

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



**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DEL $Al(III)$ CON AMINOÁCIDOS.
SISTEMA $H^+ - Al(III) - \square - ALANINA$ Y $H^+ - Al(III) - GLICINA$**

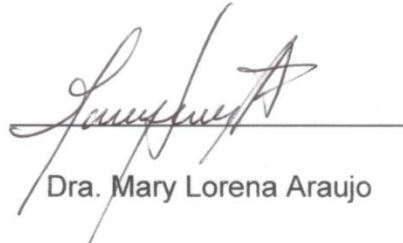
Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por el Br. Anny Elena Reinoso Gutiérrez, para optar al título de Licenciada en Química.

Caracas, Abril 2018

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

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DEL Al(III) CON AMINOÁCIDOS.
SISTEMA H^+ -Al(III)- α -ALANINA Y H^+ -Al(III)-GLICINA**

Presentado por el Br. Anny Elena Reinosá Gutiérrez, C.I. 16.701.216, certificamos que éste 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)



Dra. Soraya Taboada

(Jurado)



Dr. Yohar Hernández

(Jurado)

INDICE

RESUMEN	5
SIMBOLOS	6
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1 Generalidades del aluminio.....	7
1.2 El aluminio en disolución acuosa.....	11
1.3 Química de los ligandos.....	18
1.3.1 Generalidades de los aminoácidos.....	18
1.3.2 La α -alanina.....	22
1.3.3 La glicina.....	25
1.4. Complejos de aluminio con α -alanina y glicina.....	28
2. OBJETIVOS	30
2.1 Objetivo general.....	30
2.2 Objetivos específicos.....	30
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	31
3.1 Ley de acción de masas.....	31
3.2 Actividad, coeficiente de actividad y escala de actividades.....	31
3.3 Medidas de $emf(H)$	33
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
4.1 Reactivos y disoluciones.....	36
4.2 Instrumentos y equipos de medida.....	37
4.3 Procedimiento para realizar las medidas de $emf(H)$	38
4.4 Análisis de los datos.....	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
5.1 Estudio de los sistemas H^+ -ligando.....	46
5.2 5.1.1 Sistema H^+ -glicina.....	46
5.3 5.1.2 Sistema H^+ - α -Alanina	49
5.4 Estudio de los sistemas H^+ -Al(III)-ligando.....	52
5.2.1 Sistema H^+ -Al(III)-Glicina.....	52
5.2.2 Sistema H^+ -Al(III)- α -Ala.....	65

6. CONCLUSIONES.....	79
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
8. ANEXOS.....	87

RESUMEN

En este trabajo se estudió mediante medidas de $fem(H)$, la formación de complejos de Al(III) con los aminoácidos glicina y α -alanina en solución acuosa en medio iónico NaCl 3.0 M a 25°C. Los datos potenciométricos fueron analizados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP obteniéndose los siguientes resultados.

Sistemas H⁺- glicina y H⁺- α -alanina

Tabla I. Constantes de protonación $\log \beta_{p0r}$ y valores de pK_a calculados de los sistemas H⁺- glicina, H⁺- α -alanina, obtenidos en NaCl 3.0 M a 25°C, mediante $emf(H)$.

Reacciones	$\log \beta_{p0r}$ (Glicina)	$\log \beta_{p0r}$ (α -Alanina)
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	9.79(2)	10.03(2)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	12.51(3)	12.76(2)
pK_{a1}	2.72(5)	2.73(4)
pK_{a2}	9.79(2)	10.03(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.032	0.027

Sistemas H⁺-Al(III)-glicina y H⁺- Al(III)- α -alanina

Tabla II. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados en los sistemas H⁺-Al(III)-glicina y H⁺- Al(III)- α -alanina, en NaCl 3.0 M a 25°C, mediante $emf(H)$.

Especies	(p,q,r)	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$	
		Glicina	α -Alanina
[HAIL] ³⁺	111	11.60(4)	11.73(8)
[(OH) ₃ AIL] ⁻	-311	-6.79(3)	-6.80(7)
[(OH)AIL] ⁺	-111	-	3.15(5)
[(OH) ₂ Al ₂ L ₂] ²⁺	-222	8.00(2)	-
(AIL) ²⁺	011	7.08(1)	-
$\sigma(\theta_L)$		0.03	0.03

Palabras Claves:

Aminoácidos, Complejos de Aluminio (III), Equilibrios, Potenciometría, Glicina, Alanina.

SIMBOLOS

$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S /EV
E_0	Potencial estándar de la pila (mV) REF // S /EV
J	Constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida
REF	Semipila de referencia Ag/AgCl NaCl 3.0 M
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte
{OH}	Disolución de base fuerte
{mi}	Medio iónico inerte, NaCl 3.0 M
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
h, b, ℓ	Concentración en equilibrio de H^+ , Al(III), α -alanina o glicina
H, B, L	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , Al(III), α -alanina o glicina
β_{pqr}	Constante de estabilidad para un complejo (p, q, r)
M	moles/L
mM	milimoles/L
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
pH	$-\log h$
pK_a	$-\log([H_{p-1}L] * h/[H_pL])$
$\sigma (\theta)$	Desviación estándar $\sigma = \sqrt{U/Ns * Np - Nk}$
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
θ_B, θ_L	n° medio de H^+ asociados por mol de metal o del ligando

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES DEL ALUMINIO

Es un metal no férreo que abunda en múltiples productos del mundo. Su estado natural es sólido, símbolo químico Al, número atómico 13, peso atómico 26.9815, densidad de 2.70 g/cm³ a 20°C (1.56 oz/in³ a 68°F), tiene aspecto plateado y pertenece al bloque de los metales del bloque p, este tipo de elementos presentan puntos de fusión bajos y tienden a ser blandos El aluminio puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes, y de fácil formación para muchos procesos de metalistería; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados.¹

La configuración electrónica del aluminio es [Ne]3s²3p¹. Su radio medio es de 125 pm, su radio atómico o radio de Bohr es de 118 pm y su radio covalente es de 118 pm. El aluminio tiene un total de 13 electrones distribuidos de forma siguiente: En la primera capa tiene 2 electrones, en la segunda tiene 8 electrones y en su tercera capa tiene 3 electrones.² Consta de un solo isótopo, ²⁷13Al. El aluminio cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras, con lados de longitud de 4.0495 angstrom. (0.40495 nanómetros). El aluminio se conoce por su alta conductividad eléctrica y térmica, lo mismo que por su gran reflectividad. El aluminio muestra una valencia de 3+ en todos sus compuestos, exceptuadas unas cuantas especies monovalentes y divalentes gaseosas a altas temperaturas.¹

El aluminio no se encuentra de forma libre en la naturaleza. En la antigüedad la extracción de bauxita era ardua y costosa. En el año 1825 Hans Christian Oersted separó una pequeña cantidad de aluminio impuro. Ideó la reacción de una amalgama de potasio sobre cloruro de aluminio, después del cambio, destiló en vacío la nueva amalgama para eliminar el mercurio.²

En 1827 Friedrich Wöhler (1800-1882) es el primero en conseguir claramente y de manera repetida la separación del aluminio por reducción del cloruro de aluminio por el potasio. Obtiene un polvo gris de aluminio, el cual tiene presencia de óxidos y otras impurezas que impiden recogerlo en una sola masa. Después de mejorar su método, Wöhler conseguía ya en 1845, pequeños glóbulos de un metal suficientemente puro para describir correctamente las propiedades del aluminio. ³ Humphrey Davy propuso el nombre de aluminum al principio y luego lo cambió a aluminium por coherencia con la mayoría de los elementos que usaban el sufijo ium. De éste derivaron los nombres actuales en inglés y en otros idiomas.³

En 1854 el químico francés Henri-Etienne Sainte-Claire Deville desarrolló un proceso para obtener grandes cantidades de aluminio y un año después exhibió aluminio puro. El aluminio era considerado un metal precioso y usado para hacer joyería y estatuas conmemorativas.³ Actualmente el proceso ordinario de obtención del metal consta de dos etapas, la obtención de la alúmina por el proceso de Bayer a partir de la bauxita, y posterior electrólisis del óxido para obtener el aluminio.³

Su aplicación en la construcción representa el mercado más grande de la industria del aluminio. Millares de casas emplean el aluminio en puertas, cerraduras, ventanas, pantallas, boquillas y canales de desagüe. El aluminio es también uno de los productos más importantes en la construcción industrial. El transporte constituye el segundo gran mercado. Muchos aviones comerciales y militares están hechos casi en su totalidad de aluminio. En los automóviles, el aluminio aparece en interiores y exteriores como molduras, parrillas, llantas (rines), acondicionadores de aire, transmisiones automáticas y algunos radiadores, bloques de motor y paneles de carrocería. Se encuentra también en carrocerías, transporte rápido sobre rieles, ruedas formadas para camiones, vagones, contenedores de carga y señales de carretera, división de carriles y alumbrado. En la industria aeroespacial, el aluminio también se encuentra en motores de aviones,

estructuras, cubiertas y trenes de aterrizaje e interiores; a menudo cerca de 80% del peso del avión es de aluminio. La industria de empaques para alimentos es un mercado en crecimiento rápido.⁴

En las aplicaciones eléctricas, los alambres y cables de aluminio son los productos principales. Se encuentra en el hogar en forma de utensilios de cocina, papel de aluminio, herramientas, aparatos portátiles, acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, y en equipo deportivo como esquís y raquetas de tenis.⁴

Existen cientos de aplicaciones químicas del aluminio y sus compuestos. El aluminio en polvo se usa en pinturas, combustible para cohetes y explosivos y como reductor químico.⁴

El aluminio es estable al aire y resistente a la corrosión por el agua de mar, a muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto se debe a la protección del metal por una capa impenetrable de óxido. A una pureza superior al 99.95%, resiste el ataque de la mayor parte de los ácidos, pero se disuelve en agua regia. Su capa de óxido se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida.¹

El aluminio es anfótero y puede reaccionar con ácidos minerales para formar sales solubles con desprendimiento de hidrógeno.¹ El aluminio fundido puede tener reacciones explosivas con agua. El metal fundido no debe entrar en contacto con herramientas ni con contenedores húmedos.¹

El aluminio es uno de los metales más ampliamente usados y también uno de los más frecuentemente encontrados en los compuestos de la corteza terrestre. Debido este hecho, el aluminio es comúnmente conocido como un compuesto inocente. Pero todavía, cuando uno es expuesto a altas concentraciones, este puede causar problemas de salud. La forma soluble en agua del aluminio causa efectos perjudiciales, estas

partículas son llamadas iones. Son usualmente encontradas en soluciones de aluminio combinadas con otros iones, por ejemplo, cloruro de aluminio.⁵

La toma de aluminio puede tener lugar a través de la comida, respirarlo y por contacto en la piel. La ingesta de concentraciones significantes de aluminio puede causar un efecto serio en la salud como: daño al sistema nervioso central, demencia, pérdida de la memoria, apatía y temblores severos.⁶

Los efectos del aluminio han atraído nuestra atención, mayormente debido a los problemas de acidificación. El aluminio puede acumularse en las plantas y causar problemas de salud a animales que consumen esas plantas. Las concentraciones de aluminio parecen ser muy altas en lagos acidificados. En estos lagos un número de peces y anfibios están disminuyendo debido a las reacciones de los iones de aluminio con las proteínas de las agallas de los peces y los embriones de las ranas.^{5,6}

Elevadas concentraciones de aluminio no sólo causan efectos sobre los peces, sino también sobre los pájaros y otros animales que consumen peces contaminados e insectos y sobre animales que respiran el aluminio a través del aire.^{5,6}

En términos de toxicidad aguda, tanto las formas inorgánicas del Al (son más tóxicas) como los complejos de Al con algún ligando orgánico, pueden ser capaces de cruzar membranas biológicas y contribuir a la bioacumulación crónica.^{7,8}

Se estima, que si el Al es ingerido cada día entre 10-30 mg, sólo es absorbido por el organismo, una muy pequeña proporción (5-10 microgramos).⁵ Compuestos de Al(III) como por ejemplo alumbres, son usados como aditivos en diferentes procesos que producen alimentos, por ejemplo, como la levadura en polvo en algunos países. Algunas plantas, por ejemplo, el té, pueden acumular una enorme cantidad de aluminio: el contenido de Al en las viejas hojas de té puede alcanzar aún el 3 %. Una significativa

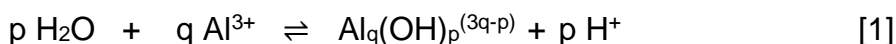
cantidad de aluminio puede ser liberada en los implementos de cocina fabricados de aluminio, cuando se emplean los mismos en la cocción de comidas ácidas. ⁵⁻⁸

El tratamiento médico, como la hemodiálisis, por ejemplo, a largo plazo, también puede elevar el nivel aluminio, se piensa que el mismo es proveniente del agua usada en el tratamiento. Los centros de diálisis ahora controlan el contenido de aluminio en el agua.⁹ La ingesta de bajas cantidades de aluminio, no resulta un problema, porque puede ser eliminada en la orina (probablemente en forma de un complejo de citrato), pero grandes ingestas de este metal, al ser acumuladas en el organismo puede ejercer efectos dañinos, por ejemplo osteomalacia en los huesos, anemia micro citica en los glóbulos rojos o enfermedades neurodegenerativas en el cerebro.¹⁰

1.2 EL ALUMINIO EN DISOLUCION ACUOSA

El aluminio se encuentra en estado trivalente en sus compuestos y en solución. Con un radio iónico de 0.6 Å, el ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ es un octaedro regular, con un número de hidratación de seis (el cual se denota como Al^{3+}). Su tamaño pequeño lo conduce a una extensa hidrólisis de sus soluciones acuosas a partir de $pH \geq 3$.¹¹

Si definimos hidrólisis en términos de Z, la función de formación, que representa el número medio de grupos OH^- unidos o iones H^+ liberados por mol de Al^{3+} , ésta obedece a la reacción [1]. ¹¹



Cada producto de la reacción anterior, puede ser descrito con la fórmula general $Al_q(OH)_p^{(3q-p)+}$. La constante de estabilidad de la reacción [1], es expresada en términos de β_{pq} . Si c_{pq} es la concentración de un complejo (p,q), $h = [H^+]$, $b = [Al^{3+}]$, y se mantiene

constante el coeficiente de actividad de reactivos y productos, por el empleo de un medio iónico muy concentrado, ¹² entonces se cumple la ecuación [2].¹¹

$$C_{pq} = \beta_{pq} h^p b^q \quad [2]$$

La hidrólisis del Al^{3+} ha sido investigada desde hace más de 70 años. Se han hecho un gran número de estudios de soluciones de Al-OH , en diversas proporciones, diferentes temperaturas o soluciones envejecidas, ya que muchos de los complejos no son detectados a temperatura ambiente. Debido a la lentitud de las reacciones implicadas, es difícil de aplicar análisis de equilibrio,^{11,13} y se supone que un sistema puede alcanzar condiciones de equilibrio mediante el aumento de la temperatura o por el envejecimiento de las soluciones.⁶

Medidas de $emf(H)$ realizadas por Brosset (1952),¹⁴ utilizando NaClO_4 2.0 M a 40 °C; Biderman (1964),¹⁵ en NaClO_4 3.0 M a 50 °C; Aveston (1965),¹⁶ con NaClO_4 1.0 M a 25 °C, Baes y Mesmer (1971) en KCl 1.0 M a 62 - 150 °C,^{17,18} Öhman y W. Forsling (1981),¹⁹ y Brown *et al.* (1985),²⁰ quienes utilizaron NaNO_3 0.1 M como medio iónico a 25 °C, indican la formación de complejos polinucleares más o menos grandes a través de reacciones muy lentas.^{6,11}

Empleando medidas de RMN ^1H y ^{27}Al , Akitt *et al.*²¹ (1972) y Bottero *et al.*²² (1980), llegaron a las mismas conclusiones.⁶

Por otro lado, acideces intermedias en la estructura cristalina se han detectado por estudios de difracción de rayos X de las sales básicas de aluminio $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SeO}_3 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$.¹¹ Similares resultados fueron encontrados por Johansson (1960-62),²² y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$,²⁴ respectivamente. El complejo $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ octaédrico comparte dos OH^- , entre los átomos de aluminio, el cual puede ser escrito como

$[\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4\text{Al}^{\text{VI}}_{12}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, constituido de 12 octaedros AlO_6 con bordes y vértices compartidos dispuestos regularmente alrededor de un tetraedro AlO_4 .⁶

Johansson ha completado los estudios de RMN de ^{27}Al con soluciones en las cuales vario los valores de Z. Los picos de resonancia registrados pueden atribuirse al ^{27}Al presente en el tetraedro $\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4$ y en el octaedro AlO_6 . En solución ácida a $\text{pH} < 3$ y $Z = 0$, todo el aluminio presente tiene un número de coordinación de 6; en solución alcalina a $\text{pH} > 9$ y $Z = 3 - 4$, el aluminio tiene número de coordinación de 4 y en las soluciones correspondientes al complejo Al_{13} a $\text{pH} \approx 5.5$ y $Z \approx 2.5$, ambos números de coordinación están presentes,²⁵ esto ya verificado en otros trabajos.^{21,22}

Rausch y Bale,²⁶ empleando medidas de rayos-X en solución, logro determinar la existencia del complejo $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ en solución. Estos resultados constituyen una base importante para la interpretación de la hidrólisis del Al^{3+} , basado en la lentitud particular de las reacciones implicadas a temperatura ambiente, y en la baja precisión de los datos $\text{emf}(\text{H})$ obtenidos a alta temperatura, ya que hay muchas dificultades experimentales en estas condiciones.^{15,6}

Brosset (1952)²⁷ publicó un estudio sobre la hidrólisis de Al^{3+} en NaClO_4 2.0 M como medio iónico, variando la acidez a 40 °C, empleando medidas de $\text{emf}(\text{H})$, con concentraciones (analíticas) del metal de, B = 2.21, 11.07 y 55,41 mM. Él interpreta los datos suponiendo que las especies $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$ y $\text{Al}_n(\text{OH})_{3(n+1)}^{3+}$ las cuales están presente en medio ácido ($Z = 0 - 3$), y el complejo de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en medio alcalino ($Z = 3 - 4$).⁶

Más tarde, estos datos fueron reinterpretados por Brosset et al. (1954)²⁸ en términos de la teoría de core+link hecha por Sillén (1954)^{29,30} asumiendo que en el rango ácido de ($Z = 0 - 2.5$) hay solo una única especie simple y varias especies polinucleares tales como $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{33}]^{6+}$, o una serie de complejos de fórmula

general $\text{Al}(\text{Al}_2(\text{OH})_5)_n^{n+3}$ presentes, confirman además la presencia de un solo complejo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ en el rango alcalino ($Z = 3-4$).^{6,11}

Biedermann (1964)³¹ hizo un cuidadoso estudio de la hidrólisis de Al^{3+} en medio iónico 3.0 M de NaClO_4 a 50 °C para $B = 5 - 50$ mM. Los datos fueron también analizados empleando la teoría de core+link,^{29,30} reportando la formación de las especies $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$, la **tabla 1** (columna 6) muestra las constantes de estabilidad correspondientes.^{11 6,11}

Tabla 1. Constantes de estabilidad reportadas en la literatura del hidrolisis del Al^{3+} en diferentes condiciones experimentales.

Especies	-log β_{p0r}						
	$[\text{AlOH}]^{2+}$						5.52(4)
$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$							10.91(4)
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	7.07(6)	5.90	4.8(2)	3.95(7)			
$[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$		10.74	8.2(1)	7.01(9)		13.57(2)	13.13(1)
$[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$					48.8(1)		
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$	104.50(6)		64.3	52.9		109.2(1)	107.41(4) ^a
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$					97.6(1)		
$\sigma(Z)$		0.006	0.028	0.014			
Medio ionico (mol.L ⁻¹)	1.0 NaClO ₄	1.0 KCl	1.0 KCl	1.0 (KCl)	3.0 NaClO ₄	1.0 NaCl	3.0 NaNO ₃
°C	25	62.5	99.6	124.8	50	25	25
B mol.L⁻¹	2.7-99.2	5-45	5-45	5-45	5-50	2.5-20	0.99-0.992
Z	≤ 2.43	≤ 2.4	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.5		≤ 2.5
ref.	16	17, 18			31	19	20

^a Entre otros polímeros posibles, cuya constante de estabilidad sigue siguiente expresión $-\log_{10} \beta = 5.73 - 3.6q + 4.64p$ con $p = 12 - 34$ y $q = 5 - 14$.

Aveston (1965)³² publicó los resultados de la hidrólisis del Al^{3+} en medio iónico NaClO_4 1.0 M a 25°C en la región $Z \leq 2.43$, realizando experimentos donde colocaba las soluciones hidrolizadas a 50°C durante 15 minutos y luego las almacenaba por dos semanas a 25°C . El análisis de sus datos dieron como resultado la formación de los complejos $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$, esta propuesta está en acuerdo, con lo propuesto por Johansson para sólidos cristalinos.^{6,23,24}

Baes y Mesmer (1971)^{17,18} estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} en medio iónico KCl 1.0 M, a $25 - 150^\circ\text{C}$, para $B = 5 - 45$ mM, utilizando un electrodo de hidrógeno que permite mediciones precisas de acidez a temperaturas elevadas.²⁹ Ellos encontraron que el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el formado por las especies $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ y $[\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}]^{8+}$ o $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$.¹⁷ Sin embargo, más tarde llegaron a la conclusión de que el modelo formado por las especies $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ es el escenario más probable.¹⁸ La **tabla 1** (columnas 3 - 5) contiene las constantes de estabilidad y las dispersiones $\sigma(Z)$ correspondientes a 62.5 , 99.6 y 124.8°C , para este último modelo. Se puede observar que las constantes de estabilidad varían considerablemente con la temperatura. A partir de éstas fueron calculados los parámetros termodinámicos ΔH_{pq} y ΔS_{pq} .^{6,11}

Akitt et al. (1972)²¹ estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} en soluciones preparadas por diferentes métodos, concentraciones y temperaturas, en el rango $0 < Z < 2.5$, usando RMN de ^1H y ^{27}Al y medidas *pH*. Propusieron la formación de las especies $[\text{AlOH}]^{2+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ y con menor certeza la $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$.⁶

Bottero et al. (1980),²² empleando soluciones con concentración total de $B = 0.1$ M en el intervalo de $0.5 \leq Z \leq 2.5$ estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} . Dejaron envejecer las soluciones por 24 horas a 25°C , estudiándolas luego, por espectroscopia de RMN de

^{27}Al y $emf(\text{H})$, proponiendo la formación de las especies $[\text{AlOH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_x]^{(6-x)+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{36}]^{3+}$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.⁶

Öhman y Forsling (1981)¹⁹ también investigó la hidrólisis del Al^{3+} , cubriendo los rangos de $2.5 \leq B \leq 20$ mM y $1.5 \leq pH \leq 4.3$, relacionados con los estudios de hidroxocarbonatos de Al(III) en NaCl 0.6 M a 25 °C. Encontraron las especies $[\text{AlOH}]^{2+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$; las constantes de estabilidad de estas especies, son dadas en la **tabla 1** (columna 7).^{6,11}

Brown et al. (1985)²⁰ estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} en medio iónico de NaNO_3 0.1 M a 25 °C, cubriendo el rango de $0.099 \leq B \leq 0.992$ mM y $4.0 \leq pH \leq 4.9$. Validaron la presencia de las especies: $[\text{AlOH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ y un polímero de alto peso molecular $\text{Al}_q(\text{OH})_p^{3q-p}$ con una relación de $p/q \sim 2.46$ y $q = 6 - 14$. En la **tabla 1** (columna 8) contiene las constantes de estabilidad para las tres primeras especies y el polímero $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$.^{6,11}

Uno puede ver que la tendencia general es la formación preferencial de complejos polinucleares, además de una y/o dos especies mononucleares. La falta de acuerdo en los resultados obtenidos por los diferentes autores acerca de la composición del sistema puede atribuirse en parte al hecho de que las reacciones son muy lentas y no hay un verdadero equilibrio, sino más bien una dependencia del tiempo o que los productos formados este influenciada por el tipo de anión presente en el medio iónico, o la manera en que se prepararon las soluciones de Al(III).¹¹

Marin y col.,¹¹ más recientemente han reportado un trabajo sobre el estudio de la hidrólisis de Al^{3+} en NaCl 3.0 M, en medio ácido a 25 ° C, empleando medidas de $emf(\text{H})$.¹¹ Fueron empleadas soluciones envejecidas, donde la mayoría de las veces se forman precipitados de sales básicas y además las reacciones son lentas por varias

razones. El intervalo de concentraciones y Z empleados fue: $0.0125 \leq B \leq 0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ y $0.1 \leq Z \leq 1.5$. El análisis de los datos de las medidas de $emf(H)$ empleando el método core+link y el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, indicaron la formación de las especies: $[AlOH]^{2+}$, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, $[Al_{13}(OH)_{30}]^{9+}$, $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ y $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$. La **tabla 2**, muestra los valores de las constantes de estabilidad de estas especies y la **figura 1**, los datos $Z(pH)$ de este sistema. ¹¹

Tabla 2. Constantes de estabilidad para el hidrólisis del Al^{3+} obtenidas empleando soluciones envejecidas a 25 °C en NaCl 3.0 M.^{6,11}

Especies	$-\log \beta_{pq}$
$[AlOH]^{2+}$	(>6.1)
$[Al_2(OH)_2]^{4+}$	7.67(3)
$[Al_3(OH)_4]^{5+}$	14.36(4)
$[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$	104.67(5)
$[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$	113.26(2)
$\sigma(Z)$	0.013

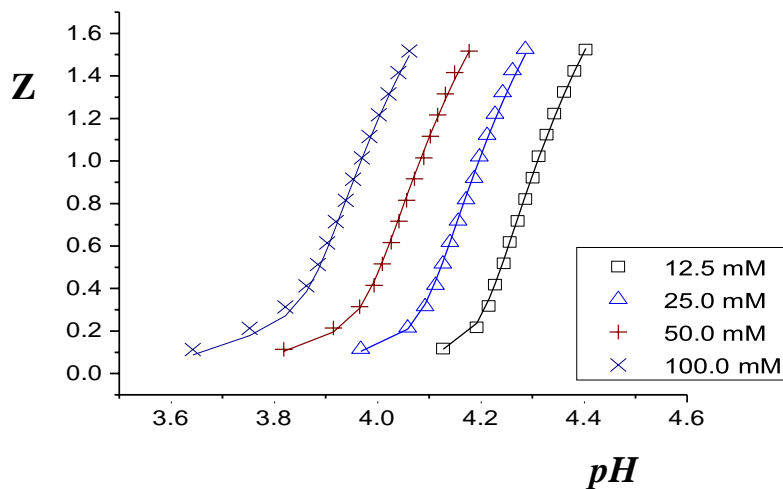


Figura 1. Datos $Z(pH)$ (Z = número medio de protones disociados por mol de Al^{3+}) para la hidrólisis del Al^{3+} obtenidas empleando soluciones envejecidas a 25 °C en NaCl 3.0 M.^{6,11}

1.3. QUIMICA DE LOS LIGANDOS

1.3.1. Generalidades de los aminoácidos

Los aminoácidos son ácidos carboxílicos que poseen un grupo amino. Bajo ciertas condiciones, el grupo amino, (NH_2), de una molécula y el grupo carboxilo, (COOH), de una segunda pueden reaccionar (una reacción de condensación que libera agua), uniendo los dos aminoácidos por un enlace amida; estos enlaces se conocen como peptídicos y el producto de la formación de un enlace peptídico entre dos aminoácidos se llama enlace dipéptido. La formación de más de 50 unidades de aminoácidos forma una proteína,³³ en cuyo caso pasan a denominarse residuos de aminoácidos debido a la pérdida de los elementos del agua al unirse dos aminoácidos. En la naturaleza existen más de 300 aminoácidos diferentes, pero solo 20 de ellos se encuentran codificados en el DNA y por tanto son los constituyentes de las proteínas en donde se encuentran contenidos en distintas proporciones.^{6,34}

El esqueleto carbonado R es característico del aminoácido en cuestión y es el que lo distingue del resto de los aminoácidos. Se le llama α (alfa) al carbono que posee los grupos amino y grupo carboxílico. Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquellos que son sintetizados por el organismo humano, los cuales son llamados no esenciales, mientras que los que no son sintetizados se denominan esenciales y son suministrados en la dieta diaria.^{6,35}

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

que se denomina racémica, pero los aminoácidos que forman las proteínas son, la gran mayoría, L. ^{6,34}

Los aminoácidos tienen puntos de fusión relativamente elevados y se descomponen habitualmente por encima de 200°C. Son muy solubles en agua pero muy poco solubles en disolventes no polares. Poseen momentos dipolares grandes y sus disoluciones acuosas tienen constantes dieléctricas elevadas. Todos estos hechos sugieren que estos compuestos son especies cargadas tanto en las redes cristalinas como en solución. ^{6,36}

La forma predominante del aminoácido depende del *pH* de la solución. El *pH* en el cual un aminoácido tiende a adoptar una forma bipolar neutra (igual número de cargas positivas que negativas) se denomina punto isoeléctrico, en el cual se forma la especie conocida como *zwitterion* (del holandés *zwitter*, que significa híbrido), la cual es una especie bipolar con carga neta cero, ver **figura 2**. ^{6,37}

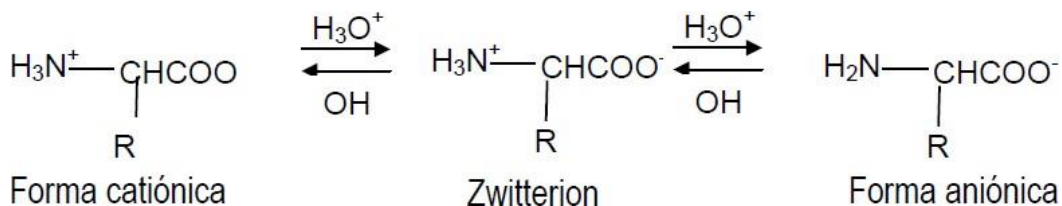


Figura 2. Equilibrios en una especie *zwitterionica*. ^{6,37}

Los grupos amino y carboxilo, así como los grupos R de los aminoácidos son grupos ionizables que actúan como ácidos o bases débiles. El *pK_a* del grupo carboxilo de los aminoácidos es de aproximadamente 2 y el *pK_a* del grupo amino de aproximadamente 10 (debe recordarse que el *pK_a* de un ácido es el valor de *pH* en el cual existe igual concentración de la especie dadora de electrones como de la especie aceptora de

electrones o dicho de otra forma, igual concentración de la forma protonada y desprotonada; por consiguiente, por debajo del valor de pK_a predominará la forma protonada y por encima de este la forma desprotonada). Debido a lo anterior a un valor de pH fisiológico el grupo carboxilo habrá perdido un protón (COO^-) mientras que el grupo amino se encontrará aun protonado (NH_3^+).^{6,38}

En forma zwitterionica un aminoácido puede actuar como ácido (el grupo amino puede donar un protón) y como base (el grupo carboxilo puede aceptar un protón); por tanto los aminoácidos son sustancias anfóteras (sustancias que pueden reaccionar como ácidos o como bases), más a menudo denominadas anfóteros (anfóteros que son sustancias iónicas).^{6,38}

Un concepto de vital importancia al considerar las propiedades eléctricas de los aminoácidos es el de *punto isoeléctrico (pI)*; el cual puede ser definido como el valor de pH al cual un aminoácido tiene carga neta 0. El **pI** de un aminoácido coincide con la forma zwitterionica de este, por consiguiente puede afirmarse que un aminoácido tiene carga positiva a un pH por debajo de su **pI** y tiene carga negativa a un pH por encima de su **pI** debido a que por debajo del **pI** predomina la especie protonada (cargada positivamente) y por encima predomina la especie desprotonada (cargada negativamente). Todos los aminoácidos poseen una forma zwitterionica, sin embargo en el caso de los aminoácidos con un grupo R ionizable, el establecimiento de la forma zwitterionica se verá influenciado por las características de cada grupo R en particular.^{6,38,39}

Los aminoácidos se clasifican según sea su carácter: neutros (alifáticos, aromáticos, azufrados y secundarios), ácidos y básicos,³³ sin embargo, generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R.³⁶ Existen cuatro clases principales, **tabla 3.**⁶

Tabla 3. Clasificación de los aminoácidos.^{6,33,40}

Tipo de aminoácido	Características
Grupos R no polares o hidrófobos	Con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares
Polares sin carga	son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrogeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a sus grupo hidroxilo; la de la asparagina y la glutamina a sus grupos amidicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulhidrilo (-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
Grupos R con carga positiva	Sus grupos R contienen 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 amidicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulhidrilo (-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
Grupos R con carga negativa	Los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6 - 7.

Los aminoácidos se dividen también en *esenciales* y *no esenciales*.^{6,40}

Los esenciales: son aquellos que no pueden ser sintetizados en el organismo, y por ende deben incorporarse en la dieta mediante ingesta. Se los puede listar en los siguientes: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina.^{6,40}

Los no esenciales: son aquellos que son sintetizados en el organismo. Estos son: alanina, arginina, asparagina, aspártico, cisteína, cistina, glutámico, glutamina, glicina, hidroxiprolina, prolina, serina y tirosina.^{6,40}

En este trabajo serán empleados los siguientes aminoácidos, **tabla 4**, como ligandos del Al(III) empleando NaCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C.⁶

Tabla 4. Lista de aminoácidos seleccionados para realizar el estudio de los sistemas H⁺-Al(III)-HL empleando NaCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C.

Aminoácido	Tipo de aminoácido
Glicina (HL)	Apolar sin carga con grupo R alifático, no esencial
α -Alanina (HL)	Apolar con grupo R alifático, no esencial

1.3.2. La α -alanina

La alanina es uno de los aminoácidos que se encuentra con más frecuencia en las proteínas. Este aminoácido existe en dos distintos enantiómeros, α -alanina y β -alanina.⁶

La α -alanina (ácido 2-amino propanoico) es un sólido blanco de olor débil y sabor dulce que se encuentra frecuentemente en la carne, el pollo, el pescado, los huevos y los

productos lácteos; también en algunos vegetales ricos en proteínas: Se encuentra en el tejido muscular y es uno de los aminoácidos más usados en la construcción de proteínas.⁶

La α -alanina es uno de los aminoácidos no esenciales, ya que es sintetizado en el organismo e interviene en el metabolismo de la glucosa; un carbohidrato simple que el organismo utiliza como fuente de energía.^{41,42} Es uno de los 20 aminoácidos más ampliamente usados en biosíntesis de proteína, detrás de la leucina. El átomo de carbono α de la alanina está enlazado con un grupo metil ($-\text{CH}_3$), siendo por tanto clasificada como un aminoácido alifático, neutro y fuertemente hidrofóbico.⁶

El grupo metil de la alanina es muy poco reactivo, por lo que no es común verlo en la función proteica. Sin embargo, puede desempeñar un papel en el reconocimiento del sustrato o especificidad, particularmente en interacciones con otros átomos no reactivos como el carbono. Interviene en el metabolismo de la glucosa. En general las fuentes de alanina se encuentran en las proteínas de la carne de vacuno, cerdo, pescado, huevos y productos lácteos son ricos en alanina.^{6,43}

La alanina participa en un ciclo conocido como ciclo glucosa – alanina, en el cual se transforma en glucosa, a través de un proceso de glucogénesis, una vez que entra al hígado. Esto ocurre luego de un proceso de ayuno, donde el músculo libera aminoácidos, debido a la degradación de proteína moleculares y a la síntesis de éstos, que son transportados por el torrente sanguíneo. Parte de la glucosa consumida por el músculo vuelve al hígado y se transforma de nuevo en alanina; completando así el ciclo.^{6,42}

La α -alanina, **figura 3**, en nuestro cuerpo puede inhibir o reducir la neurotransmisión en el cerebro. Ha mostrado ser capaz de estimular la producción de anticuerpos y puede ayudar a estabilizar el nivel de glucosa en sangre en personas con hipoglucemia. Se halla

presente también en el fluido prostático y puede jugar un papel importante en la salud de la próstata.^{6,44}

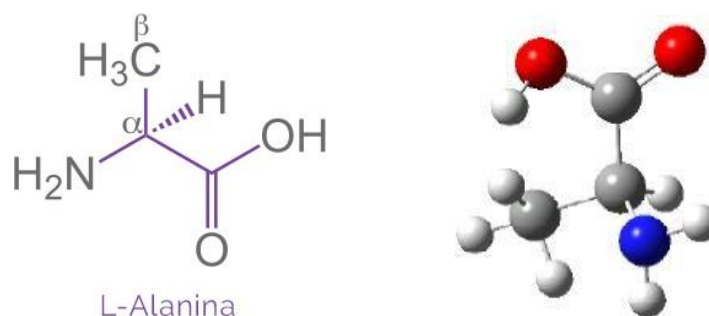


Figura 3. Estructura del aminoácido α -alanina.^{6,44}

En la **tabla 5** se presentan valores de pK_a de la α -alanina en NaCl.⁶

Tabla 5. Valores de pK_a del sistema H^+ - α -alanina reportados en la bibliografía en obtenidos en NaCl 1.0 M a 25 °C.⁶

Medio iónico	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
NaCl (1.0 M)	2.66(3)	9.65(2)	45
NaCl (1.0 M)	2.54(1)	9.65(1)	46
NaCl (5.0 M)	1.64(1)	10.75(1)	47
NaCl (1.0 M)	2.53(3)	9.68(3)	48
NaCl (1.0 M)	2.66(3)	9.68(3)	49
NaCl (1.0 M)	2.52(2)	9.77(2)	50
NaCl (1.0 M)	2.18*	9.85*	51

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

1.3.3. La glicina

La glicina ($C_2H_5O_2H$, ácido 2-aminoetanoico), es el aminoácido más simple y el único no quiral de los 20 aminoácidos presentes en la célula. Es de carácter no esencial, ya

que es sintetizado en el organismo, se utiliza para producir gran número de sustancias;^{6,40,41} por ejemplo, el grupo C₂N de todas las purinas se consigue gracias a ella. También es usado como bloque edificante de proteínas, ADN, fosfolípidos, colágeno y creatina para el cuerpo, que el organismo utiliza como fuente de energía.^{52,53} El zwitterion de este aminoácido está favorecido energéticamente, tanto en disolución como en estado sólido, por lo que generalmente se le encuentra bajo esta forma.⁴²

La glicina puede existir en tres formas diferentes, dependiendo del *pH* de la solución, estas formas son: la catiónica [H₂C]⁺, la zwitterionica [HC][±] y la forma aniónica C⁻. En disoluciones acuosas la glicina está estabilizada a través de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua.⁴¹

Puede actuar como un ligando bidentado para coordinarse con iones metálicos a través del grupo amino y el grupo carboxilato, formando así complejos estable o bien, como un ligando monodentado a través del grupo carboxilato (con el grupo amino protonado). A altos valores de *pH*, especialmente si no hay suficiente exceso de ligando, se forman también hidroxocomplejos.³⁵

La glicina actúa, **figura 4**, como neurotransmisor inhibitor en el sistema nervioso central. Fue propuesta como neurotransmisor en 1965. Es el neurotransmisor más importante en la médula espinal y en el tallo cerebral de los vertebrados. Estudios entre atletas han demostrado que incrementa el nivel de creatina en los músculos y también de las somatotrofinas; de esta manera es posible beneficiarse con un incremento en la fuerza y masa muscular. Es también utilizada por el hígado para eliminar fenoles que son tóxicos y para formar sales biliares. Es un neurotransmisor inhibitor en el cerebro al que protege en convulsiones como epilepsia, útil en la ansiedad y en el insomnio, ayuda en la cicatrización de heridas, acidez excesiva del estómago y en la capacidad cognitiva

y la memoria. Existe información científica confiable que demuestra que la glicina reduce ciertos síntomas de esquizofrenia y mejora la evaluación psiquiátrica. ^{6,52,53}

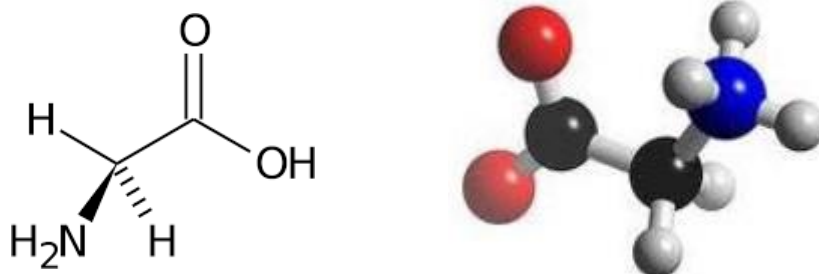


Figura 4. Estructura del aminoácido glicina.³⁵

Las funciones de la glicina se deben a su pequeño tamaño y a la falta de una cadena lateral significativa, que podría afectar a las características físicas de este aminoácido por impartir carga, hidrofobicidad u otras limitaciones estructurales. Estas propiedades permiten a la glicina desempeñar un papel importante en la estructura de ciertas proteínas y actuar en varias funciones celulares como un modificador biológico.^{6,54}

Los residuos de glicina pueden acomodarse en el interior hidrofóbico de las proteínas; esto le confiere flexibilidad en el pliegue de las proteínas con tendencia a formar hélices y permite versatilidad en la estructura de los receptores Péptidos con secuencias repetidas de glicina están ampliamente distribuidos en la naturaleza y están presentes en las queratinas y proteínas filamentosas como las laminillas nucleares.^{6,55}

En la **tabla 6** se presentan valores de pK_a de la glicina, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en diferentes escalas de actividades.⁶

Tabla 6. Valores de pK_a del sistema H^+ -glicina reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.⁶

Medio iónico	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.408*	9.652*	52
NaCl (1.0 M, 25 °C)	2.34(2)	9.57(1)	56
NaCl (1.0 M), 25 °C)	2.65(3)	9.60(2)	45
NaCl (1.0 M), 25 °C)	2.54(1)	9.65(1)	46
NaCl (0.15 M), 25 °C)	2.311(2)	9.239(1)	57
NaCl (0.1 M), 23°C)	2.34*	9.74*	58
NaCl (5.0 M), 25 °C)	2.98(1)	10.60(1)	47
NaCl ($I = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 M, 25 °C)	-	9.88* 9.86* 9.82* 9.80*	59
NaCl (0.15 M, 37 °C)	2.259(4)	9.211(4)	60
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.44*	9.65*	61
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.43*	9.653*	62
NaCl 0.1 M, 25 °C	2.442*	9.621*	63
NaCl 0.15 M, 25 °C	2.23*	9.78*	64
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.467(9)	9.648(14)	65
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.45*	9.63*	66
NaCl 1.0 M, 25 °C	2.46(3)	9.52(3)	67

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

1.4. COMPLEJOS DE ALUMINIO CON α -ALANINA Y GLICINA

En 1989, Predrag, T. Djurdjević y Ratomir Jelic ⁶⁸ usando como medio iónico NaNO_3 0.5 M a una temperatura de 25°C por medio de medidas de $emf(H)$, RMN 1H y UV-Vis, reportaron la formación de dos especies formadas de aluminio con glicina y α -alanina y sus respectivas constantes de formación, **tabla 7.**^{6,68}

Tabla 7. Valores de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados entre el Al(III) y los ligandos glicina y α -alanina, empleando NaNO_3 0.5 M a 25°C.^{6,68}

Especie	$\log \beta_{pqr}$ glicina	$\log \beta_{pqr}$ α -alanina
$[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$	6.56(9)	7.23(7)
$[(OH)_3AlL]^-$	-7.53(9)	7.70(3)

T. Kiss et al., en 1997,⁵⁶ empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 0.2 M a 25 °C, reportan la formación de los complejos Al(III)-glicina: $[(OH)Al_2L]^{4+}$, $[AlL]^{2+}$ y $[(OH)AlL]^+$ en la **tabla 8**, se muestra las constantes de formación de las especies reportadas.⁶

Tabla 8. Valores de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados del sistema H^+ -Al(III)-glicina, obtenidos en NaNO_3 0.5 M a 25°C.^{6,56}

Especie	$\log \beta_{pqr}$
$[AlL]^{2+}$	5.91(10)
$[(OH)AlL]^+$	1.08(9)
$[(OH)Al_2L]^{4+}$	4.35(9)

S. Daydé y col.,⁵⁷ empleando medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 0.15 M a 37 °C, reportan la formación de una sola especie, el complejo $[(OH)_2Al_2Gly]^+$, con una constante de formación de $\log \beta_{pqr} = 0.361(42)$.⁶

H. Yadava et al.,⁶⁹ reporta la formación de del complejo $[AlGly]^{2+}$, con una constante de formación de $\log \beta_{pqr} = 19.40$, empleando medidas de electroforesis en $NaClO_4$ 0.01 M a 35 °C.⁶

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudio sobre la formación de los complejos del sistema H^+ -Al(III)-aminoácidos por medio de medidas de fuerzas electromotrices en medio iónico de NaCl 3.0 M, a una temperatura de 25°C, empleando medidas de fuerzas electromotrices.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las constantes de acidez de los aminoácidos: α -alanina y glicina por medio de medidas de $emf(H)$ en el medio iónico NaCl 3.0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ -Al(III)- HL (HL = α -alanina y glicina) mediante medidas de $emf(H)$ en el medio iónico NaCl 3.0 M a 25°C.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. LEY DE ACCIÓN DE MASAS

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **L** para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qL_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [3], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación [4],



$$I_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q l^r \quad [4]$$

donde h , b , l son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, L y I_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.^{6,70}

3.2. ACTIVIDAD, COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y ESCALA DE ACTIVIDADES

La actividad de una sustancia es la medida de la concentración efectiva de las especies, la cual, está relacionada con la concentración (c), mediante el coeficiente de actividad (γ).^{6,70}

$$a = \gamma \cdot C \quad [5]$$

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

constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente de actividad.⁷¹ En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica, pero para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga.⁶

En las disoluciones electrolíticas es difícil definir los conceptos de actividad y coeficientes de actividad a diferencia de las no electrolíticas. Esto debido al principio de neutralidad eléctrica, puesto que, además de la especie a estudiar existen en la disolución iones tanto positivos como negativos y no se puede variar uno sin que automáticamente varíe el otro, por lo que es muy complicado medir las actividades individuales de los iones.^{6,70}

Los electrolitos son empleados en estudios de equilibrios en solución, mediante el uso del método del medio iónico; es decir, en lugar de usar agua como disolvente, se utiliza una disolución concentrada de una sal inerte (como NaCl 3.0 M) y manteniendo la concentración de las especies reaccionantes y productos mucho más baja que la de los iones del medio, debido a esto es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.^{6,71,72}

El potencial químico de una especie en una disolución real está relacionado con la actividad "a" mediante la expresión [6].⁶

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad [6]$$

Observando [7], en condiciones donde el estado estándar de una disolución hipotética de molaridad $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ en la que los iones presentan un comportamiento ideal, la actividad está relacionada con la concentración molar, c , por medio de la expresión [7].⁶

$$a = \gamma c / c^\circ \quad [7]$$

Donde el coeficiente de actividad, γ , depende de la composición, concentración, y temperatura de la disolución. Cuando la disolución se aproxima a la idealidad (definida sobre la base del cumplimiento de la ley de Henry) a bajas concentraciones, el coeficiente de actividad tiende a 1, entonces bajo estas condiciones, el coeficiente de actividad y la concentración en el equilibrio se hacen iguales.^{6,73}

Esto no es posible en la práctica, sin embargo como el coeficiente de actividad depende directamente de la fuerza iónica de la disolución, estas se mantienen constantes y son conocidas. En particular, en las reacciones en la que intervienen ligandos aniónicos, el valor de la constante de equilibrio cambiará con la variación en la fuerza iónica de la disolución.^{6,74}

Con el método del medio iónico inerte se logra que los coeficientes de actividad permanezcan constantes, cuidando de que las concentraciones de los reactivos y los productos no superen el 20% de la concentración del medio iónico. Al hacer constantes los coeficientes de actividad, se define una nueva escala haciendo igual a uno el producto de los coeficientes de actividad.^{6,75}

3.3 MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES emf(H)

Desde sus comienzos la electroquímica se ha aplicado al análisis químico. Entre los métodos instrumentales actuales se distinguen aquellos basados en la medida del

potencial (potenciometría). La medida del pH , es probablemente la medida electroanalítica más corriente que hace uso de esta técnica. Estas medidas presentan una gran sensibilidad, por lo que la matriz de la muestra representa un factor muy importante a tomar en cuenta al momento de evaluar las interferencias. Por ello cuando existen problemas de especificidad es preferible realizar valoraciones potenciométricas en lugar de la potenciometría directa.^{6,76}

Toda determinación potenciométrica basa su principio de medida en la diferencia de potencial, en condiciones de corriente nula, entre dos electrodos sumergidos en la disolución. Cada electrodo constituye una semi-celda, [8].⁶



S = disolución problema en equilibrio

REF es el electrodo de referencia, en este caso fue empleado el electrodo Ag/AgCl, NaCl 3.0 M, cuyo potencial es constante en relación con el de la disolución muestra.

Para la determinación del pH de una disolución, se utiliza el electrodo selectivo de iones H^+ , también llamado electrodo de vidrio (EV), que se trata de una delgada pared de vidrio formada por orto silicatos con un fuerte contenido en sodio, aproximadamente un 25%.⁶

A 25°C el potencial (mV) de la pila [8] viene dado por la ecuación [9], siendo E_0 el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.⁶

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [9]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [10].^{6,77}

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [10]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [10] se reescribir como [11].

$$E - 59.16 \log H = E_o + J H \quad [11]$$

En función de esto, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila , valorando con una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia.^{6,77}

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta el procedimiento experimental seguido para alcanzar los objetivos planteados en el presente proyecto.⁶

4.1 REACTIVOS Y DISOLUCIONES ⁶

Reactivos	Características
HCl	Merck
NaOH	Merck
NaCl	Merck
KHC ₈ H ₄ O ₄	Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich
N ₂	Cilindro de gas, libre de CO ₂
Agua tridestilada	Libre de CO ₂
Glicina	p.a., Merck
α-Alanina	p.a., Merck
AlCl ₃ .6 H ₂ O	p.a., Merck
Sulfato de zinc (ZnSO ₄ .7H ₂ O)	p.a. Merck
EDTA 0.05 M	p.a. Merck
Ditizona (Difeniltiocarbazona = C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S)	p.a. Merck

- **{H}** = (H⁺ 0.100 M, NaCl 3.0 M) la disolución de HCl se preparó tomando una alícuota de la solución madre 1.0 M de HCl, disolviendo en el medio NaCl seco y aforando a 1.0 L con agua tridestilada, esta fue valorada frente a la disolución valorada de **{OH}**.
- **{OH}** = (OH⁻ 0.100 M, NaCl 3.0 M) la disolución de NaOH se preparó tomando una alícuota de la solución madre 1.0 M de NaOH, disolviendo en el medio NaCl seco y aforando a 1.0L con agua tridestilada. La disolución se normalizó con KHC₈H₄O₄ recristalizado y seco.

- **{mi}** = la disolución de medio iónico 3.0 M se preparó por pesada y disolución de NaCl seco en agua tridestilada y se aforó a 1.0 L.
- **Al(III)** = la disolución de aluminio se preparó pesando la cantidad de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disolviendo en el medio NaCl seco, y añadiendo luego una alícuota de solución madre de HCl, se aforó a 1.0L con agua tridestilada. La disolución se valoró por retroceso con una solución de EDTA empleando la ditizona como indicador.
- Los aminoácidos se emplearon por pesada directa del producto comercial seco.

4.2 INSTRUMENTOS Y EQUIPOS DE MEDIDA 6

- Material volumétrico previamente calibrado.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pH2401-8.
- Potenciómetro Orión 420 A+.
- Baño - Termostato de agua fabricado en el Centro de equilibrios en solución (CES).
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.

El esquema del montaje del equipo empleado en este trabajo de investigación se presenta en la **figura 5**.

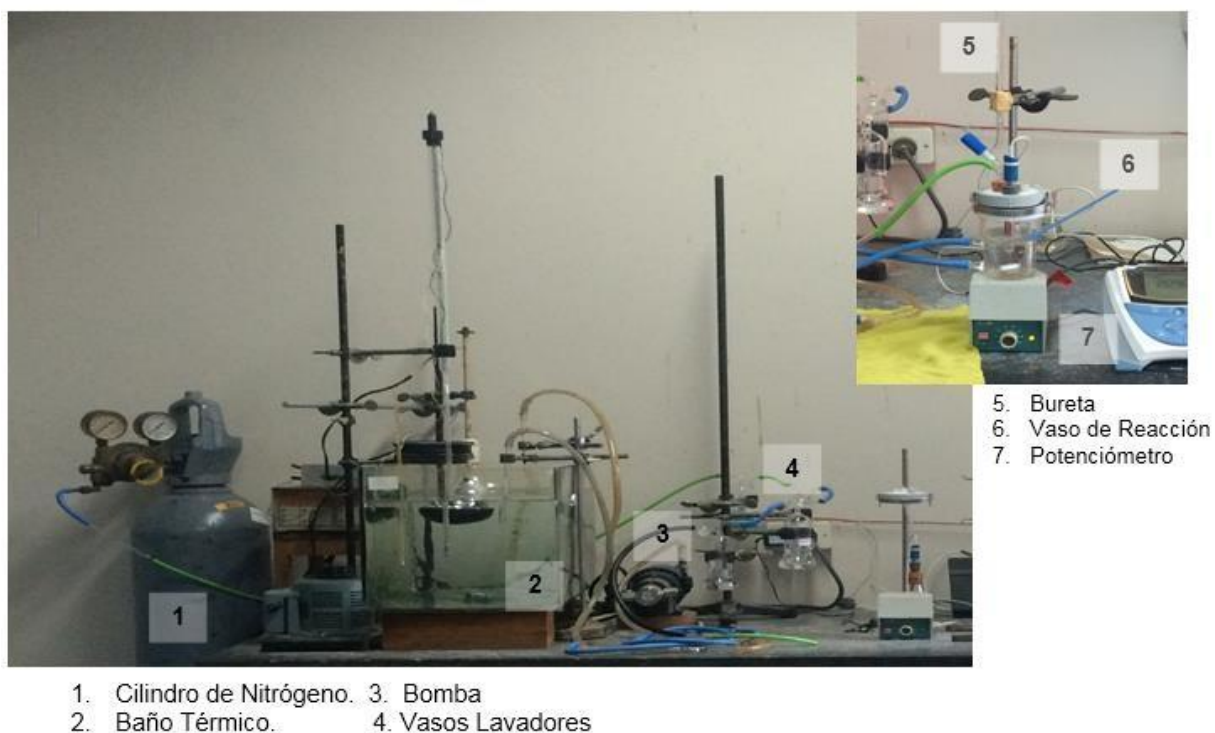


Figura 5. Esquema del equipo empleado.⁷⁸

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. MEDIDAS DE $emf(H)$

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta, obteniendo así los valores de potencial y volúmenes de T respectivos.

Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 °C. El reactor estuvo provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocó el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.⁶

La disolución del reactor se mantuvo con agitación magnética bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de vasos lavadores que contenían disoluciones de V (II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, NaOH 0.1M y NaCl 3.0M respectivamente, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatado a 25 °C.⁶

La determinación de la constante de acidez de los aminoácidos, α -alanina y glicina, se realizó en dos etapas, con la primera se determinaron posteriormente los parámetros E_0 y J de la ecuación [9] correspondiente a la pila representada en la ecuación [8], por medio de una titulación con la disolución {OH} de la disolución {H} contenida en el reactor. En la segunda etapa se pesó cantidades precisas del aminoácido y se tituló con la disolución {OH}, y se determinó posteriormente los valores de las constantes de protonación de estos ligandos.

Para el estudio del sistema H^+ -Al(III)-aminoácido, después de culminar la etapa uno y sin remover los electrodos (segunda etapa), se agregó una alícuota de la solución ácida de aluminio. Seguidamente se añadió una cantidad pesada del aminoácido, empleando las relaciones ligando: metal $R=$ 1, 2, 4 y 10. Una vez disuelto el ligando y alcanzado el equilibrio se añadió cantidades sucesivas de la disolución {OH} para determinar la estequiometría de los sistemas H^+ -Al(III)-aminoácido y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas en estos sistemas.⁶

4.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales.

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{6,79,80}

La determinación de valores de los parámetros necesarios se llevó a cabo usando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP.

En una primera etapa para determinar los valores de los parámetros E_0 y j [9]⁸⁴ se realizó una titulación ácido – base y se minimizó la función [12].

$$U_1 = \sum (h-H)^2 \quad [12]$$

En la segunda etapa los datos experimentales fueron analizados a través del programa LETAGROP mediante la minimización de las funciones

$$U_2 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [13]$$

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [14]$$

siendo

$\theta_B = \frac{(H-h)}{B}$ el número medio de moles de protones asociados por mol de metal

$\theta_L = \frac{(H-h)}{L}$ el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando

θ_B^* y θ_L^* representan los valores teóricos calculados según el modelo de nk especies (p , q , r , β_{pqr}) $_{nk}$. y (p , q , β_{pq}) $_{nk}$ en cada caso. Debido a que la suma de mínimos cuadrados se puede considerar una función de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos relacionados con la determinación de E_0 y J o con las concentraciones analíticas H , B y L , variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se encuentra el modelo (p , q , r , β_{pq}) $_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, bien sea hasta alcanzar un mínimo para U_1 o para la desviación estándar [15].

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [15]$$

donde n el número de puntos experimentales.

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento θ_{fondo} (θ_f).⁸⁶ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.^{6,79}

El análisis θ_f en particular consiste en substrair del número total de moles de protones liberados $B.\theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido- base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP^{79,80} y (LETAGROP/FONDO)⁸⁶ a fin de analizar las funciones [16,17].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [16]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{L_f} - \theta_{L_f}^*)^2 \quad [17]$$

En este trabajo, fueron empleados varios criterios cualitativos y cuantitativos para seleccionar, el modelo de especies más real.

En primer lugar se empleó el método basado en el análisis de residuales y el valor de la desviación estándar $\sigma(\theta_L)$ ^{79,82,87-91} para poder discriminar cuál de los modelos es que mejor se ajusta a la data experimental.⁹² Para identificar el "mejor" modelo, los residuales fueron analizados estadísticamente. Esto significa examinar las diferencias r_i , [18] entre los valores experimentales y los calculados provenientes del modelo escogido. Aquí $y_{exp,i}$ es la medida experimental (θ_L) y $y_{calc,i}$ representa el valor calculado (θ_L^*) para i medidas

$$r_i = y_{exp,i} - y_{calc,i} \quad [18]$$

distribuidos aleatoriamente sobre los valores de y_{calc} obtenidos a partir del modelo propuesto. Cuando hay presencia de desviaciones sistemáticas de la aleatoriedad, es indicativo que el modelo no es satisfactorio. A través de un examen a simple vista de los gráficos de los residuales ($\theta_L - \theta_L^*$) vs pH se puede escoger el modelo más adecuado.

Para el estudio estadístico (cuantitativo) para seleccionar cuál de los modelos se ajusta mejor a la data experimental, se realizaron tres tipos de análisis: 1) la evaluación del valor de la desviación estándar $\sigma(\theta_L)$, proveniente del análisis de mínimos cuadrados del programa LETAGROP^{79,80}, donde el modelo que tenga menor valor de $\sigma(\theta_L)$ es el que mejor se ajusta a la data experimental, 2) el análisis estadístico de los residuales y 3) el factor R de Hamilton.^{92,82,87,88}

Para el estudio estadístico de los residuales, se utilizó la evaluación de los 4 momentos. ^{92,82,87,88} El primer momento ($m_{r,1}$) es la media aritmética de los residuales [19] (para los 4 momentos n representa el número total de residuales) el cual debe ser cero. ⁹²

$$m_{r,1} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i \quad [19]$$

El segundo momento es la varianza [20] y su raíz cuadrada es la desviación estándar. Debe ser numéricamente similar a la desviación estándar calculada. ⁹²

$$m_{r,2} = \left(\sum_{i=1}^n r_i^2 \right) / n - \left[\left(\sum_{i=1}^n r_i \right) / n \right]^2 \quad [20]$$

El tercer momento es el coeficiente de simetría (asimetría). Informa sobre la forma de la curva de distribución [21] y es cero para la distribución normal (Gaussiana). ⁹²

$$m_{r,3} = \left[\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^3 \right] / (n m_{r,2}^{3/2}) \quad [21]$$

El cuarto momento, el coeficiente de curtosis, ^{92,82,87,88} también caracteriza la forma de la curva de distribución, y viene dada por la ecuación [22]. Para una distribución normal tiene el valor 3. ⁹²

$$m_{r,4} = \left[\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^4 \right] / (n m_{r,2}^2) \quad [22]$$

El factor R de Hamilton ^{92,82,87,88} viene definido por la ecuación [23].

$$R = \left[\sum_{i=1}^n w_i (y_{exp,i} - y_{calc,i})^2 / \left(\sum_{i=1}^n w_i y_{exp,i}^2 \right) \right]^{1/2} \quad [23]$$

Este valor se compara con el valor límite R_{lim} dado por la ecuación [24].

$$R_{lim} = \left[\left(\sum_{i=1}^n w_i r_i^2 \right) / \left(\sum_{i=1}^n w_i y_{exp,i}^2 \right) \right]^{1/2} \quad [24]$$

Donde r_i es el residual en la i -ésima ecuación, la cual es calculada a partir de las estimaciones más pesimistas, mediante las reglas de propagación de errores en todas las cantidades experimentales. R_{lim} se puede considerar como un límite de significancia para la función R por lo que si $R < R_{lim}$ se debe aceptar la hipótesis de que el ajuste de los datos si es satisfactorio. Si, por el contrario, después del refinamiento de las constantes de estabilidad, el valor del factor R excede a R_{lim} , el modelo propuesto se considerará no satisfactorio y se deben intentar otras hipótesis sobre el modelo químico.

La prueba del factor R se puede aplicar para probar una hipótesis alternativa. Si, por ejemplo, una cierta hipótesis H_0 da un factor R_0 y una hipótesis alternativa H_1 da un valor R_1 (siendo ambas menores que R_{lim}), entonces H_1 puede ser rechazada en el nivel de significación α si $R_1/R_0 > R_{(m, n-m, \alpha)}$. Aquí m es el número de parámetros desconocidos que se han refinado (las constantes de formación a evaluar) y $(n-m)$ es el número de grados de libertad (número de datos de medidas potenciométricas menos el número de constantes de formación a refinar) del ajuste de mínimos cuadrados. Los valores de $R_{(m, n-m, \alpha)}$ se encuentran tabulados en la bibliografía. R a veces se multiplica por 100 y se denomina R (%).

Gans et al.,^{82,92} advierten que: *No se debe esperar que datos experimentales reales proporcionen una muy buena distribución Gaussiana de los residuales. Sin embargo, al comparar dos modelos químicos, es posible detectar que un modelo es*

"incorrecto", a través de los errores sistemáticos introducidos al considerar la presencia de un complejo que no está presente o un modelo que no toma en cuenta especies que si están presentes. Por lo tanto, estos análisis estadísticos proporcionan información que pueden ser de ayuda en las pruebas de hipótesis de modelos.⁹²

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Estudio de los sistemas H⁺- ligando

Las constantes de acidez de los aminoácidos estudiados fueron determinadas empleando medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 3.0 M a 25 °C. Los datos fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,^{79,80} minimizando la función $\theta_L(pH)$, según el nivel de reacciones [25] y [26] donde θ_L representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando.



5.1.1 Sistema H⁺- HL (HL = glicina)

Las constantes de protonación del sistema H⁺-glicina se resumen en la **tabla 9**, en términos de **log β_{p0r}**. A partir de los valores de **log β_{p0r}** obtenidos fueron calculados los correspondientes valores de **pK_a** de este sistema.

Tabla 9. Constantes de acidez, en términos de **log β_{p0r}** y valores de **pK_a** calculados para el sistema H⁺-glicina obtenidas en el nivel de reacciones [25] y [26].

Reacciones	log β _{p0r} (3σ)
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	9.79(2)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	12.51(3)
σ(θ_L)	0.032
pK_{a1}	2.72(5)
pK_{a2}	9.79(2)

La **figura 6**, muestra los valores de $\theta_L(pH)$, donde los puntos indican los datos experimentales y la curva de trazo continuo se construyó con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 9**, se observa una excelente correlación entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

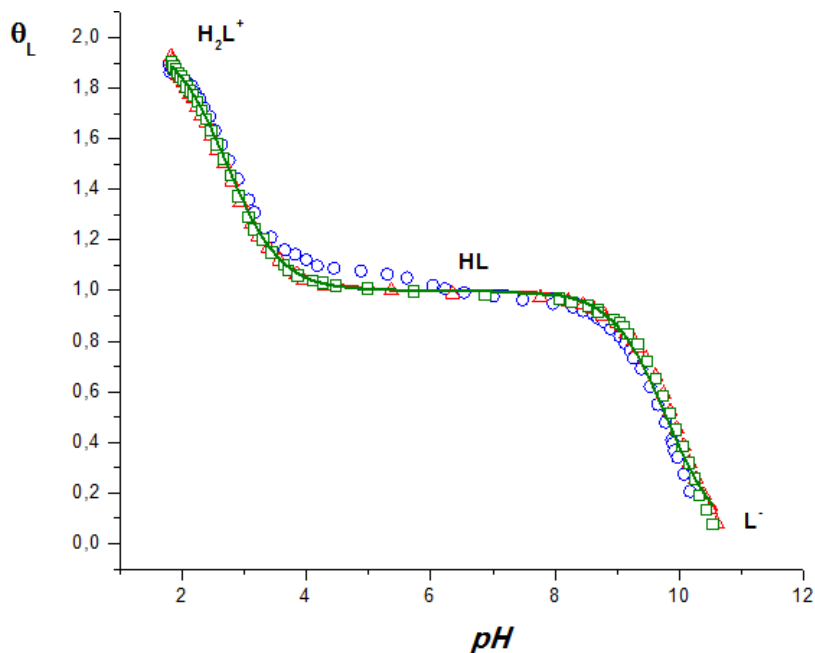


Figura 6. Curva $\theta_L(pH)$ para el sistema H^+ -glicina en $NaCl$ 3.0 M, a $25\text{ }^\circ C$, obtenida mediante medidas $emf(H)$.

De la figura anterior se observa que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_L = 2$, existe la especie protonada H_2L^+ . Para valores de $\theta_L = 1$ está presente la especie neutra HL , la cual es capaz de perder un protón para formar el ion L^- .

A partir de las constantes dadas en la **tabla 9**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -glicina, **figura 7**.

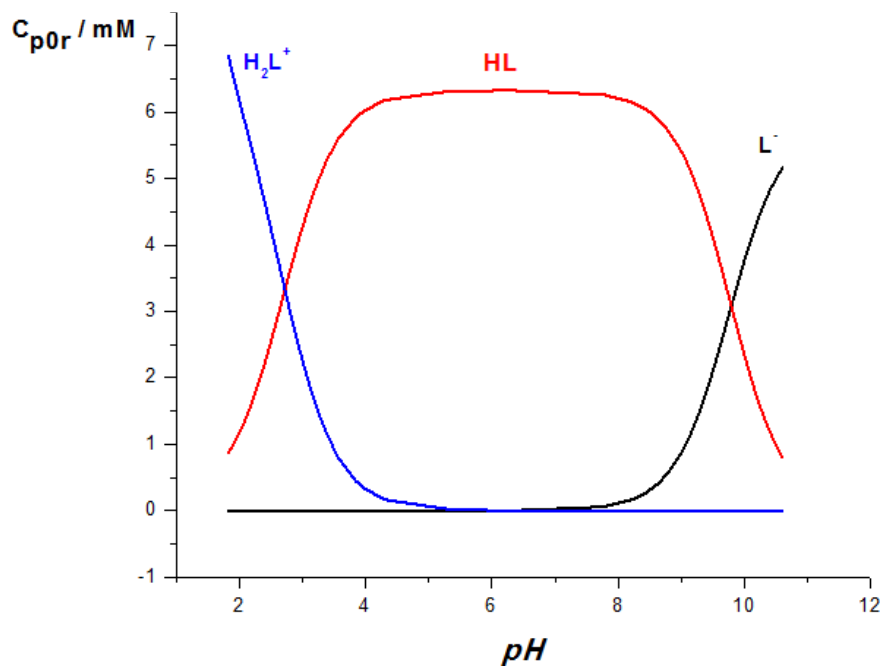


Figura 7. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -glicina, (NaCl 3.0 M, a $25^\circ C$, $emf(H)$).

Como se observa en la **figura 7**, a $pH \leq 3$ la especie más predominante es H_2L^+ , mientras que para el intervalo $3 \leq pH \leq 10$ la especie mayoritaria es el zwitterion HL y a partir de $pH > 10$ prevalece la especie L^- . Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a mostrados en la **tabla 9**.

Es la primera vez que se reportan los valores de pK_a de este sistema en NaCl 3.0 M a $25^\circ C$.

5.1.2 Sistema H⁺- HL (HL = α -alanina)

De forma similar al caso anterior los datos del sistema H⁺- α -alanina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, ^{79,80} minimizando la función $\theta_L(pH)$, según el nivel de reacciones [25] y [26].

Las constantes de protonación del sistema H⁺-glicina se resumen en la **tabla 10**, en términos de **log β_{por}** . A partir de los valores de **log β_{por}** obtenidos fueron calculados los correspondientes valores de pK_a de este sistema.

Tabla 10. Constantes de acidez, en términos de **log β_{por}** y valores de pK_a calculados para el sistema H⁺- α -alanina obtenidas en el nivel de reacciones [25] y [26].

Reacciones	log β_{por} (3 σ)
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	10.03(2)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	12.76(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.027
pK_{a1}	2.73(4)
pK_{a2}	10.03(2)

La **figura 8** muestra los valores de $\theta_L(pH)$, donde los puntos indican los datos experimentales y la curva de trazo continuo se construyó suponiendo las especies y sus respectivas constantes, dadas en la **tabla 10**, se observa un excelente correlación entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

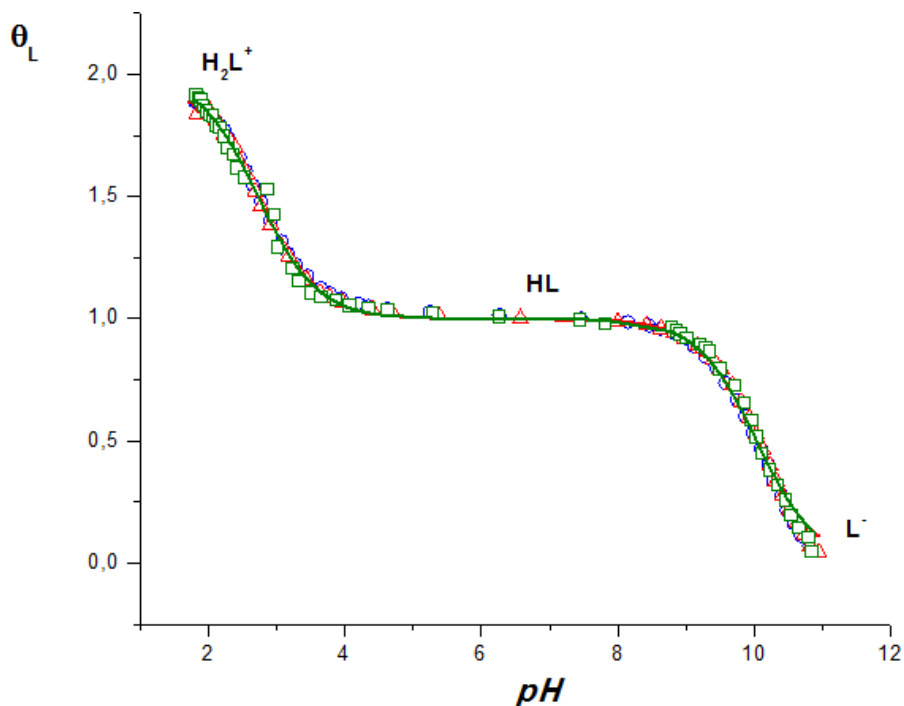


Figura 8. Curva $\theta_L(pH)$ para el sistema $H^+ - \alpha$ -alanina a en $NaCl$ 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas $emf(H)$.

En anterior, se observa que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_L = 2$, existe la especie protonada H_2L^+ . Para valores de $\theta_L = 1$ está presente la especie neutra HL , la cual es capaz de perder un protón para formar el ion L^- .

A partir de las constantes dadas en la **tabla 10**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - \alpha$ -alanina, **figura 9**.

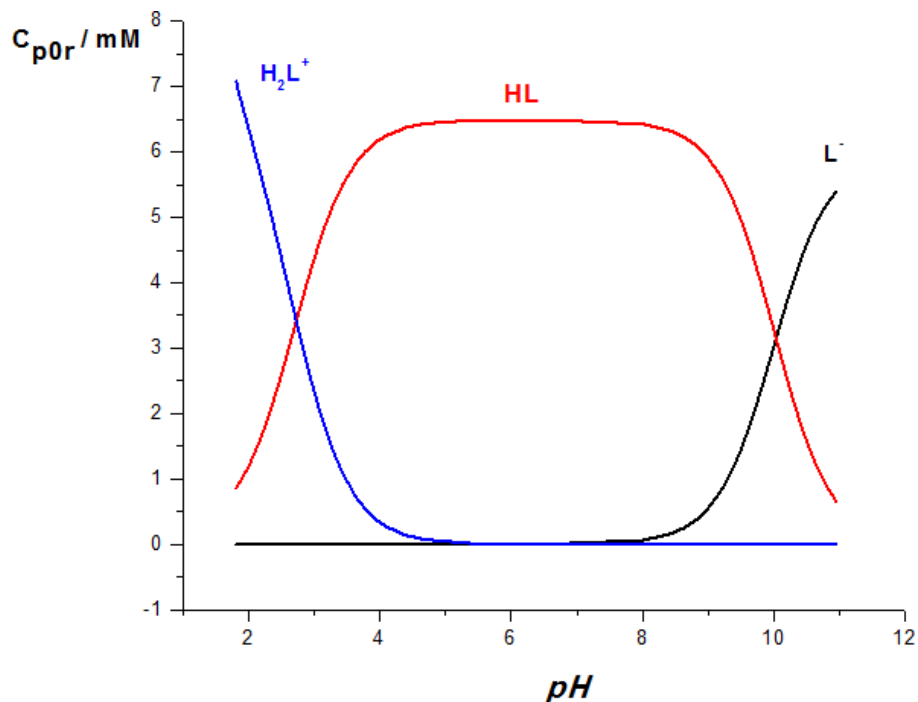


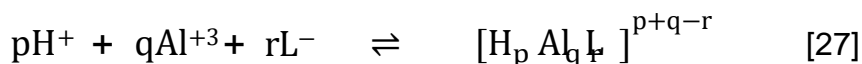
Figura 9. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - α -alanina, (NaCl 3.0 M, 25°C, $emf(H)$).

Como se observa en la **figura 9**, en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ la especie más abundante es H_2L^+ , mientras que para la zona $3 \leq pH \leq 10$ predomina HL y a $pH > 10$ prevalece la especie L^- . Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a mostrados en la **tabla 10**. El valor de pK_{a1} representa la disociación del protón unido al grupo carboxílico y el pK_{a2} la disociación del protón unido al grupo amino.

Es la primera vez que se reportan los valores de pK_a de este sistema en NaCl 3.0 M a 25 °C.

5.2 Sistemas H⁺-Al(III)- ligando

Los datos del sistema H⁺-Al(III)-aminoácido fueron analizados empleando los programas LETAGROP^{79,80} y LETAGROP/FONDO⁸⁶ según el esquema de reacción general [27]. Fueron analizadas las funciones $\theta_L(pH)$, $\theta_{Lf}(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bf}(pH)$ y fueron obtenidos los valores de las constantes de formación de los complejos formados.



5.2.1 Sistema H⁺-Al(III)-glicina

En el análisis de los datos fueron probados tres modelos de especies, **tabla 11**. Los experimentos fueron realizados en un corto intervalo de pH , a $pH > 4.6$, ocurre precipitación local.

Tabla 11. Modelo de especies y constantes obtenidas en términos de $\log \beta_{pqr}$, empleadas en el análisis de los datos del sistema H⁺-Al(III)-glicina (NaCl 3.0 M, 25 °C).

Modelo	Especies	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
Modelo 1	$[HAIL]^{3+}$ (1 1 1)	11.76(5)	11.87(7)	11.58(5)	11.63(5)
	$[(OH)AIL]^+$ (-1 1 1)	2.76(9)	2.92(13)	2.52(9)	2.55(9)
	$[(OH)_3AIL]^-$ (-3 1 1)	-6.85(5)	-	-7.66(14)	-7.62(5)
	$[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$ (-2 2 2)	7.72(22)	max = 7.8	7.38(14)	7.44(14)
	$\sigma(\theta_L)$	0.03			
	$\sigma(\theta_{Lf})$		0.02		
	$\sigma(\theta_B)$			0.11	
	$\sigma(\theta_{Bf})$				0.11

Tabla 11. Continuación...

Modelo	Especies	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
Modelo 2	$[\text{AIL}]^{2+}$ (0 1 1)	7.08(1)	7.1(1)	7.18(9)	7.20(8)
	$[\text{HAIL}]^{3+}$ (1 1 1)	11.60(4)	11.68(3)	11.61(4)	11.63(4)
	$[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$ (-3 1 1)	-6.79(3)	-6.68(4)	-6.80(4)	-6.79(3)
	$[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}_2]^{2+}$ (-2 2 2)	8.00(2)	8.2(2)	7.96(9)	7.99(9)
	$\sigma(\theta_L)$	0.019			
	$\sigma(\theta_{Lf})$		0.110		
	$\sigma(\theta_B)$			0.072	
	$\sigma(\theta_{Bf})$				0.073
Modelo 3	$[\text{HAIL}]^{3+}$ (1 1 1)	11.81(5)	12.05(5)	11.97(7)	11.96(7)
	$[(\text{OH})\text{AIL}]^+$ (-1 1 1)	2.95(6)	3.17(8)	3.06(8)	3.05(8)
	$[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$ (-3 1 1)	-6.80(5)	-6.91(17)	-6.98(13)	-6.99(13)
	$\sigma(\theta_L)$	0.03			
	$\sigma(\theta_{Lf})$		0.27		
	$\sigma(\theta_B)$			0.19	
	$\sigma(\theta_{Bf})$				0.19

De la tabla anterior se observan los diferentes modelos asumidos en el análisis de los datos del sistema H^+ -Al(III)-glicina. El **modelo 1**, consideró formación de cuatro especies: $[\text{HAIL}]^{3+}$, $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$, $[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$ y el dímero $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}_2]^{2+}$. De las funciones analizadas, la función $\theta_{Lf}(pH)$ arroja el menor valor de la dispersión en términos de $\sigma(\theta_{Lf})$. Los valores de las constantes obtenidas para estos complejos en cada una de las funciones analizadas son bastante diferentes entre sí.

En el caso del **modelo 2**, se supuso la formación de las especies consideradas en el **modelo 1** excluyendo el complejo $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$ y considerando el complejo $[\text{AIL}]^{2+}$. Esta última especie ya había sido reportada por otros autores.^{56,69} En este caso la función que

arrojó la menor dispersión (3σ) fue $\theta_L(pH)$. Se observa además que los valores de las constantes obtenidas para todas las funciones analizadas son bastante parecidos entre sí.

Finalmente, el **modelo 3** es el mismo **modelo 1**, pero en este caso fue excluido el dímero $[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$. La mejor dispersión se obtuvo al minimizar la función $\theta_L(pH)$ y los valores de las constantes obtenidas en este caso son ligeramente diferentes.

En vista de los resultados obtenidos en el análisis de los datos, se decidió hacer un análisis estadístico cualitativo y cuantitativo para seleccionar cuál de los **modelos** de especies considerado en la **tabla 11** es el más adecuado.

En primer lugar, se graficaron los residuales $(\theta_L - \theta_{L^*})(pH)$ de los **modelos 1, 2 y 3**, **figura 10, 11 y 12**. Para ellos se seleccionaron los datos de la función $\theta_L(pH)$.

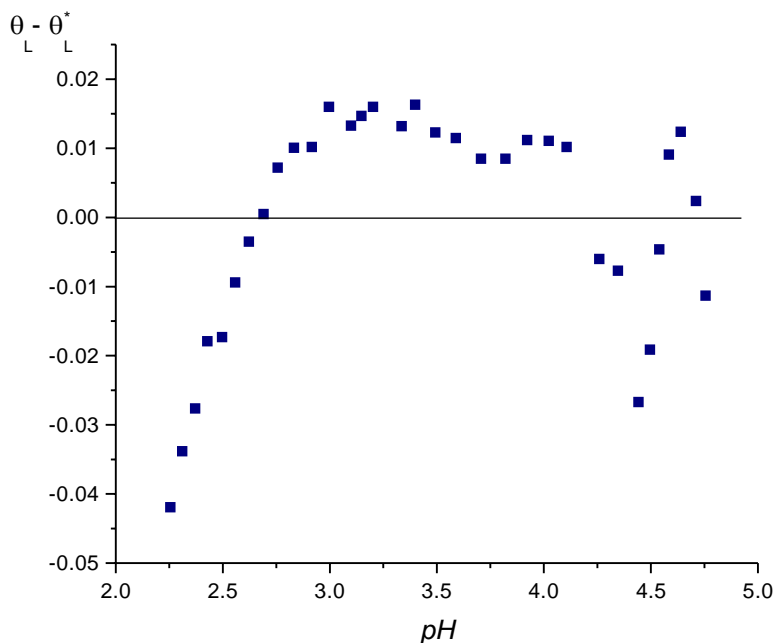


Figura 10. Gráfica de residuales $(\theta_L - \theta_{L^*})$ del **modelo 1** propuestos para la especiación del sistema $H^+ - Al(III)$ -glicina.

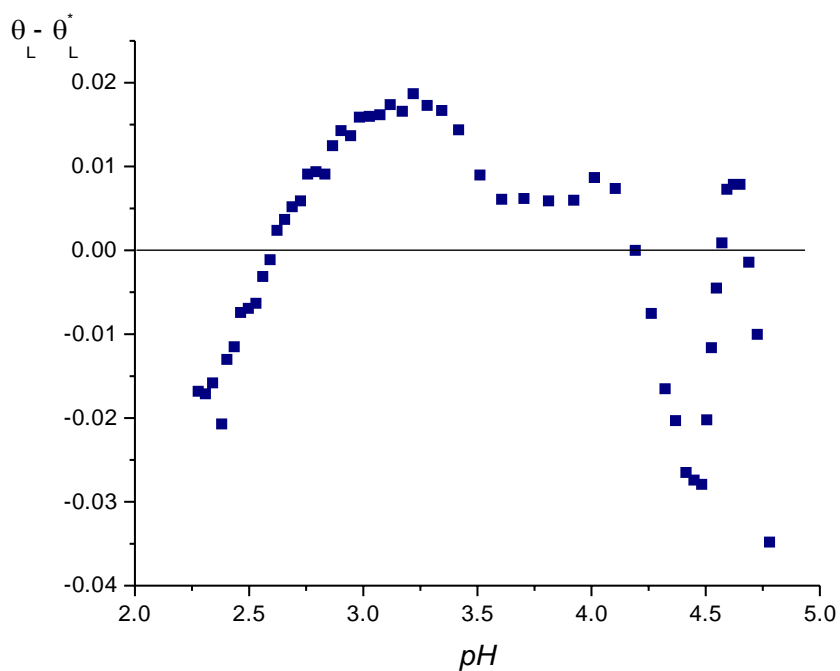


Figura 11. Gráfica de residuales ($\theta_L - \theta_{L^*}$) del **modelo 2** propuestos para la especiación del sistema $H^+ - Al(III)$ -glicina.

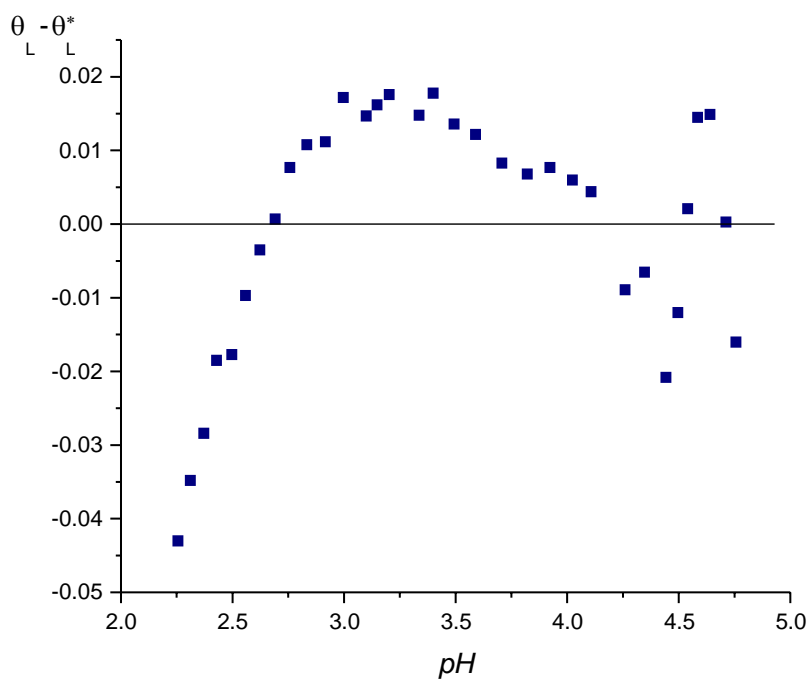


Figura 12. Gráfica de residuales ($\theta_L - \theta_{L^*}$) del **modelo 3** propuestos para la especiación del sistema $H^+ - Al(III)$ -glicina.

Las gráficas anteriores permiten evaluar de manera cualitativa las diferencias r_i [28], entre los valores experimentales y los calculados provenientes del modelo escogido, es decir los valores de θ_L , que son la medida experimental y los valores de θ_L^* que representa el valor calculado para i medidas.

$$r_i = \theta_L - \theta_L^* \quad [28]$$

Del comportamiento de las gráficas de los residuales ($\theta_L - \theta_L^*$) en función del pH , se puede inferir, que, si el modelo representa adecuadamente los datos experimentales, solo debe haber presencia de errores aleatorios, y por lo tanto, los mismos deberían tener una distribución Gaussiana.^{81,82,88-92} Para que esto último se cumpla, los residuales deben estar distribuidos aleatoriamente sobre los valores de y_{calc} [18] obtenidos a partir del modelo propuesto. Cuando hay presencia de desviaciones sistemáticas de la aleatoriedad, es indicativo que el modelo no es satisfactorio. Un examen a simple vista de los gráficos de los residuales ($\theta_L - \theta_L^*$) vs. pH (**figuras 10 a 12**) de todos los modelos, se observa que siguen una tendencia polinómica y no aleatoria, con un predominio de residuales de un signo determinado (hay una tendencia de los residuales a tener mayor número de valores positivos). Esto indica la presencia de errores de tipo sistemático, producto de considerar o no especies que sí pudieran estar presentes en solución, por lo tanto, con este tipo de análisis cualitativo de los residuales no puede discriminarse cuál es el modelo más adecuado para los datos experimentales de este sistema.

Para el análisis estadístico cuantitativo de los datos de este sistema fueron empleados dos tipos de análisis: 1) la evaluación del valor de la desviación estándar $\sigma(\theta_L)$ proveniente del análisis de mínimos cuadrados del programa LETAGROP,^{79,80} en donde el modelo que tenga menor valor de $\sigma(\theta_L)$ es el que mejor se ajusta a la data experimental, 2) el análisis estadístico de los residuales, **tabla 12**,^{92,82,87,88} donde se consideró el

promedio de los residuales (que llamaremos $m_{r,1}$), la varianza ($m_{r,2}$), el coeficiente de asimetría ($m_{r,3}$) y el coeficiente de Curtosis ($m_{r,4}$), de todos los datos potenciométricos obtenidos según las diferentes relaciones ligando:metal **R**. La **tabla 12**, reúne los resultados obtenidos.

Tabla 12. Resultados estadísticos (evaluación de los 4 momentos de los residuales), calculados para los 3 modelos propuestos para el sistema H⁺-Al(III)-glicina.

Modelos	$\sigma(\theta_L)$		Promedio residuales (r ó $m_{r,1}$)	Varianza ($m_{r,2}$)	Coficiente de asimetría ($m_{r,3}$)	Coficiente de Curtosis ($m_{r,4}$)
Modelo 1 (1 1 1) (-1 1 1) (-3 1 1) (-2 2 2)	0.03	$R = 2$	0.001000	0.0005	0.12	2.58
		$R = 4$	0.000340	0.0003	0.28	1.67
		$R = 10$	0.000270	0.0027	0.76	2.39
Modelo 2 (0 1 1) (1 1 1) (-3 1 1) (-2 2 2)	0.02	$R = 2$	-0.000930	0.0004	0.23	3.04
		$R = 4$	-0.000400	0.0002	-0.57	2.28
Modelo 3 (1 1 1) (-1 1 1) (-3 1 1)	0.03	$R = 2$	0.0000073	0.0006	0.027	2.61
		$R = 4$	0.0000000	0.0003	0.34	1.80
		$R = 10$	0.0000028	0.0027	0.69	2.15

En la interpretación de los resultados mostrados en la tabla anterior, sabemos que, si la distribución de los errores es simétrica (**columna 4, tabla 12**), el promedio de los residuales (calculado a partir de la ecuación [19]) es cero. En este caso se observa que el **modelo 3** es el que tiene mejor tendencia a valores de cero para el promedio de los residuales, en el caso de la relación $R = 4$ el promedio dio exactamente cero.

En el caso de la varianza, la cual es obtenida empleando la ecuación [20] asegura que las distancias positivas no se cancelen con las negativas y que toda la información

sea usada en el cálculo. Este valor de la varianza debe ser similar a la desviación estándar calculada. En este caso (**columna 5, tabla 12**) los valores obtenidos para todos los modelos considerados no son iguales a la $3\sigma(\theta_L)$ calculada (**columna 2, tabla 12**). Un valor de la varianza igual a cero implica que todos los valores son iguales, y por lo tanto también coinciden con la media aritmética, en este caso la varianza evaluada para los datos en los tres modelos es prácticamente cero, de tal manera que este momento (**mr,2**) evaluado no aporta un resultado determinante para la escoger entre los **modelos 1, 2 y 3**.

El caso del coeficiente de asimetría Fisher (Skewness), éste es un indicador del grado de simetría (o asimetría) que presenta la curva de distribución de errores sin tener que hacer su representación gráfica. La curva de distribución de errores puede ser simétrica (gaussiana) o sesgada (el pico esta desplazado a la derecha o a la izquierda). El valor del coeficiente de asimetría (**mr,3**) (**columna 6, tabla 12**) fue calculado empleando la ecuación [21]. De los resultados obtenidos (**tabla 12**) se observa que el **modelo 3** ($R = 2$) dio el menor valor, el resto de los valores del coeficiente de asimetría obtenidos nos dicen que los residuales tienen tendencia a tener un signo positivo y una asimetría positiva, esto está en acuerdo a lo observado en las **figuras 10 - 12** de los residuales en función del pH . Estos valores del coeficiente de asimetría no aportan un argumento sólido como para seleccionar el mejor modelo para el sistema H^+ -Al(III)-glicina.

Finalmente, el coeficiente de Curtosis evaluado, el cual indica el tamaño del pico en la curva distribución de errores, generalmente es tomado con respecto a una distribución normal. La curva de distribución que tiene un pico relativamente delgado y alto se llama leptocúrtica $m_{r,4} > 3$, mientras que una en donde el pico es bajo y amplio (plano) se denomina platicúrtica $m_{r,4} < 3$. La curva que no es muy puntiaguda o muy plana, se llama mesocúrtica $m_{r,4} = 3$ (distribución gaussiana). Al observar los resultados obtenidos (**columna 7, tabla 12**) el coeficiente de Curtosis dio un valor de 3.04, para la

relación $R = 2$ del **modelo 2**, lo que sugiere que hay una mayor concentración de los datos en torno a la medida y la distribución de errores está más distribuida.

La **figura 13** muestra las curvas de distribución de errores evaluadas con el coeficiente de Curtosis.

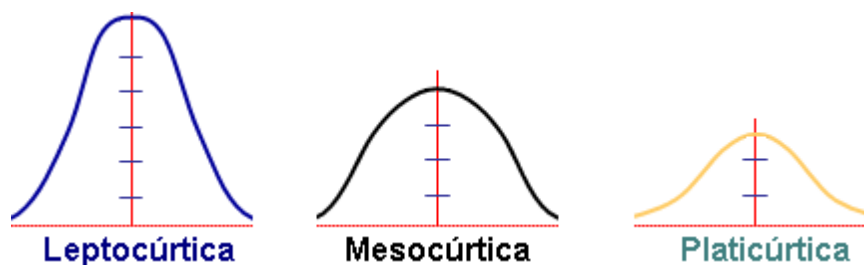


Figura 13. Curvas de distribución de errores evaluadas con el coeficiente de Curtosis.

En vista de los resultados obtenidos en el análisis estadístico de los errores, no hay resultados determinantes, de los momentos evaluados, que nos permitan escoger con más claridad cuál es el mejor modelo de especies más acertado de este sistema. Sin embargo, se decidió escoger el **modelo 2**, con el criterio de que el análisis de los residuales del mismo, arrojo un menor valor de la desviación estándar $3\sigma(\theta_L)$ y un valor del coeficiente de Courtosis $\cong 3$.

El **modelo 2** fue el modelo de especies seleccionado para la interpretación de los resultados del sistema H^+ -Al(III)-glicina. Este modelo considera la formación de los complejos: $[AIL]^{2+}$, $[HAIL]^{3+}$, $[(OH)_3AIL]^-$ y el dímero $[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$. Las **figuras 14, 15 y 16**, muestran los resultados de las funciones $\theta_L(pH)$, $\theta_{L_1}(pH)$ y $\theta_B(pH)$ para las relaciones $R = 2$ y 4.

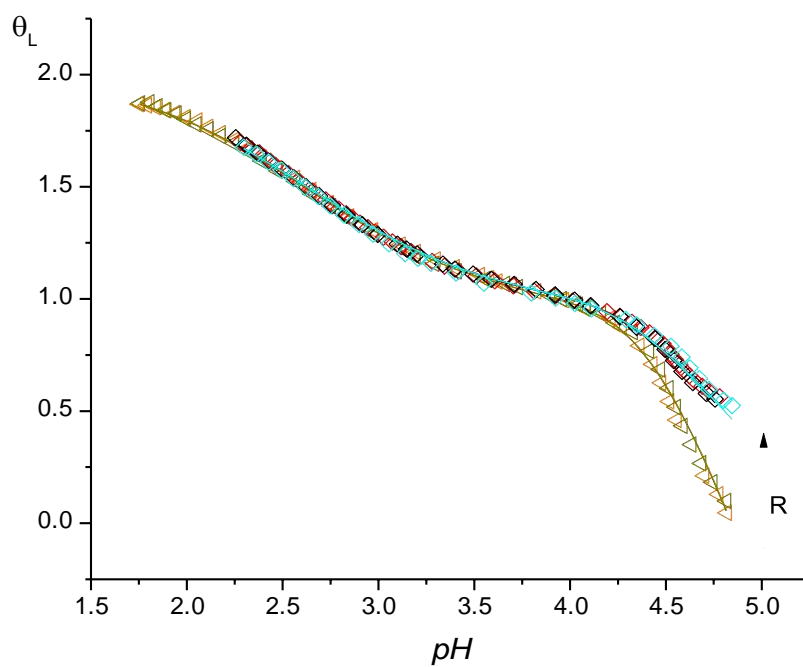


Figura 14. Datos de la función $\theta_L(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-glicina, obtenidos en NaCl 3.0 M a 25 °C.

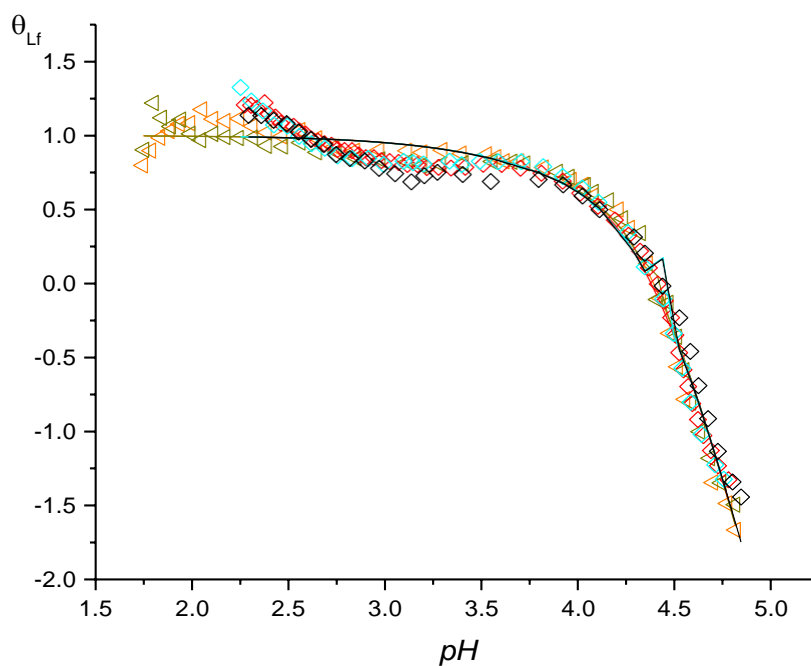


Figura 15. Datos de la función $\theta_{Lf}(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-glicina, obtenidos en NaCl 3.0 M a 25 °C.

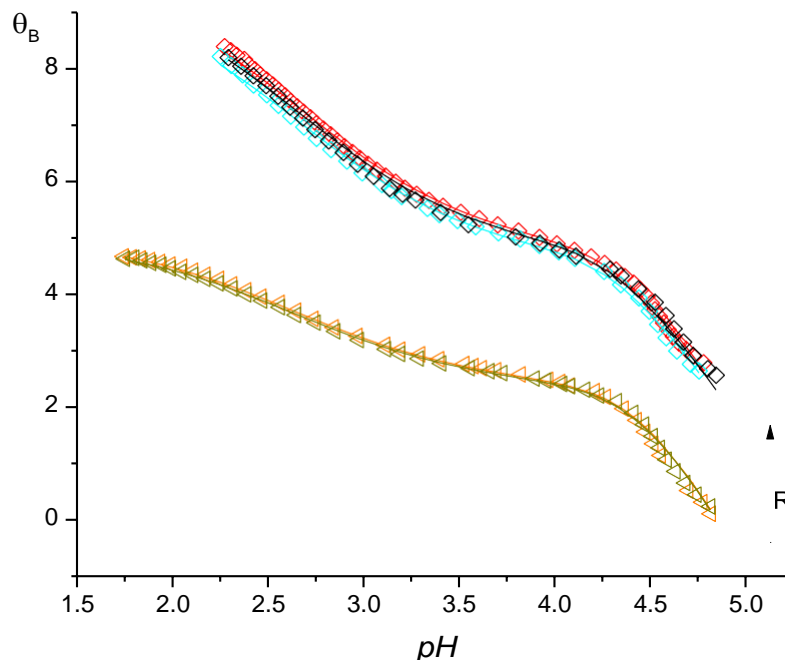


Figura 16. Datos de la función $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-glicina, obtenidos en NaCl 3.0 M a 25 °C.

De la **figura 14**, se observa un excelente ajuste de los datos (puntos sobre la curva) con el modelo propuesto representado con la curva de trazo continuo, la cual fue construida con el modelo y las constantes obtenidas en la **tabla 11, modelo 2**. A pH cercanos a 4.5, las curvas de ambas relaciones se superponen, lo que sugiere que a $pH \leq 4.5$ la formación de los complejos se hace independiente de la concentración de ligando empleada. A $pH \geq 4.5$, las curvas se separan. Los resultados de la función $\theta_{Lf}(pH)$ confirman este comportamiento, consideremos que esta función descuenta la contribución de ligando libre y la hidrólisis del metal. Finalmente la función $\theta_B(pH)$ muestra que el modelo calculado (línea de trazo continuo) se ajusta a los datos experimentales. Se observa separación de las curvas para las relaciones **R** empleadas.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 11, modelo 2**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para las relaciones **R = 2** y **4**.

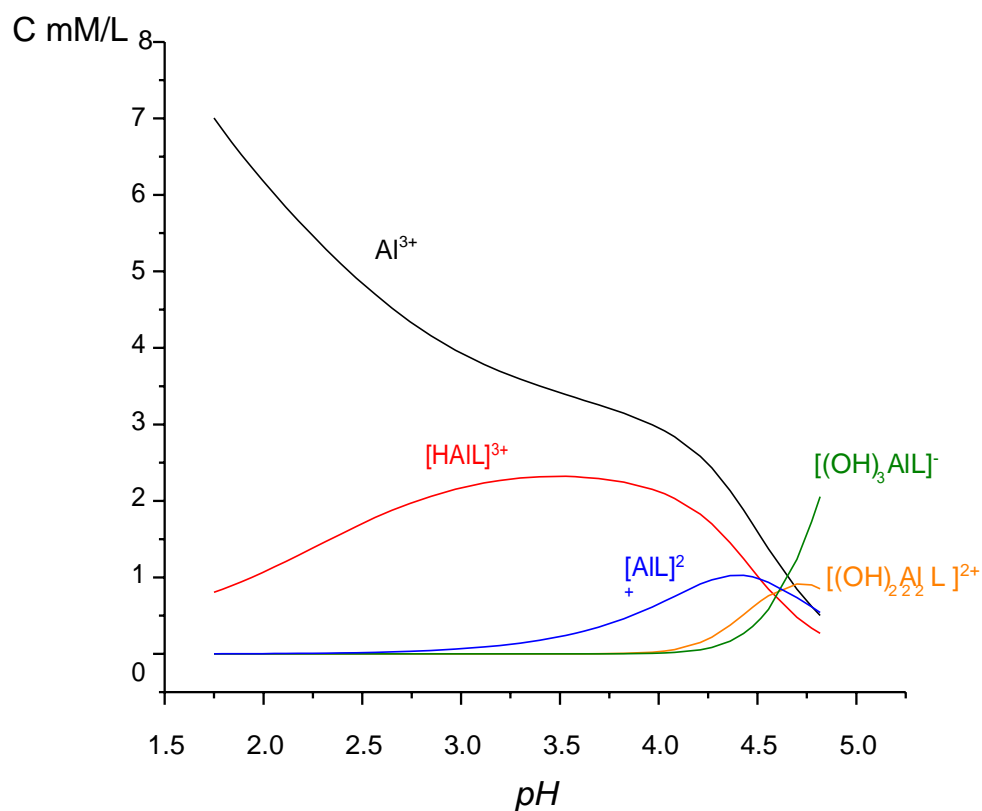


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Al(III)-glicina (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 2$.

De la figura anterior se observa una gran cantidad de metal libre. La especie más abundante en prácticamente todo el intervalo de pH empleado es $[HAIL]^{3+}$, a $pH \geq 4$ abundan los complejos $[AIL]^{2+}$, $[(OH)AIL]^{-}$ y el dímero $[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$.

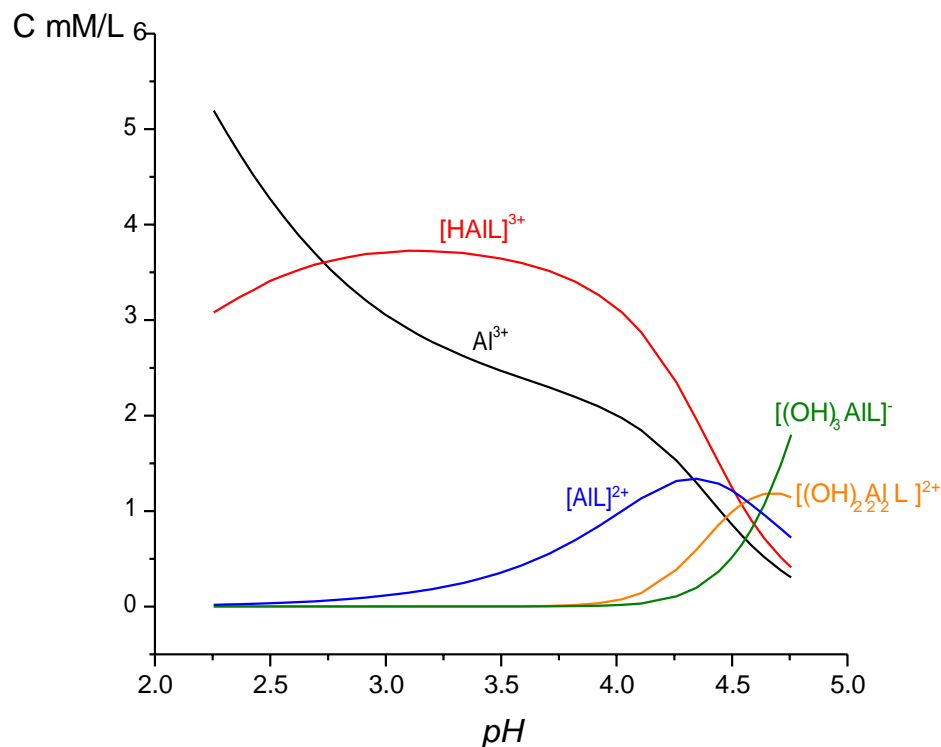


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-glicina (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 4$.

Como se observa en la figura anterior todas las especies incrementan su concentración al incrementar la concentración de ligando. La especie ácida está altamente favorecida en esta relación $R = 4$.

La **figura 19**, muestra las posibles estructuras de los complejos formados en este sistema.

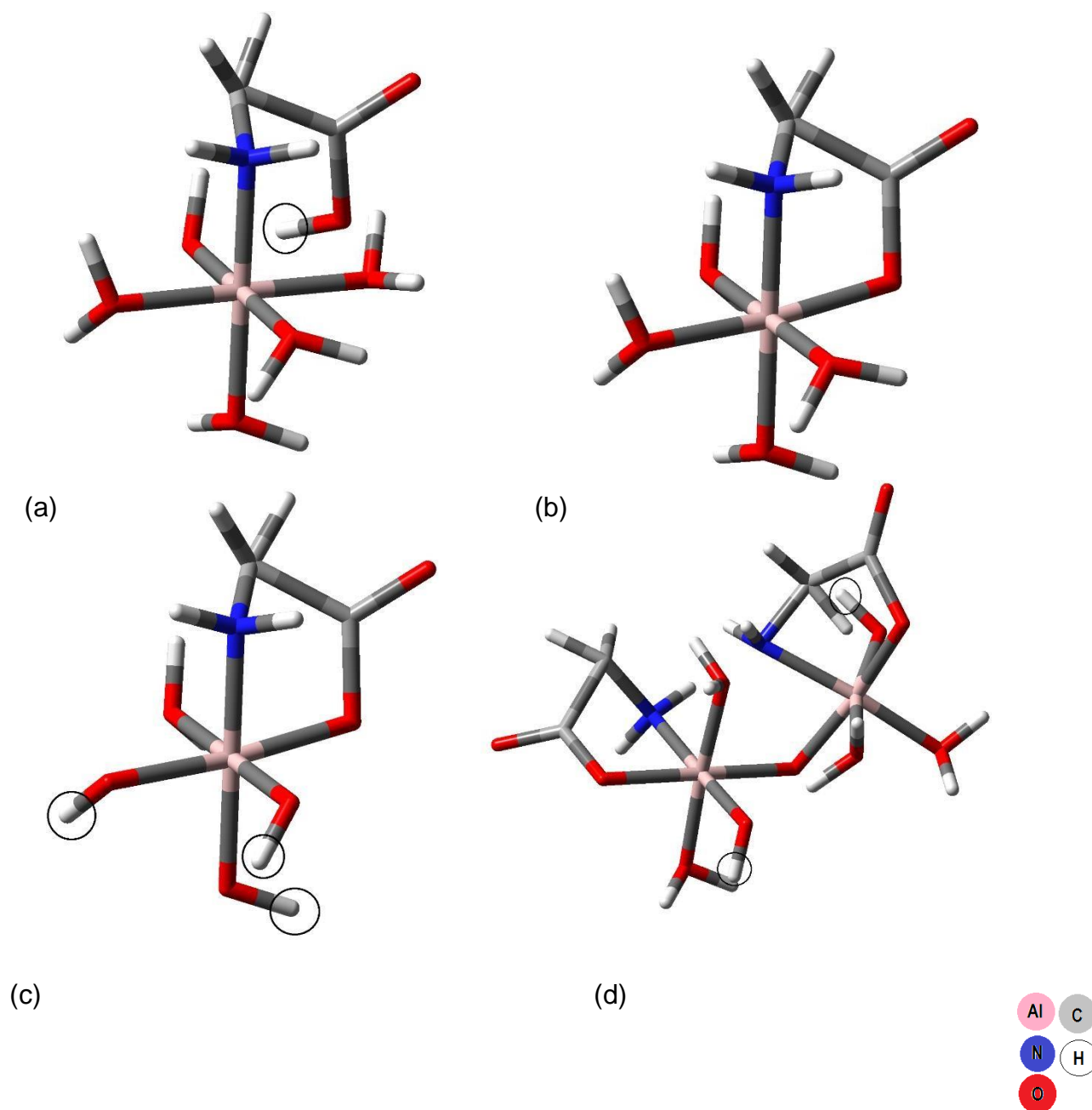


Figura 19. Propuesta de estructuras de los complejos formados en el sistema H^+ -Al(III)-glicina, (a) complejo $[HAIL]^{3+}$, (b) $[AIL]^{2+}$, (c) $[(OH)_3AIL]^-$ y (d) $[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$.

En la figura anterior, se observa la propuesta del complejo $[HAIL]^{3+}$, donde el protón se encuentra sobre el grupo carboxilato de la glicina y el nitrógeno se enlaza directamente al átomo de Al. En el caso del complejo $[AIL]^{2+}$, el aminoácido se encuentra formado un anillo quelato de cinco miembros entre el Al, en N del grupo amino y el O del grupo

carboxílico. Para la hidroxoespecie $[(OH)_3AlL]^-$ es la misma estructura (b), pero ahora los grupos OH, están sobre las que inicialmente eran moléculas de agua enlazadas al átomo de Al. Finalmente, el dímero $[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$, se propone la unión de los dos átomos de aluminio a través de un puente oxo proveniente de una molécula de agua, los ligandos en cada aluminio están coordinados en forma bidentada y los dos OH cada uno sobre un átomo de Al.

5.2.2 Sistema H^+ -Al(III)- α -alanina

Al igual que el sistema anterior, los datos fueron analizados considerando tres modelos de especies probables, **tabla 13**. Los experimentos fueron realizados en un corto intervalo de pH , a $pH > 4.6$, ocurre precipitación local.

Tabla 13. Modelo de especies y constantes obtenidas en términos de $\log \beta_{pqr}$, empleadas en el análisis de los datos del sistema H^+ -Al(III)- α -alanina (NaCl 3.0 M, 25 °C).

Modelo	Especies	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
Modelo 1	$[HAIL]^{3+}$ (1 1 1)	11.71(8)	11.71(8)	11.88(8)	11.92(8)
	$[(OH)AIL]^+$ (-1 1 1)	3.14(5)	3.14(5)	2.97(11)	3.02(10)
	$[(OH)_3AIL]^-$ (-3 1 1)	-6.81(7)	-6.81(7)	-7.11(13)	-7.07(12)
	$[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$ (-2 2 2)	max = 7.8	max = 7.8	8.03(14)	8.08(31)
	$\sigma_L(pH)$	0.02935			
	$\sigma_{Li}(pH)$		0.04		
	$\sigma_B(pH)$			0.16	
	$\sigma_{Bi}(pH)$				0.16

Tabla 13. Continuación...

Modelo	Especies	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
Modelo 2	$[\text{HAIL}]^{3+}$ (1 1 1)	11.71(8)	12.71(8)	11.89(8)	11.92(8)
	$[(\text{OH})\text{AIL}]^+$ (-1 1 1)	3.14(5)	3.14(5)	2.78(19)	2.84(17)
	$[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$ (-3 1 1)	-6.81(7)	-6.81(7)	-7.03(11)	-7.00(11)
	$[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$ (-2 2 1)	-	-	1.06(31)	1.08(30)
	$[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}_2]^{2+}$ (-2 2 2)	max = 7.8	7.8(21)	8.03(37)	8.07(37)
	$\sigma_L(pH)$	0.02935			
	$\sigma_{Li}(pH)$		0.04		
	$\sigma_{Bi}(pH)$			0.15	0.15
Modelo 3	$[\text{HAIL}]^{3+}$ (1 1 1)	11.73(8)	11.73(8)	11.87(8)	11.91(8)
	$[(\text{OH})\text{AIL}]^+$ (-1 1 1)	3.15(5)	3.15(5)	3.08(8)	3.12(7)
	$[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$ (-3 1 1)	-6.80(7)	-6.80(7)	-7.08(11)	-7.04(11)
	$\sigma_L(pH)$	0.02919			
	$\sigma_{Li}(pH)$		0.04		
	$\sigma_B(pH)$			0.16	
	$\sigma_{Bi}(pH)$				0.17

De la tabla anterior se observan los diferentes modelos asumidos en el análisis de los datos del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-}\alpha\text{-alanina}$. El **modelo 1** consideró formación de cuatro especies: $[\text{HAIL}]^{3+}$, $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$, $[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$ y el dímero $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}_2]^{2+}$. De las funciones analizadas, la función $\theta_L(pH)$ arroja el menor valor de la dispersión en términos de $\sigma(\theta_L)$. Los valores de las constantes obtenidas para estos complejos en cada una de las funciones analizadas son bastante parecidos entre sí, aunque para el análisis de las funciones $\theta_L(pH)$ y $\theta_{Li}(pH)$ del complejo $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}_2]^{2+}$ las constantes no se lograron determinar sino como un valor máximo.

En el caso del **modelo 2**, se supuso la formación de las especies: $[\text{HAIL}]^{3+}$, $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$, $[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$, $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}]^{3+}$ y $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}_2]^{2+}$. En este caso la función que arrojó la menor dispersión (3σ) fue $\theta_L(\text{pH})$. Se observa además que los valores de las constantes obtenidas para todas las funciones analizadas son algo diferentes entre sí.

Finalmente, en el **modelo 3** se consideró solo la formación de especies mononucleares, $[\text{HAIL}]^{3+}$, $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$ y $[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$. La mejor dispersión se obtuvo al minimizar la función $\theta_L(\text{pH})$ y los valores de las constantes obtenidas en este caso son ligeramente diferentes.

Si observamos en todos los casos considerados, para cada uno de los modelos, la función $\theta_L(\text{pH})$ (que es la que dio menor valor de $\sigma_L(\text{pH})$) es sólo ligeramente menor para el **modelo 3**, por lo que a simple vista no hay un criterio claro de la escogencia del modelo más adecuado de este sistema. Y de manera similar al caso del sistema H^+ -Al(III)-glicina, se hizo un tratamiento cualitativo y cuantitativo de los residuales.

En primer lugar se graficaron los residuales $(\theta_L - \theta_L^*)(\text{pH})$ de los **modelos 1, 2 y 3**, **figura 20, 21 y 22**. Para todos ellos se seleccionaron los datos de la función $\theta_L(\text{pH})$.

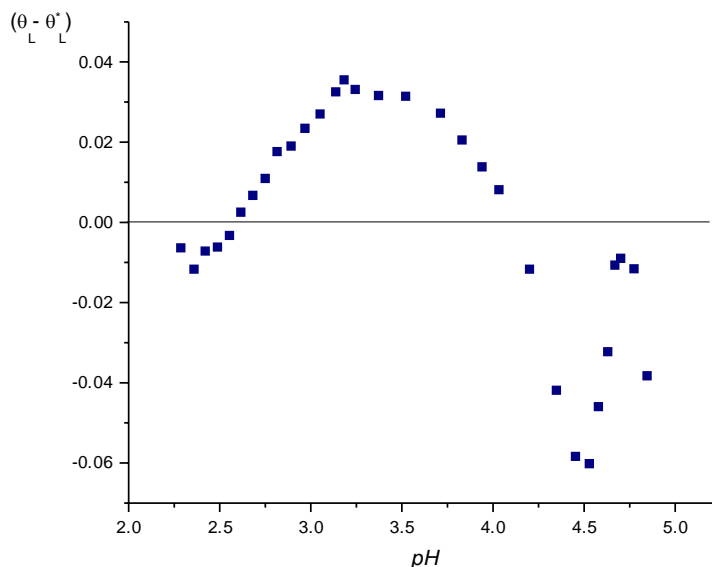


Figura 20. Gráfica de residuales $(\theta_L - \theta_L^*)(\text{pH})$ del **modelo 1** propuestos para la especiación del sistema H^+ -Al(III)- α -alanina.

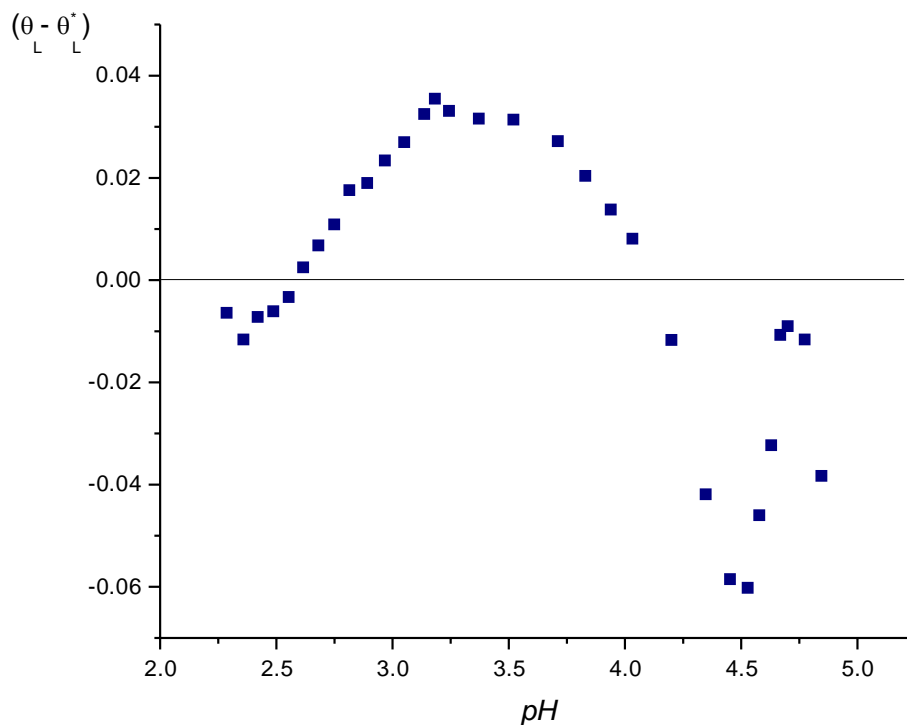


Figura 21. Gráfica de residuales $(\theta_L - \theta_{L^*})$ del **modelo 2** propuestos para la especiación del sistema $H^+ - Al(III) - \alpha$ -alanina.

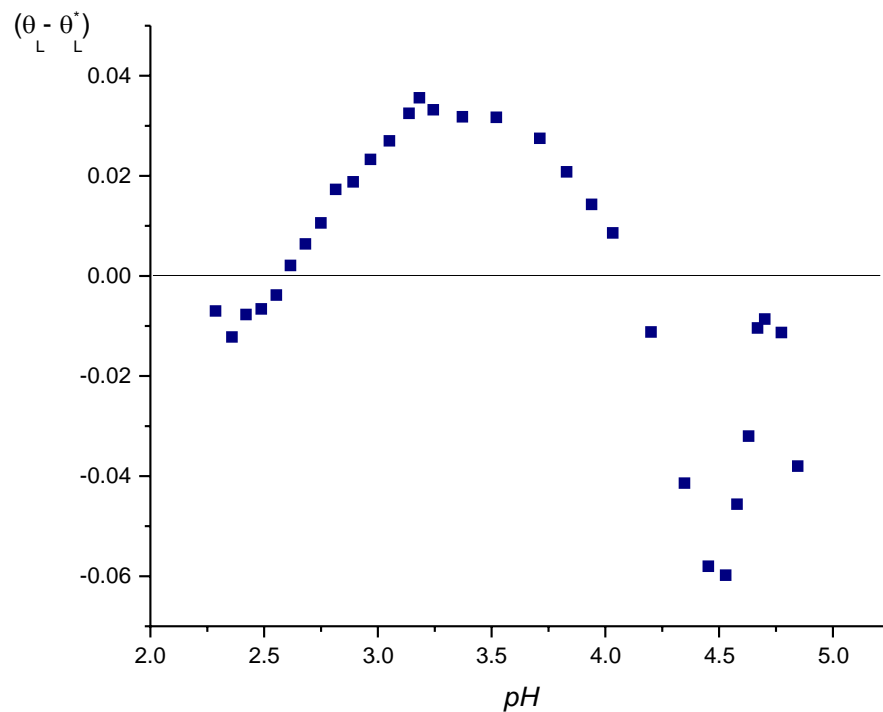


Figura 22. Gráfica de residuales $(\theta_L - \theta_{L^*})$ del **modelo 3** propuestos para la especiación del sistema $H^+ - Al(III) - \alpha$ -alanina.

Del comportamiento de las gráficas de los residuales $(\theta_L - \theta_{L^*})$ en función del pH , se puede inferir, que en todos los modelos, $(\theta_L - \theta_{L^*})(pH)$ sigue una tendencia polinómica y no aleatoria, esto indica la presencia de errores de tipo sistemático, producto de considerar o no otras especies presentes en solución. Con estos resultados no podemos decidir cuál es el modelo más adecuado para los datos experimentales de este sistema.

De igual manera que en el caso del sistema $H^+ - Al(III) - glicina$, se realizó un estudio estadístico cuantitativo de los datos, evaluando: 1) el valor de la desviación estándar $\sigma(\theta_L)$, proveniente del análisis de mínimos cuadrados del programa LETAGROP^{79,80} en donde el modelo que tenga menor valor de $\sigma(\theta_L)$ es el que mejor se ajusta a la data experimental, 2) el análisis estadístico de los residuales, **tabla 14**,^{92,82,87,88} donde se consideró el promedio de los residuales (que llamaremos $m_{r,1}$), la varianza ($m_{r,2}$), el coeficiente de asimetría ($m_{r,3}$) y el coeficiente de Curtosis ($m_{r,4}$), de todos los datos potenciométricos obtenidos según las diferentes relaciones ligando:metal **R**. La **tabla 14**, reúne los resultados obtenidos.

Tabla 14. Resultados estadísticos (evaluación de los 4 momentos de los residuales), calculados para los 3 modelos propuestos para el sistema $H^+ - Al(III) - \alpha$ -alanina.

Modelos	$\sigma(\theta_L)$	Promedio residuales (\bar{r} ó $m_{r,1}$)	Varianza ($m_{r,2}$)	Coficiente de asimetría ($m_{r,3}$)	Coficiente de Curtosis ($m_{r,4}$)	
Modelo 1 (1 1 1) (-1 1 1) (-3 1 1) (-2 2 2)	0.03523	$R = 2$	-0.0011	0.0015	0.34	1.96
		$R = 4$	-0.0005	0.0008	-0.60	2.3
		$R = 10$	-0.0002	0.0009	-1.17	3.1

Tabla 14. Continuación...

Modelos	$\sigma(\theta_L)$	Promedio residuales (r ó $m_{r,1}$)	Varianza ($m_{r,2}$)	Coefficiente de asimetría ($m_{r,3}$)	Coefficiente de Curtosis ($m_{r,4}$)	
Modelo 2 (1 1 1) (-1 1 1) (-3 1 1) (-2 2 1) (-2 2 2)	0.03523	$R = 2$	-0.0010	0.0015	0.67	1.61
		$R = 4$	-0.0005	0.0007	-0.60	2.32
		$R = 10$	-0.0002	0.0009	-1.10	2.96
Modelo 3 (1 1 1) (-1 1 1) (-3 1 1)	0.03519	$R = 2$	-0.0009	0.0015	0.33	2.9
		$R = 4$	-0.0004	0.0008	-0.58	2.8
		$R = 10$	-0.0002	0.0009	-0.09	2.9

En la interpretación de los resultados mostrados en la tabla anterior, sabemos que, si la distribución de los errores es simétrica (**columna 4, tabla 14**), el promedio de los residuales (calculado a partir de la ecuación [19]) es cero. Un valor de la varianza igual a cero implica que todos los valores son iguales, y por lo tanto también coinciden con la media aritmética, en este caso la varianza evaluada para los datos en los tres modelos es prácticamente cero y su raíz cuadrada es igual en todos los casos, de tal manera que este momento ($m_{r,2}$) evaluado no aporta un resultado determinante para la escoger entre los **modelos 1, 2 y 3**.

En el caso del coeficiente de asimetría, de los resultados obtenidos (**tabla 14**) se observa que el **modelo 3** (para todas las relaciones R) dio el menor valor, sin embargo de manera general, estos valores del coeficiente de asimetría no aportan un argumento sólido como para seleccionar el mejor modelo para el sistema H^+ -Al(III)- α -alanina.

Finalmente, el coeficiente de Curtosis evaluado dio un valor de $\cong 3$, para el **modelo 3** en todas las relaciones **R**, lo que sugiere que hay una mayor concentración de los datos en torno a la media y la distribución de errores está más distribuida.

En vista de los resultados obtenidos en el análisis estadístico de los errores y aunque no hay resultados determinantes (de los momentos evaluados) que nos permitan escoger con más claridad cuál es el mejor modelo de especies más acertado de este sistema, se decidió escoger el **modelo 3**, bajo el argumento de que el análisis de los residuales del mismo arrojó un valor del coeficiente de Curtosis $\cong 3$ y que además este modelo tiene un valor de dispersión ligeramente menor además que un menor número de especies.

El **modelo 3** fue el modelo de especies seleccionado para la interpretación de los resultados del sistema H^+ -Al(III)- α -alanina. Este modelo considera la formación de los complejos: $[HAIL]^{3+}$, $[(OH)AIL]^+$ y $[(OH)_3AIL]^-$. Las **figuras 23 y 24**, muestran los resultados de las funciones $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$ para las relaciones **R** = 1, 2, 4 y 10.

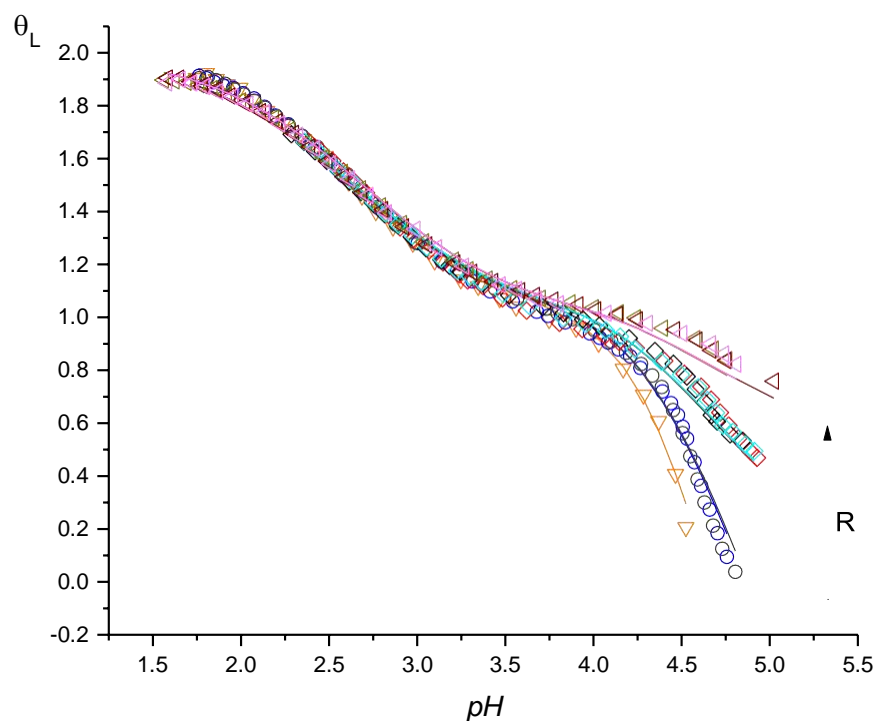


Figura 23. Datos de la función $\theta_L(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)-\alpha$ -alanina, obtenidos en NaCl 3.0 M a 25 °C.

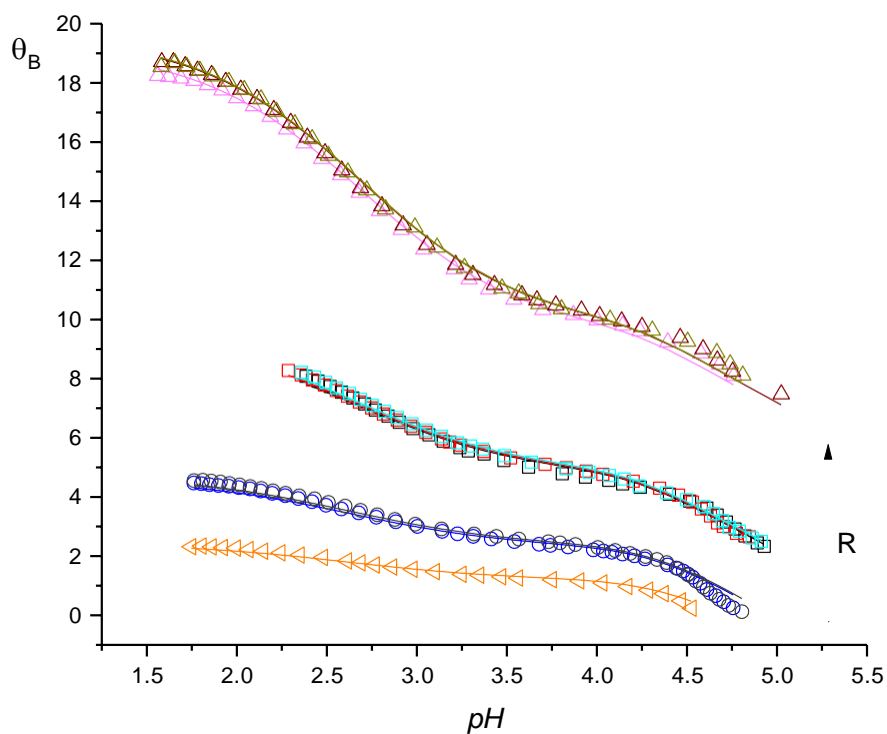


Figura 24. Datos de la función $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)-\alpha$ -alanina, obtenidos en NaCl 3.0 M a 25 °C.

De la **figura 23**, se observa un excelente ajuste de los datos (puntos sobre la curva) con el modelo propuesto representado con la curva de trazo continuo, la cual fue construida con el modelo y las constantes obtenidas en la **tabla 13, modelo 3**. A pH cercanos a 4, las curvas de todas las relaciones empleadas se superponen, atribuido a que la formación de los complejos se hace independiente de la concentración de ligando empleada. A $pH \geq 4$, las curvas se separan. La función $\theta_B(pH)$, **figura 24**, muestra que el modelo calculado (línea de trazo continuo) se ajusta perfectamente a los datos experimentales. Se observa separación de las curvas para las relaciones **R** empleadas.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 13, modelo 3**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para todas las relaciones **R** empleadas, **figuras 25, 26, 27 y 28**.

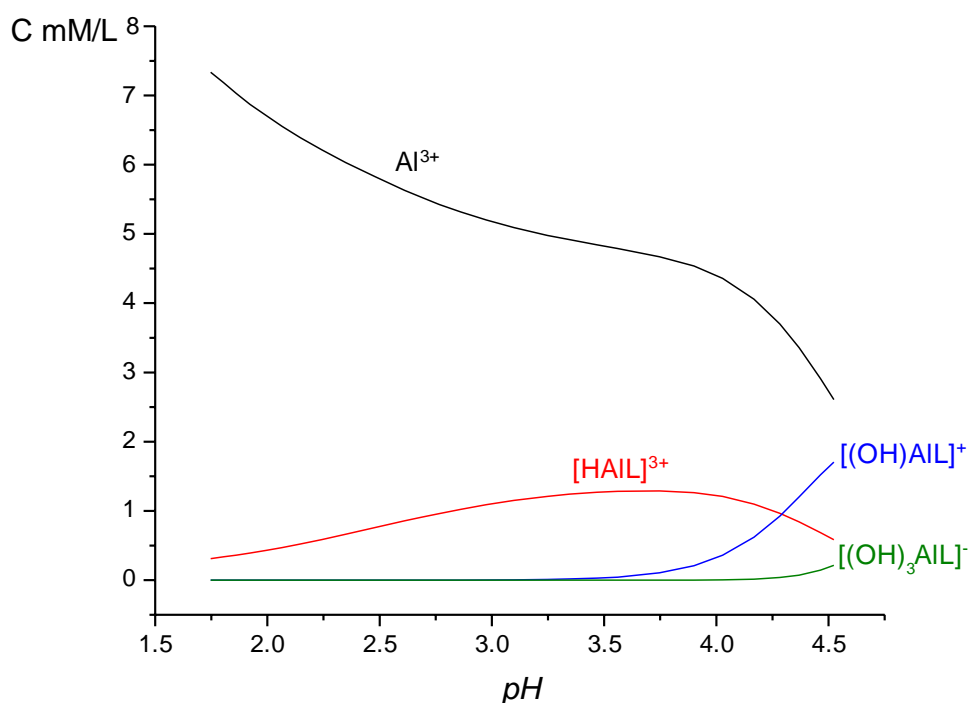


Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)- α -alanina (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 1$.

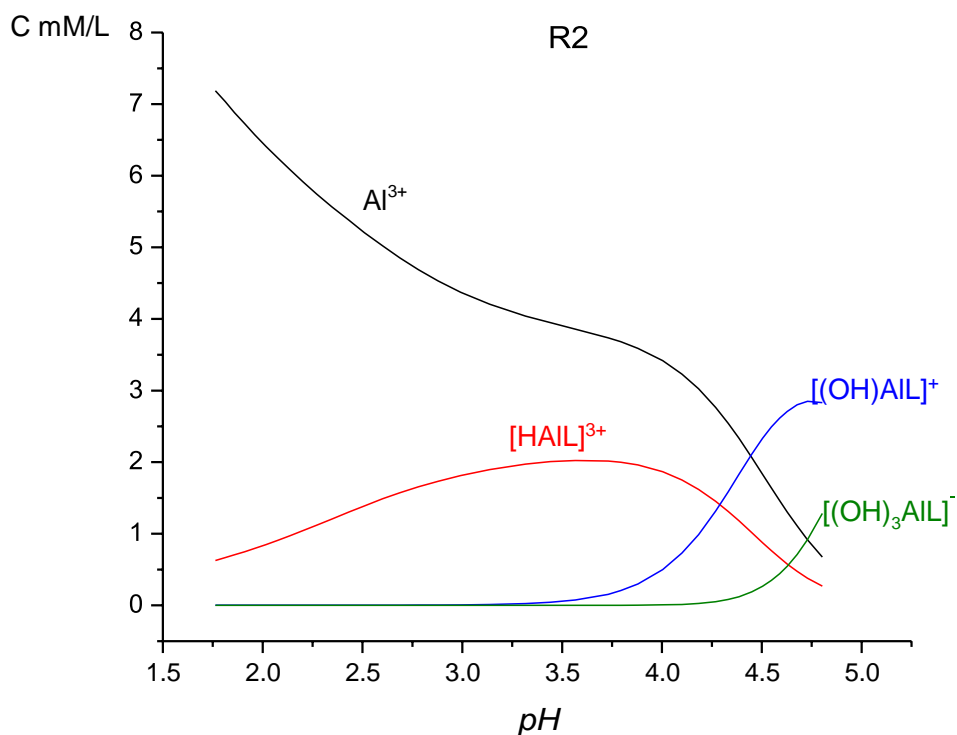


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-}\alpha\text{-alanina}$ (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 2$.

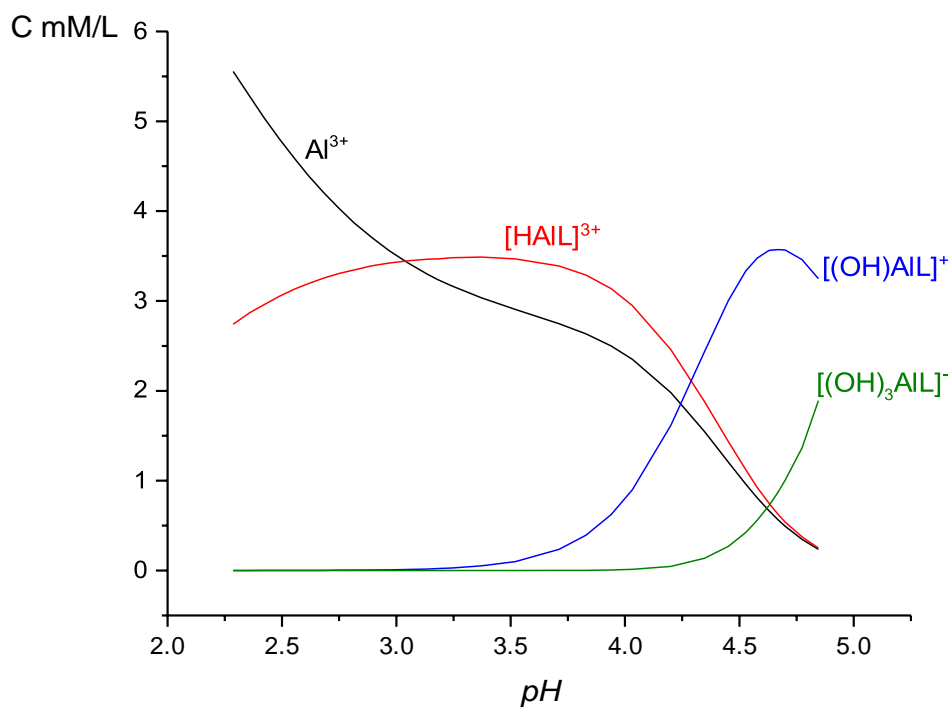


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-}\alpha\text{-alanina}$ (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 4$.

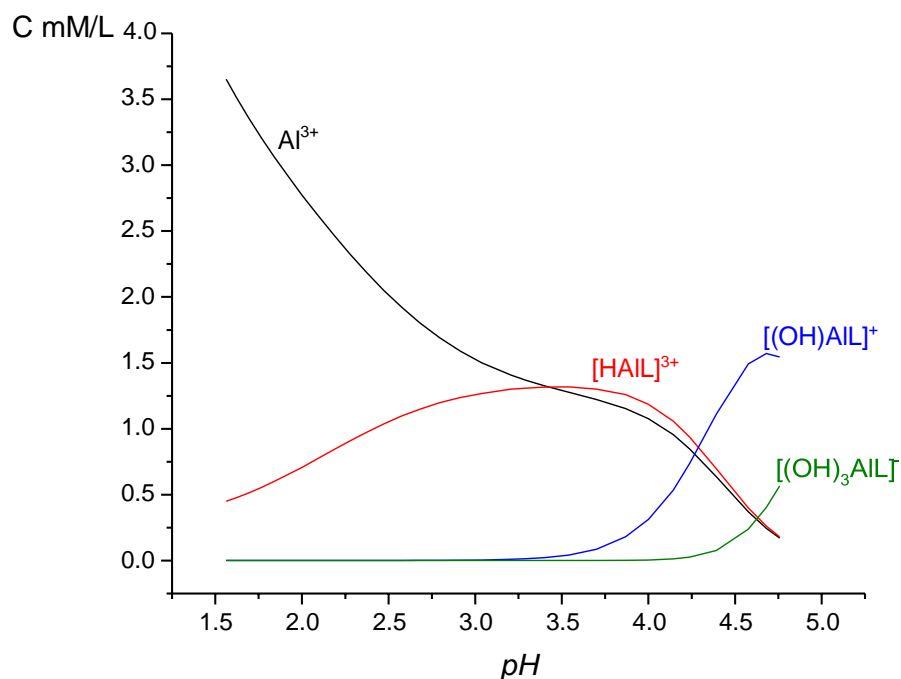


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)- α -alanina (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 10$.

De las figuras anteriores se observa una gran cantidad de metal libre en todos los casos. El complejo $[HAIL]^{3+}$ predomina en todo el intervalo de pH de trabajo. Para $R = 1$, de los complejos $[(OH)AIL]^+$ y $[(OH)_3AIL]^-$ abundan a $pH \geq 4$ y se encuentran en baja proporción. Al pasar a $R = 2$, aumenta las concentraciones de todos los complejos, de forma similar ocurre al pasar a $R = 4$, sin embargo, al pasar a $R = 10$, todas las especies disminuyen su concentración.

La **figura 29**, muestra las posibles estructuras de los complejos formados en este sistema.

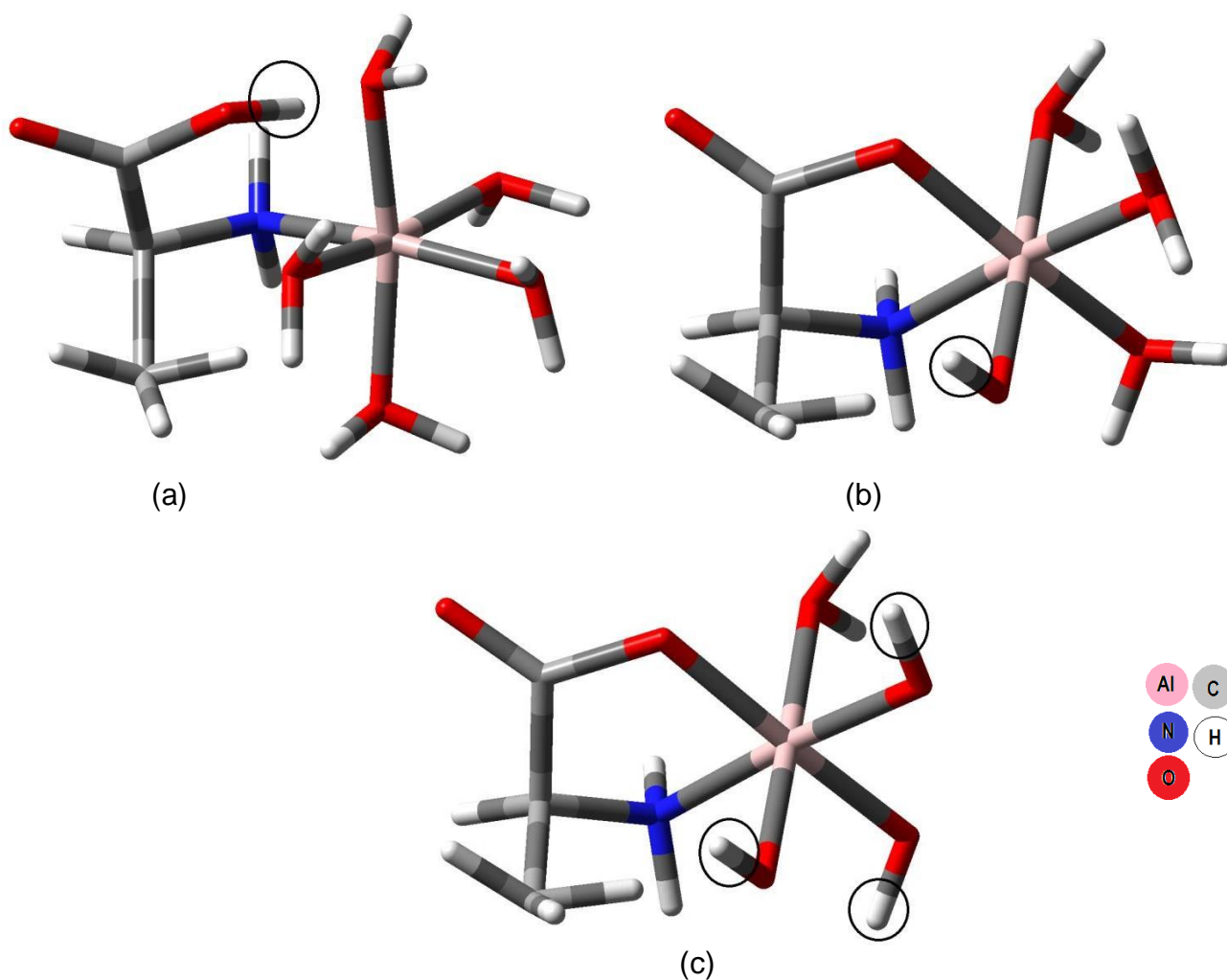


Figura 29. Propuesta de estructuras de los complejos formados en el sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-}\alpha\text{-alanina}$, (a) complejo $[\text{HAIL}]^{3+}$, (b) $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$ y (c) $[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$.

En la figura anterior, se observa la propuesta del complejo $[\text{HAIL}]^{3+}$, donde el protón se encuentra sobre el grupo carboxilato de la $\alpha\text{-alanina}$ y el nitrógeno se enlaza directamente al átomo de Al. En el caso de las hidroxoespecies $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$ y $[(\text{OH})_3\text{AIL}]^-$ los grupos OH, están sobre las que inicialmente eran moléculas de agua enlazadas al átomo de Al y los ligandos están coordinados en forma bidentada.

A modo comparativo la **tabla 15** muestra los resultados de ambos sistemas estudiados en este trabajo y los reportados de manera análoga en la bibliografía.

Tabla 15. Valores comparativos de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados entre el Al(III) y los ligandos glicina y α -alanina, obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura.

Ref.	[HAIL] ³⁺	[AIL] ²⁺	[(OH)AIL] ⁺	[(OH) ₃ AIL] ⁻	[(OH)Al ₂ L] ⁴⁺	[(OH) ₂ Al ₂ L] ⁺	[(OH) ₂ Al ₂ L ₂] ²⁺
	$\log \beta_{pqr}$ (H⁺-Al(III)-glicina)						
68 (NaNO ₃ 0.5 M, 25 °C)				-7.53(9)			6.56(9)
56 (KCl 0.2 M, 25 °C)		5.9(1)	1.08(9)		4.35(9)	0.36(4)	
69 (NaClO ₄ 0.01M, 25 °C)		19.40					
Este trabajo (NaCl 3.0 M, 25 °C)	11.60(4)	7.08(1)		-6.79(3)			8.00(2)
Ref.	$\log \beta_{pqr}$ (H⁺-Al(III)-α-alanina)						
68 (NaNO ₃ 0.5 M, 25 °C)				7.70(3)			7.23(7)
Este trabajo (NaCl 3.0 M, 25 °C)	11.73(8)		3.15(5)	-6.80(7)			

Al comparar la especiación obtenida en este trabajo entre ambos sistemas H⁺-Al(III)-glicina y H⁺-Al(III)- α -alanina en NaCl 3.0M a 25 °C, se observa coincidencia en solo dos especies, la [HAIL]³⁺ y el complejo [(OH)₃AIL]⁻, los valores de las constantes de formación obtenidos son muy parecidos.

Para el caso del sistema H⁺-Al(III)-glicina: el complejo [AIL]²⁺ encontrado en este trabajo es coincidente con el reportado por Kiss y col.,⁵⁶ y con el de Yadava,⁶⁹ sin embargo sus constantes de formación son muy diferentes a la encontrada en este trabajo. Para la hidroxoespecie [(OH)₃AIL]⁻, esta fue reportada por Predrag y col.,⁶⁸ y al comparar los

valores de su constante de formación con la obtenida en este trabajo, son bastante similares. Finalmente en el caso del dímero $[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{L}_2]^{2+}$ solo fue reportada por Predrag y col, ⁶⁸ y el valor del $\log \beta_{-222}$ difieren entre sí, aunque están en el mismo orden de magnitud.

Para el caso del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-}\alpha\text{-alanina}$: solo coincide el complejo $[(\text{OH})_3\text{AlL}]^-$ con el reportado en el trabajo de Predrag y col., ⁶⁸ pero el valor de la constante de formación es completamente diferente.

Como vemos tanto la especiación reportada en este trabajo como la citada en la bibliografía presenta diferencias importantes. Los métodos de medida, las condiciones de las escalas de actividades y el análisis de los datos, puede jugar un papel importante para discernir la especiación de estos sistemas. Se recomienda continuar el estudio de estos sistemas empleando mucho más altas relaciones ligando:metal **R**, y una especiación de los productos de hidrólisis en las mismas condiciones de medida (NaCl 3.0 M a 25 °C), pues la empleada en el análisis de los datos de este trabajo fue la reportada en NaCl 3.0 M a 25 °C pero empleando soluciones envejecidas.¹¹

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez del sistema H^+ -glicina, en NaCl 3.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$: $\log \beta_{pOr} = 9.79(2)$ y $\log \beta_{pOr} = 12.51(3)$ y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de $pK_{a1} = 2.72(5)$ y $pK_{a2} = 9.79(2)$.
2. Se determinaron las constantes de acidez del sistema H^+ - α -alanina, en NaCl 3.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$: $\log \beta_{pOr} = 10.03(2)$ y $\log \beta_{pOr} = 12.76(2)$ y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de $pK_{a1} = 2.73(4)$ y $pK_{a2} = 10.03(2)$.
3. Fue obtenida la especiación del sistema H^+ -Al(III)-glicina y las correspondientes constantes de formación de los complejos encontrados variando la relación R , en NaCl 3.0 M a 25 °C. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: $[HAIL]^{3+}$ ($\log \beta_{111} = 11.60(4)$), $[(OH)_3AIL]^-$ ($\log \beta_{-311} = -6.79(3)$), $[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$ ($\log \beta_{222} = 8.00(2)$) y $[AIL]^{2+}$ ($\log \beta_{011} = 7.08(1)$).
4. Fue obtenida la especiación del sistema H^+ -Al(III)- α -alanina y las correspondientes constantes de formación de los complejos encontrados variando la relación R , en NaCl 3.0 M a 25 °C. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: $[HAIL]^{3+}$ ($\log \beta_{111} = 11.73(8)$); $[(OH)_3AIL]^-$ ($\log \beta_{-311} = -6.80(7)$) y $[(OH)AIL]^+$ ($\log \beta_{-111} = 3.15(5)$).
5. Se encontró coincidencia en la especiación del sistema H^+ -Al(III)-glicina y lo reportado en la literatura para las especies: $[AIL]^{2+}$ y $[(OH)_2Al_2L_2]^{2+}$ aunque con

valores de constantes de formación distintas y $[(\text{OH})_3\text{AlL}]^-$ con constantes de formación similares.

6. Se encontró coincidencia en la especiación del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-}\alpha\text{-alanina}$ y lo reportado en la literatura para la especie $[(\text{OH})_3\text{AlL}]^-$ aunque con valores de constantes de formación diferente.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Emsley, *Nature's Building Blocks*, Oxford University Press, USA (2001).
2. Página web: <http://elementos.org.es/Aluminio> consultada 10/01/2017.
3. Página web: <http://aluminio.org/?p=944>, consultada 10/01/2017.
4. J. Wright, *Environmental Chemistry*, Taylor & Francis, (2003).
5. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Second Edition, Elsevier (1997).
6. N. Nunes, *Aporte a la química del aluminio con bioligandos*. Proyecto de Tesis Doctoral aprobado. Postgrado en Química, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2016).
7. P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss, *Coord. Chem. Rev.*, 228, 137-152 (2002).
8. T. Kiss, T. Jakusch, M. Kilyen, E. Kiss, A. Lakatos, *Polyhedron*, 19, 2389 (2000).
9. J.A. Varner, K.F. Jensen, W. Horvath, R.L. Isaacson, *Brain Res.* 784, 284 (1998).
10. E. Marklund, L.-O. Ohman, *Acta Chem. Scand.* 44, 353 (1990).
11. A. Marín, M.L Araujo, J.D. Martínez, V. Lubes, F. Brito, *Journal Solution Chem.*, vol 44, n°12, 2316-2331 (2015).
12. G. Biedermann, L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5, 425 (1953).
13. L.G. Sillén, *Pure and Applied Chemistry*, 17(1), 55 (1968).
14. C. Brosset, *Acta Chem. Scand.*, 6, 910 (1952).
15. G. Biedermann, *Thesis*. Published in *Svensk Kemisk Tidskrift*, 76 362 (1964). T275.
16. J. Aveston, *J. Chem. Soc.*, 4438 (1965).
17. R.E. Mesmer, C.F. Baes, *Inorg. Chem.*, 10(10), 2290 (1971).
18. C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York (1976).
19. LO. Öhman, W. Forsling, *Acta Chem. Scand.*, 35A, 795 (1981).

20. P.L. Brown, R.N. Sylva, G.E. Batley, J. Ellis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1967 (1985).
21. J.W. Akitt, N.N. Greenwood, N.L. Khandelwal, G.D. Lester, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 604 (1972).
22. J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Flessinger, J.E. Poisier, *J. Phys. Chem.* 84, 2933(1980).
23. G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, 16, 403 (1962).
24. G. Johansson, G. Lundgren, L.G. Sillén, R. Söderquist, *Acta Chem. Scand.*, 14, 769 (1960).
25. A. Nesse, G. Garbossa, G. Pérez, D. Vittori, N. Pregi, *Revista Química Viva*, 2(1), 9 (2003).
26. W.V. Rausch, H.D. Bale, *J. Chem. Phys.*, 40(11), (1964) 3391.
27. C. Brosset, *Acta Chem. Scand.*, 6, 910 (1952).
28. C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* 8, 1917–1926 (1954).
29. L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* 8, 299–317 (1954).
30. L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* 8, 318–335 (1954).
31. G. Biedermann, *Sven. Kem.*, 76, 1–23 (1964).
32. J. Aveston, *J. Chem. Soc.* 4438–4443 (1965).
33. F. Carey, *Química Orgánica*, 3era edición, Editorial Mc Graw Hill, impreso en España, cap. 27, p. 1052(1999).
34. L.G. Wade, *Química Orgánica*, Quinta Edición, Editorial Pearson Educación, S. A., Madrid (2004).
35. A. Lehninger. *Bioquímica. Las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular*, Ed. Omega Casanova, Barcelona (1973).
36. L.G. Wade, *Química Orgánica*, 2a Ed., Pearson Press, México (1995).
37. <http://quimica6huerto.blogspot.com/2013/04/tabla-de-aminoacidos.html>, página web, consultada 17/02/2017.
38. F. Rodríguez, pagina web, http://sevuprimero.weebly.com/uploads/9/8/6/3/9863937/estructura_y_propiedadesdepeptidos_y_aminocidos.pdf consultada 17/02/2017

39. <http://www.vi.cl/gepe/10-04%20%28a%29.jpg>, página web, consultada 17/02/2017.
40. IUPAC-IUBMB Joint Commission on Biochemical Nomenclature. , *Pure & Appl. Chem.*, vol. 56, 5, 595-624 (1984).
41. F. Carey, *Química Orgánica*. 6th Edición., Mc Graw Hill, México (2008).
42. M. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, (2007)
43. R.F. Doolittle, *Redundancias en secuencias de proteínas" en Predicción de estructuras proteicas y los principios de la conformación de proteínas*. (Fasman GD, ed.), pp 599-623, PlenumPress, New York.(1989)
44. H. Horton, L. Moran, R. Ochs, J. Rawn y K. Scrimgeour, *Bioquímica*, Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1995).
45. R. Hernández, R. Rodríguez, J.D. Martínez, M.L. Araujo, F. Brito, G. Lubes, M. Rodríguez, L. Hernández, V. Lubes, *J. Solution Chem.*, 41, 1103-1111 (2012).
46. D.P. Martinez, M.L. Araujo, F. Brito, A. Pérez, L. Hernández, V. Lubes, *Journal of Molecular Liquids* 220 681–686 (2016).
47. R. Tauller, B.M. Rode, *Inorg. Chimica Acta*, 173, 93-98 (1990).
48. R. Hernández. *Estudios del hidrólisis y la formación de complejos de Níquel (II) con los aminoácidos glicina, prolina, α -alanina y β -alanina mediante medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1,0 M, 25 °C*. TEG Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. (2010).
49. R. Rodríguez. *Estudios de la formación de complejos ternarios de Níquel (II) con el ácido dipicolínico y los aminoácidos: α -alanina, β -alanina glicina y prolina mediante medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1,0 M, 25 °C*. TEG Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. (2011).
50. D. Martínez, *Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema níquel (II) - ácido picolínico y los aminoácidos: prolina, glicina, α -alanina y β -alanina, mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25°C*. TEG Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2012)

51. C.J. Montilla, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) y prolina por medio de medidas de fuerzas electromotrices*. TEG Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2012).
52. A. Izquierdo, J. Beltran, *Anal. Chim. Acta*, 181, 93 (1986).
53. Medicina y Salud Página web: <http://www.quiminet.com/articulos/las-principales-funciones-de-la-glicina-en-el-cuerpo-3445729.htm>, consultada 13-02-2017.
54. B. Matilla, J.L. Mauriz, J. M. Culebras, J. González-Gallego, P. González. *Nutr. Hosp.*, XVII (1) 2-9 (2002).
55. T. Predrag, J. Ratomir, *Chem.* 675, 217-228, (1989).
56. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, A. Lakatos, R. Bertani, A. Tapparo, G. Bombi, R.B. Martín, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1967-1972 (1997).
57. S. Dayde, D. Champmartin, P. Rubini, G. Berthon. *Inorg. Chimica Acta*, 339 513-524 (2002).
58. M. Khaledi, A. Rodgers, *Anal. Chim. Acta*, 239,121 (1990).
59. S.A. Khorrami, H. Bayat, S. Sharifi, M. Shafal, F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1322-1324 (1996).
60. M. Maeda, M. Tsunoda, Y. Kinjo, Y. Kinjo, *J. Inorg. Biochem.*, 48, 227 (1992).
61. T. Kiss, I. Sovago, A. Gergely, , *Pure & Appl. Chem.*, 63, 597 (1991).
62. E. Bottari, A. Braibanti, L. Ciavatta, A.M. Corrie, P.G. Daniele, F. Dellavalle, M. Grimaldi, A. Mastroiani, G. Mori, G. Ostacoli, P. Paoletti, E. Rizzarelli, S. Sammartano, C. Severini, A. Vacca, D.R. Williams., *Ann. Chim. (Rome)*, 68, 813 (1978).
63. A. Arnold, S. Daignault, *Anal. Chem. (USA)*, 57, 1112 (1985).
64. N. Vlasova, N. Davidenko, *Zhur. Neorg. Khim.*, 30, 1738 (E,988) (1985).
65. A. Braibanti, F. Dallavalle,, T B. Veroni. *Talanta*, 29, 725 (1982).
66. A. Zuberbuhler, T. Kaden, *Talanta*, 29, 201 (1982).
67. D. Camacho, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con glicina por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (NaCl 1.0 m, 25° c)*. TEG Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2015).

68. T. Predrag, J. Ratomir, , *Chem.* 675, 217-228, (1989).
69. H. Yadava, S. Singh, P. Prasad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I, 314 (1984).
70. M. L. Araujo: *Termoquímica del Vanadio(V) en Solución*, Tesis Doctoral, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
71. A.C. González; “*Estudio de los complejos de vanadio (IV,V) valencia mixta con aminoácidos. Sistema H⁺-V(IV,V) - valina (KCl 3.0 M, 25° C)*”, TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
72. P.W. Atkins, *Química física*. Barcelona, Ediciones Omega, S.A., (1999).
73. R. Angelici, *Synthesis and technique in inorganic chemistry*, W.B. Saunder Company, (1977).
74. J.D. Martinez, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asistente. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
75. F. Rouessac, A. Rouessac, *Análisis químico. Métodos y técnicas instrumentales modernas*. Madrid : McGraw Hill/Interamericana, (2003).
76. L.G.Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry series*. (1967).
77. N. Leiva, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. sistema H⁺-VO₂⁺-Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
78. J. Jaramillo, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices. Sistema H⁺-Mo(VI)-lisina (NaCl 1,0 M/ 25 °C)*. TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2015).
79. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén ,*ArkivKemi*, 23, 47 (1964).
80. L.G. Sillén, B. Warqvist, *ArkivKemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365,377.(1968).
81. A. Sabattini, A. Vacca, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693 (1972).
82. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*, 21, 53 (1974).

83. M. L. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, UCV, (2007).
84. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie N. F.*, 31, 760 – 789 (1887).
85. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
86. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6, p. 501-512 (2005).
87. M. Meloun, J. Havel, E. Hogfeldt, *Computación of solución equilibria a guide to methods in potentiometry, extracción and spectrophotometry*. Ellis Horwood Limited 84-89, 101-104, 131-133 (1988); M. Meloun, M. Havel, D.J. Legget, *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*.. Plenum Press, New York, P. 19-23, 221-224 (1985).
88. A. Sabatini, A. Vacca, M. A. Gristina, *Coord. Chem. Rev.* 8, 45-53 (1972).
89. A.R. Alcock, F.R. Hartley, D.E. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 115-123 (1978).
90. A. Sabatini, V. Carunchio, *Aracne*, 325-345 (1999).
91. P. Gans, *Data fitting in the chemical Sciences: By the Method of Least Squares*. Wiley 124-127 (1992).
92. L.A. Hernández, *Complejos ternarios de cobre (II) con los ácidos picolínico y dipicolínico con aminoácidos*, Tesis Doctoral, Fac. Ciencias, USB (2017).

8. ANEXOS

1. Datos obtenidos para el Sistema H⁺- glicina

EXPERIMENTO #1

$H_s=0.02985$, $L_s=0.0077$, $H_t=-0.1005$, $V_i=44.89710$, $E_0=418.9873$, $J_H=1.5$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	312.7	1.799	1.8934	1.8936	0.0002
0.25	312.0	1.810	1.8644	1.8910	0.0266
0.50	310.7	1.832	1.8804	1.8860	0.0057
0.75	309.7	1.849	1.8708	1.8820	0.0112
1.00	308.5	1.869	1.8733	1.8771	0.0038
1.50	306.1	1.910	1.8695	1.8667	-0.0027
2.00	303.7	1.950	1.8547	1.8556	0.0009
2.50	301.1	1.994	1.8407	1.8427	0.0021
3.00	298.4	2.039	1.8204	1.8284	0.0080
3.50	295.0	2.097	1.8200	1.8088	-0.0112
4.00	291.4	2.157	1.8108	1.7862	-0.0245
4.50	287.9	2.216	1.7818	1.7625	-0.0193
5.00	283.7	2.286	1.7582	1.7321	-0.0261
5.50	279.4	2.359	1.7216	1.6980	-0.0236
6.00	274.2	2.447	1.6880	1.6537	-0.0342
6.50	269.1	2.533	1.6331	1.6075	-0.0255
7.00	262.9	2.638	1.5778	1.5488	-0.0290
7.50	255.7	2.760	1.5143	1.4789	-0.0354
8.00	247.3	2.902	1.4406	1.3985	-0.0420
8.50	236.8	3.079	1.3583	1.3057	-0.0526
8.75	231.4	3.170	1.3095	1.2630	-0.0465
9.25	216.0	3.431	1.2107	1.1638	-0.0469
9.49	202.8	3.654	1.1612	1.1049	-0.0562
9.59	192.8	3.823	1.1433	1.0736	-0.0697
9.69	182.4	3.999	1.1220	1.0503	-0.0717
9.79	171.8	4.178	1.0983	1.0339	-0.0644
9.84	156.0	4.445	1.0885	1.0186	-0.0699
9.89	130.4	4.878	1.0776	1.0069	-0.0707
9.94	105.2	5.304	1.0643	1.0026	-0.0618
9.99	86.6	5.618	1.0502	1.0012	-0.0490
10.09	62.0	6.034	1.0213	1.0003	-0.0210

EXPERIMENTO #1 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
10.14	50.3	6.232	1.0068	1.0000	-0.0068
10.19	32.3	6.536	0.9923	0.9996	0.0073
10.24	4.6	7.004	0.9778	0.9984	0.0206
10.29	-23.5	7.479	0.9633	0.9951	0.0319
10.34	-52.2	7.965	0.9488	0.9852	0.0364
10.39	-71.6	8.293	0.9345	0.9691	0.0346
10.44	-80.6	8.445	0.9201	0.9567	0.0366
10.49	-90.4	8.610	0.9058	0.9379	0.0321
10.54	-94.9	8.686	0.8914	0.9268	0.0355
10.59	-101.1	8.791	0.8771	0.9087	0.0316
10.69	-106.9	8.889	0.8483	0.8881	0.0399
10.79	-115.7	9.038	0.8198	0.8493	0.0295
10.89	-121.1	9.129	0.7912	0.8204	0.0292
10.99	-125.9	9.211	0.7626	0.7912	0.0286
11.09	-128.8	9.260	0.7339	0.7720	0.0381
11.24	-136.3	9.386	0.6914	0.7166	0.0251
11.49	-144.7	9.528	0.6205	0.6458	0.0253
11.74	-151.7	9.647	0.5498	0.5813	0.0314
11.99	-159.1	9.772	0.4800	0.5100	0.0300
12.24	-165.3	9.877	0.4105	0.4498	0.0393
12.29	-166.3	9.893	0.3965	0.4402	0.0437
12.39	-167.7	9.917	0.3683	0.4268	0.0585
12.49	-170.6	9.966	0.3412	0.3995	0.0583
12.74	-176.7	10.069	0.2735	0.3441	0.0706
12.99	-182.5	10.167	0.2068	0.2951	0.0883

EXPERIMENTO #2

$H_s=0.03010$, $L_s=0.0077$, $H_t=-0.1005$, $V_i=44.8979$, $E_0=418.3273$, $J_H=2.35$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	310.2	1.830	1.9234	1.8867	-0.0367
0.25	309.3	1.845	1.9064	1.8831	-0.0233
0.50	308.3	1.862	1.8952	1.8790	-0.0161
0.75	307.2	1.880	1.8887	1.8744	-0.0143
1.00	306.1	1.899	1.8799	1.8696	-0.0103

EXPERIMENTO #2 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
1.50	304.0	1.934	1.8494	1.8601	0.0107
2.00	301.4	1.978	1.8392	1.8474	0.0082
2.50	298.7	2.024	1.8226	1.8333	0.0107
3.00	295.9	2.071	1.7991	1.8177	0.0186
3.50	292.8	2.124	1.7767	1.7990	0.0223
4.00	289.2	2.185	1.7597	1.7755	0.0159
4.50	285.7	2.244	1.7240	1.7509	0.0269
5.00	281.7	2.311	1.6893	1.7207	0.0314
5.50	276.7	2.396	1.6629	1.6799	0.0170
6.00	272.0	2.475	1.6109	1.6388	0.0279
6.50	266.7	2.565	1.5536	1.5900	0.0363
7.00	259.7	2.683	1.5020	1.5228	0.0208
7.50	252.5	2.805	1.4307	1.4529	0.0222
8.00	244.2	2.945	1.3495	1.3747	0.0252
8.50	233.8	3.121	1.2611	1.2856	0.0245
8.75	227.4	3.229	1.2139	1.2376	0.0237
9.00	217.9	3.390	1.1694	1.1772	0.0078
9.25	207.2	3.571	1.1183	1.1243	0.0060
9.49	190.8	3.848	1.0655	1.0698	0.0042
9.59	184.6	3.953	1.0413	1.0556	0.0144
9.69	164.6	4.291	1.0217	1.0263	0.0046
9.79	100.9	5.368	1.0001	1.0022	0.0021
9.84	42.7	6.352	0.9862	0.9999	0.0136
9.89	-40.8	7.763	0.9719	0.9907	0.0188
9.94	-67.5	8.214	0.9576	0.9741	0.0165
9.99	-81.6	8.453	0.9433	0.9559	0.0126
10.04	-91.4	8.618	0.9291	0.9368	0.0077
10.09	-99.9	8.762	0.9149	0.9141	-0.0008
10.14	-100.4	8.771	0.9004	0.9126	0.0121
10.24	-113.9	8.999	0.8722	0.8605	-0.0117
10.29	-118.5	9.077	0.8581	0.8376	-0.0205
10.39	-122.6	9.146	0.8295	0.8147	-0.0148
10.49	-130.0	9.271	0.8014	0.7673	-0.0341
10.59	-133.5	9.330	0.7729	0.7421	-0.0308
10.74	-141.2	9.460	0.7309	0.6807	-0.0502
10.99	-150.2	9.612	0.6607	0.6003	-0.0604
11.24	-158.0	9.744	0.5911	0.5258	-0.0653
11.49	-164.1	9.847	0.5215	0.4665	-0.0551
11.74	-170.6	9.957	0.4531	0.4044	-0.0487
11.99	-176.8	10.062	0.3855	0.3478	-0.0377
12.24	-182.6	10.160	0.3189	0.2985	-0.0204

EXPERIMENTO #2 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
12.49	-188.9	10.267	0.2545	0.2498	-0.0047
12.74	-196.0	10.387	0.1940	0.2017	0.0077
12.99	-202.1	10.490	0.1347	0.1661	0.0314
13.24	-208.5	10.598	0.0801	0.1344	0.0543

EXPERIMENTO #3

$H_s=0.03005$, $L_s=0.0079$, $H_t=-0.1005$, $V_i=44.9955$, $E_0=416.89404$, $J_H=2.73$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	308.2	1.820	1.9069	1.8887	-0.0182
0.50	306.2	1.854	1.8892	1.8808	-0.0084
1.00	304.0	1.891	1.8768	1.8715	-0.0053
1.50	301.7	1.930	1.8614	1.8611	-0.0002
2.00	299.2	1.973	1.8476	1.8491	0.0015
2.50	296.5	2.018	1.8333	1.8351	0.0018
3.00	293.8	2.064	1.8078	1.8201	0.0123
3.50	290.6	2.118	1.7924	1.8010	0.0087
4.00	287.1	2.177	1.7742	1.7784	0.0042
4.50	283.4	2.240	1.7479	1.7526	0.0047
5.00	279.4	2.307	1.7155	1.7225	0.0070
5.50	274.9	2.383	1.6799	1.6860	0.0062
6.00	270.1	2.465	1.6341	1.6445	0.0104
6.50	264.8	2.554	1.5809	1.5959	0.0151
7.00	258.5	2.661	1.5247	1.5358	0.0111
7.50	251.5	2.779	1.4576	1.4678	0.0102
8.00	244.3	2.901	1.3749	1.3991	0.0241
8.50	234.7	3.063	1.2912	1.3137	0.0224
8.75	229.3	3.154	1.2450	1.2703	0.0253
9.00	221.0	3.295	1.2034	1.2114	0.0080
9.25	212.9	3.432	1.1536	1.1636	0.0100
9.49	201.1	3.631	1.1038	1.1100	0.0062
9.59	197.4	3.694	1.0804	1.0967	0.0163
9.69	187.9	3.854	1.0618	1.0688	0.0071
9.79	173.9	4.091	1.0426	1.0411	-0.0015
9.84	164.1	4.256	1.0325	1.0284	-0.0040

EXPERIMENTO #3 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
9.89	152.0	4.461	1.0216	1.0179	-0.0037
9.94	121.4	4.978	1.0113	1.0055	-0.0057
9.99	77.8	5.715	0.9985	1.0009	0.0024
10.04	9.7	6.867	0.9847	0.9989	0.0142
10.09	-60.5	8.053	0.9709	0.9820	0.0111
10.14	-72.2	8.251	0.9569	0.9718	0.0149
10.19	-88.2	8.522	0.9431	0.9488	0.0056
10.24	-97.1	8.672	0.9293	0.9291	-0.0003
10.29	-97.8	8.684	0.9153	0.9272	0.0119
10.39	-112.9	8.939	0.8879	0.8762	-0.0117
10.44	-118.2	9.029	0.8742	0.8521	-0.0221
10.49	-121.5	9.084	0.8604	0.8351	-0.0252
10.59	-125.7	9.155	0.8327	0.8114	-0.0213
10.74	-135.2	9.316	0.7917	0.7482	-0.0434
10.99	-144.0	9.465	0.7229	0.6785	-0.0445
11.24	-152.8	9.614	0.6549	0.5997	-0.0552
11.49	-159.6	9.729	0.5869	0.5348	-0.0521
11.74	-166.1	9.838	0.5196	0.4716	-0.0480
11.99	-171.8	9.935	0.4526	0.4169	-0.0357
12.24	-178.0	10.040	0.3868	0.3597	-0.0272
12.49	-183.9	10.139	0.3221	0.3087	-0.0134
12.74	-189.4	10.232	0.2582	0.2649	0.0067
12.99	-193.9	10.308	0.1944	0.2322	0.0379
13.24	-200.7	10.423	0.1363	0.1884	0.0521
13.49	-206.4	10.520	0.0791	0.1568	0.0777

2. Datos obtenidos para el Sistema H^+ -Al(III)- glicina**EXPERIMENTO #1. R: 2**

$H_s = 0.0078$, $B_s = 0.01956$, $L_s = 0.05370$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 64.563$, $E_0 = 412.97$, $J_H = 11.01$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	309.7	1.749	1.8663	1.8668	0.0004
0.94	307.2	1.791	1.8604	1.8560	-0.0044
1.94	304.4	1.838	1.8522	1.8431	-0.0091

EXPERIMENTO #1. R: 2 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
2.94	301.5	1.887	1.8402	1.8287	-0.0115
3.94	298.4	1.939	1.8267	1.8121	-0.0146
4.94	295.2	1.993	1.8086	1.7937	-0.0149
5.94	291.5	2.055	1.7935	1.7706	-0.0229
6.93	288.1	2.112	1.7653	1.7479	-0.0174
7.93	284.3	2.176	1.7371	1.7208	-0.0164
8.93	280.1	2.247	1.7073	1.6886	-0.0187
9.93	276.0	2.316	1.6691	1.6553	-0.0138
10.93	271.6	2.390	1.6274	1.6181	-0.0093
11.93	266.9	2.469	1.5826	1.5760	-0.0065
12.93	261.3	2.564	1.5378	1.5242	-0.0136
13.93	256.2	2.650	1.4833	1.4764	-0.0069
14.93	250.8	2.741	1.4254	1.4259	0.0005
15.93	244.6	2.846	1.3659	1.3692	0.0034
16.93	237.2	2.971	1.3049	1.3053	0.0004
17.93	228.7	3.115	1.2409	1.2388	-0.0021
18.43	224.0	3.194	1.2076	1.2057	-0.0019
18.93	217.9	3.298	1.1748	1.1668	-0.0080
19.43	212.0	3.397	1.1401	1.1333	-0.0067
19.93	204.2	3.529	1.1055	1.0948	-0.0107
20.13	201.4	3.577	1.0909	1.0823	-0.0086
20.33	198.8	3.620	1.0760	1.0713	-0.0048
20.53	194.4	3.695	1.0619	1.0534	-0.0085
20.93	186.8	3.823	1.0322	1.0243	-0.0079
21.43	178.3	3.967	0.9936	0.9902	-0.0034
21.63	174.6	4.030	0.9780	0.9728	-0.0052
21.93	171.6	4.080	0.9539	0.9565	0.0026
22.43	163.9	4.210	0.9139	0.8977	-0.0161
22.92	160.5	4.268	0.8729	0.8606	-0.0123
23.92	155.0	4.361	0.7908	0.7808	-0.0100
24.92	151.0	4.429	0.7083	0.7063	-0.0020
25.92	148.3	4.474	0.6257	0.6489	0.0232
26.92	145.8	4.516	0.5430	0.5907	0.0477
27.92	143.5	4.555	0.4603	0.5331	0.0728
30.92	135.0	4.699	0.2123	0.2882	0.0759
31.92	130.6	4.773	0.1297	0.1448	0.0152
32.92	128.0	4.817	0.0469	0.0572	0.0103

EXPERIMENTO #2 R: 2

$H_s = 0.0078$, $B_s = 0.01935$, $L_s = 0.05370$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 64.563$, $E_0 = 415.19$, $J_H = 53.39$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	312.3	1.756	1.8690	1.8650	-0.0040
0.94	309.3	1.805	1.8751	1.8522	-0.0230
1.94	306.7	1.847	1.8567	1.8403	-0.0164
2.94	303.9	1.893	1.8387	1.8266	-0.0121
3.94	300.7	1.946	1.8249	1.8097	-0.0152
4.94	297.7	1.995	1.8000	1.7926	-0.0074
5.94	294.4	2.050	1.7756	1.7725	-0.0031
6.93	290.6	2.113	1.7537	1.7475	-0.0062
7.93	286.8	2.176	1.7244	1.7206	-0.0038
8.93	282.7	2.245	1.6924	1.6896	-0.0029
9.93	278.3	2.318	1.6570	1.6541	-0.0029
10.93	274.0	2.390	1.6138	1.6176	0.0038
11.93	269.1	2.473	1.5697	1.5740	0.0043
12.93	263.6	2.565	1.5233	1.5234	0.0001
13.93	258.6	2.649	1.4675	1.4768	0.0093
14.93	252.5	2.752	1.4120	1.4199	0.0079
15.93	246.4	2.855	1.3509	1.3646	0.0137
16.93	239.1	2.978	1.2885	1.3020	0.0135
17.93	230.7	3.119	1.2232	1.2370	0.0138
18.43	226.3	3.193	1.1890	1.2061	0.0171
18.93	220.5	3.291	1.1555	1.1689	0.0134
19.43	213.6	3.408	1.1215	1.1299	0.0083
19.93	204.8	3.557	1.0872	1.0873	0.0001
20.23	198.7	3.660	1.0660	1.0615	-0.0045
20.43	194.7	3.727	1.0513	1.0457	-0.0056
20.93	184.7	3.896	1.0135	1.0072	-0.0063
21.13	181.2	3.956	0.9978	0.9928	-0.0051
21.43	176.2	4.040	0.9740	0.9691	-0.0049
21.63	173.8	4.081	0.9578	0.9558	-0.0021
21.93	169.1	4.160	0.9337	0.9233	-0.0104
22.43	164.8	4.233	0.8925	0.8834	-0.0091
22.92	159.3	4.326	0.8514	0.8120	-0.0394
23.92	154.2	4.412	0.7682	0.7227	-0.0455
24.92	150.9	4.468	0.6848	0.6534	-0.0314
25.92	148.2	4.513	0.6013	0.5904	-0.0109
26.92	146.0	4.551	0.5177	0.5353	0.0176
27.92	143.9	4.586	0.4341	0.4796	0.0455
28.92	141.2	4.632	0.3505	0.4030	0.0525

EXPERIMENTO #2 R: 2 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
29.92	138.1	4.684	0.2669	0.3091	0.0421
30.92	134.7	4.742	0.1834	0.1998	0.0164
31.92	130.4	4.814	0.0998	0.0543	-0.0455

EXPERIMENTO #1. R: 4

$H_s = 0.0083$, $B_s = 0.04096$, $L_s = 0.07360$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 107.36$, $E_0 = 410.69$, $J_H = 96.87$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	276.5	2.277	1.6947	1.6780	-0.0168
0.94	274.6	2.309	1.6804	1.6632	-0.0171
1.94	272.7	2.340	1.6640	1.6482	-0.0158
2.94	270.3	2.380	1.6492	1.6286	-0.0207
3.94	268.9	2.403	1.6300	1.6170	-0.0130
4.94	267.0	2.435	1.6124	1.6009	-0.0115
5.94	265.3	2.463	1.5937	1.5863	-0.0074
6.93	263.3	2.497	1.5758	1.5688	-0.0069
7.93	261.3	2.530	1.5574	1.5511	-0.0063
8.93	259.5	2.560	1.5382	1.5350	-0.0031
9.93	257.6	2.592	1.5189	1.5179	-0.0011
10.93	255.8	2.622	1.4992	1.5016	0.0024
11.93	253.8	2.656	1.4796	1.4833	0.0037
12.93	251.8	2.689	1.4598	1.4650	0.0052
13.93	249.7	2.725	1.4400	1.4459	0.0059
14.93	247.8	2.757	1.4195	1.4286	0.0091
15.93	245.6	2.793	1.3993	1.4087	0.0094
16.93	243.3	2.832	1.3790	1.3881	0.0091
17.93	241.3	2.866	1.3580	1.3705	0.0125
18.93	239.1	2.903	1.3371	1.3514	0.0143
19.93	236.6	2.945	1.3163	1.3301	0.0137
20.93	234.3	2.984	1.2951	1.3110	0.0159
21.93	231.7	3.027	1.2740	1.2900	0.0160
22.92	229.0	3.073	1.2527	1.2689	0.0162
23.92	226.3	3.118	1.2313	1.2487	0.0174
24.92	223.2	3.171	1.2099	1.2265	0.0166
25.92	220.3	3.219	1.1881	1.2069	0.0187
26.92	216.7	3.280	1.1666	1.1839	0.0173

EXPERIMENTO #1. R: 4 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
27.92	212.9	3.344	1.1449	1.1616	0.0167
28.92	208.5	3.418	1.1232	1.1376	0.0144
29.92	203.0	3.511	1.1016	1.1106	0.0090
30.92	197.3	3.607	1.0797	1.0858	0.0061
31.92	191.6	3.704	1.0574	1.0636	0.0062
32.92	185.2	3.812	1.0349	1.0408	0.0059
33.92	178.7	3.922	1.0122	1.0182	0.0060
34.92	173.3	4.013	0.9891	0.9978	0.0087
35.92	167.9	4.104	0.9659	0.9733	0.0074
36.92	162.7	4.192	0.9425	0.9425	-0.0000
37.92	158.6	4.262	0.9190	0.9116	-0.0075
38.92	155.0	4.322	0.8955	0.8790	-0.0165
39.91	152.3	4.368	0.8718	0.8515	-0.0203
40.91	149.6	4.414	0.8482	0.8216	-0.0265
41.91	147.5	4.449	0.8244	0.7971	-0.0274
42.91	145.5	4.483	0.8007	0.7728	-0.0279
43.91	144.2	4.505	0.7770	0.7568	-0.0202
44.91	143.0	4.525	0.7532	0.7417	-0.0116
45.91	141.7	4.547	0.7295	0.7250	-0.0045
46.91	140.3	4.571	0.7057	0.7066	0.0009
47.91	139.0	4.593	0.6820	0.6893	0.0073
48.91	137.3	4.622	0.6582	0.6661	0.0079
49.91	135.6	4.650	0.6345	0.6423	0.0079
50.91	133.3	4.689	0.6107	0.6094	-0.0014
51.91	131.1	4.726	0.5870	0.5770	-0.0100
52.91	127.9	4.780	0.5633	0.5285	-0.0348

EXPERIMENTO #2. R: 4

$H_s = 0.0083$, $B_s = 0.03963$, $L_s = 0.0725$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 107.25$, $E_0 = 409.37$, $J_H = 521.55$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	278.8	2.255	1.7171	1.6874	-0.0297
1.94	275.2	2.311	1.6839	1.6618	-0.0221
3.94	271.3	2.371	1.6490	1.6325	-0.0165
5.94	267.7	2.428	1.6116	1.6042	-0.0073
7.93	263.3	2.497	1.5756	1.5680	-0.0075
9.93	259.5	2.558	1.5363	1.5358	-0.0005

EXPERIMENTO #2. R: 4 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
11.93	255.5	2.622	1.4964	1.5010	0.0046
13.93	251.3	2.691	1.4560	1.4635	0.0075
15.93	247.2	2.757	1.4142	1.4274	0.0132
17.93	242.6	2.833	1.3723	1.3872	0.0149
19.93	237.5	2.916	1.3301	1.3437	0.0135
21.93	232.7	2.996	1.2865	1.3044	0.0179
23.92	226.5	3.099	1.2433	1.2567	0.0134
24.92	223.5	3.148	1.2212	1.2351	0.0139
25.92	220.3	3.202	1.1990	1.2132	0.0142
27.92	212.3	3.336	1.1548	1.1637	0.0089
28.92	208.5	3.399	1.1321	1.1428	0.0107
29.92	202.9	3.493	1.1099	1.1149	0.0050
30.92	197.2	3.589	1.0872	1.0897	0.0024
31.92	190.2	3.707	1.0646	1.0622	-0.0023
32.92	183.4	3.821	1.0414	1.0381	-0.0033
33.92	177.4	3.922	1.0178	1.0171	-0.0007
34.92	171.4	4.023	0.9940	0.9943	0.0003
35.92	166.4	4.107	0.9699	0.9709	0.0009
37.92	157.4	4.259	0.9214	0.9099	-0.0115
39.91	152.3	4.346	0.8725	0.8617	-0.0108
41.91	146.6	4.442	0.8236	0.7965	-0.0271
43.91	143.4	4.496	0.7745	0.7564	-0.0180
45.91	140.8	4.540	0.7253	0.7224	-0.0029
47.91	138.2	4.584	0.6762	0.6871	0.0109
49.91	134.9	4.640	0.6271	0.6402	0.0131
51.91	130.7	4.711	0.5779	0.5775	-0.0005
52.91	128.0	4.756	0.5534	0.5355	-0.0179

EXPERIMENTO #3. R: 4

$H_s = 0.0083$, $B_s = 0.04054$, $L_s = 0.0734$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 107.25$, $E_0 = 412.82$, $J_H = 95.100$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	277.5	2.296	1.6741	1.6689	-0.0052
1.94	273.5	2.362	1.6432	1.6370	-0.0062
3.94	269.6	2.427	1.6085	1.6044	-0.0041
5.94	265.6	2.494	1.5725	1.5698	-0.0027
7.93	261.9	2.556	1.5342	1.5370	0.0028
9.93	258.1	2.619	1.4950	1.5026	0.0076

EXPERIMENTO #3. R: 4 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
11.93	254.1	2.686	1.4552	1.4661	0.0109
13.93	250.4	2.749	1.4137	1.4324	0.0187
15.93	246.1	2.821	1.3725	1.3937	0.0212
17.93	241.5	2.898	1.3308	1.3533	0.0225
19.93	237.1	2.972	1.2879	1.3161	0.0282
21.93	232.2	3.055	1.2447	1.2768	0.0321
23.92	227.2	3.139	1.2009	1.2395	0.0386
24.92	223.2	3.206	1.1798	1.2117	0.0318
25.92	219.2	3.274	1.1584	1.1858	0.0275
27.92	211.4	3.405	1.1143	1.1413	0.0270
29.92	202.8	3.550	1.0695	1.0998	0.0303
31.92	188.2	3.797	1.0252	1.0435	0.0183
32.92	180.7	3.924	1.0024	1.0173	0.0149
33.92	174.7	4.025	0.9791	0.9942	0.0151
34.92	169.6	4.112	0.9555	0.9702	0.0147
36.92	159.0	4.291	0.9082	0.8947	-0.0135
37.92	155.7	4.347	0.8844	0.8626	-0.0218
39.91	150.3	4.438	0.8365	0.8022	-0.0343
41.91	145.1	4.526	0.7886	0.7372	-0.0514
43.91	141.8	4.582	0.7406	0.6937	-0.0468
45.91	139.3	4.624	0.6925	0.6598	-0.0327
47.91	136.3	4.674	0.6445	0.6174	-0.0271
49.91	133.3	4.725	0.5964	0.5733	-0.0231
51.91	128.8	4.801	0.5484	0.5043	-0.0441
52.91	126.2	4.845	0.5244	0.4636	-0.0608

3. Datos obtenidos para el Sistema H⁺- α -alanina**EXPERIMENTO #1**

$H_s=0.03005$, $L_s=0.0078$, $H_t=-0.1005$, $V_i=44.9385$, $E_0=416.388$, $J_H=2.88$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	308.5	1.809	1.8884	1.8930	0.0046
0.50	306.4	1.845	1.8807	1.8850	0.0042
1.00	304.2	1.882	1.8710	1.8760	0.0050

EXPERIMENTO #1 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
1.50	301.6	1.926	1.8764	1.8645	-0.0119
2.00	299.2	1.966	1.8580	1.8532	-0.0048
2.50	296.7	2.008	1.8350	1.8406	0.0056
3.00	293.6	2.061	1.8302	1.8238	-0.0064
3.50	290.5	2.113	1.8111	1.8056	-0.0056
4.00	287.1	2.171	1.7902	1.7840	-0.0063
4.50	283.2	2.237	1.7715	1.7572	-0.0143
5.00	279.3	2.303	1.7363	1.7282	-0.0082
5.50	274.9	2.377	1.6989	1.6930	-0.0059
6.00	269.8	2.463	1.6595	1.6492	-0.0103
6.50	264.5	2.553	1.6056	1.6009	-0.0047
7.00	258.4	2.656	1.5462	1.5429	-0.0033
7.50	251.3	2.776	1.4797	1.4739	-0.0058
8.00	243.5	2.908	1.4005	1.3994	-0.0011
8.50	233.5	3.077	1.3164	1.3106	-0.0058
8.75	228.2	3.166	1.2682	1.2682	0.0000
9.00	221.2	3.285	1.2212	1.2182	-0.0030
9.25	211.2	3.454	1.1752	1.1590	-0.0161
9.49	199.2	3.657	1.1238	1.1060	-0.0178
9.59	192.0	3.778	1.1035	1.0822	-0.0213
9.69	181.9	3.949	1.0833	1.0570	-0.0263
9.79	167.2	4.198	1.0623	1.0330	-0.0293
9.84	158.7	4.341	1.0508	1.0239	-0.0268
9.89	141.7	4.629	1.0399	1.0125	-0.0274
9.94	105.2	5.246	1.0284	1.0030	-0.0254
9.99	45.1	6.262	1.0149	1.0001	-0.0148
10.04	-25.6	7.457	1.0007	0.9974	-0.0034
10.09	-66.5	8.148	0.9867	0.9871	0.0004
10.14	-84.7	8.456	0.9726	0.9741	0.0015
10.19	-94.7	8.625	0.9586	0.9623	0.0037
10.24	-105.1	8.801	0.9447	0.9445	-0.0002
10.34	-117.9	9.017	0.9169	0.9118	-0.0051
10.44	-123.6	9.114	0.8888	0.8923	0.0035
10.59	-133.4	9.279	0.8471	0.8498	0.0027
10.74	-142.6	9.435	0.8058	0.7981	-0.0076
10.99	-151.0	9.577	0.7363	0.7403	0.0040
11.24	-160.8	9.742	0.6682	0.6607	-0.0076
11.49	-168.1	9.866	0.6003	0.5944	-0.0059
11.74	-174.8	9.979	0.5332	0.5303	-0.0029
11.99	-181.8	10.097	0.4676	0.4623	-0.0053
12.24	-187.9	10.201	0.4028	0.4041	0.0013
12.49	-192.3	10.275	0.3372	0.3636	0.0264

EXPERIMENTO #1 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
12.74	-199.4	10.395	0.2777	0.3023	0.0246
12.99	-204.3	10.478	0.2168	0.2637	0.0469
13.24	-210.3	10.579	0.1613	0.2209	0.0596
13.49	-216.5	10.684	0.1108	0.1822	0.0714
13.74	-223.6	10.804	0.0706	0.1445	0.0740

EXPERIMENTO #2

$H_s=0.03006$, $L_s=0.0079$, $H_t=-0.1005$, $V_i=44.788$, $E_0=415.850$, $J_H=6.52$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	308.2	1.816	1.8990	1.8916	-0.0074
0.50	306.8	1.839	1.8390	1.8862	0.0472
1.00	303.7	1.891	1.8886	1.8735	-0.0151
1.50	301.4	1.930	1.8721	1.8633	-0.0088
2.00	298.8	1.974	1.8627	1.8510	-0.0118
2.50	296.0	2.021	1.8520	1.8367	-0.0154
3.00	293.2	2.068	1.8293	1.8212	-0.0081
3.50	289.9	2.123	1.8137	1.8019	-0.0118
4.00	286.7	2.177	1.7829	1.7814	-0.0015
4.50	283.0	2.240	1.7560	1.7558	-0.0001
5.00	278.7	2.313	1.7309	1.7236	-0.0072
5.50	273.8	2.395	1.7024	1.6839	-0.0185
6.00	269.7	2.465	1.6403	1.6485	0.0082
6.50	264.0	2.561	1.5927	1.5964	0.0037
7.10	256.4	2.690	1.5213	1.5236	0.0023
7.50	251.4	2.774	1.4592	1.4750	0.0158
8.00	243.0	2.916	1.3853	1.3948	0.0095
8.50	233.7	3.073	1.2977	1.3124	0.0147
8.75	227.3	3.181	1.2545	1.2615	0.0070
9.00	220.8	3.291	1.2058	1.2157	0.0099
9.25	211.7	3.445	1.1580	1.1617	0.0037
9.49	200.1	3.641	1.1070	1.1094	0.0023
9.59	192.1	3.777	1.0881	1.0825	-0.0056
9.69	181.1	3.962	1.0687	1.0554	-0.0134
9.79	173.3	4.094	1.0449	1.0415	-0.0034
9.84	154.9	4.405	1.0371	1.0207	-0.0164

EXPERIMENTO #2 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
9.89	137.9	4.693	1.0259	1.0108	-0.0151
9.94	97.4	5.377	1.0142	1.0022	-0.0120
9.99	26.7	6.573	1.0007	0.9998	-0.0009
10.04	-57.6	7.998	0.9868	0.9908	0.0040
10.09	-82.6	8.420	0.9730	0.9761	0.0031
10.14	-95.2	8.633	0.9592	0.9616	0.0024
10.19	-106.7	8.828	0.9455	0.9412	-0.0044
10.29	-115.5	8.976	0.9178	0.9191	0.0012
10.39	-126.9	9.169	0.8906	0.8794	-0.0113
10.44	-131.0	9.238	0.8770	0.8614	-0.0156
10.49	-134.9	9.304	0.8634	0.8422	-0.0211
10.59	-140.0	9.391	0.8360	0.8140	-0.0220
10.74	-146.8	9.506	0.7951	0.7706	-0.0245
10.99	-156.8	9.675	0.7274	0.6948	-0.0326
11.24	-164.5	9.805	0.6600	0.6278	-0.0322
11.49	-171.6	9.925	0.5933	0.5613	-0.0320
11.74	-177.4	10.023	0.5269	0.5052	-0.0217
11.99	-183.6	10.128	0.4619	0.4450	-0.0169
12.24	-189.4	10.226	0.3980	0.3902	-0.0078
12.49	-194.7	10.315	0.3350	0.3424	0.0074
12.74	-200.5	10.413	0.2748	0.2935	0.0187
12.99	-206.3	10.511	0.2172	0.2489	0.0317
13.24	-213.1	10.626	0.1662	0.2028	0.0366
13.49	-219.2	10.729	0.1182	0.1671	0.0489
13.74	-224.3	10.816	0.0714	0.1412	0.0699
13.99	-231.7	10.941	0.0446	0.1098	0.0652

EXPERIMENTO #3

$H_s=0.03015$, $L_s=0.0076$, $H_t=-0.1005$, $V_i=44.838$, $E_0=415.873$, $J_H=3.01$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	307.9	1.810	1.9173	1.8928	-0.0245
0.50	305.8	1.845	1.9089	1.8848	-0.0241
1.00	303.6	1.883	1.8982	1.8757	-0.0225
1.50	301.4	1.920	1.8780	1.8661	-0.0119
2.00	299.1	1.959	1.8547	1.8554	0.0007

EXPERIMENTO #3 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
2.50	296.5	2.003	1.8384	1.8424	0.0041
3.00	293.4	2.055	1.8351	1.8257	-0.0093
3.50	290.8	2.099	1.7953	1.8107	0.0154
4.00	287.2	2.160	1.7855	1.7882	0.0028
4.50	283.9	2.216	1.7489	1.7660	0.0171
5.00	280.6	2.271	1.7002	1.7422	0.0420
5.50	275.9	2.351	1.6773	1.7057	0.0284
6.00	271.9	2.418	1.6196	1.6724	0.0528
6.50	266.2	2.515	1.5812	1.6218	0.0406
7.50	246.0	2.856	1.5333	1.4282	-0.1051
8.00	240.2	2.954	1.4280	1.3740	-0.0540
8.50	237.5	3.000	1.2969	1.3497	0.0528
9.00	224.5	3.220	1.2112	1.2449	0.0336
9.25	218.6	3.319	1.1570	1.2049	0.0479
9.49	208.2	3.495	1.1086	1.1467	0.0381
9.59	199.3	3.646	1.0941	1.1084	0.0143
9.69	186.4	3.864	1.0789	1.0685	-0.0103
9.79	175.1	4.055	1.0573	1.0453	-0.0120
9.84	158.2	4.340	1.0494	1.0240	-0.0254
9.89	142.1	4.613	1.0381	1.0129	-0.0252
9.94	102.8	5.277	1.0265	1.0028	-0.0237
9.99	45.4	6.247	1.0126	1.0001	-0.0124
10.04	-24.5	7.429	0.9980	0.9975	-0.0005
10.09	-46.7	7.804	0.9835	0.9941	0.0107
10.14	-103.9	8.771	0.9698	0.9480	-0.0218
10.19	-108.2	8.844	0.9553	0.9391	-0.0163
10.24	-111.4	8.898	0.9409	0.9315	-0.0093
10.29	-117.2	8.996	0.9266	0.9157	-0.0109
10.39	-128.7	9.190	0.8983	0.8740	-0.0243
10.44	-133.4	9.270	0.8843	0.8525	-0.0318
10.49	-136.8	9.327	0.8701	0.8351	-0.0350
10.74	-146.2	9.486	0.7986	0.7783	-0.0203
10.99	-159.2	9.706	0.7292	0.6792	-0.0500
11.24	-167.0	9.838	0.6595	0.6098	-0.0497
11.49	-173.2	9.943	0.5899	0.5511	-0.0388
11.74	-177.6	10.017	0.5199	0.5085	-0.0114
11.99	-182.2	10.095	0.4507	0.4638	0.0131
12.24	-189.2	10.213	0.3853	0.3971	0.0118
12.49	-196.1	10.330	0.3222	0.3349	0.0127
12.74	-202.8	10.443	0.2619	0.2795	0.0176
12.99	-207.4	10.521	0.1998	0.2449	0.0451
13.24	-214.7	10.644	0.1489	0.1962	0.0473

EXPERIMENTO #3 Continuación....

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
13.49	-222.7	10.779	0.1089	0.1517	0.0428
13.74	-225.5	10.827	0.0503	0.1382	0.0879

4. Datos obtenidos para el Sistema H^+ -Al(III)- α -alanina**EXPERIMENTO #1. R: 1**

$H_s = 0.00765$, $B_s = 0.00935$, $L_s = 0.03610$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 55.690$, $E_0 = 415.779$, $J_H = 9.3434$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	312.6	1.747	1.9040	1.8756	-0.0284
0.94	309.2	1.804	1.9230	1.8612	-0.0618
1.94	305.9	1.860	1.9003	1.8460	-0.0543
2.94	302.2	1.922	1.8805	1.8272	-0.0534
3.94	297.9	1.994	1.8671	1.8030	-0.0641
4.94	293.7	2.065	1.8240	1.7770	-0.0471
5.94	288.9	2.146	1.7797	1.7442	-0.0356
6.93	283.2	2.242	1.7357	1.7012	-0.0345
7.93	276.9	2.348	1.6748	1.6495	-0.0253
8.93	269.2	2.478	1.6096	1.5804	-0.0292
9.93	261.3	2.611	1.5133	1.5060	-0.0072
10.43	256.9	2.686	1.4594	1.4642	0.0048
10.93	252.2	2.765	1.4010	1.4199	0.0189
11.43	246.5	2.862	1.3429	1.3677	0.0248
11.93	239.8	2.975	1.2821	1.3098	0.0277
12.43	232.5	3.098	1.2150	1.2523	0.0374
12.93	223.7	3.247	1.1442	1.1917	0.0475
13.13	217.9	3.345	1.1189	1.1567	0.0378
13.43	210.7	3.467	1.0730	1.1179	0.0449
13.63	205.2	3.560	1.0415	1.0907	0.0492
13.93	194.1	3.747	0.9940	1.0359	0.0419
14.13	185.1	3.900	0.9608	0.9819	0.0211
14.43	177.5	4.028	0.9048	0.9183	0.0135
14.93	169.3	4.167	0.8078	0.8163	0.0086
15.43	162.5	4.282	0.7094	0.6934	-0.0160
15.93	157.4	4.368	0.6102	0.5738	-0.0364

EXPERIMENTO #1. R: 1 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
16.93	151.7	4.464	0.4104	0.4119	0.0015
17.93	148.2	4.523	0.2100	0.2988	0.0888

EXPERIMENTO #1 R:2

$H_s = 0.00782$, $B_s = 0.01816$, $L_s = 0.0525$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 64.4627$, $E_0 = 414.771$, $J_H = 14.9$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	310.8	1.762	1.9125	1.8723	-0.0402
0.94	308.3	1.804	1.9035	1.8618	-0.0417
1.94	305.6	1.849	1.8889	1.8497	-0.0392
2.94	302.6	1.899	1.8766	1.8351	-0.0415
3.94	299.2	1.956	1.8671	1.8171	-0.0501
4.94	295.9	2.012	1.8469	1.7982	-0.0487
5.94	292.2	2.074	1.8273	1.7752	-0.0521
6.93	288.7	2.133	1.7959	1.7518	-0.0441
7.93	284.9	2.197	1.7626	1.7246	-0.0380
8.93	280.6	2.269	1.7290	1.6915	-0.0375
9.93	276.3	2.342	1.6875	1.6563	-0.0312
10.93	271.8	2.418	1.6412	1.6175	-0.0238
11.93	267.1	2.496	1.5898	1.5756	-0.0142
12.93	262.1	2.581	1.5350	1.5292	-0.0058
13.93	256.4	2.677	1.4784	1.4755	-0.0029
14.93	250.6	2.775	1.4160	1.4213	0.0053
15.93	244.2	2.883	1.3506	1.3633	0.0127
16.93	237.1	3.003	1.2821	1.3030	0.0210
17.93	229.0	3.140	1.2107	1.2410	0.0303
18.43	224.0	3.225	1.1748	1.2068	0.0320
18.93	218.8	3.313	1.1376	1.1744	0.0368
19.43	212.9	3.413	1.0999	1.1414	0.0415
19.93	205.3	3.541	1.0622	1.1035	0.0414
20.43	197.2	3.678	1.0230	1.0665	0.0435
20.63	193.5	3.741	1.0071	1.0495	0.0424
20.93	187.7	3.839	0.9829	1.0213	0.0383
21.43	179.4	3.979	0.9411	0.9722	0.0311
21.63	176.1	4.035	0.9242	0.9480	0.0239
21.83	173.3	4.082	0.9070	0.9246	0.0176
22.13	169.8	4.141	0.8809	0.8909	0.0100
22.43	165.9	4.207	0.8548	0.8467	-0.0081

EXPERIMENTO #1. R: 2 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
22.92	162.5	4.265	0.8107	0.8020	-0.0087
23.92	155.1	4.390	0.7223	0.6829	-0.0394
24.42	152.2	4.439	0.6779	0.6282	-0.0497
24.92	149.9	4.478	0.6335	0.5819	-0.0516
25.42	148.3	4.505	0.5889	0.5483	-0.0406
25.92	146.8	4.530	0.5444	0.5158	-0.0285
26.92	144.3	4.572	0.4552	0.4595	0.0044
27.92	142.1	4.609	0.3659	0.4078	0.0419
28.92	139.2	4.658	0.2767	0.3359	0.0591
29.92	136.6	4.702	0.1875	0.2685	0.0810
30.92	133.5	4.755	0.0983	0.1847	0.0864

EXPERIMENTO #2. R: 2

$H_s = 0.00781$, $B_s = 0.01855$, $L_s = 0.0527$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 64.5626$, $E_0 = 412.744$ $J_H = 9.30$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	308.6	1.763	1.9037	1.8721	-0.0316
0.94	305.7	1.812	1.9083	1.8597	-0.0486
1.94	302.9	1.859	1.8960	1.8469	-0.0491
2.94	299.9	1.910	1.8827	1.8320	-0.0506
3.94	296.9	1.960	1.8623	1.8160	-0.0463
4.94	293.6	2.016	1.8422	1.7970	-0.0453
5.94	290.1	2.075	1.8189	1.7752	-0.0437
6.93	286.4	2.137	1.7918	1.7504	-0.0414
7.93	282.6	2.201	1.7589	1.7230	-0.0359
8.93	278.4	2.271	1.7238	1.6910	-0.0328
9.93	273.9	2.347	1.6855	1.6540	-0.0316
10.93	268.9	2.432	1.6445	1.6104	-0.0341
11.93	264.3	2.509	1.5928	1.5687	-0.0241
12.93	258.8	2.602	1.5414	1.5174	-0.0240
13.93	253.8	2.687	1.4810	1.4704	-0.0106
14.93	248.3	2.780	1.4182	1.4191	0.0009
15.93	242.5	2.878	1.3520	1.3666	0.0146
16.93	235.8	2.991	1.2842	1.3093	0.0251
17.93	227.2	3.137	1.2160	1.2430	0.0270
18.93	216.5	3.317	1.1453	1.1730	0.0277
19.43	209.2	3.441	1.1098	1.1329	0.0231
19.93	201.8	3.566	1.0723	1.0969	0.0245
20.43	192.1	3.730	1.0346	1.0528	0.0181

EXPERIMENTO #2. R: 2 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
20.63	188.3	3.794	1.0189	1.0348	0.0159
20.93	183.2	3.880	0.9947	1.0086	0.0138
21.43	175.9	4.004	0.9533	0.9628	0.0094
21.93	170.2	4.100	0.9110	0.9162	0.0052
22.43	165.3	4.183	0.8683	0.8658	-0.0025
22.92	160.2	4.269	0.8255	0.8009	-0.0246
23.42	156.5	4.332	0.7823	0.7453	-0.0370
23.92	153.3	4.386	0.7390	0.6914	-0.0476
24.92	149.5	4.450	0.6520	0.6210	-0.0311
25.92	146.3	4.504	0.5649	0.5563	-0.0086
26.92	143.7	4.548	0.4778	0.5005	0.0227
27.92	141.3	4.589	0.3906	0.4464	0.0558
28.92	139.0	4.628	0.3034	0.3923	0.0889
29.92	136.1	4.677	0.2162	0.3205	0.1043
30.92	133.0	4.729	0.1290	0.2401	0.1111
31.92	128.6	4.803	0.0418	0.1205	0.0787

EXPERIMENTO #1. R: 4

$$H_s = 0.00829, B_s = 0.0399, L_s = 0.0776, H_t = -0.1047, V_i = 107.249, E_0 = 416.846, J_H = 86.7$$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	276.1	2.385	1.6636	1.6364	-0.0272
1.94	272.1	2.452	1.6293	1.6025	-0.0268
3.94	268.1	2.519	1.5918	1.5674	-0.0244
5.94	264.4	2.581	1.5522	1.5342	-0.0180
7.93	260.6	2.645	1.5117	1.4995	-0.0122
9.93	256.7	2.710	1.4704	1.4637	-0.0066
11.93	253.2	2.769	1.4274	1.4318	0.0044
13.93	249.0	2.840	1.3850	1.3940	0.0091
15.93	245.3	2.902	1.3409	1.3616	0.0206
17.93	240.8	2.978	1.2973	1.3235	0.0261
19.93	235.5	3.067	1.2537	1.2811	0.0274
21.93	230.8	3.146	1.2087	1.2462	0.0374
23.92	225.3	3.239	1.1637	1.2087	0.0450
24.92	222.5	3.285	1.1409	1.1913	0.0504
25.92	217.3	3.373	1.1193	1.1609	0.0416
27.92	210.8	3.483	1.0732	1.1272	0.0540
29.92	202.7	3.620	1.0270	1.0902	0.0632
31.92	191.7	3.806	0.9807	1.0438	0.0631

EXPERIMENTO #1. R: 4 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
32.92	184.1	3.935	0.9575	1.0093	0.0519
33.92	176.4	4.065	0.9340	0.9671	0.0331
34.92	171.8	4.142	0.9100	0.9364	0.0264
35.92	166.1	4.239	0.8860	0.8915	0.0055
37.92	156.5	4.401	0.8377	0.7988	-0.0389
39.91	149.8	4.514	0.7891	0.7248	-0.0643
41.91	144.2	4.609	0.7404	0.6598	-0.0805
43.91	140.8	4.666	0.6916	0.6198	-0.0718
45.91	137.8	4.717	0.6427	0.5842	-0.0585
47.91	135.0	4.765	0.5939	0.5509	-0.0429
49.91	131.7	4.820	0.5450	0.5117	-0.0333
51.91	127.7	4.888	0.4962	0.4649	-0.0313
52.91	125.4	4.927	0.4718	0.4386	-0.0332

EXPERIMENTO #2. R: 4

$H_s = 0.0083$, $B_s = 0.0403$, $L_s = 0.0733$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 107.149$, $E_0 = 412.832$ $J_H = 32.9$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	277.8	2.286	1.6924	1.6854	-0.0070
1.94	273.5	2.358	1.6631	1.6509	-0.0122
3.94	269.8	2.420	1.6276	1.6199	-0.0077
5.94	265.8	2.487	1.5917	1.5850	-0.0066
7.93	261.9	2.553	1.5538	1.5501	-0.0038
9.93	258.2	2.615	1.5142	1.5163	0.0021
11.93	254.3	2.681	1.4739	1.4803	0.0064
13.93	250.3	2.749	1.4329	1.4435	0.0106
15.93	246.4	2.814	1.3907	1.4080	0.0173
17.93	241.8	2.891	1.3487	1.3675	0.0188
19.93	237.3	2.967	1.3056	1.3290	0.0233
21.93	232.4	3.050	1.2622	1.2892	0.0270
23.92	227.3	3.136	1.2182	1.2507	0.0325
24.92	224.6	3.182	1.1960	1.2316	0.0356
25.92	221.0	3.243	1.1742	1.2075	0.0332
27.92	213.4	3.371	1.1300	1.1618	0.0318
29.92	204.6	3.520	1.0852	1.1169	0.0317
31.92	193.3	3.711	1.0400	1.0676	0.0275
32.92	186.3	3.829	1.0172	1.0381	0.0208
33.92	179.8	3.939	0.9940	1.0083	0.0143
34.92	174.3	4.032	0.9705	0.9791	0.0086

EXPERIMENTO #2. R: 4 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
36.92	164.4	4.200	0.9229	0.9117	-0.0112
38.92	155.7	4.347	0.8750	0.8336	-0.0414
40.91	149.5	4.452	0.8268	0.7688	-0.0580
42.91	145.0	4.528	0.7784	0.7186	-0.0598
44.91	142.0	4.578	0.7300	0.6844	-0.0456
46.91	139.0	4.629	0.6816	0.6496	-0.0320
48.91	136.7	4.668	0.6332	0.6228	-0.0104
49.91	134.8	4.700	0.6089	0.6003	-0.0086
51.91	130.5	4.773	0.5605	0.5493	-0.0113
52.91	126.2	4.845	0.5364	0.4984	-0.0380

EXPERIMENTO #3. R: 4

$H_s = 0.0083$, $B_s = 0.0406$, $L_s = 0.0736$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 107.149$, $E_0 = 415.486$ $J_H = 25.13$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	276.0	2.360	1.6640	1.6495	-0.0145
1.94	271.8	2.431	1.6318	1.6141	-0.0178
3.94	268.0	2.495	1.5950	1.5808	-0.0142
5.94	264.4	2.555	1.5563	1.5485	-0.0078
7.93	260.2	2.626	1.5180	1.5101	-0.0079
9.93	256.6	2.687	1.4771	1.4769	-0.0002
11.93	252.7	2.752	1.4359	1.4415	0.0056
13.93	248.6	2.821	1.3943	1.4042	0.0099
15.93	244.4	2.892	1.3519	1.3669	0.0150
17.93	239.6	2.973	1.3095	1.3259	0.0164
19.93	234.8	3.054	1.2662	1.2871	0.0209
21.93	229.9	3.137	1.2222	1.2502	0.0280
23.92	224.7	3.225	1.1778	1.2143	0.0364
24.92	220.4	3.298	1.1564	1.1870	0.0306
25.92	216.5	3.364	1.1344	1.1643	0.0299
27.92	209.2	3.487	1.0894	1.1262	0.0368
29.92	200.4	3.636	1.0442	1.0863	0.0422
31.92	189.1	3.827	0.9986	1.0388	0.0402
32.92	181.5	3.955	0.9757	1.0037	0.0279
33.92	174.8	4.069	0.9525	0.9664	0.0139
34.92	170.0	4.150	0.9289	0.9343	0.0054
36.92	165.1	4.233	0.8812	0.8964	0.0152
38.92	156.1	4.385	0.8336	0.8119	-0.0217
40.91	149.6	4.495	0.7858	0.7421	-0.0437

EXPERIMENTO #3. R: 4 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
42.91	143.8	4.593	0.7379	0.6762	-0.0617
44.91	140.7	4.645	0.6899	0.6405	-0.0494
46.91	137.8	4.694	0.6419	0.6068	-0.0350
48.91	135.5	4.733	0.5938	0.5801	-0.0138
49.91	132.2	4.789	0.5698	0.5412	-0.0286
51.91	128.0	4.860	0.5218	0.4925	-0.0294
52.91	125.0	4.911	0.4978	0.4584	-0.0395

EXPERIMENTO #1. R: 10

$H_s = 0.00410$, $B_s = 0.03936$, $L_s = 0.1103$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 66.734$, $E_0 = 433.316$ $J_H = 1.23$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	340.9	1.562	1.8971	1.9256	0.0285
1.94	337.3	1.623	1.8933	1.9159	0.0225
3.94	333.3	1.691	1.8879	1.9036	0.0157
5.94	329.0	1.763	1.8796	1.8886	0.0090
7.93	324.6	1.838	1.8640	1.8712	0.0072
9.93	319.8	1.919	1.8455	1.8496	0.0041
11.93	315.0	2.000	1.8182	1.8251	0.0069
13.93	309.5	2.093	1.7901	1.7931	0.0030
15.93	304.0	2.186	1.7532	1.7570	0.0038
17.93	298.6	2.277	1.7084	1.7175	0.0091
19.93	292.9	2.374	1.6594	1.6719	0.0125
21.93	287.1	2.472	1.6053	1.6217	0.0164
23.92	280.9	2.577	1.5481	1.5650	0.0169
25.92	274.8	2.680	1.4861	1.5073	0.0211
27.92	268.1	2.793	1.4222	1.4436	0.0214
29.92	261.0	2.913	1.3556	1.3778	0.0222
31.92	253.6	3.038	1.2865	1.3135	0.0271
33.92	243.6	3.207	1.2174	1.2366	0.0192
34.92	238.7	3.290	1.1815	1.2037	0.0222
35.92	232.3	3.398	1.1459	1.1656	0.0198
36.92	224.0	3.538	1.1102	1.1238	0.0136
37.92	214.5	3.699	1.0739	1.0845	0.0106
38.42	204.5	3.868	1.0565	1.0489	-0.0076
38.92	196.7	4.000	1.0380	1.0217	-0.0162
39.42	188.3	4.142	1.0192	0.9891	-0.0301
39.91	182.6	4.238	0.9998	0.9633	-0.0365
40.91	173.5	4.392	0.9607	0.9151	-0.0455

EXPERIMENTO #1. R: 10 Continuación...

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
41.91	162.6	4.576	0.9214	0.8492	-0.0721
42.91	156.5	4.680	0.8818	0.8110	-0.0707
43.91	151.9	4.757	0.8421	0.7823	-0.0598

EXPERIMENTO #2. R: 10

$H_s = 0.00410$, $B_s = 0.04018$, $L_s = 0.1074$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 66.734$, $E_0 = 435.4757$ $J_H = 1.29$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^*-\theta_L$
0.00	341.8	1.584	1.9046	1.9223	0.0177
1.94	337.9	1.649	1.9042	1.9112	0.0070
3.94	334.1	1.714	1.8906	1.8990	0.0084
5.94	330.0	1.783	1.8755	1.8842	0.0088
7.93	325.4	1.861	1.8604	1.8653	0.0050
9.93	320.8	1.939	1.8366	1.8439	0.0073
11.93	315.8	2.023	1.8098	1.8175	0.0078
13.93	310.5	2.113	1.7778	1.7858	0.0080
15.93	305.0	2.206	1.7399	1.7489	0.0090
17.93	299.4	2.300	1.6957	1.7071	0.0114
19.93	294.0	2.392	1.6446	1.6631	0.0185
21.93	288.2	2.490	1.5906	1.6123	0.0217
23.92	282.7	2.583	1.5313	1.5618	0.0305
25.92	276.5	2.687	1.4707	1.5031	0.0324
27.92	269.5	2.806	1.4084	1.4365	0.0281
29.92	262.5	2.924	1.3426	1.3720	0.0294
31.92	254.7	3.056	1.2752	1.3049	0.0298
33.92	245.3	3.215	1.2066	1.2335	0.0269
34.92	239.6	3.311	1.1719	1.1959	0.0240
35.92	232.6	3.430	1.1372	1.1557	0.0185
36.92	223.5	3.583	1.1023	1.1121	0.0098
37.42	218.6	3.666	1.0845	1.0920	0.0075
37.92	212.4	3.771	1.0668	1.0690	0.0023
38.42	204.0	3.913	1.0491	1.0400	-0.0091
38.92	198.0	4.014	1.0305	1.0190	-0.0116
39.42	190.8	4.136	1.0120	0.9911	-0.0208
39.91	184.1	4.249	0.9931	0.9610	-0.0321
40.91	171.6	4.461	0.9549	0.8932	-0.0617
41.91	164.1	4.588	0.9162	0.8480	-0.0682
42.91	159.4	4.667	0.8774	0.8193	-0.0581
43.91	154.4	4.752	0.8385	0.7887	-0.0498
45.91	138.4	5.022	0.7608	0.6969	-0.0639

EXPERIMENTO #3. R: 10

$H_s = 0.00411$, $B_s = 0.04031$, $L_s = 0.1078$, $H_t = -0.1047$, $V_i = 66.634$, $E_0 = 434.897$ $J_H = 1.25$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	341.4	1.581	1.8853	1.9227	0.0374
1.94	336.9	1.657	1.8986	1.9098	0.0113
3.94	333.0	1.723	1.8858	1.8972	0.0113
5.94	328.7	1.795	1.8727	1.8814	0.0086
7.93	324.3	1.870	1.8529	1.8630	0.0101
9.93	319.2	1.956	1.8342	1.8387	0.0045
11.93	314.1	2.042	1.8064	1.8110	0.0047
13.93	308.6	2.135	1.7742	1.7772	0.0030
15.93	303.5	2.221	1.7314	1.7422	0.0108
17.93	297.5	2.323	1.6884	1.6965	0.0081
19.93	291.8	2.419	1.6374	1.6491	0.0116
21.93	286.5	2.509	1.5801	1.6021	0.0220
23.92	280.1	2.617	1.5229	1.5426	0.0197
25.92	273.9	2.722	1.4611	1.4837	0.0226
27.92	267.7	2.826	1.3961	1.4250	0.0289
29.92	258.1	2.989	1.3338	1.3383	0.0045
31.92	250.8	3.112	1.2644	1.2783	0.0139
33.92	241.8	3.264	1.1945	1.2137	0.0192
35.92	229.5	3.472	1.1241	1.1427	0.0186
36.42	224.0	3.565	1.1070	1.1168	0.0098
37.42	217.4	3.677	1.0704	1.0896	0.0193
37.92	210.0	3.802	1.0529	1.0626	0.0097
38.92	194.0	4.072	1.0168	1.0062	-0.0105
39.91	180.2	4.306	0.9792	0.9444	-0.0347
40.91	168.6	4.502	0.9409	0.8789	-0.0620
41.91	159.0	4.664	0.9023	0.8204	-0.0819
42.91	154.6	4.738	0.8635	0.7936	-0.0699
43.91	150.5	4.808	0.8247	0.7689	-0.0558