantes de formación obtenidos, que son bastante similares. La presencia del grupo fenilo en la molécula de φ -alanina, **figura 14**, favorece la formación de otras especies en comparación a la α y β -alanina.

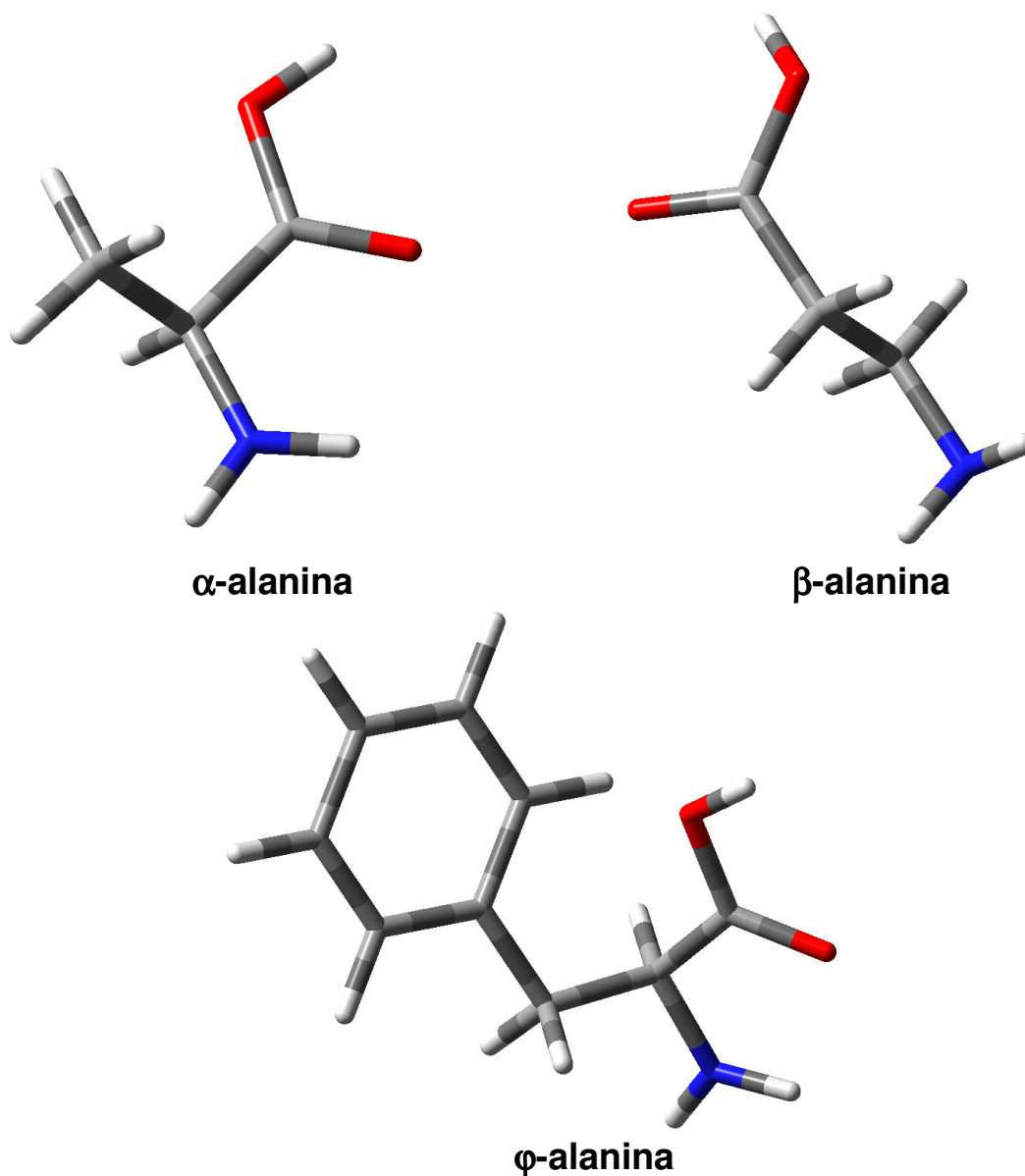


Figura 14. Estructuras de las α , β y φ -alanina.

En la **figura 15**, se muestra las posibles estructuras del complejo $[\text{HVC}]^{3+}$, 15a) el enlace metal:ligando es a través del átomo de N del grupo amino y 15b) a través del grupo carboxílico de la molécula de ϕ -amina.

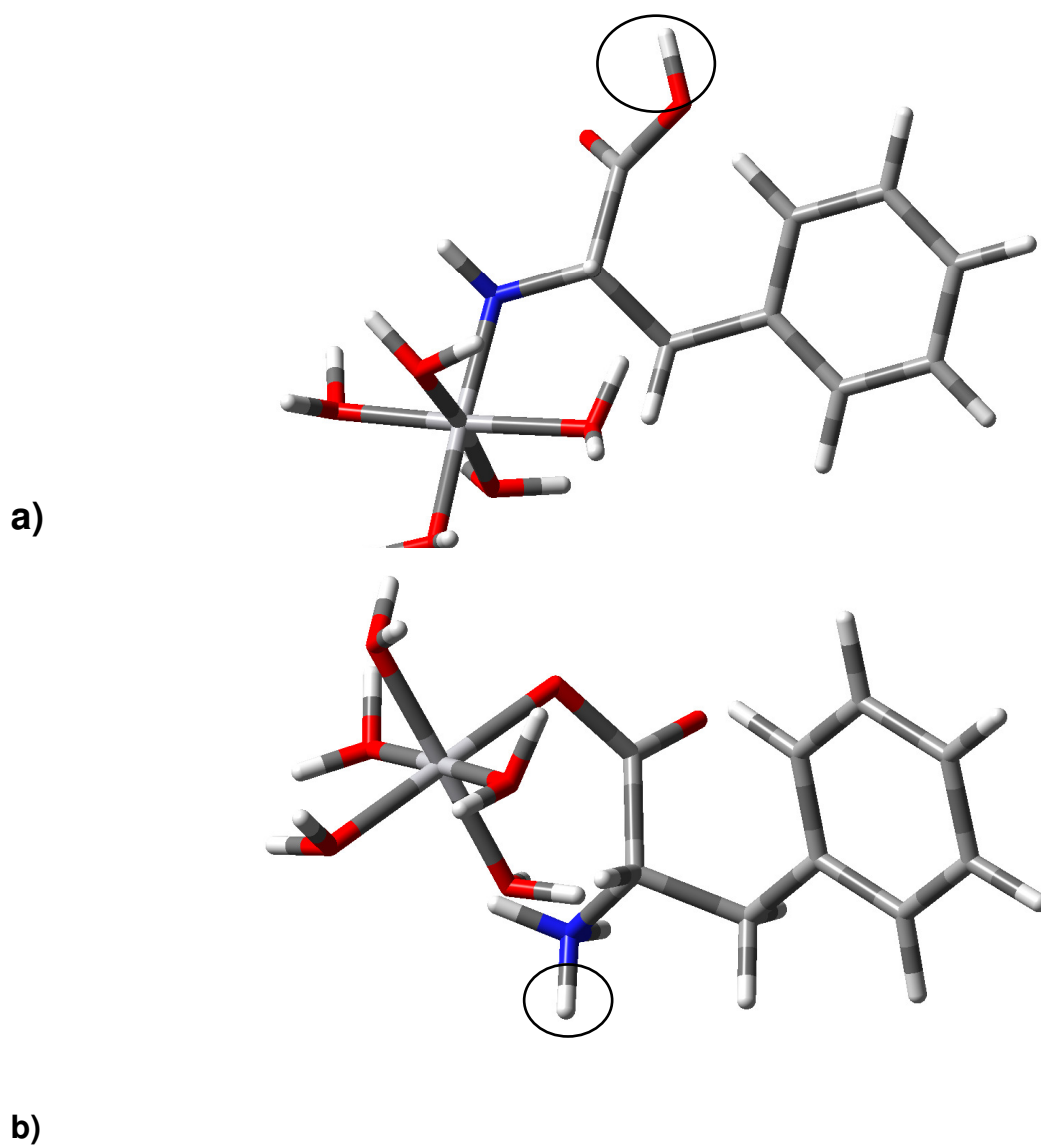


Figura 15. Posibles estructuras del complejo $[\text{HVC}]^{3+}$; a) nitrógeno unido al átomo de vanadio, b) oxígeno grupo carboxilo unido al átomo de vanadio.

En la **figura 16**, se muestra la posible estructura del complejo $[VC]^{2+}$, donde se propone la formación de un anillo quelato.

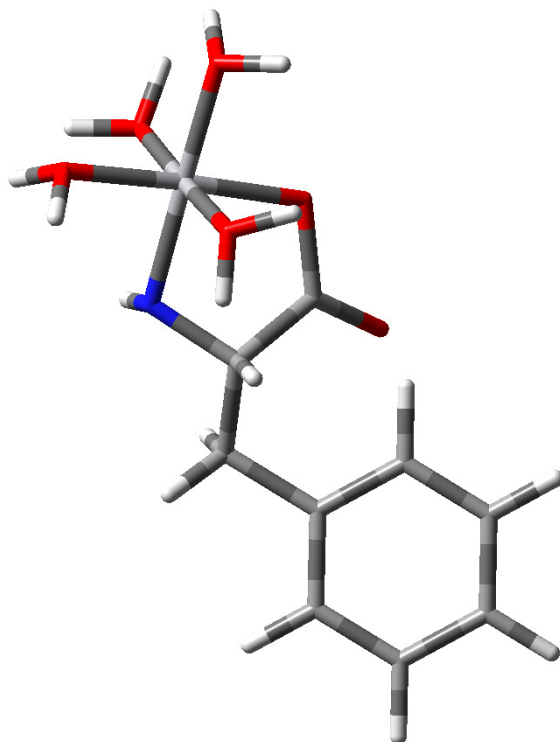


Figura 16. Posible estructura del complejo $[VC]^{2+}$.

En la **figura 17**, se muestra la posible estructura del complejo $[VC_2]^+$, donde se presenta la formación de dos anillos quelatos.

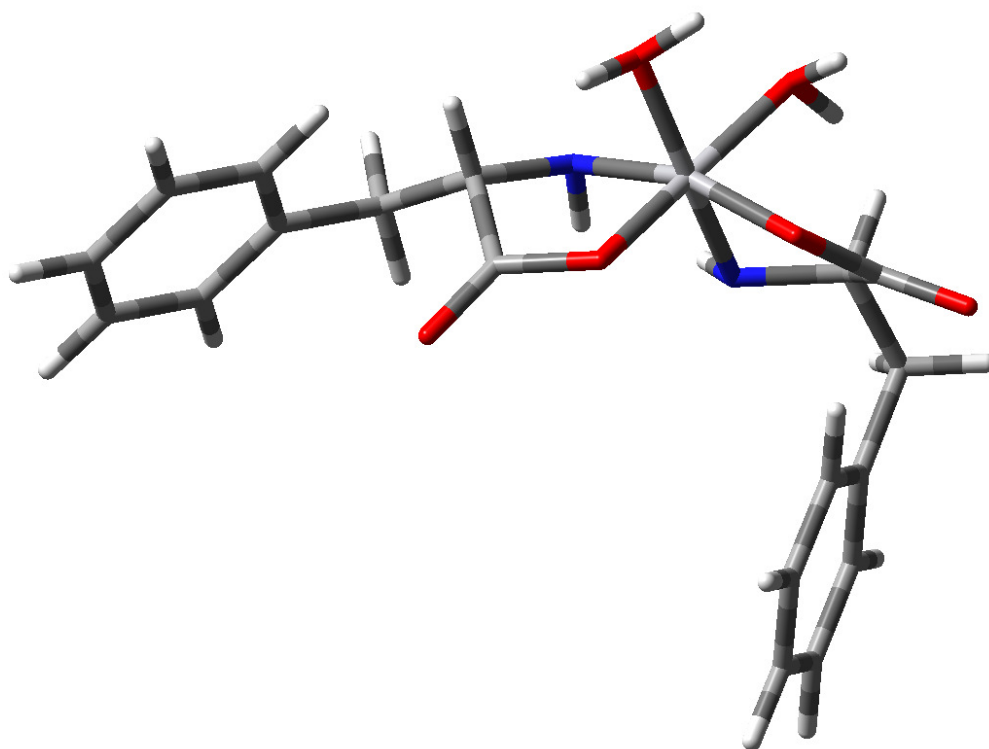


Figura 17. Posible estructura del complejo $[VC_2]^+$.

En la **figura 18**, se muestra la posible estructura del complejo neutro VC_3 , donde se presenta la formación de tres anillos quelatos.

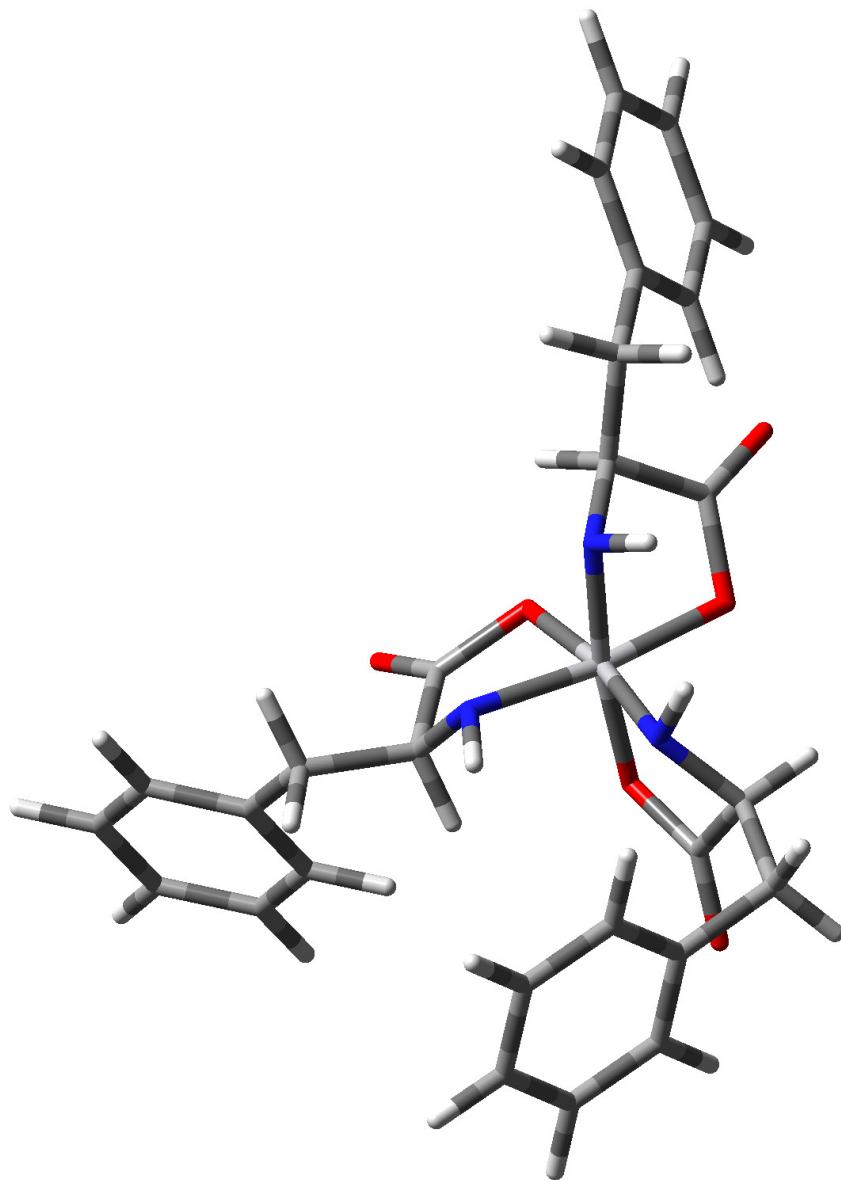


Figura 18. Posible estructura del complejo VC_3 .

En la **figura 19**, se muestra la posible estructura del complejo $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$, en esta propuesta se asume un anillo quelato y dos grupos carboxílicos enlazados al átomo de vanadio.

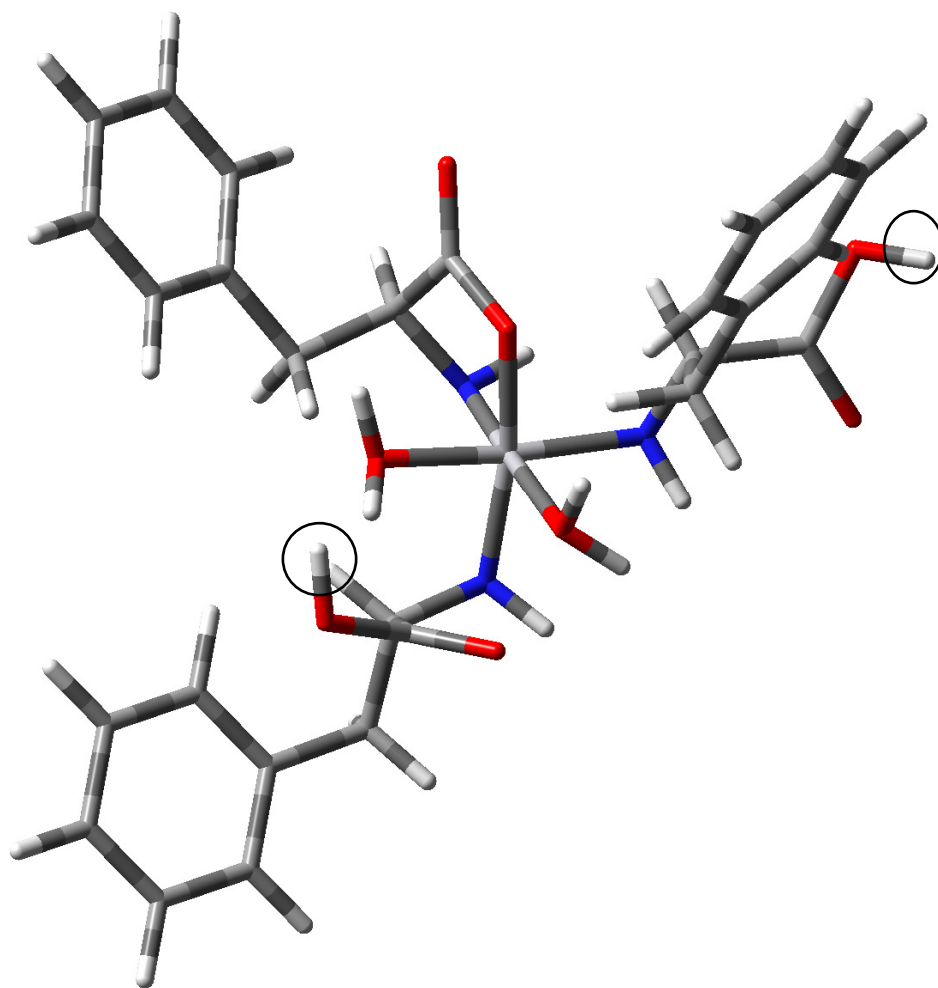


Figura 19. Posible estructura del complejo $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$.

En la **figura 20**, se muestra la posible estructura del complejo $[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$, en esta propuesta se asume los tres grupos carboxílicos enlazados al átomo de vanadio.

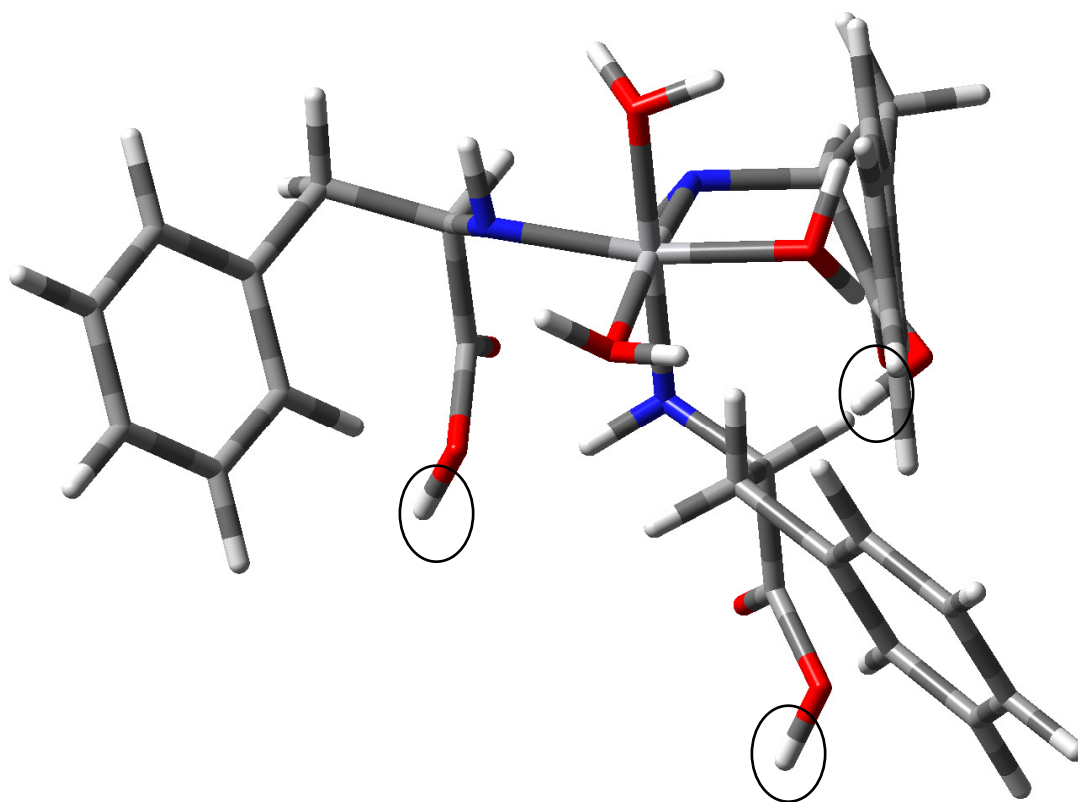


Figura 20. Posible estructura del complejo $[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$.

6. CONCLUSIONES

- ✓ Se determinaron las constantes de acidez de la ϕ -alanina mediante medidas de $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25 °C. El análisis de los datos de $emf(H)$ con LETAGROP⁴⁹ produjo los siguientes valores de pK_a : $pK_{H_2C^+} = 2.53(3)$ y $pK_{HC} = 9.54(2)$, siendo estos muy similares a los encontrados en la bibliografía.

- ✓ Se estudió el sistema $H^+ - V^{3+} - \phi$ -alanina al empleando KCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C por medio de $emf(H)$. El análisis de los datos obtenidos se llevó a cabo mediante el uso de LETAGROP y LETAGROP / FONDO⁴⁹ sugiriendo la presencia de las especies: $[HCV]^3$, $[VC]^{2+}$, $[VC_2]^+$, VC_3 , $[H_2VC_3]^{2+}$ y $[H_3VC_3]^{3+}$.

7. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda completar el estudio de estos sistemas por medio de otras técnicas de medidas como son UV-Vis, calorimetría, etc., para así completar la información sobre el sistema estudiado.
- ✓ Se recomienda realizar cálculos teóricos ab-initio, más completos a fin de predecir las estructuras posibles de los complejos obtenidos en este trabajo.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. F. Brito, *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62, 193 (1966).
2. M. Melchior, S. J. Rettig, B.D. Liboiron, K. H. Thompson, V. G. Yuen, J. H. McNeill, y C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 40, 4686-4690 (2001).
3. Greenwood N. N, Earnshaw A, “*Chemistry of The Elements*” 2da edición, Editorial Elsevier science, Londres (1997).
4. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th. Edition, Interscience Pub. (1988).
5. F. Brito y D. Lewis, *Arkiv kemi*, 26, 401 (1967).
6. B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 31, 769 (1957).
7. L. Pajdowski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 433 (1966).
8. Jezowska-Trzebiatowska y X. Wajda, *Bull. Polon. Sci.*, 6, 249 (1954).
9. A. Lybing, *Arkiv kemi*, 6, 21 (1953); Boeri y J. Ehrenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 50, 404 (1954).
10. Kan Kanamori, *Coordination Chemistry Reviews* 237, 147–161 (2003).
11. J. Gandeboeuf y P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 56, 358 (1959).
12. F. Brito, J. Ascanio S. Mateo, C. Hernández, M.L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez y A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 3835 (1997).

- 13.L. Petit y K. Powell, *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).
- 14.R. Meier, M. Boldin, S. Mitzenhein y K. Kanamori, *Metal Ions Biol. Syst.*, 31, 45 (1995).
- 15.P. Buglyo, D. Crans, E. Nagy, R. Lindo, L. Smee, W. Jin M. Godzala y G. Willsky, *Inorg. Chem.*, 44, 5416 (2005).
- 16.B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, 5ICCC, Londres, (1959), abstr. 129.
- 17.L. Pajdowski, citado por B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 34, 787 (1960).
- 18.F. Brito, citado por L.G. Sillén, *Proc. Robert A Welch Found.*, Houston, Texas, 1962; L.G. Sillén y A. Martel, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication n° 17, The Chemical Society, Londres (1964), p. 47.
- 19.T. Newton y F. Backer, *Inorg. Chem.*, 3, 569 (1964).
- 20.L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 37, 1363 (1963).
- 21.L. Pajdowski, en *Theory and Structure of Complex Compounds*, Pergamieo Press Oxford, (1964), p. 590.
- 22.L. Mulay y P. Selwood, *J. Am. Chm. Soc*, 77, 2693 (1955).
- 23.B. Jezowska-Trzebiatowska y W. Wojciechowski, ref.14, p. 375.
- 24.G. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 663 (1962).

25. D. Mellor, *J. Roy. Soc. N. S. Wales*, 7, 145 (1943).
26. K. Kanamori, *Coord. Chem. Rev.*, 237, 147 (2003).
27. S. Mateo y F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 64, 115 (1968).
28. N. Ingri y L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1981 (1961).
29. F. Brito y J. Goncalves, *An. Quím. (Madrid)*, 78, 104 (1982).
30. F. Brito, J. Ascanio, J. Gonçaves y M. Francescetto, *An. Quím. (Madrid)*, 79B, 319.
31. G. Lubes, Complejos de Vanadio(III). Hidrólisis del Ion V^{3+} a pH > 3 (KCl 3.0 M, 25 °C). TEG. Facultad de Ciencias UCV (2006).
32. L. G. Wade, *Química Orgánica*, 2ª Edición, Pearson Educación, México (1995).
33. M. L. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*. Trabajo de Ascenso Titular. Facultad de Ciencias. UCV, Cap.1 (2007).
34. A. Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A., 7ma edición. España (1983).
35. F. Carey, *Química Orgánica*, 3ra edición, editorial Mc Graw Hill, España. Cap. 27, 1052. (1999).
36. J. Molina, Complejos de vanadio (IV) en solución acuosa con el aminoácido fenilalanina por medio de medidas emf(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C. TEG. Facultad de Ciencias UCV (2004).

37. Batyaev, R. Fogileva, *Zhur. Neorg. Khim.*, 17, 391 (1972).
38. A. Gergely, I. Sovago, I. Nagypal, R. Kiraly, *Inorg. Chim. Acta*, 6, 435 (1972).
39. L. Pettit, *Pure & Appl. Chem.*, 56, 247 (1984).
40. T. Kiss y B. Toth, *Talanta*, 29, 539 (1982). T. Kiss y A. Gergely, *J. Inorg. Biochem.*, 25, 247 (1985).
41. C. Rodríguez, *Complejos de vanadio (V). Sistema VO₂⁺ -φ-alanina (KCl 3.0, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias UCV (2006).
42. G. Biedermann y L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5, 425 (1953).
43. Y. Hernández, *Estudio de los complejos de vanadio(III) y acetilacetona por medio de medidas emf(H) y UV-VIS / EMF(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2007).
44. A. Serio, *Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
45. G. Biederman y L. Sillén. *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
46. F. Rossotti y H. Rossoti, *The determination of Stability Constants*, Mac Graw Hill, Londres (1961).
47. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
48. L.G. Sillén, O. Warquist: *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

49. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Dominguez, E. China, R. Hernandez, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).

50. M.L. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de Vanadio y aminoácidos en solución acuosa. Trabajo de Ascenso a la categoría de Prof. Titular. Fac. de Ciencias. CES, UCV (2007).*

9. APENDICES

Apéndice 1. Tabla de datos para el sistema H⁺ - Fenilalanina.

Experimento 1

Hs= -0.000252 M C= 0.0102 M Eo= 395.25 J= 4.70

V	E	pH	θ_c	θ_c*	error
0.00	-20.3	7.025	-0.0247	-0.0030	0.0217
0.11	-70.9	7.880	-0.0462	-0.0212	0.0250
0.21	-89.8	8.200	-0.0658	-0.0433	0.0225
0.31	-97.2	8.325	-0.0854	-0.0570	0.0284
0.40	-103.8	8.436	-0.1030	-0.0724	0.0305
0.50	-111.6	8.568	-0.1225	-0.0957	0.0268
0.60	-117.2	8.663	-0.1421	-0.1163	0.0258
0.70	-121.4	8.734	-0.1616	-0.1342	0.0274
0.80	-125.4	8.801	-0.1811	-0.1533	0.0278
0.90	-129.2	8.866	-0.2007	-0.1735	0.0272
1.00	-132.4	8.920	-0.2202	-0.1921	0.0281
1.10	-134.6	8.957	-0.2398	-0.2057	0.0340
1.20	-136.7	8.992	-0.2593	-0.2194	0.0399
1.30	-139.7	9.043	-0.2788	-0.2401	0.0387
1.40	-141.6	9.075	-0.2984	-0.2538	0.0445
1.50	-145.8	9.146	-0.3178	-0.2860	0.0317
1.60	-147.4	9.173	-0.3373	-0.2989	0.0384
1.70	-149.0	9.200	-0.3568	-0.3121	0.0447
1.80	-152.1	9.253	-0.3762	-0.3386	0.0376
1.90	-154.3	9.290	-0.3957	-0.3580	0.0377
2.00	-155.8	9.315	-0.4152	-0.3715	0.0436

2.10	-157.8	9.349	-0.4346	-0.3899	0.0447
2.20	-159.8	9.383	-0.4540	-0.4086	0.0455
2.30	-162.0	9.420	-0.4734	-0.4294	0.0440
2.40	-163.3	9.442	-0.4929	-0.4418	0.0510
2.50	-165.3	9.476	-0.5122	-0.4611	0.0511
2.60	-167.3	9.510	-0.5316	-0.4805	0.0511
2.70	-169.3	9.544	-0.5509	-0.5000	0.0509
2.80	-171.3	9.577	-0.5702	-0.5194	0.0508
2.90	-172.6	9.599	-0.5896	-0.5320	0.0576
3.00	-173.9	9.621	-0.6090	-0.5446	0.0644
3.10	-175.8	9.653	-0.6282	-0.5629	0.0653
3.20	-177.3	9.679	-0.6475	-0.5772	0.0703
3.30	-179.1	9.709	-0.6667	-0.5942	0.0725
3.40	-180.5	9.733	-0.6860	-0.6073	0.0787
3.50	-183.2	9.779	-0.7049	-0.6320	0.0728
3.70	-186.7	9.838	-0.7430	-0.6631	0.0799
3.80	-189.2	9.880	-0.7618	-0.6845	0.0773
4.00	-192.6	9.937	-0.7997	-0.7123	0.0873
4.10	-194.0	9.961	-0.8187	-0.7234	0.0953
4.20	-195.5	9.986	-0.8376	-0.7349	0.1027
4.30	-198.7	10.041	-0.8556	-0.7585	0.0971
4.40	-199.6	10.056	-0.8747	-0.7648	0.1099
4.50	-203.0	10.113	-0.8923	-0.7878	0.1045
4.60	-205.8	10.161	-0.9100	-0.8054	0.1045
4.70	-208.6	10.208	-0.9274	-0.8219	0.1055

Experimento 2

Hs= 0.000246 M C= 0.0107 M Eo= 392.22 J= 4.70

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	-87.8	8.115	0.0231	-0.0359	-0.0590
0.11	-95.9	8.252	0.0026	-0.0486	-0.0512
0.21	-108.7	8.468	-0.0159	-0.0775	-0.0616
0.31	-113.9	8.556	-0.0346	-0.0933	-0.0587
0.40	-120.3	8.664	-0.0513	-0.1166	-0.0653
0.50	-126.2	8.764	-0.0698	-0.1424	-0.0726
0.60	-127.8	8.791	-0.0885	-0.1501	-0.0617
0.70	-130.7	8.840	-0.1071	-0.1651	-0.0580
0.80	-137.2	8.950	-0.1255	-0.2030	-0.0775
0.90	-138.5	8.972	-0.1442	-0.2113	-0.0671
1.00	-141.7	9.026	-0.1627	-0.2328	-0.0701
1.10	-144.6	9.075	-0.1813	-0.2536	-0.0723
1.20	-147.7	9.127	-0.1998	-0.2771	-0.0773
1.30	-149.7	9.161	-0.2184	-0.2930	-0.0746
1.40	-152.3	9.205	-0.2369	-0.3144	-0.0775
1.50	-154.1	9.235	-0.2554	-0.3297	-0.0742
1.60	-156.6	9.278	-0.2739	-0.3515	-0.0776
1.70	-159.0	9.318	-0.2924	-0.3731	-0.0807
1.80	-162.1	9.371	-0.3108	-0.4017	-0.0909
1.90	-166.3	9.442	-0.3290	-0.4416	-0.1126
2.00	-167.8	9.467	-0.3475	-0.4560	-0.1085

2.10	-168.9	9.486	-0.3660	-0.4666	-0.1006
2.20	-169.6	9.497	-0.3846	-0.4734	-0.0888
2.30	-171.5	9.530	-0.4030	-0.4919	-0.0889
2.40	-172.6	9.548	-0.4215	-0.5026	-0.0811
2.50	-174.6	9.582	-0.4398	-0.5220	-0.0822
2.60	-176.9	9.621	-0.4581	-0.5443	-0.0862
2.80	-181.1	9.692	-0.4946	-0.5845	-0.0899
3.10	-186.9	9.790	-0.5492	-0.6381	-0.0889
3.30	-190.7	9.854	-0.5853	-0.6715	-0.0861
3.50	-194.2	9.913	-0.6214	-0.7008	-0.0794
3.70	-200.5	10.020	-0.6561	-0.7496	-0.0935
4.00	-209.2	10.167	-0.7069	-0.8077	-0.1007
4.30	-220.6	10.360	-0.7529	-0.8675	-0.1145

Experimento 3

Hs= 0.000246 M C= 0.0101 M Eo= 389.03 J= 118.33

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	-86.2	8.034	0.0245	-0.0300	-0.0545
0.11	-100.0	8.267	0.0028	-0.0502	-0.0530
0.31	-109.5	8.428	-0.0367	-0.0711	-0.0344
0.40	-114.5	8.512	-0.0545	-0.0851	-0.0306
0.60	-124.0	8.673	-0.0939	-0.1186	-0.0247
0.80	-132.9	8.823	-0.1333	-0.1599	-0.0266
1.10	-141.8	8.974	-0.1923	-0.2120	-0.0197
1.40	-150.9	9.127	-0.2513	-0.2772	-0.0259
1.90	-161.3	9.303	-0.3494	-0.3650	-0.0156
2.20	-166.1	9.384	-0.4083	-0.4093	-0.0010
2.40	-170.6	9.460	-0.4473	-0.4522	-0.0049
2.80	-179.6	9.613	-0.5250	-0.5396	-0.0146
3.30	-188.7	9.766	-0.6218	-0.6255	-0.0037
3.80	-199.6	9.951	-0.7168	-0.7185	-0.0017
4.20	-210.6	10.137	-0.7898	-0.7966	-0.0069
4.50	-221.0	10.312	-0.8402	-0.8545	-0.0143
4.80	-232.5	10.507	-0.8844	-0.9018	-0.0175
5.00	-243.0	10.684	-0.9026	-0.9325	-0.0299
5.30	-257.9	10.936	-0.9117	-0.9611	-0.0494
5.60	-268.9	11.122	-0.9095	-0.9743	-0.0648
5.89	-278.0	11.276	-0.8911	-0.9818	-0.0907
6.39	-288.3	11.450	-0.8629	-0.9877	-0.1248

Experimento 4

$H_s = 0.000246 \text{ M}$ $C = 0.0101 \text{ M}$ $E_o = 390.44$ $J = 53.87$

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	-54.7	7.525	0.0244	-0.0095	-0.0339
0.11	81.0	5.231	0.0455	0.0019	-0.0435
0.21	144.0	4.166	0.0590	0.0227	-0.0364
0.31	154.1	3.995	0.0755	0.0332	-0.0423
0.40	165.8	3.797	0.0874	0.0514	-0.0360
0.50	171.7	3.698	0.1030	0.0638	-0.0392
0.60	176.5	3.617	0.1186	0.0760	-0.0426
0.70	187.1	3.437	0.1259	0.1105	-0.0154
1.00	196.5	3.279	0.1686	0.1519	-0.0167
1.60	208.1	3.082	0.2557	0.2195	-0.0362
2.10	218.7	2.904	0.3104	0.2976	-0.0127
2.40	223.5	2.823	0.3424	0.3380	-0.0044
3.30	233.4	2.657	0.4432	0.4284	-0.0148
4.20	243.1	2.494	0.5090	0.5217	0.0127
4.70	247.4	2.422	0.5417	0.5630	0.0212
5.50	253.0	2.328	0.5932	0.6152	0.0220
6.49	259.3	2.222	0.6349	0.6708	0.0359
7.49	264.3	2.139	0.6759	0.7117	0.0357
9.99	274.3	1.973	0.7318	0.7834	0.0516
11.48	279.5	1.888	0.7116	0.8150	0.1034
16.47	289.4	1.726	0.7975	0.8647	0.0672
19.97	294.3	1.646	0.8285	0.8849	0.0564
24.96	299.4	1.564	0.8899	0.9028	0.0128

Experimento 5

Hs= 0.000252 M C= 0.0101 M Eo= 391.25 J= 108.95

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	-13.8	6.847	0.0249	-0.0020	-0.0269
0.26	86.5	5.152	0.0756	0.0024	-0.0732
0.50	170.9	3.725	0.1048	0.0602	-0.0446
1.00	195.5	3.310	0.1729	0.1428	-0.0302
1.40	205.0	3.150	0.2293	0.1941	-0.0352
1.65	211.3	3.044	0.2582	0.2352	-0.0231
2.30	221.8	2.867	0.3384	0.3159	-0.0224
3.20	233.5	2.671	0.4318	0.4205	-0.0113
4.00	241.4	2.539	0.5051	0.4959	-0.0092
5.30	251.7	2.367	0.6008	0.5935	-0.0073
6.74	260.6	2.220	0.6781	0.6720	-0.0061
8.69	269.6	2.073	0.7565	0.7420	-0.0144
10.39	275.7	1.973	0.8019	0.7835	-0.0185
12.93	280.1	1.902	1.0139	0.8099	-0.2039
14.23	285.2	1.820	0.9085	0.8371	-0.0713
17.02	290.0	1.745	0.9912	0.8596	-0.1316
19.97	294.1	1.680	1.0697	0.8765	-0.1932
24.66	299.0	1.605	1.2110	0.8942	-0.3168
29.95	303.1	1.543	1.3917	0.9069	-0.4848

Experimento 6

Hs= -0.000153 M C= 0.0102 M Eo= 393.38 J= 9.65

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	-47.8	7.458	-0.0150	-0.0081	0.0068
0.26	151.2	4.094	0.0279	0.0267	-0.0012
0.50	174.1	3.707	0.0633	0.0626	-0.0007
0.75	185.5	3.514	0.1012	0.0943	-0.0069
1.00	195.1	3.352	0.1360	0.1314	-0.0047
2.00	216.6	2.988	0.2713	0.2588	-0.0125
2.50	224.3	2.858	0.3310	0.3203	-0.0108
3.00	230.6	2.752	0.3874	0.3758	-0.0115
3.50	236.8	2.647	0.4327	0.4339	0.0013
4.00	241.0	2.576	0.4858	0.4744	-0.0113
4.50	245.4	2.502	0.5279	0.5172	-0.0106
5.00	249.0	2.441	0.5714	0.5521	-0.0193
5.50	252.8	2.376	0.6026	0.5883	-0.0143
5.99	256.0	2.322	0.6331	0.6181	-0.0150
6.49	259.0	2.273	0.6620	0.6448	-0.0172
6.99	261.5	2.230	0.6935	0.6667	-0.0268
7.49	264.1	2.187	0.7150	0.6888	-0.0262
7.99	266.4	2.148	0.7371	0.7076	-0.0295
8.49	268.5	2.112	0.7584	0.7241	-0.0343
8.99	270.3	2.082	0.7839	0.7379	-0.0460
9.49	272.2	2.050	0.7995	0.7519	-0.0476
9.99	273.8	2.023	0.8212	0.7633	-0.0579

Apéndice 2. Tabla de datos para el sistema $H^+ - V^{3+}$ - Fenilalanina.

Experimento 1

$H_s = 0.009113 \text{ M}$ $B = 0.0453 \text{ M}$ $C = 0.009204 \text{ M}$ $E_o = 386.10$ $J = 5.0$ $R = 2$

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	165.5	3.692	0.9727	0.9228	-0.0499
0.11	171.5	3.590	0.9887	0.9671	-0.0216
0.31	176.2	3.511	1.0227	1.0025	-0.0203
0.51	183.0	3.396	1.0521	1.0543	0.0022
0.71	188.1	3.310	1.0820	1.0938	0.0117
1.01	194.0	3.210	1.1274	1.1398	0.0125
1.21	198.2	3.139	1.1547	1.1726	0.0178
1.51	203.4	3.051	1.1958	1.2128	0.0170
1.61	207.2	2.987	1.1996	1.2413	0.0417
2.21	212.2	2.902	1.2926	1.2789	-0.0137
2.41	214.9	2.857	1.3162	1.2981	-0.0181
2.76	224.0	2.703	1.3173	1.3564	0.0391
3.21	229.0	2.618	1.3560	1.3846	0.0286
3.61	235.1	2.515	1.3588	1.4137	0.0549
4.51	238.7	2.454	1.4783	1.4292	-0.0491
5.02	243.5	2.373	1.4905	1.4457	-0.0448
5.77	248.3	2.292	1.5288	1.4593	-0.0695
6.52	253.6	2.202	1.5280	1.4711	-0.0569

Experimento 2

Hs= 0.00910 M B= 0.0453 M C= 0.0092346 M Eo= 385.27 J= 4.9 R= 2

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	164.1	3.705	0.9763	0.9175	-0.0588
0.11	166.5	3.664	0.9960	0.9352	-0.0608
0.21	170.0	3.605	1.0123	0.9611	-0.0512
0.31	175.1	3.519	1.0262	0.9993	-0.0269
0.51	181.0	3.419	1.0572	1.0442	-0.0130
0.71	187.8	3.304	1.0840	1.0967	0.0127
0.81	191.7	3.238	1.0948	1.1270	0.0321
1.01	196.1	3.164	1.1224	1.1613	0.0389
1.31	203.5	3.039	1.1561	1.2183	0.0623
1.61	208.5	2.954	1.1931	1.2561	0.0629
1.91	213.3	2.873	1.2264	1.2909	0.0645
2.31	219.0	2.777	1.2671	1.3297	0.0626
2.71	223.9	2.694	1.3052	1.3603	0.0552
3.31	229.6	2.597	1.3640	1.3920	0.0280
3.81	234.2	2.520	1.4033	1.4141	0.0108
4.41	239.2	2.435	1.4427	1.4343	-0.0084
5.12	244.5	2.346	1.4787	1.4518	-0.0269
5.82	249.0	2.270	1.5078	1.4638	-0.0439
6.82	254.4	2.178	1.5422	1.4753	-0.0670
7.82	259.1	2.099	1.5625	1.4830	-0.0795

Experimento 3

Hs= 0.0089 M B= 0.0453 M C= 0.0092040 M Eo= 385.33 J= 5.0 R = 2

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	166.3	3.598	0.9886	0.9634	-0.0252
0.11	169.0	3.553	1.0074	0.9836	-0.0237
0.31	175.7	3.439	1.0379	1.0343	-0.0036
0.61	184.6	3.289	1.0809	1.1029	0.0220
0.91	192.8	3.150	1.1189	1.1666	0.0477
1.21	199.2	3.042	1.1560	1.2159	0.0599
1.61	205.9	2.929	1.2046	1.2661	0.0615
1.91	210.3	2.855	1.2389	1.2976	0.0587
2.41	215.6	2.765	1.3007	1.3335	0.0328
2.61	221.4	2.667	1.2902	1.3681	0.0779
3.41	229.6	2.528	1.3525	1.4100	0.0575
4.11	234.6	2.444	1.4133	1.4309	0.0175
4.76	238.9	2.371	1.4605	1.4458	-0.0148
5.12	241.6	2.325	1.4731	1.4537	-0.0194
5.82	246.3	2.246	1.4917	1.4655	-0.0262
6.72	251.6	2.156	1.5019	1.4759	-0.0260
7.72	256.1	2.080	1.5214	1.4829	-0.0385
10.02	263.8	1.951	1.5706	1.4918	-0.0789

Experimento 4

Hs= 0.02057 M B= 0.0453 M C= 0.0184 M Eo= 386.06 J= 5.0 R = 4

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	162.4	3.826	1.1120	1.1285	0.0165
0.11	165.8	3.769	1.1217	1.1407	0.0190
0.31	171.1	3.679	1.1395	1.1611	0.0217
0.61	177.2	3.576	1.1662	1.1871	0.0209
1.21	188.4	3.387	1.2176	1.2423	0.0247
1.61	195.2	3.272	1.2503	1.2806	0.0303
1.91	199.2	3.204	1.2749	1.3047	0.0298
2.61	207.5	3.064	1.3305	1.3582	0.0277
3.41	213.5	2.963	1.3963	1.3998	0.0035
4.11	220.1	2.851	1.4465	1.4465	-0.0000
4.51	223.4	2.795	1.4743	1.4702	-0.0041
4.81	226.4	2.745	1.4920	1.4916	-0.0004
5.82	232.1	2.648	1.5637	1.5327	-0.0310
6.72	238.5	2.540	1.6124	1.5761	-0.0363
7.72	243.5	2.455	1.6705	1.6080	-0.0626
10.02	255.3	2.256	1.7599	1.6693	-0.0906

Experimento 5

Hs= 0.02057 M B= 0.0453 M C= 0.01848 M Eo= 386.56 J= 4.9 R = 4

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	162.3	3.805	1.1506	1.1365	-0.0141
0.11	165.9	3.744	1.1602	1.1495	-0.0107
0.21	167.3	3.720	1.1695	1.1548	-0.0147
0.51	168.0	3.709	1.1989	1.1577	-0.0412
0.61	169.8	3.678	1.2080	1.1648	-0.0432
1.01	170.3	3.670	1.2473	1.1670	-0.0803
1.21	187.1	3.386	1.2561	1.2450	-0.0112
1.61	194.3	3.264	1.2882	1.2852	-0.0029
1.91	198.4	3.195	1.3124	1.3099	-0.0025
2.61	209.1	3.014	1.3626	1.3790	0.0164
3.41	215.6	2.904	1.4250	1.4244	-0.0006
4.11	224.2	2.758	1.4646	1.4850	0.0204
4.51	227.4	2.704	1.4900	1.5078	0.0178
4.81	230.3	2.655	1.5052	1.5281	0.0229
5.72	236.4	2.552	1.5579	1.5699	0.0120
6.62	241.6	2.464	1.6063	1.6033	-0.0031
7.72	246.4	2.383	1.6680	1.6317	-0.0363
8.82	252.5	2.280	1.7027	1.6623	-0.0404
10.02	257.7	2.192	1.7399	1.6841	-0.0558

Experimento 6

Hs= 0.02177 M B= 0.0453 M C= 0.01849 M Eo= 386.89 J= 13.37 R = 4

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	163.3	3.732	1.1629	1.1525	-0.0104
0.11	166.8	3.673	1.1724	1.1661	-0.0063
0.26	169.9	3.621	1.1857	1.1788	-0.0069
0.51	174.8	3.538	1.2077	1.2004	-0.0072
0.76	182.7	3.404	1.2266	1.2390	0.0123
1.01	185.1	3.364	1.2492	1.2519	0.0027
1.26	188.3	3.310	1.2707	1.2697	-0.0010
1.51	192.0	3.247	1.2911	1.2911	0.0000
2.01	200.4	3.105	1.3281	1.3430	0.0150
2.26	201.9	3.080	1.3500	1.3531	0.0031
2.51	205.9	3.012	1.3666	1.3796	0.0130
3.01	211.2	2.922	1.4029	1.4161	0.0132
3.26	212.5	2.900	1.4238	1.4255	0.0017
3.51	214.7	2.863	1.4418	1.4411	-0.0007
3.76	219.1	2.789	1.4514	1.4719	0.0204
4.51	225.4	2.682	1.4981	1.5167	0.0186
5.82	231.1	2.586	1.5942	1.5576	-0.0367
6.52	237.3	2.481	1.6189	1.5974	-0.0216
7.52	242.1	2.400	1.6730	1.6262	-0.0467
9.02	249.9	2.268	1.7266	1.6657	-0.0610
10.02	255.0	2.181	1.7436	1.6864	-0.0572

Experimento 7

Hs= 0.05507 M B= 0.0453 M C= 0.036949 M Eo= 386.40 J= 5.25 R = 8

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	151.9	3.587	1.5494	1.5793	0.0299
0.21	157.1	3.499	1.5582	1.5862	0.0281
0.41	162.8	3.403	1.5659	1.5938	0.0279
0.61	167.3	3.327	1.5737	1.5998	0.0261
0.81	171.0	3.264	1.5815	1.6048	0.0233
1.01	175.0	3.197	1.5889	1.6102	0.0214
1.21	178.8	3.133	1.5959	1.6156	0.0197
1.41	182.3	3.073	1.6028	1.6207	0.0179
1.61	187.2	2.991	1.6076	1.6284	0.0207
2.21	192.4	2.903	1.6306	1.6377	0.0071
2.61	197.1	2.823	1.6430	1.6472	0.0042
3.21	202.3	2.735	1.6626	1.6595	-0.0031
3.81	207.1	2.654	1.6809	1.6728	-0.0080
4.61	212.5	2.563	1.7044	1.6901	-0.0142
5.62	217.2	2.483	1.7366	1.7074	-0.0292
6.22	222.5	2.394	1.7427	1.7278	-0.0149
7.02	226.8	2.321	1.7582	1.7454	-0.0128
8.22	231.9	2.235	1.7822	1.7667	-0.0155
9.42	237.2	2.146	1.7963	1.7875	-0.0088
10.02	239.9	2.101	1.7987	1.7975	-0.0012
11.53	241.8	2.069	1.8476	1.8054	-0.0422

Experimento 8

Hs= 0.05507 M B= 0.0453 M C= 0.036972 M Eo= 386.09 J= 5.15 R = 8

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	151.9	3.599	1.5398	1.5786	0.0388
0.21	158.3	3.491	1.5482	1.5872	0.0389
0.41	163.0	3.411	1.5563	1.5935	0.0371
0.61	166.8	3.347	1.5645	1.5985	0.0340
0.81	170.9	3.278	1.5722	1.6040	0.0318
1.01	176.4	3.185	1.5786	1.6115	0.0329
1.21	178.5	3.149	1.5869	1.6144	0.0275
1.41	183.0	3.073	1.5930	1.6209	0.0280
1.61	189.6	2.961	1.5959	1.6314	0.0355
1.81	190.4	2.948	1.6047	1.6329	0.0282
2.01	192.3	2.916	1.6121	1.6363	0.0243
2.31	194.7	2.875	1.6234	1.6410	0.0176
2.91	200.1	2.784	1.6438	1.6527	0.0089
3.21	203.6	2.725	1.6515	1.6613	0.0097
3.91	210.0	2.617	1.6701	1.6795	0.0095
4.51	214.5	2.540	1.6855	1.6945	0.0090
5.52	217.0	2.498	1.7253	1.7043	-0.0210
6.02	223.8	2.383	1.7203	1.7299	0.0095
7.02	226.6	2.336	1.7533	1.7421	-0.0112
8.52	232.2	2.241	1.7889	1.7658	-0.0232
9.42	237.5	2.153	1.7897	1.7862	-0.0035
12.03	238.8	2.131	1.8978	1.7942	-0.1036

Experimento 9

Hs= 0.02067 M B= 0.0453 M C= 0.01842 M Eo= 386.35 J= 5.0 R = 4

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	160.6	3.725	1.1253	1.1513	0.0260
0.11	158.4	3.761	1.1151	1.1433	0.0282
0.26	154.3	3.829	1.1016	1.1290	0.0275
0.51	148.7	3.921	1.0782	1.1106	0.0324
0.76	143.6	4.006	1.0545	1.0945	0.0400
1.01	137.9	4.101	1.0307	1.0767	0.0460
1.51	128.8	4.254	0.9822	1.0462	0.0640
1.76	120.3	4.396	0.9582	1.0108	0.0526
2.01	115.7	4.474	0.9337	0.9866	0.0528
2.26	106.3	4.632	0.9094	0.9210	0.0116
2.51	98.5	4.764	0.8849	0.8490	-0.0359
3.01	86.6	4.964	0.8356	0.7252	-0.1104

Experimento 10

Hs= 0.02067 M B= 0.0453 M C= 0.01841 M Eo= 386.22 J= 4.85 R = 4

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	150.0	3.966	1.1183	1.1014	-0.0169
0.26	143.2	4.081	1.0938	1.0799	-0.0139
0.51	135.1	4.218	1.0701	1.0532	-0.0170
0.76	129.4	4.315	1.0459	1.0317	-0.0142
1.01	125.5	4.381	1.0214	1.0147	-0.0067
1.26	121.4	4.450	0.9968	0.9939	-0.0029
1.51	119.7	4.479	0.9721	0.9843	0.0122
1.76	117.2	4.521	0.9474	0.9689	0.0215
2.01	115.8	4.545	0.9226	0.9595	0.0370
2.26	109.8	4.646	0.8980	0.9135	0.0154
2.51	107.5	4.685	0.8733	0.8932	0.0199
2.76	105.3	4.722	0.8485	0.8726	0.0241
3.01	95.4	4.889	0.8240	0.7703	-0.0536

Experimento 11

Hs= 0.02067 M B= 0.0453 M C= 0.01849 M Eo= 386.97 J= 4.95 R = 4

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	150.0	3.941	1.1147	1.1098	-0.0048
0.26	142.7	4.065	1.0904	1.0868	-0.0036
0.76	128.5	4.305	1.0429	1.0382	-0.0047
1.01	124.9	4.366	1.0185	1.0229	0.0045
1.26	121.3	4.427	0.9940	1.0056	0.0116
2.01	115.3	4.528	0.9201	0.9706	0.0505
2.26	107.9	4.653	0.8957	0.9145	0.0188
2.51	105.3	4.697	0.8711	0.8914	0.0203
3.01	100.5	4.778	0.8217	0.8446	0.0228
3.26	87.9	4.991	0.7973	0.7136	-0.0837

Experimento 12

Hs= 0.009143 M B= 0.0453 M C= 0.009268 M Eo= 386.19 J= 5.5 R = 2

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	168.1	3.721	0.9550	0.9106	-0.0444
0.21	163.6	3.797	0.9167	0.8782	-0.0386
0.41	158.0	3.892	0.8805	0.8379	-0.0426
0.61	157.2	3.906	0.8414	0.8323	-0.0091
0.76	151.7	3.999	0.8143	0.7924	-0.0220
1.01	146.8	4.081	0.7668	0.7562	-0.0106
1.76	136.1	4.262	0.6216	0.6720	0.0504
2.01	128.2	4.396	0.5738	0.6017	0.0279
2.26	122.6	4.491	0.5252	0.5458	0.0205
2.51	115.3	4.614	0.4767	0.4642	-0.0125

Experimento 13

Hs= 0.00913 M B= 0.0453 M C= 0.009212 M Eo= 386.17 J= 7.63 R = 2

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	165.3	3.629	0.9513	0.9501	-0.0011
0.11	158.1	3.751	0.9356	0.8977	-0.0379
0.26	153.3	3.832	0.9090	0.8631	-0.0460
0.51	148.2	3.918	0.8622	0.8264	-0.0358
0.76	143.6	3.996	0.8146	0.7930	-0.0215
1.01	138.1	4.089	0.7670	0.7523	-0.0147
1.26	133.9	4.160	0.7186	0.7201	0.0015
1.51	130.9	4.210	0.6697	0.6963	0.0266
1.76	123.7	4.332	0.6216	0.6353	0.0137
2.01	117.8	4.432	0.5730	0.5799	0.0069
2.26	114.3	4.491	0.5238	0.5442	0.0205

Experimento 14

Hs= 0.0893 M B= 0.0453 M C= 0.009204 M Eo= 386.42 J= 7.35 R = 2

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	166.8	3.733	0.9366	0.9050	-0.0316
0.11	160.3	3.843	0.9192	0.8581	-0.0611
0.41	156.5	3.907	0.8616	0.8309	-0.0307
0.76	146.3	4.080	0.7963	0.7561	-0.0402
1.01	142.4	4.145	0.7478	0.7264	-0.0214
1.26	137.9	4.222	0.6993	0.6907	-0.0086
2.01	130.2	4.352	0.5517	0.6248	0.0731
2.26	120.0	4.524	0.5036	0.5231	0.0195
2.51	114.8	4.612	0.4544	0.4641	0.0097

Experimento 15

Hs= 0.05507 M B= 0.0453 M C= 0.03696 M Eo= 386.27 J= 5.2 R = 8

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	148.1	4.466	1.4865	1.4950	0.0086
0.21	143.6	4.510	1.4762	1.4871	0.0109
0.41	137.1	4.577	1.4664	1.4733	0.0070
0.61	133.0	4.622	1.4565	1.4629	0.0063
0.81	128.6	4.672	1.4467	1.4500	0.0033
1.01	125.0	4.715	1.4369	1.4379	0.0010
1.21	121.4	4.757	1.4270	1.4252	-0.0018
1.41	119.7	4.778	1.4171	1.4186	0.0015
1.61	117.2	4.810	1.4073	1.4086	0.0013
1.81	114.7	4.842	1.3974	1.3979	0.0005
2.01	111.4	4.885	1.3875	1.3836	-0.0039
2.41	110.2	4.901	1.3677	1.3783	0.0106
2.61	106.3	4.952	1.3579	1.3610	0.0031
2.81	103.4	4.992	1.3480	1.3477	-0.0002
3.01	99.5	5.048	1.3381	1.3298	-0.0083
3.21	96.7	5.087	1.3282	1.3174	-0.0108
3.41	94.7	5.116	1.3183	1.3086	-0.0097

Experimento 16

Hs= 0.05507 M B= 0.0453 M C= 0.03699 M Eo= 386.56 J= 4.95 R = 8

V	E	pH	θ_c	θ_{c^*}	error
0.00	148.3	4.440	1.4903	1.4998	0.0095
0.21	144.5	4.477	1.4799	1.4936	0.0136
0.41	136.8	4.556	1.4702	1.4784	0.0082
0.61	130.1	4.630	1.4604	1.4612	0.0008
0.81	127.9	4.655	1.4506	1.4550	0.0045
1.01	126.6	4.670	1.4407	1.4510	0.0103
1.21	120.8	4.739	1.4309	1.4312	0.0003
1.41	118.5	4.768	1.4210	1.4224	0.0014
1.61	116.7	4.790	1.4111	1.4152	0.0041
1.81	114.0	4.825	1.4013	1.4039	0.0026
2.01	110.8	4.867	1.3914	1.3901	-0.0013
2.21	109.4	4.885	1.3815	1.3839	0.0024
2.51	106.6	4.922	1.3667	1.3716	0.0048
2.81	102.1	4.984	1.3519	1.3509	-0.0010
3.01	98.5	5.036	1.3421	1.3342	-0.0078
3.26	95.4	5.080	1.3297	1.3203	-0.0094
3.41	92.2	5.126	1.3223	1.3062	-0.0161