

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA
DE V(IV,V) CON ÁCIDO MALÓNICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE
FUERZAS ELECTROMOTRICES EN KCl 3.0 M A 25 °C**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Zolibetmar Cristina
Pérez Nadal, para optar al título de
Licenciada en Química

Caracas, octubre 2012

Drs. Mary Lorena Araujo Freschi y José Daniel Martínez, Profesores e Investigadores Titular y Asistente de la Universidad Central de Venezuela (UCV)

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA
DE V(IV,V) CON ÁCIDO MALÓNICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE
FUERZAS ELECTROMOTRICES EN KCl 3.0 M A 25 °C**

que presenta la Br. Zolibetmar Cristina Pérez Nadal, C.I. 18.829.800, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

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

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA
DE V(IV,V) CON ÁCIDO MALÓNICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE
FUERZAS ELECTROMOTRICES EN KCl 3.0 M A 25 °C**

presentado por la Br. Zolibetmar Cristina Pérez Nadal, C.I. 18.829.800, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos establecidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José D. Martínez
(Tutor)

Dr. Vincent Piscitelli
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

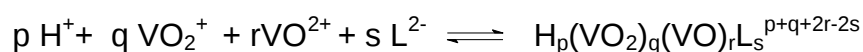
RESUMEN

En el presente trabajo fueron estudiados los sistemas: H^+ - ácido malónico y H^+ - V(IV,V) - ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0M (medio iónico inerte) y a 25°C. El análisis de los datos mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP arrojó los siguientes resultados:

- Para el sistema H^+ - ácido malónico se obtuvieron los siguientes valores de pKa

Reacción	pK _a (3σ)
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	2.54(2)
$HC^- \rightleftharpoons C^{2-} + H^+$	4.99(5)

- Para el sistema H^+ - V(IV,V) - ácido malónico se determinaron los siguientes complejos con sus respectivas constantes de formación β_{pqrs} de acuerdo con la reacción general:



Complejos	log $\beta_{pqrs}(3\sigma)$			
HOV_2O_3L	29.2 (2)	29.1 (2)	29.1 (2)	29.2 (2)
$[V_2O_3L]^+$	33.8 (1)	33.7 (1)	33.7 (1)	33.6 (1)
$[HV_2O_3L]^{2+}$	36.48 (7)	36.48 (7)	36.49 (7)	36.48 (7)
$HV_2O_3L_2$	40.9 (2)	40.9 (2)	40.9 (2)	41.0 (1)
$\sigma(\theta_L)$	0.051			
$\sigma(\theta_B)$		0.141		
$\sigma(\theta_C)$			0.111	
$\sigma(\theta_{Lf})$				0.118

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, por un día más de vida, por levantarme en mis caídas y demostrarme que si se puede seguir adelante, por darme la fuerza que necesitaba para llegar hasta aquí, por ayudarme a obtener este logro tan importante. A ti, mil gracias.

A mi abuelo, Ancer Pérez, gracias abuelito por cuidarme y protegerme desde el cielo, gracias por ser la luz en mi camino y por escucharme en mis momentos más difíciles. Simplemente, GRACIAS por ser mi ángel guardián.

A mi madre Zilbemar, por ser mi modelo a seguir, mi pilar y mi fortaleza. Gracias por apoyarme en toda esta etapa de mi vida.

A mi abuela Nelly, por preocuparte y desvelarte por mí, por estar conmigo en todo momento, por tus bendiciones y tu gran amor.

A mis tutores, Mary Lorena Araujo y José Daniel Martínez por aceptarme, motivarme y ayudarme en la realización de este trabajo.

A mis mejores amigas, Rotxy y Jessica, porque a pesar de tantos años me han demostrado que su amistad es pura y sincera, gracias por darme ánimos y por siempre estar en las buenas y en las malas.

A mis amigos, Nelson, Gregory, Stefanie, Francisco, Jesús, Eloy y Anthony, gracias chicos por las alegrías, por las risas, por los buenos momentos, por su apoyo incondicional y sobre todo por brindarme su amistad.

SÍMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , Vanadio (V), Vanadio (IV), ácido malónico (H_2L), respectivamente
h, b, c, l	Concentraciones en equilibrio de H^+ , Vanadio (V), Vanadio(IV), ácido malónico (H_2L), respectivamente
β_{pqrs}	Constante de estabilidad
C_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r,s)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), Pila REF // S / EV
E_o	Potencial estándar (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución madre de ácido fuerte (K, H) Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl3.0 M
{OH}	Disolución madre de base fuerte K (Cl, OH) 3.0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/ L
mM	milimoles/ L
Ns	nº de experimentos
Np	nº de puntos de un experimento
Nk	nº de complejos
<i>pH</i>	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	Nº medio de moles de H^+ asociados / mol de V (V)
θ_C	Nº medio de moles de H^+ asociados / mol de V (IV)
θ_L	Nº medio de moles de H^+ asociados / mol de ligando

ÍNDICE

Tabla de contenido

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El vanadio como elemento	2
1.2. Química del vanadio (IV)	3
1.3. Química del vanadio (V)	10
1.4. Complejos de valencia mixta de V(IV,V)	15
1.5. El ácido malónico	18
1.6. Complejos de vanadio (IV) con ácido malónico (H ₂ C)	20
1.7. Complejos de vanadio (V) con ácido malónico (H ₂ C)	26
1.8. Complejos de vanadio (IV,V) con ácido malónico (H ₂ C)	27
2. FUNDAMENTOS TEORICOS	28
2.1. Actividad y coeficiente de actividad	29
2.2. Escala de actividades	32
2.3. Medidas de fuerzas electromotrices <i>emf</i> (H)	33
3. OBJETIVOS	35
3.1. Objetivo General	36
3.2. Objetivos específicos	36
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
4.1. Reactivos y Disoluciones	38
4.2. Instrumentos de medida	39
4.3. Procedimiento de medida	39
4.4. Análisis de los datos	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
5.1. Parámetros E ₀ y j de la pila	44
5.2. Sistema H ⁺ - ácido malónico	44
5.3. Sistema H ⁺ - V(IV,V) - ácido malónico	47
6. CONCLUSIONES	59

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
8. APÉNDICE	67
8.1. Sistema H^+ - ácido malónico.....	68
8.2. Sistema H^+ - V(IV,V) - ácido malónico	72

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El vanadio como elemento

El vanadio en general es un metal de transición. En estado puro es de color blanco grisáceo, blando y dúctil. Resiste muy bien a la acción corrosiva del H_2SO_4 y HCl , pero no al HF y HNO_3 .¹ Su número y peso atómico son 23 y 50.942, respectivamente. Es el 22º elemento más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en 68 minerales diferentes y se extrae principalmente en Sudáfrica, Rusia y China, donde se encuentran las mayores reservas.² Los minerales más importantes son un sulfuro complejo llamado *patronita*, VS_4 , la *vanadinita* $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$ y la *carnotita* $[\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}]$, este último es más importante como mineral de uranio, pero el vanadio también se puede recuperar.³ Este elemento está también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela y se puede separar de los mismos como porfirinas de oxovanadio (IV).⁴

Es muy raro obtener el vanadio en estado muy puro debido a que es muy reactivo con respecto al oxígeno, nitrógeno y carbono, a las elevadas temperaturas que se usan en los procesos convencionales termometalúrgicos. Como su principal uso comercial es en aleaciones de aceros y de hierro colado, a los que imparte ductilidad y resistencia al choque, la producción comercial se limita en su mayor parte a la obtención de una aleación de hierro, el *ferrovanadio*.⁴

El vanadio es ampliamente usado en procesos industriales que incluyen la producción de aceros especiales, aleaciones resistentes a altas temperaturas, en la industria del vidrio, en la manufactura de pigmentos y pinturas, síntesis de polímeros, producción de cerámicas y como catalizador. El vanadio también es importante en lo que se refiere a aspectos ambientales, ya que ha sido emitido al ambiente principalmente desde fuentes industriales, especialmente refinerías de petróleo y

plantas energéticas que utilizan combustible y carbón, ricos en vanadio. Tales fuentes pueden movilizar cantidades apreciables de vanadio e incrementar sus niveles naturales en el ambiente.^{3,5}

El vanadio es un elemento ultratraza en los mamíferos y no ha sido probado que sea esencial para los seres humanos, pero sí para otras especies tales como pollos y ratas en las cuales su deficiencia causa, por ejemplo, alteraciones del metabolismo lipídico. En otros animales como las cabras, su déficit provoca abortos y disminución de producción de leche, anormalidades físicas y esqueléticas en los miembros y aumento de los niveles de glucosa sanguínea. En ratas los compuestos de vanadio regulan los niveles de hormona tiroidea en sangre y afectan el metabolismo de la glucosa y los lípidos, además tienen un efecto diurético y natriurético (sustancia que aumenta la excreción urinaria de ión sodio) e inhiben la actividad de la $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{ATPasa}$ en riñón, cerebro y corazón.⁶

El vanadio posee estados de oxidación que van desde el +3, +4 al +5, siendo menos comunes el +1 y +2, lo que hace que forme muchas especies complejas. Es anfótero, generalmente básico en estados de oxidación bajos y ácidos en los altos.⁷

1.2. Química del vanadio (IV)

La química del vanadio(IV) en solución acuosa está basada exclusivamente en la del ion vanadilo de color azul $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} , de configuración electrónica externa d^1 , **figura 1**,⁸ el cual es uno de los iones más estables conocidos. Tiene la estructura del rutilo distorsionada donde un enlace (el $\text{V}=\text{O}$) es mucho mas corto que los otros.⁴

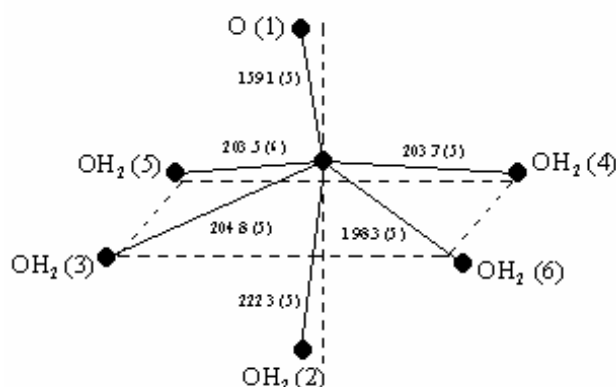


Figura 1. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.⁸

El enlace $\text{V}=\text{O}$ es un enlace múltiple que consta de un enlace σ superpuesto a otro de donación $p\pi-d\pi$ de oxígeno a vanadio. El grado de donación depende de la tendencia que presente el átomo de oxígeno a ceder electrones y el átomo de vanadio a aceptarlos. El oxígeno cede electrones a consecuencia de su elevada densidad electrónica por tener la capa de valencia llena y ser un átomo de escaso volumen. Esta tendencia a ceder electrones del oxígeno no se modifica por los ligandos coordinados al grupo VO^{2+} mientras que las propiedadesceptoras del átomo de vanadio sí resultan afectadas por los ligandos, ya que al coordinarse estos por intermedio de enlaces σ , aumenta la densidad electrónica en el átomo de vanadio, por lo que presentará menor tendencia a aceptar electrones, resultando menor la donación $p\pi-d\pi$. Con ello se produce una disminución en la fuerza del enlace, desplazándose a menores frecuencias la vibración de tensión $\text{V}=\text{O}$. Por lo tanto, cuanto mayor es la capacidad dadora σ de los ligandos menor será el orden de enlace $\text{V}=\text{O}$.⁹

La frecuencia de estiramiento $\text{V}=\text{O}$ es muy sensible a la naturaleza del ligando *trans*, los dadores que aumentan la densidad electrónica sobre el metal reducen al mismo tiempo sus propiedadesceptoras frente al oxígeno y causan, en consecuencia,

una disminución en el carácter de doble ligadura del enlace V=O y en la frecuencia de estiramiento. Por la misma razón, los espectros EPR y electrónicos del ion VO^{2+} son sensibles a la naturaleza del disolvente. Debido a la intensidad de los enlaces π del VO en los compuestos de vanadio (IV), la interpretación de los espectros electrónicos no es tan simple como lo sería en un complejo octaédrico corriente. Todos estos complejos se hidrolizan fácilmente y son oxidados por el aire.¹⁰

Para los complejos de vanadilo con ligandos con átomos de O y N dadores se observan en el espectro una serie de bandas características que se asignan a las siguientes frecuencias.

$\nu_a(\text{V-O})$	580-640 cm^{-1}
$\nu_s(\text{V-O})$	350-380 cm^{-1}
$\delta(\text{O-V-O})$	400-540 cm^{-1}
$\nu(\text{C-V-O})$	1350-1450 cm^{-1}
$\nu(\text{V-N})$	310-400 cm^{-1}

Se ha observado además, que la posición de las bandas asignadas al enlace V=O no solo va a estar relacionada con las características de los ligandos coordinados al vanadio, sino también con la estructura del compuesto. Los complejos de oxovanadio(IV) suelen presentar índices de coordinación cinco y seis. Con el primero, la estructura preferente es pirámide de base cuadrada, aunque el ángulo O-V-X suele ser mayor de 90° ya que el átomo de vanadio no se sitúa en el mismo plano que los cuatro átomos ecuatoriales.^{11,12} En este tipo de compuestos, la introducción de un sexto ligando da lugar a la formación de complejos octaédricos, en los cuales se debilita la fuerza y el orden de enlace V=O produciéndose desplazamientos a menores frecuencias de la banda asignada a dicho enlace, siendo más intenso el desplazamiento a mayor carácter básico de Lewis del sexto ligando, influyendo también factores de impedimento estérico.¹³

Existe una variedad extremadamente amplia de complejos de oxovanadio (IV) que, dependiendo de la naturaleza de los ligandos y de las condiciones de reacción, pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos, y pentacoordinados, donde la estereoquímica es la de la pirámide cuadrada, o si no, hexacoordinados, que contienen un octaedro distorsionado.^{4,14} Los compuestos pentacoordinados se unen con facilidad a un sexto ligando convirtiéndose en octaédricos como se observa en la **figura 2**.¹⁵

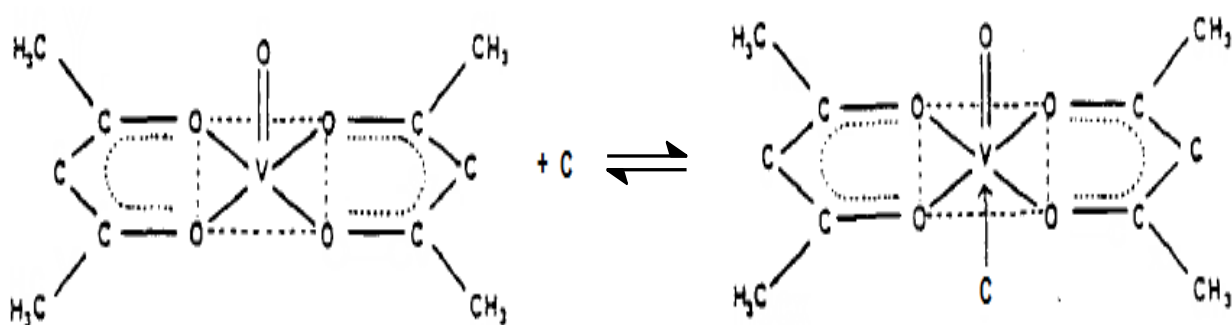


Figura 2. Ejemplo de adición de un nuevo ligando C, sobre una estructura pentacoordinada, para dar a lugar un complejo octaédrico.¹⁵

El ion VO^{2+} tiene una geometría de bipirámide tetragonal,¹⁶ aunque se han encontrado complejos con geometría bipirámide trigonal,¹⁷ **figura 3**.¹⁶

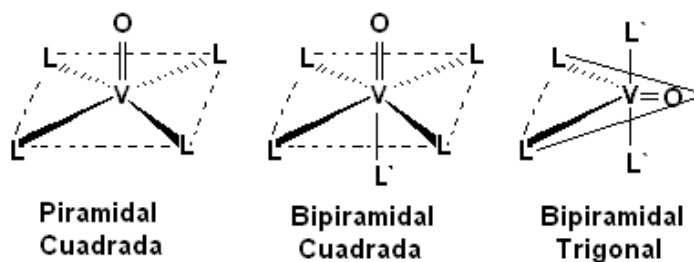


Figura 3. Geometrías características del ion vanadilo (IV).¹⁶

En lo referente a los espectros electrónicos, la mayoría de los oxocomplejos de vanadio(IV) estudiados presentan tres bandas de baja intensidad ($\epsilon \sim 5-100$) a temperatura ambiente, en la región de $7.500-30.000 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas comúnmente se localizan en unos márgenes de $11.000-16.000 \text{ cm}^{-1}$ (I), $14.500-19.000 \text{ cm}^{-1}$ (II), $20.000-30.000 \text{ cm}^{-1}$ (III), esta última con frecuencia es enmascarada por bandas de transferencia de carga que son más intensas.

En base al esquema de niveles moleculares propuesto por Ballhausen y Gray¹⁸ para el ión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ con simetría C_{4v} , dichas bandas se pueden asignar a las siguientes transiciones (se consideran las distintas notaciones).

Banda I	${}^2B_2 \rightarrow E(I) \text{ ó } b_2 \rightarrow e_g^* \text{ ó } d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$
Banda II	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1 \text{ ó } b_2 \rightarrow b_1^* \text{ ó } d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$
Banda III	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1 \text{ ó } b_2 \rightarrow b_1^* \text{ ó } d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$

Aunque este modelo de datos experimentales presentados por muchos complejos de vanadio (IV), ha sido parcialmente cuestionado en algunos aspectos, hoy en día continua siendo ampliamente aceptado y utilizado.^{19,20}

Como se dijo anteriormente, el ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se coordinan a él. En la **figura 4**, se muestra los niveles de energía del campo cristalino octaédrico del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.^{21,22}

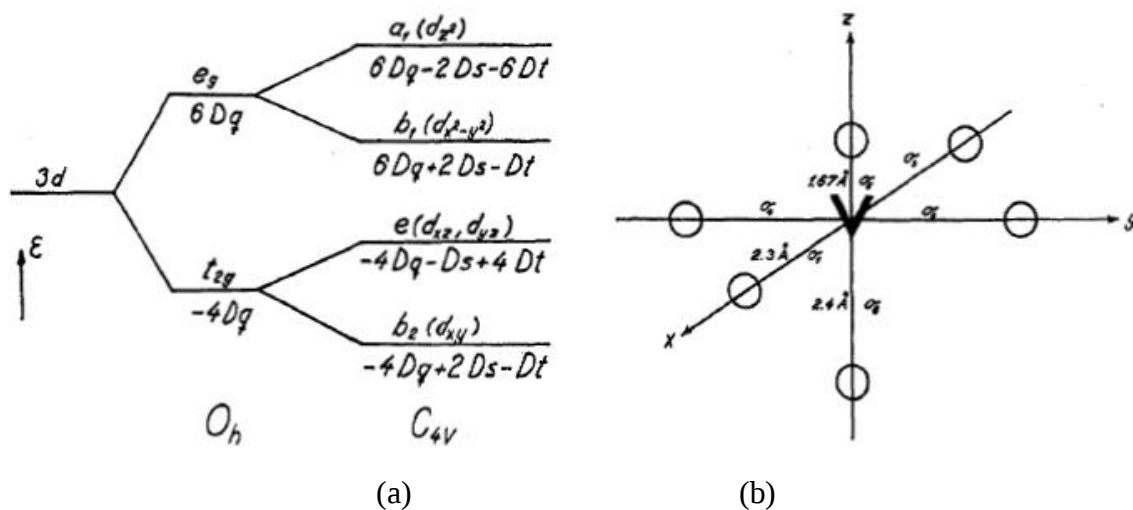


Figura 4. (a) Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s - 5D_t) > 0$, (b) Estructura del ión complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.¹³

El vanadio (IV) en disolución es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ formando las especies $VOOH^+$, $[(VO)_2(OH)_2]^{2+}$ y $VO(OH)_2$.^{21,23,24} **figura 5.**²⁵

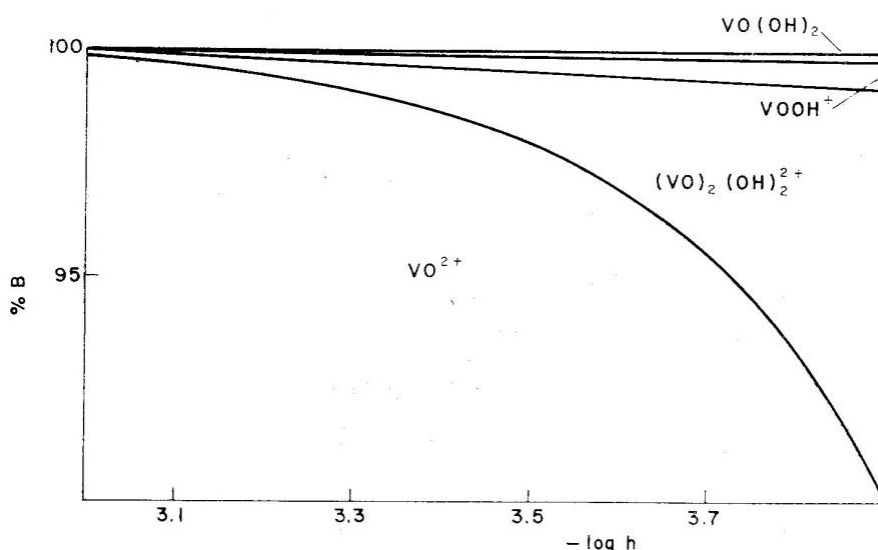


Figura 5. Diagrama de distribución de especies del vanadio (IV) (KCl 3.0 M, 25 °C).²⁵

En la **tabla 1** se muestran las constantes de equilibrio para la hidrólisis del VO^{2+} en KCl 3.0 M a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotrices (*emf*) considerando la reacción general [1].²⁵



Tabla 1. Especies y constantes reportadas para la hidrólisis del VO^{2+} en KCl 3.0 M a 25°C por medio de medidas de fuerza electromotrices (*emf*).²⁵

Especie	$-\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$
$[\text{VO}(\text{OH})]^+$	6.4(>5.6) ^a
$[(\text{VO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	7.45(4)
$\text{VO}(\text{OH})_2$	10.0(>9.7) ^a
$\sigma(\theta_B)$	0.002

Los compuestos de oxovanadio (IV) son paramagnéticos, presentando, a temperatura ambiente, valores de $\mu = 1.7 - 1.8$ M.B, como corresponde a un electrón desapareado (d^1).²⁶

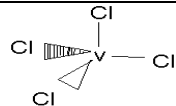
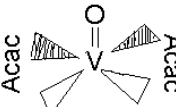
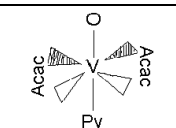
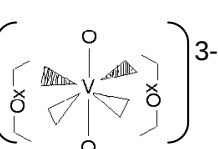
A *pH* 4 precipita $\text{VO}(\text{OH})_2$ como un sólido gris pardo, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos(IV) de estequiometría todavía no bien establecida, aunque sí se han aislado, a partir de disoluciones alcalinas, cristales cuya estructura corresponden a la fórmula $(\text{V}_{18}\text{O}_{42})^{2-}$.⁸

1.3. Química del vanadio (V)

El vanadio(V) tiene la configuración electrónica del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este es poco soluble en agua.²⁷

El vanadio(V) forma complejos con números de coordinación entre 4 y 8, los cuales presentan principalmente estructuras geométricas tetraédrica, piramidal cuadrado y octaédrica, **tabla 2.**²⁸

Tabla 2. Estructuras geométricas del vanadio (V).²⁸

VALENCIA	ESTRUCTURA GEOMÉTRICA	FÓRMULA CONDENSADA	EJEMPLO
V(V)	Tetraédrico	VCl_4^-	
	Piramidal cuadrado	$VO(acac)_2$	
	Octaédrico	$VO(acac)_2py$	
		$[VO_2Ox_2]^{3-}$	

En disoluciones de vanadio(V) muy diluidas de concentración total $B \leq 10^{-5}$ M, en el medio iónico (H, Na)ClO₄ 0.5 M ligeramente ácido y a 25 °C, solamente se forman el catión vanadilo, [VO(H₂O)₅]²⁺ brevemente VO₂⁺ ($pK_a = 3.30$), la molécula neutra HVO₃ ($pK_a = 7.00$) y el ion *metavanadato* VO₃⁻ ($pK_a = 7.7$), **figura 6**.^{29,30}

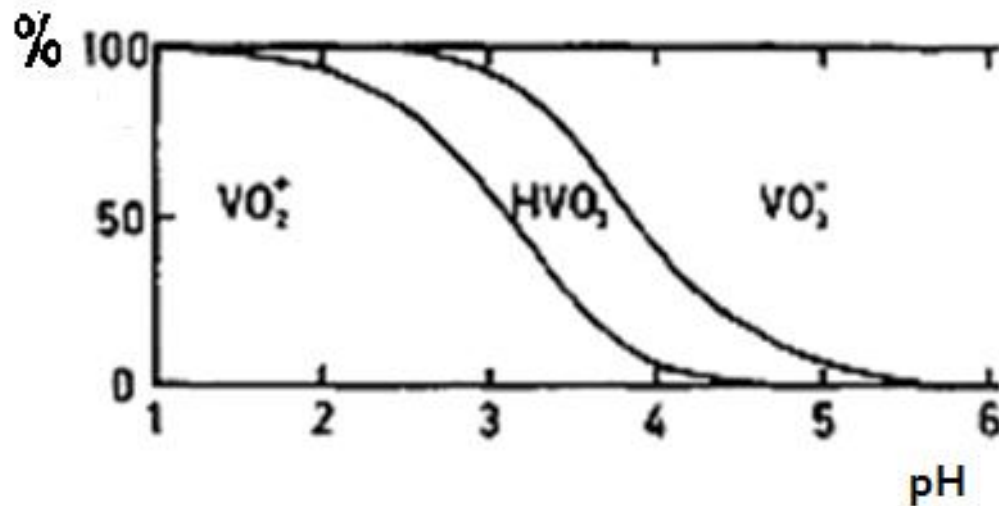
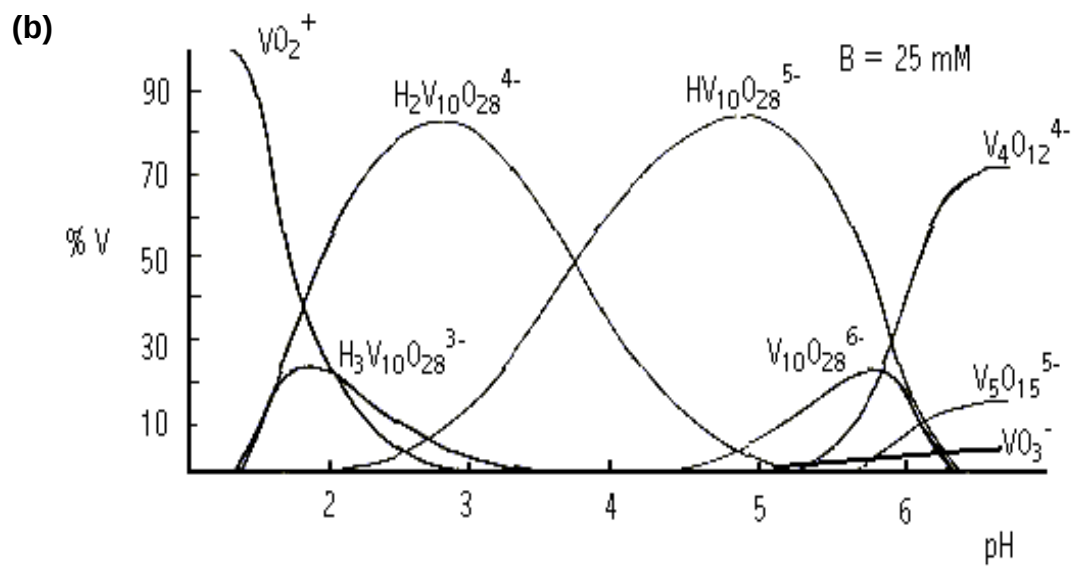
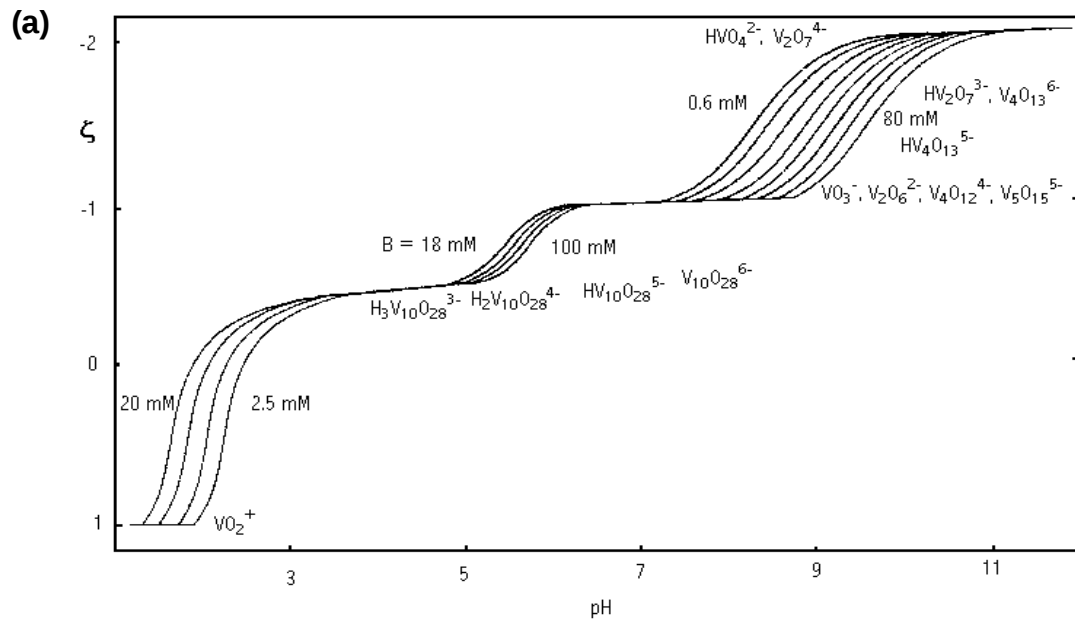


Figura 6. Diagrama de distribución de especies para una concentración total de vanadio(V) $B \leq 10^{-5}$ M en (H, Na)ClO₄ 0.5 M y a 25 °C.^{29,30}

Pero, en disoluciones de vanadio(V) más concentradas, cuando se representa la carga por átomo de V(V), ζ , en función del pH para distintos valores de la concentración total de vanadio(V) $B = 0.1$ M, **figura 7a**, se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $-0.6 \leq \zeta \leq -1.0$, que se denomina *región de inestabilidad*.^{30,31} En medio ácido se forman además del catión VO₂⁺, una serie de *decavanadatos* H_nV₁₀O₂₈ⁿ⁻⁶ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso; y en medio alcalino, otros vanadatos incoloros de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y de la

concentración total de vanadio(V) **B.**³¹⁻³⁶ En las **figuras 7b** y **7c** se representan los diagramas de distribución de especies respectivos.



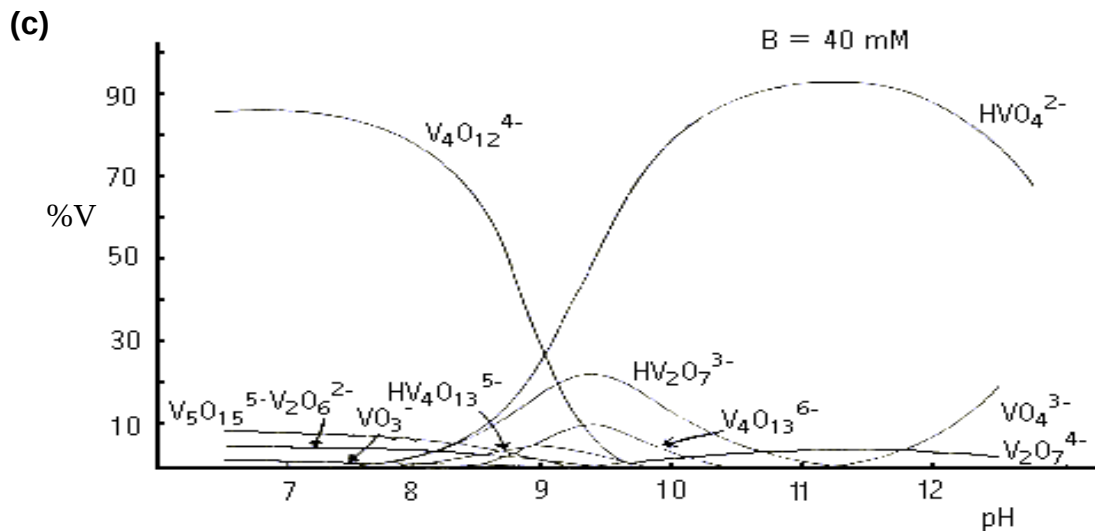


Figura 7. (a) Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y de la concentración total de vanadio(V) **B** y diagramas de distribución de especies en medio ácido (b) y alcalino (c).³¹⁻³⁶

Actualmente se aceptan, en los intervalos de pH , ζ y a 25 °C, las especies indicadas en la **tabla 3**.

Tabla 3. Especies de vanadio (V) formadas en disolución acuosa.³⁶

pH	ζ	Complejos
1 - 4	-1 - 0.5	VO_2^+ , $H_nV_{10}O_{28}$ ($n = 3 - 0$)
5 - 7	0.6 - 1	$V_{10}O_{28}^{6-}$, VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_5O_{15}^{5-}$
8 - 10	1 - 2	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$
10 - 14	2 - 3	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}

En la **tabla 4**, se muestran las constantes de VO_2^+ en KCl 3.0 M a 25°C en la zona ácida, reportadas en la bibliografía, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotrices, según la reacción [2].⁴⁰

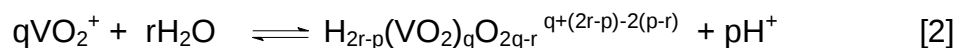


Tabla 4. Constantes de formación del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+$ obtenidas en la zona ácida, en KCl 3.0 M a 25°C, reportadas en la bibliografía.

Especie	$-\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$
$[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$	6.83(4)
$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$	9.36(5)
$[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$	14.23(8)
$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	20.5(>20.2) ^a
VO_3^-	6.99(2)
$\sigma(\theta_B)$	0.010

^a constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{\text{pqr}}) > 20\%$

El vanadio(V) también puede formar en disolución acuosa heteropolianiones como el ion $[\text{Mn}^{\text{IV}}_{13}\text{V}^{\text{V}}_{30}]^{9-}$, polivanadatos de valencia mixta como el ion $[\text{V}^{\text{V}}_3\text{V}_7^{\text{IV}}_{28}]^{13-}$, peroxivanadatos como el catión $[\text{V}(\text{O}_2)_3\text{bipy}]^+$ y complejos con diferentes tipos de ligandos como $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{NTA})]^{2-}$, $[\text{VO}_2(\text{EDTA})]^{3-}$, etc.²⁷

El vanadio tiene una posición excepcional entre los biometales, debido a que sus formas catiónicas y aniónicas pueden participar en procesos biológicos. Respecto a sus formas aniónicas como vanadatos (V) y en sus formas catiónicas, principalmente como VO^{2+} , VO_2^+ y algunas veces como V^{3+} , el vanadio se comporta como un típico metal de transición, al competir con otros cationes metálicos, cuando se trata de coordinarse con los ligandos presentes en el medio en el que se encuentre. Este hecho en conjunto con

la facilidad que posee el vanadio de cambiar sus ambientes de coordinación así como sus estados de oxidación, pudieran ser los responsables de su comportamiento como biometal, características sumamente importantes que sugieren el estudio del comportamiento de los complejos de vanadio con los diferentes ligandos que forman parte de los sistemas biológicos.^{37,38}

1.4. Complejos de valencia mixta de V(IV,V)

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, cuya característica fundamental son sus estados de oxidación diferente, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplaza estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos.

En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico. Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones.

En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aún más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.^{38,39}

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio (IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente.

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el formado por las especies $V_2O_3^{3+}$, $V_2O_3(OH)_2^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $V_2O_3(OH)_4^-$, con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{011} = 10^{1.51(3)}$, $\beta_{211} = 10^{-2.82(3)}$, $\beta_{311} = 10^{-7.5(1)}$ y $\beta_{411} = 10^{-10.5(1)}$, según la reacción general [3].⁴⁰

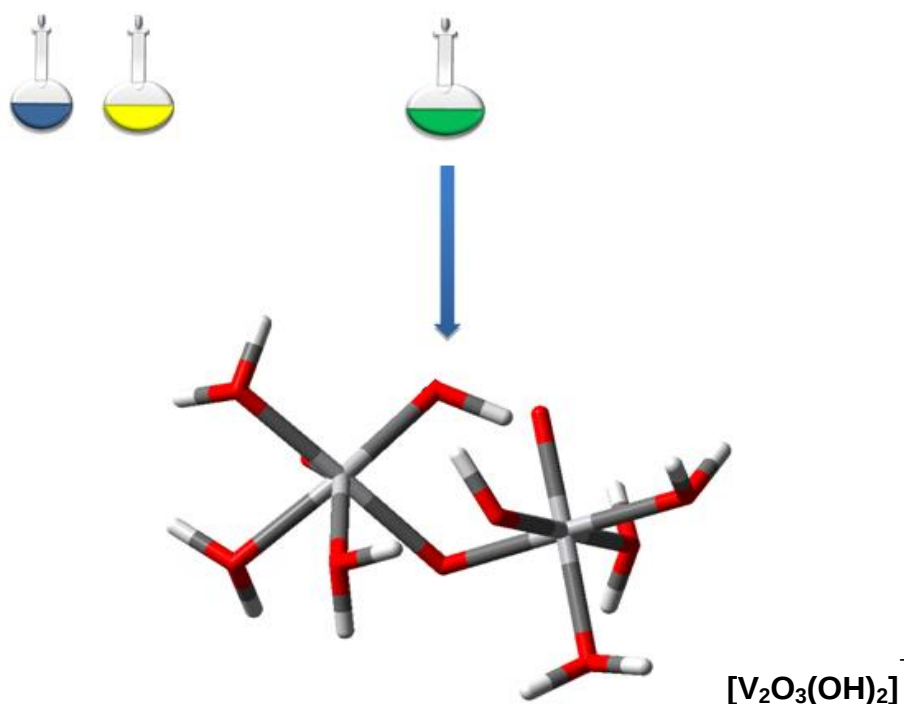
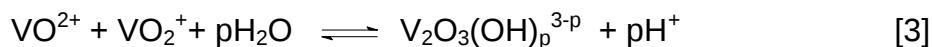


Figura 8. Estructura del complejo $[V_2O_3(OH)_2]^+$ obtenido a partir de la reacción [3].

El ion $V_2O_3^{3+}$ también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.⁴¹

La asociación de los iones VO^{2+} y VO_2^+ para formar el dímero $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ tiene una constante de asociación ≈ 32 , la cual se puede comparar con el valor 133 que caracteriza la bien conocida asociación de dos iones HCrO_4^- para formar el dímero $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en KCl 3.0 M a 25 °C.⁴⁰

En el estudio de la hidrólisis del ion $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ por medio de medidas simultáneas de *emf*(H) y espectrofotometría *UV-Vis* en KCl 3.0 M a 25 °C en la región $650 \leq \lambda \leq 1100\text{nm}$, alcalizando disoluciones equimoleculares de VO^{2+} y VO_2^+ , se observó que en esta región no absorben, ni el ion VO_2^+ , ni los decavanadatos, pero si lo hace el ion VO^{2+} , el cual tiene un espectro característico con un máximo ($\epsilon_{\text{VO}} = 16.6 (2) \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) para $\lambda = 775 \text{ nm}$.³⁹

Ahora bien, cuando el $\text{pH} \geq 2$ el color de la disolución cambia del azul típico del ion VO^{2+} a un verde característico cada vez más intenso, aumentando considerablemente la absorbancia en un espectro que presenta tres máximos en $555 \leq 1025 \leq 900\text{nm}$, tal como se observa en la **figura 9**.

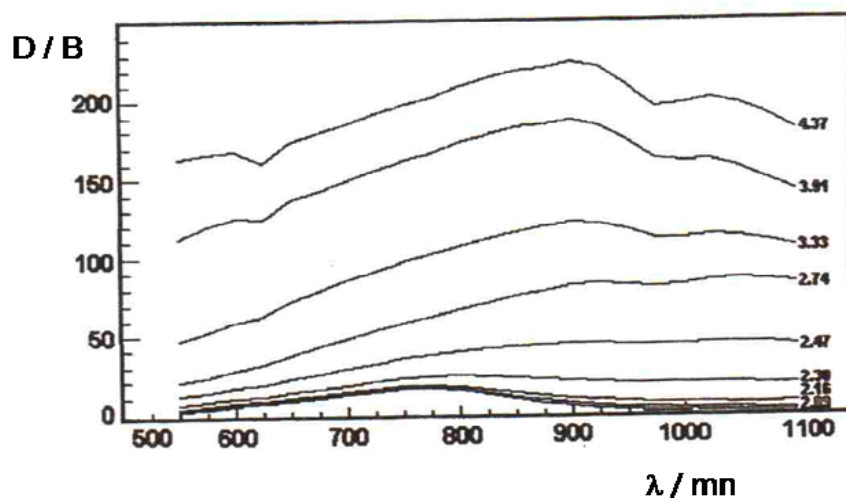


Figura 9. Espectro de absorción D/B (Absorbancia/Concentración total de Vanadio) vs. *pH* de una disolución equimolecular de vanadio(IV) y vanadio(V) (KCl 3.0 M, 25 °C)

1.5. El ácido malónico

El ácido malónico o ácido propanodióico (también llamado ácido carboxiacético, dicarboximetano, o ácido metanodicarbónico) es un ácido dicarbónico con estructura $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, cuya masa molecular es 104g/mol. Su nombre deriva de la palabra latina *malum* que significa manzana. La forma ionizada del ácido malónico así como sus ésteres y sales se les conoce como malonatos. La **figura 10** muestra su estructura.

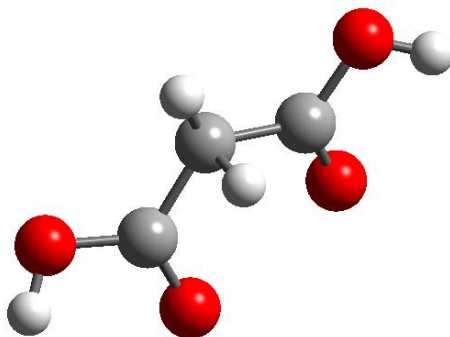


Figura 10. Estructura del ácido malónico.⁴³

Una preparación clásica⁴² del ácido malónico parte del ácido acético. Este ácido es clorado a ácido cloroacético. A continuación con carbonato sódico se genera la sal sódica, ésta se hace reaccionar con cianuro sódico obteniendo el cianoacetato a través de una sustitución nucleófila donde el CN^- reemplaza al átomo de cloro. El grupo ciano puede ser hidrolizado con sosa a carboxílico, donde el malonato de sodio resultante, mediante acidificación, conduce al ácido malónico.

Entre las características bioquímicas, un derivado del ácido malónico, el malonil-CoA, es el precursor de la biosíntesis de ácidos grasos; inhibe a la succinato deshidrogenasa en el ciclo del ácido cítrico y la sal cálcica del ácido malónico se encuentra en la raíz de remolacha.⁴⁴

El ácido malónico se halla presente, por ejemplo, en el jarabe de remolacha, pero se encuentra poco extendido en el reino vegetal. Su nombre se debe al primer método de obtención, por oxidación del ácido málico (*acidummalicum*).⁴⁴

El ácido malónico cristalizado funde a 135.6 °C; ligeramente por encima de esta temperatura desprende dióxido de carbono y se transforma en ácido acético.⁴⁴

El ácido malónico es tóxico. Ya hace 100 años que se sabe que su presencia inhibe en el cuerpo la función del oxígeno, (lo mismo que el cobalto) y favorece la formación de tumores. Este ácido es producido por las distintas fases de los trematodos*, y es contenido en algunos alimentos comunes. Siempre que en el organismo haya fases de trematodos en evolución, se detecta la presencia de ácido malónico.⁴⁴

El ácido malónico bloquea el ciclo de Krebs por el cual se genera energía en las células, y este bloqueo conduce a la formación de tumores. Se halla sólo en productos vegetales, nunca se encuentra en estado libre en animales o humanos sanos. En estos sólo se encuentra el Malonil Coenzima A.

El ácido malónico es un potente inhibidor del metabolismo, un inhibidor del uso del oxígeno y un reductor del glutathione, disminuyendo así la inmunidad de la persona afectada. Por lo tanto, es necesario ser muy cuidadosos y evitar de ingerir alimentos que contengan este ácido.⁴⁴

**Nota: Los trematodos o tremátodos son una clase del filo de gusanos platelmintos que incluye especies parásitas de animales, algunas de las cuales infectan al hombre. Son conocidos comúnmente por duela*

En cuanto a sus propiedades ácido-base, en la **tabla 5**, se muestran los valores de las constantes de acidez en términos de pK_a , reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades. El valor del pK_{a1} y pK_{a2} corresponden a la desprotonación de grupos carboxílicos.

Tabla 5. Constantes de acidez del ácido malónico en términos de pK_a , reportadas en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 0.1M/ 25 °C	2.60*	5.29*	45
KCl 0.1M/ 25 °C	2.60*	5.25*	46
KCl 0.1M/ 25 °C	2.625*	5.269*	47
KCl 0.1M/ 20 °C	2.7*	5.2*	48
KCl 0.2M/ ¿? °C	2.69*	5.24*	49
KCl 0.2 M/ 25 °C	2.59(1)	5.15(2)	50
KCl 3.0 M/ 25°C	2.67(2)	5.14(3)	51
KCl 3.0 M/ 25°C	2.80(1)	5.20(3)	52
NaClO ₄ 1.0 M/ °C	2.61(5)	5.06(3)	53

*errores no reportados

Se observa que a pesar de estar en escalas de actividades diferentes, los valores de pK_a son similares entre sí.

1.6. Complejos de vanadio (IV) con ácido malónico (H₂C)

El vanadio como agente antidiabético despertó un gran interés en la comunidad científica internacional. En 1899, investigadores franceses liderados por Lyonnet, reportaron una mejora en pacientes diabéticos tratados durante tres semanas con metavanadato de sodio sin ningún efecto secundario. Sin embargo, tras el descubrimiento de la insulina en 1922, y su adopción como medicamento ideal para el tratamiento de la diabetes mellitus (DM), las investigaciones en este campo sufrieron una larga interrupción.⁵⁴

Por otra parte, la exploración de los efectos biológicos del vanadio en plantas y animales continuó descubriéndose entre otros, que producía un incremento en la oxidación de los fosfolípidos así como una modesta reducción del nivel de colesterol en el plasma, comprobada por los ensayos clínicos realizados en humanos a mediados de los 60's. A partir de entonces, el rol biológico del vanadio ha evolucionado hasta ser reconocido en los 80's como un metal ultra traza esencial, con una función biológica elusiva y muchos posibles roles regulatorios en el organismo, frecuentemente relacionados con rutas metabólicas de glucosa y lípidos, y con efectos enzimáticos tanto estimulantes como inhibitorios. En este contexto, una pauta importante la marcó el descubrimiento del potente efecto inhibitorio del vanadio en estado de oxidación +5, sobre las proteínas tirosina fosfatasas (Na^+ , K^+ -ATPasas y Ca^{2+} -ATPasas) causado por su semejanza química y estructural con el PO_4^{3-} .⁵⁵⁻⁵⁷ Su tamaño ligeramente mayor, produce la inhibición irreversible de enzimas fosfato dependientes como las ATPasas. El hecho que el vanadio resultara tan efectivo sobre conocidas fuentes de energía como colesterol y ATP, sugirió que podría también serlo sobre la glucosa.⁵⁵

Sin embargo, junto a la actividad antidiabética de las sales de V(V), se observaron desórdenes gastrointestinales, deshidratación y pérdida de peso, relacionados con el ya mencionado efecto inhibitor del vanadato sobre las proteínas tirosina fosfatasas que son responsables del transporte de los cationes Na^+ , K^+ y Ca^{2+} a través de la membrana celular. Aunque la sustitución de vanadato por una sal de V(IV), VOSO_4 , redujo considerablemente estos efectos tóxicos, hubo la necesidad de desarrollar nuevos agentes antidiabéticos que resultaran efectivos a dosis más bajas, lejanas del rango tóxico. Este hecho se vio favorecido por el creciente desarrollo de la química de coordinación del vanadio IV y V.⁵⁴

Para que los complejos de oxovanadio(IV) puedan ser usados como drogas antidiabéticas orales y que sean efectivos en bajas dosis, resulta clave una buena

absorción y permeabilidad de los mismos en el organismo por lo que deben ser capaces de atravesar membranas biológicas, en general por un mecanismo de difusión pasiva. Por otro lado, debe evitarse la introducción de algún tipo de toxicidad por parte del ligando.⁵⁴

El descubrimiento del mayor efecto hipoglicémico del bis-(maltolato)oxovanadio(IV), **figura 11** con respecto a las sales de vanadio, propició el diseño, síntesis y evaluación *in vitro* e *in vivo* de una amplia variedad de complejos de oxovanadio(IV) con diversos ligandos orgánicos para su potencial uso como fármacos antidiabéticos, que reemplacen parcial o totalmente la insulina en el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 1.⁵⁶

McNeil I y col.,⁵⁸ (1992) prepararon el bis-(maltolato)oxovanadio(IV), **figura 11**. La estructura cristalina del BMOV determinada por rayos X en 1995, indica que el complejo tiene una estructura piramidal cuadrada similar al correspondiente complejo hidroxipironato no sustituido, bis-(3-hidroxipironato)oxovanadio(IV) [VO(3hp)].

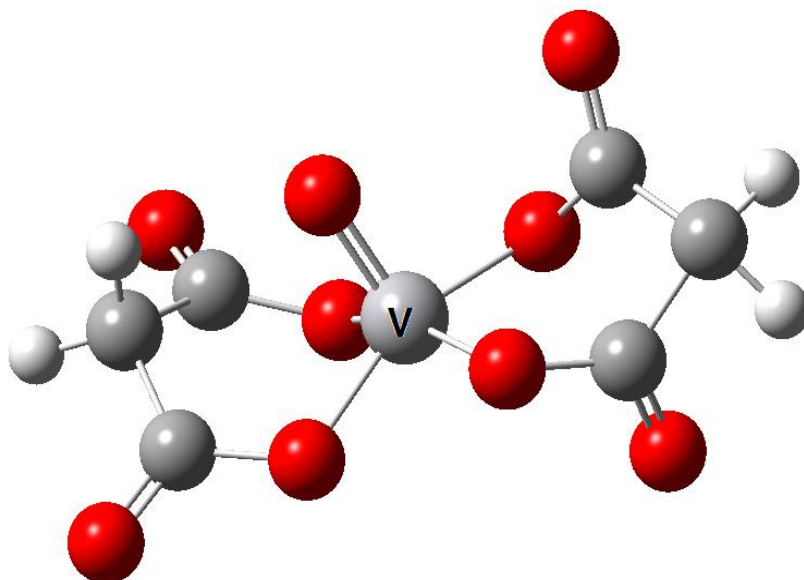


Figura 11. Estructura del complejo bis-(maltolato)oxovanadio(IV) [VO(mal)₂]²⁺.⁵⁸

El malonato es un conocido ligando bidentado que forma complejos de coordinación estables con distintos metales, siendo su precursor el maltol (compuesto no tóxico usado como aditivo de comidas). Otras ventajas son su balance hidrofílico/hidrofóbico favorable lo que lo hace un ligando eficaz para absorber metales como el Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Mo^{6+} y Fe^{3+} .

En relación a los complejos V(IV)-malónico, J. Ambrose y col.,⁵⁹ en 1969, empleando medidas de $emf(H)$ en NaClO_4 1.0 M a 25 °C, reportaron las constantes de formación de las especies $[\text{HVOC}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 6.20$), $[(\text{OH})\text{VOC}]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 0.52$), $[(\text{OH})\text{VOC}_2]^{-3}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 2.56$), donde C = ácido malónico.

En 1973, S. Ito, H. Tomiyasu, H. Ohtaki,⁶⁰ empleando medidas de $emf(H)$ en NaClO_4 3.0 M a 25 °C, reportaron solo la formación del complejo $[\text{HVOC}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 7.41$).

P. Amico y col.,⁶¹ empleando medidas de solubilidad en NaClO_4 1.0 M a 25 °C, reporta solo la formación del complejo $[\text{HVOC}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 5.23$).

En el año 2000, P. Bulyó et al.,⁶² reportaron la formación de los complejos $[\text{HVOC}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 7.2(2)$), VOC ($\log \beta_{\text{pqr}} = 5.62(3)$), $[\text{VOC}_2]^{2-}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 9.20(5)$), $[(\text{OH})\text{VOC}]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 0.71(11)$), $[(\text{OH})_2(\text{VO})_2\text{C}_2]^{2-}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 2.15(12)$), a través de medidas de $emf(H)$ en KCl 0.2M a 25 °C.

Más recientemente, M. Sutradhar et al.⁶³ determinaron la estructura por rayos X de complejos de V(IV)-malonato, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{VOC}_2(\text{H}_2\text{O})]$, donde $n = 3, 5, 1$ y 3 y $\text{M} = \text{Li}$, Na , K , Cs y NH_4 . En la **figura 12**, se muestra la estructura del complejo cuyo anión es $[\text{VOC}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ y tres átomos de Na ocupando los ejes binarios. Este complejo resultó

ser el más soluble en agua y presentó la más alta funcionalidad hipoglicemia, siendo entonces el más adecuado para ser empleado en problemas de diabetes en ratas.

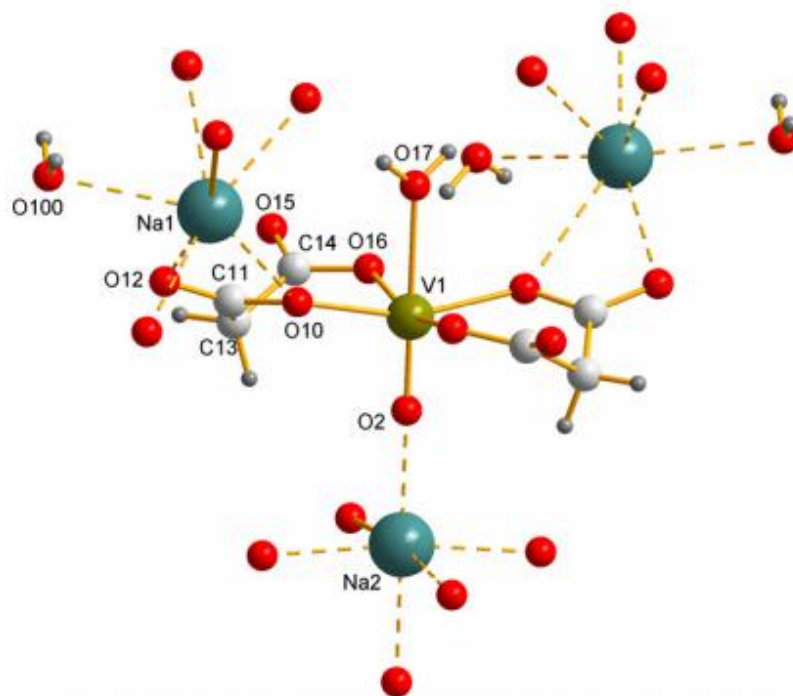


Figura 12. Estructura de rayos X del complejo $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})][\text{VOC}_2(\text{H}_2\text{O})]$.⁶³

S. Berto y col.,⁶⁴ empleando medidas de UV-Vis en NaCl 0.1 M a 25 °C, reportaron la formación de los complejos VOL ($\log \beta_{\text{pqr}} = 6.12(3)$; $\Delta\epsilon = -0.17(3)$), $[\text{HVOL}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 8.21(6)$; $\Delta\epsilon = 0.52(6)$), $[\text{VOL}_2]^{2-}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 9.92(10)$; $\Delta\epsilon = 0.13(6)$) y la especie $[\text{HVOL}_2]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 13.22(10)$; $\Delta\epsilon = 1.31(8)$). La **figura 13**, muestra el espectro UV-vis de una mezcla V(IV)-malonato en una relación ligando:metal $R = 2:1$ a diferentes pH .

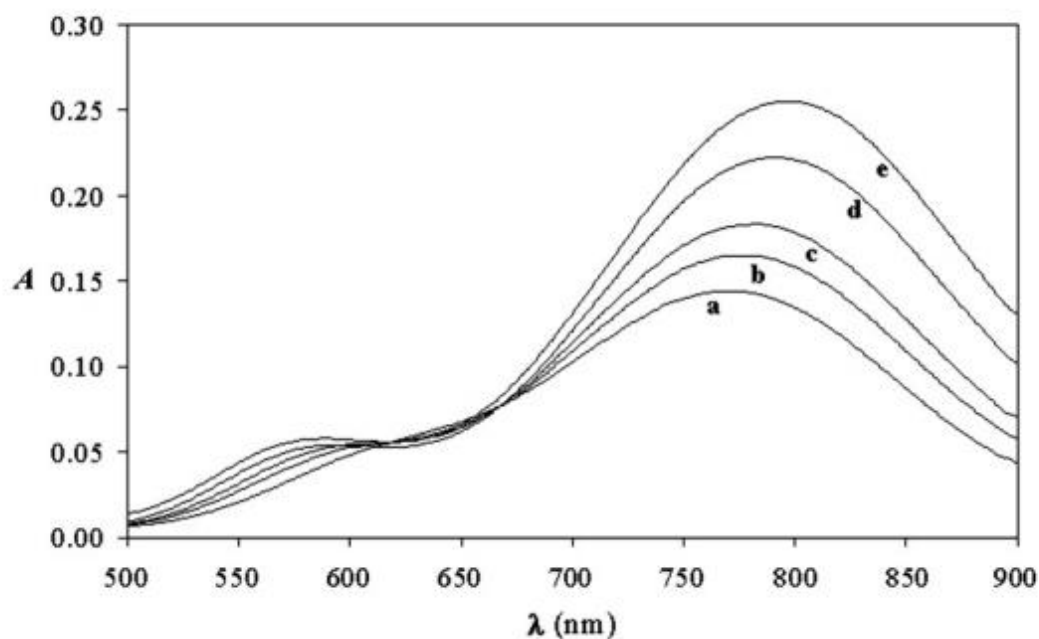


Figura 13. Espectro UV-vis de una mezcla V(IV)-malonato en una relación ligando:metal $R = 2:1$ (**B** = 8.0 mM y **C** = 16.0 mM) a diferentes pH (a, 1.68; b, 2.10; c, 3.55 y e, 4.25).

Se observa la presencia de dos bandas bien definidas, una banda más fuerte entre 770 y 800 nm correspondiente a la transición $b_2 \rightarrow e_g (d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz})$, ésta banda a menudo aparece como un hombro, dependiendo tanto del pH como del ligando coordinado. La segunda banda entre ~ 625 a ~ 590 nm, corresponde a la transición $b_2 \rightarrow b_1 (d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2})$. Ambas bandas fueron asignadas en base al esquema de niveles moleculares propuesto por Ballhausen y Gray.¹⁸

Recientemente, Y.Porras,⁵² estudio los sistemas H^+ -V(IV)-malónico y H^+ -V(IV)-succínico, empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0 M a 25 °C, reportando la formación de los complejos dados en la **tabla 6**.

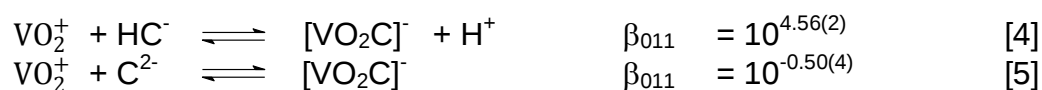
Tabla 6. Constantes de formación del sistema H^+ -V(IV)-malónico (KCl 3.0 M a 25 °C), determinadas en el nivel H_2C .⁵²

Complejo	(p,q,r)	$\log \beta_{pqr} (\pm 3s)$
$[HVOC]^+$	(-1,1,1)	0.29(8)
VOC	(-2,1,1)	-2.20(6)
$[(OH)VOC]^-$	(-3,1,1)	-7.6(2)
$[(OH)_2VOC]^{2-}$	(-4,1,1)	-13.13(3)
H_2VOC_2	(-2,1,2)	-0.1(4)
$[HVOC_2]^-$	(-3,1,2)	-2.08(7)
$[VOC_2]^{2-}$	(-4,1,2)	-5.08(1)
$[OHVOC_2]^{3-}$	(-5,1,2)	$\beta = 0$
$[(OH)_2VOC_2]^{4-}$	(-6,1,2)	$\beta = 0$
$[(OH)_3VOC_2]^{5-}$	(-7,1,2)	-26.1(1)

Se observa que los valores de las constantes obtenidas son pequeños, lo que infiere que son complejos débiles.

1.7. Complejos de vanadio (V) con ácido malónico (H_2C)

P. N. Vorob'ev y col.,^{53a} en el 2006, realizaron determinación calorimétrica del ΔH de la especie $[VO_2C]^-$ empleando un calorímetro isotérmico, en $NaClO_4$ 1M a 25 °C. Según los niveles de reacciones [4] y [5], determinaron los valores de ΔG (J/mol), ΔH (J/mol) y ΔS (J/mol), **tabla 7**.



Los valores de las constantes de equilibrio de estas especies fueron determinadas por E. M. Voronova et al., previamente.^{53b}

Tabla 7. Datos termodinámicos del complejo $[\text{VO}_2\text{C}]^-$ a diferentes fuerzas iónicas y en dos niveles de reacción [4] y [5] en NaClO_4 1M a 25 °C.^{53a}

$\text{VO}_2^+ + \text{HC}^- \rightleftharpoons [\text{VO}_2\text{C}]^- + \text{H}^+$		
$-\Delta G$ J/mol	ΔH J/mol	ΔS J/mol K
-2854(228)	4135(33)	-23.4(8)
$\text{VO}_2^+ + \text{C}^{2-} \rightleftharpoons [\text{VO}_2\text{C}]^-$		
$-\Delta G$ J/mol	ΔH J/mol	ΔS J/mol K
26028(114)	7016(34)	63.8(4)

Conjuntamente con este trabajo, B. León,⁷⁴ estudió el sistema H^+ -V(V)-malónico, empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0 M a 25 °C, reportando la formación de los complejos dados en la **tabla 8**.

Tabla 8. Constantes de formación del sistema H^+ -V(V)-malónico (KCl 3.0 M a 25 °C)⁷⁴

Complejo	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$[\text{H}(\text{VO}_2)\text{C}]$	27.11(7)
$[(\text{OH})_2(\text{VO}_2)\text{C}]^{3-}$	12.5(2)
$[\text{H}(\text{VO}_2)\text{C}_2]^{2-}$	31.54(6)
$[(\text{VO}_2)\text{C}_2]^{3-}$	26.3(1)

1.8. Complejos de vanadio (IV,V) con ácido malónico

No se disponen de referencias bibliográficas acerca de este sistema H^+ -V(IV,V)-ácido malónico.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Actividad y coeficiente de actividad

Muchas reacciones se verifican disminuyendo la concentración o la cantidad (caso de sólidos y líquidos) de las sustancias reaccionantes y terminan cuando éstas se agotan o, en todo caso, cuando se ha consumido la sustancia que se halla en defecto. En algunos casos, los productos formados en la transformación química no muestran tendencia alguna en originar de nuevo las sustancias de partida, estas reacciones se denominan *irreversibles*. Sin embargo, ocurre frecuentemente que los productos de la reacción que se forman a partir de las sustancias iniciales se combinan a su vez entre sí para dar nuevamente estas sustancias primitivas por lo cual, la transformación química será en estos casos incompleta, alcanzándose un estado de equilibrio cuando las sustancias reaccionantes de partida y los productos finales de la reacción se consuman y se formen a la misma velocidad. Estas reacciones se denominan *reversibles* y la condición de actividad equilibrada se conoce como *equilibrio químico*.⁶⁵

El equilibrio dinámico se alcanza cuando la disposición de una o más sustancias a reaccionar para formar se igualan a la tendencia contraria de los productos formados a revertir en los reactivos iniciales, conteniendo la idea del balance de fuerzas opuestas en una solución donde se encuentran interactuando varias sustancias para formar otras más complejas partiendo de diferentes especies sencillas,² entre ellas los electrolitos (sustancia que produce iones en disolución), que son protagonistas en el medio que se encuentren, surgiendo un término denominado actividad de una sustancia, que no es más que una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad.⁶⁶

En disoluciones de electrolitos fuertes en que la concentración iónica puede ser elevada, la diferencia entre la concentración y la actividad es importante. El factor que multiplicado por la concentración del ión da la actividad del mismo se denomina *coeficiente de actividad*, esto es:⁶⁵

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

donde a es actividad, γ es coeficiente de actividad y C es concentración.

La actividad y el coeficiente de actividad son dos términos diferentes que se encuentran íntimamente relacionados. El primero es un artificio creado para poder aplicar las ecuaciones de las disoluciones ideales en cualquier sistema,⁵⁸ mientras que el coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal.²

El coeficiente de actividad de un ión depende de la concentración de todos los iones existentes en la disolución y de su valencia, lo cual define la llamada *fuerza iónica*, μ , que es el valor mitad de la suma de los productos de la concentración de cada ión por el cuadrado de su valencia, esto es:⁶⁶

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i Z_i^2 \quad [7]$$

donde el subíndice i se refiere a cada uno de los iones existentes en la disolución.

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.⁶⁷

La ley límite fue una teoría con ayuda de la cual pueden calcularse las actividades y coeficientes de actividad, pudiéndose explicar las desviaciones de

disoluciones iónicas del comportamiento ideal. Esta ley límite idealiza el comportamiento de los iones suponiendo, entre otras cosas, que los iones se comportan como masas puntuales, no deformables y sin tamaño, y que las interacciones ion-ion e ion-disolvente son únicamente electrostáticas de largo alcance, despreciando otras fuerzas como las de Van der Waals, ion-dipolo, etc. La ley límite de Debye-Hückel suele escribirse, para una sola especie iónica, de la siguiente forma:⁶⁸

$$-\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{\mu} \quad [8]$$

siendo γ_i el coeficiente de actividad del ion, z_i su carga y μ la fuerza iónica de la disolución. El parámetro A es un conjunto de constantes reunidas que incluye la temperatura y la constante dieléctrica del disolvente; para el agua, a 25°C, la constante A vale 0.512.⁶⁸

Al comparar los valores de coeficientes de actividad calculados por la ley de Debye-Hückel con los obtenidos experimentalmente se encuentra que el ajuste es bueno para fuerzas iónicas bajas, pero hay desviaciones considerables al aumentar la fuerza iónica, desviaciones que son mayores al aumentar la carga de los iones; en estos casos, los valores calculados son considerablemente inferiores a los experimentales. Los límites de aplicabilidad son aproximadamente los siguientes:⁶⁹

- ✓ iones monovalentes $\mu < 0.05$
- ✓ iones divalentes $\mu < 0.01$
- ✓ iones trivalentes $\mu < 0.005$

2.2. Escala de actividades

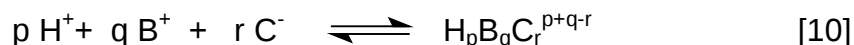
Desde los años cincuenta se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios en disolución, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, como KCl 3.0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H, VO^{2+} y HC y productos (p,q,r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, K^+ y Cl^- , entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.⁷⁰

Aunque parezca incorrecto, esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. La escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, es decir, el medio iónico puro.⁷¹

Experimentalmente, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio. En consecuencia, en la Ley de acción de masas (LAM) el producto de los coeficientes de actividad serán $\Phi_{pqr} = 1$ y análogamente al caso clásico de agua como disolvente, las constantes de estabilidad (β_{pqr}) pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido, por ejemplo, KCl 3.0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p,q,r) viene dada, por ejemplo, por la expresión [9].⁷¹

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [9]$$

donde h , b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B y C involucrados en la reacción [10].



De la cual se cumple la LAM, según la ecuación [11].

$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [11]$$

2.3. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

La fuerza electromotriz de una pila es la diferencia de potencial existente entre sus electrodos a circuito abierto, es decir, cuando por la misma no circula corriente.

La medida de la $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. La concentración de los iones H^{+} en equilibrio h se determina mediante la pila [12], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt.



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila viene dado por la ecuación [13], siendo E_o el potencial normal y j , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_o + j_h + 59,16 \log h \quad [13]$$

Ahora bien, en disoluciones que solo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [14].⁷¹

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [14]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [14] se transforma en la [15].

$$E - 59.16 \log H = E_o + j.H \quad [15]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila, valorando una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁷¹

3. OBJETIVOS

En el presente trabajo se estudió los sistemas H^+ - malónico y H^+ - V(IV,V) – ácido malónico, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25 ° C, utilizando como medio iónico inerte KCl a 3.0 M, como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el Centro de Equilibrios en Solución (CES), sobre la formación de complejos entre el V(III), V(IV), V(V) y valencia mixta con distintos ácidos aminopolicarboxílicos.

3.1. Objetivo General

Determinar los complejos formados y sus correspondientes constantes de formación en el estudio del sistema H^+ -V(IV)-V(V)-ácido malónico empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25 °C.

3.2. Objetivos específicos

- ✓ Obtener las constantes de acidez del sistema H^+ -ácido malónico utilizando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.
- ✓ Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -V(IV,V)-ácido malónico, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y Disoluciones

Se utilizó los siguientes reactivos:

- ✓ HCl ampolla FixanalRiedel-de Haën 0.100 M
- ✓ KOH ampolla FixanalRiedel-de Haën 0.100 M
- ✓ KCl Merck p.a
- ✓ $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- ✓ V_2O_5 KTH p.a.
- ✓ Ácido malónico $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ Merck p.a
- ✓ N_2 libre de CO_2
- ✓ Agua tridestilada

A partir de los cuales se prepararon las siguientes soluciones:

- ✓ **{mi}** $\equiv$ disolución de medio iónico 3000mM. Se preparó por pesada de KCl seco a 120 °C, dilución y aforo en atmósfera de N_2 .
- ✓ **{H}** $\equiv$ disolución de HCl 100 mM en KCl 3000 mM, igualmente por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl, aforando y normalizando con la solución **{OH}** ya estandarizada.
- ✓ **{OH}** $\equiv$ disolución de KOH 100 mM en KCl 3000 mM, igualmente por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH, aforando en atmósfera de N_2 y se normalizó con ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).
- ✓ **{V(V)}** $\equiv$ el vanadio (V) se preparó a partir del V_2O_5 que fue disuelto en KOH, (KCl 3000 mM), calentando a 40°C en atmósfera de N_2 , la disolución resultante se normalizó con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1 M, la cual fue valorada vs. KMnO_4
- ✓ **{V(IV)}** $\equiv$ el vanadio (IV) se empleó por pesada directa de la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ El ácido malónico fue utilizado por pesada directa del producto comercial, recristalizado y seco.

4.2. Instrumentos de medida

Para la realización de éste estudio se empleó el equipo mostrado en la **figura 14** que consta de:

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

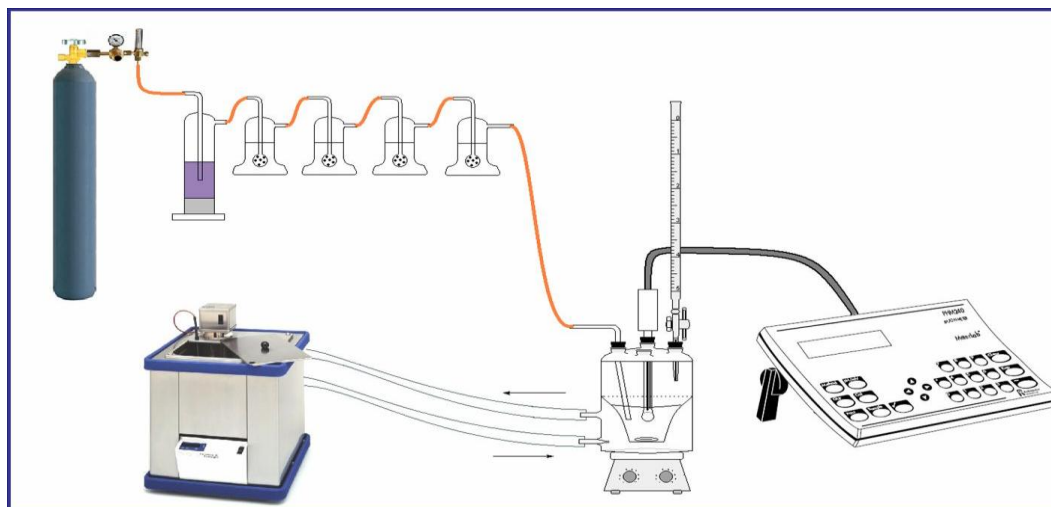


Figura 14. Esquema del equipo empleado. ⁷¹

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución añadidas desde una bureta. Se

utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 (1)°C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0(1)°C. El reactor estaba provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuales se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Durante todo el trabajo experimental el equipo se mantuvo en un ambiente termostatzado a 25.0(1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, donde se pudo obtener los parámetros E_0 y J de la pila [10]. En el estudio del sistema H⁺ - ácido malónico, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada de ácido malónico, y seguidamente se añadió desde una bureta porciones de la disolución {H} o bien de {OH}, lo que permitió determinar la constante ácida del mismo (pK_a).

Para el sistema H⁺-V(IV,V)-ácido malónico, después de haber culminado la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada de VOSO₄·5H₂O, un volumen de la disolución de {V(V)} y una cantidad pesada del ácido malónico, al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución {H} o bien de {OH} obteniendo así la estequiometría (p,q,r,s) y las constantes de estabilidad β_{pqrs} de las especies formadas. Se utilizó varias relaciones ligando: metal **R=1,2 y 4**.

4.4. Análisis de los datos

Los datos fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁷²

Para la *etapa 1* se minimizó la función [16] con el fin de obtener los parámetros E_0 y j de la pila [12].

$$U_1 = \sum (H - h)^2 \quad [16]$$

Los datos de la *etapa 2* para el sistema H^+ - ácido malónico fueron analizados minimizando la función [17] donde $\theta_L = (H - h) / L$ es el n° medio de moles de protones asociados por mol de ligando

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [17]$$

En el caso del sistema $H^+ - V(IV,V) - L^{2-}$ los datos de la *etapa 2* se analizaron minimizando las sumas de mínimos cuadrados [17], [18] y [19] donde $\theta_B = ((H - h) / B)$ y $\theta_C = ((H - h) / C)$ son el n° medio de moles de protones asociados por mol de vanadio(V) y vanadio(IV), respectivamente.

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [18]$$

$$U_4 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [19]$$

Las variables θ_L^* , θ_B^* y θ_C^* representan los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies $(p,q,r,s,\beta_{pqrs})_{nk}$ en el caso del sistema de cuatro componentes ($H^+ - V(IV,V) - \text{ácido malónico}$)

También fue empleada la función de fondo [20] usando la versión de LETAGROP/FONDO⁷² del programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

$$U_5 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [20]$$

Donde,

$$\theta_{Lf} = \left(\frac{(H-h) - (\sum p C_{p001} + \sum p C_{pqr0})}{(L - \sum C_{p001})} \right) \quad [21]$$

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [17], [18] y [19] se pueden considerar una función [22] de las constantes de estabilidad β_{pqrs} y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y j de la ecuación [10] o bien, en las

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

concentraciones totales H , B , C y L de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo $(p,q,r,s,\beta_{pqrs})_{nk}$ que en el último término, incluyó todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para la ecuación [23] o bien, para la desviación típica o estándar, siendo n el número de puntos experimentales.

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

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Parámetros E_0 y j de la pila

Los parámetros E_0 y j de la pila fueron determinados en la etapa 1 de cada experimento, utilizando el programa computarizado de mínimos cuadrados LETAGROP, donde los valores obtenidos se pueden observar en los apéndices.

5.2. Sistema H^+ -ácido malónico (L^{2-})

Las constantes de acidez, pK_{a1} y pK_{a2} , del sistema H^+-L^{2-} , fueron determinadas empleando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, minimizando la función [17] de acuerdo a las reacciones [24] y [25]. La **figura 15** muestra los datos θ_L en función del pH .

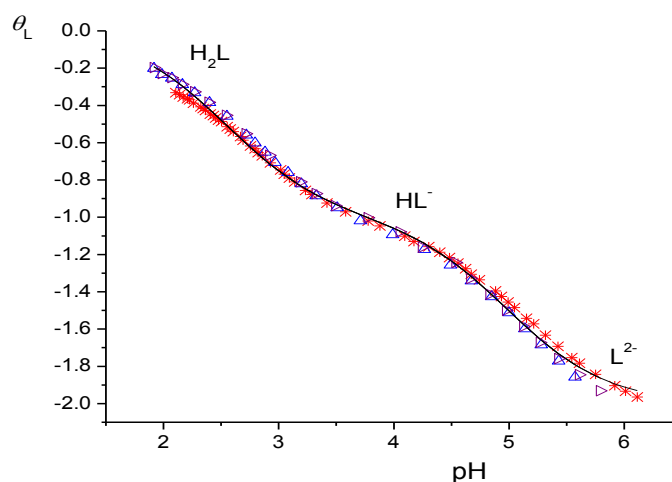
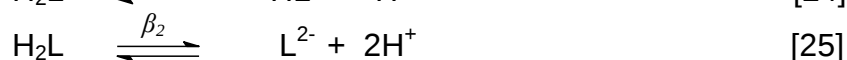
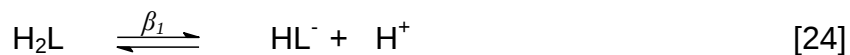


Figura 15. Gráfico de θ_L (número medio de moles de protones asociados por mol de ligando) en función del pH para el sistema H^+ -ácido malónico en KCl 3.0 M a 25 °C.

Así mismo, en la **tabla 9**, se muestra las constantes de formación β_{p00s} de los complejos formados y los pK_a obtenidos para el sistema H^+ -ácido malónico en KCl 3.0M a 25°C.

Tabla 9. Constantes de formación β_{p00s} y pK_{ai} del sistema H^+ - ácido malónico en KCl 3.0 M a 25°C

<i>Reacción</i>	$\log \beta_{p00s}(3\sigma)$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2.54(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-7.53(3)
$\sigma(\theta_L)$	0.08 ₃
pK_{a1}	2.54(2)
pK_{a2}	4.99(5)

En la **figura 15**, los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida suponiendo los valores de las constantes ácidas de la tabla anterior. Se observa una ligera inflexión para $\theta_L = -1.0$, donde la especie predomina la especie H_2L (la cual prevalece en la zona ácida) pierde un protón para formar la especie HL^- y para valores de $\theta_L = -2.0$ esta especie HL^- pierde el protón y forma el ion L^{2-} .

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 9**, se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 16**.

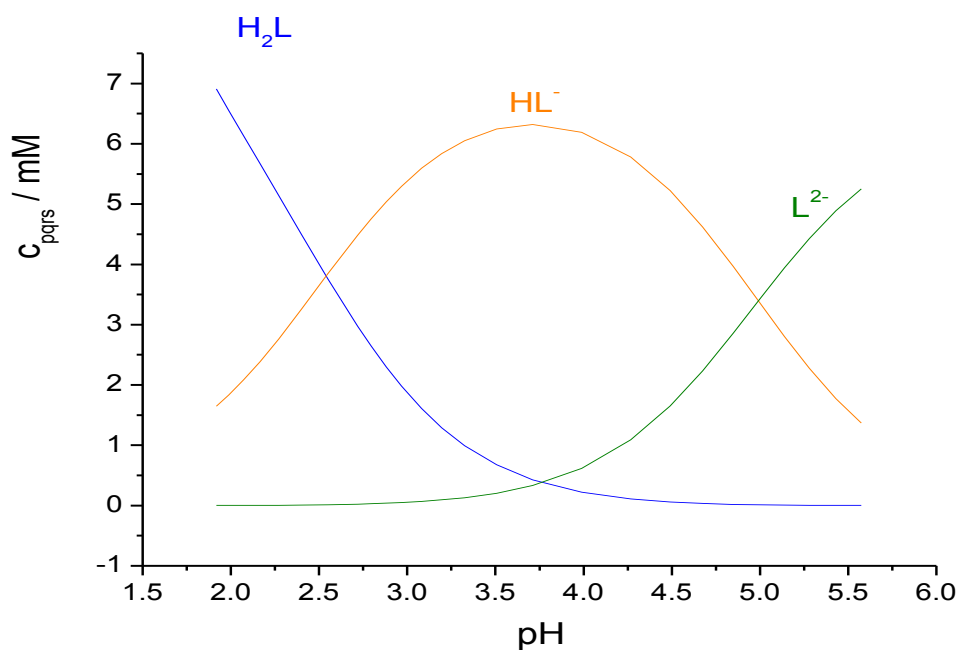


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del ácido malónico en KCl 3.0 M a 25°C.

Se observa que en concordancia con las inflexiones de la **figura 15**, la especie predominante es HL^- en el intervalo $2.5 < pH < 5$. La especie H_2L predomina a pH ácidos y el ion L^{2-} se forma a $pH \geq 4$. La intersección de las curvas representan los correspondientes valores de pK_a , mostrados en la **tabla 9**.

A modo comparativo, la **tabla 10** muestra los valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

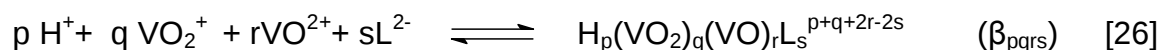
Tabla 10. Comparación de las constantes de acidez del sistema H^+ - ácido malónico en términos de pK_a , reportadas en la literatura y las obtenidas en el presente trabajo en KCl 3.0 M a 25°C

pK_{a1}	pK_{a2}	ref
2.67(2)	5.14(3)	51
2.80(1)	5.20(3)	52
2.54(2)	4.99(5)	Este trabajo

Se observa que los valores de los pK_{a1} y pK_{a2} obtenidos en este trabajo son similares a los reportados en la bibliografía con pequeños errores entre los mismos que pudieran atribuirse a la naturaleza del ligando empleado o bien a los errores indeterminados provocados por el experimentador.

5.3. Sistema H^+ - V(IV,V)- ácido malónico (L^{2-})

Las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H^+ - V(IV,V) - ácido malónico fueron determinadas de acuerdo al esquema de reacción [26], empleando tres relaciones ligando:metal:metal, $R = 1:1:1$, $2:1:1$ y $4:1:1$



Los datos se analizaron utilizando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, minimizando las funciones de formación θ_L , θ_B , θ_C y θ_{Lf} . Las **figuras 17, 18, 19 y 20** muestran los gráficos θ_L , θ_{Lf} , θ_B y θ_C en función del pH , respectivamente para las relaciones $R= 2$ y 4 .

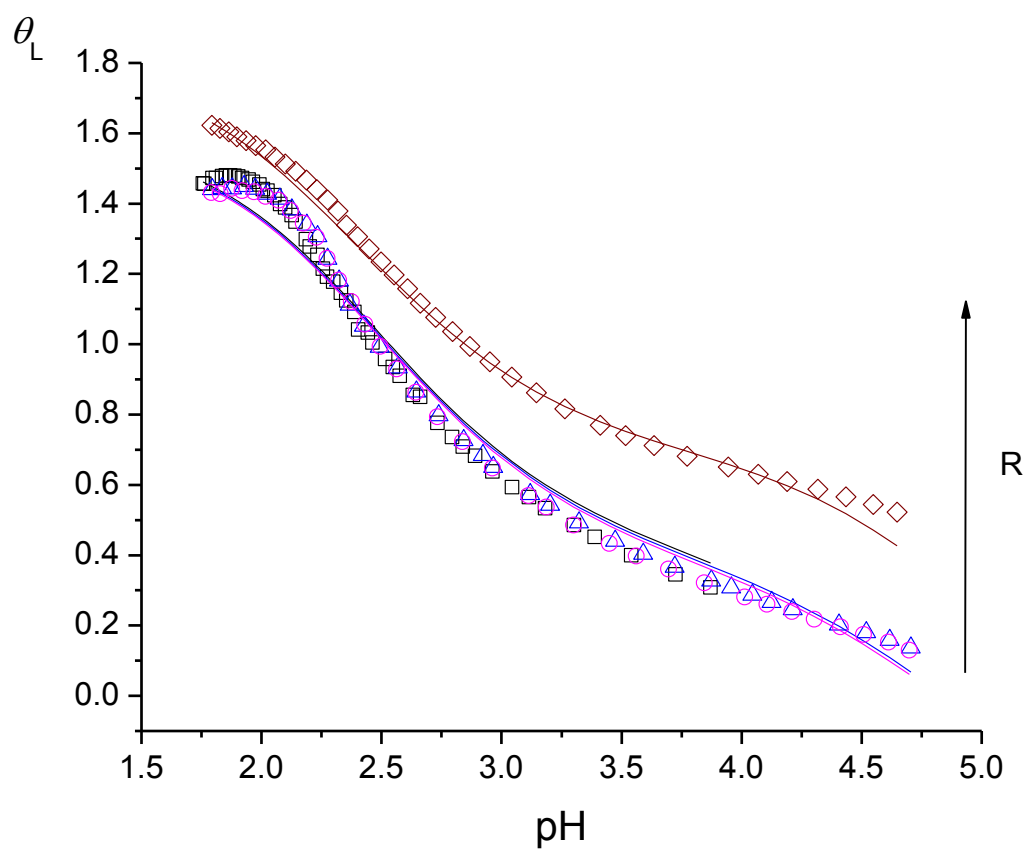


Figura 17. Gráfico de θ_L (número medio de moles de protones asociados por mol de ligando) en función del pH para el sistema H^+ - V(IV,V) - ácido malónico en KCl 3.0 M a 25 °C.

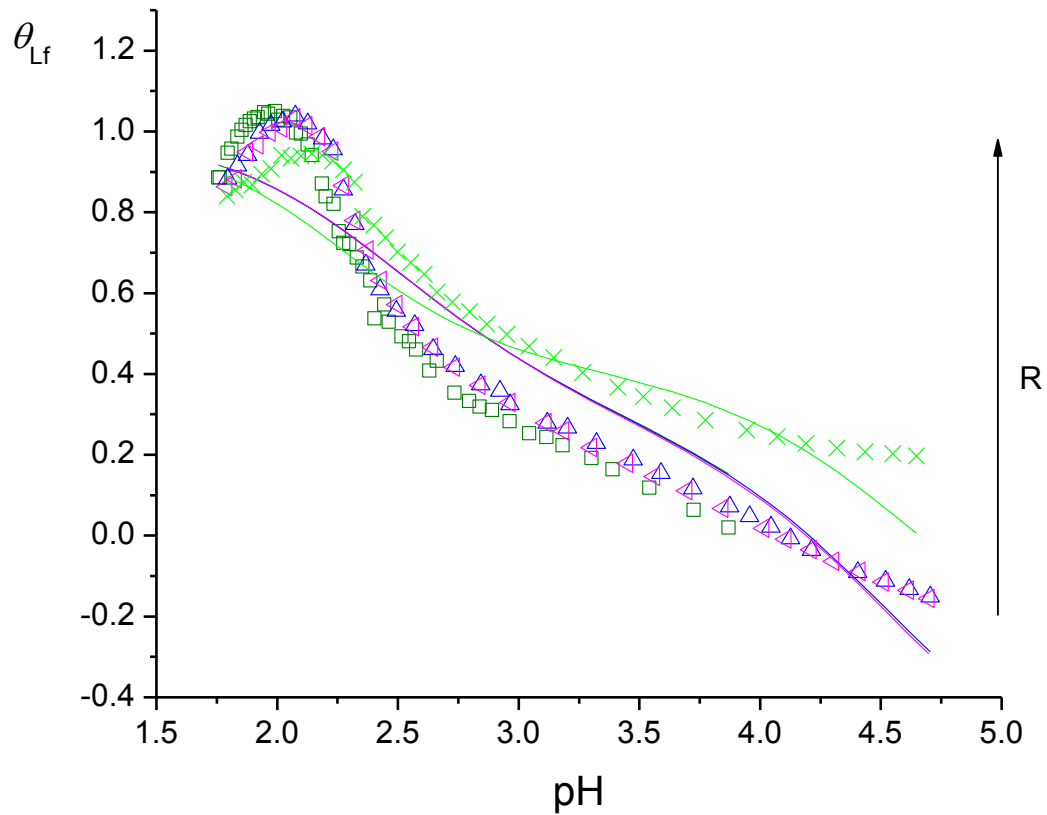


Figura 18. Gráfico de θ_{Lf} (número medio de moles de protones asociados por mol de ligando descontando las reacciones ácido-base que le puedan ocurrir al mismo y las reacciones de hidrólisis del V(IV) y V(V)) en función del pH para el sistema H^+ - V(IV,V) - ácido malónico en KCl 3.0 M a 25 °C.

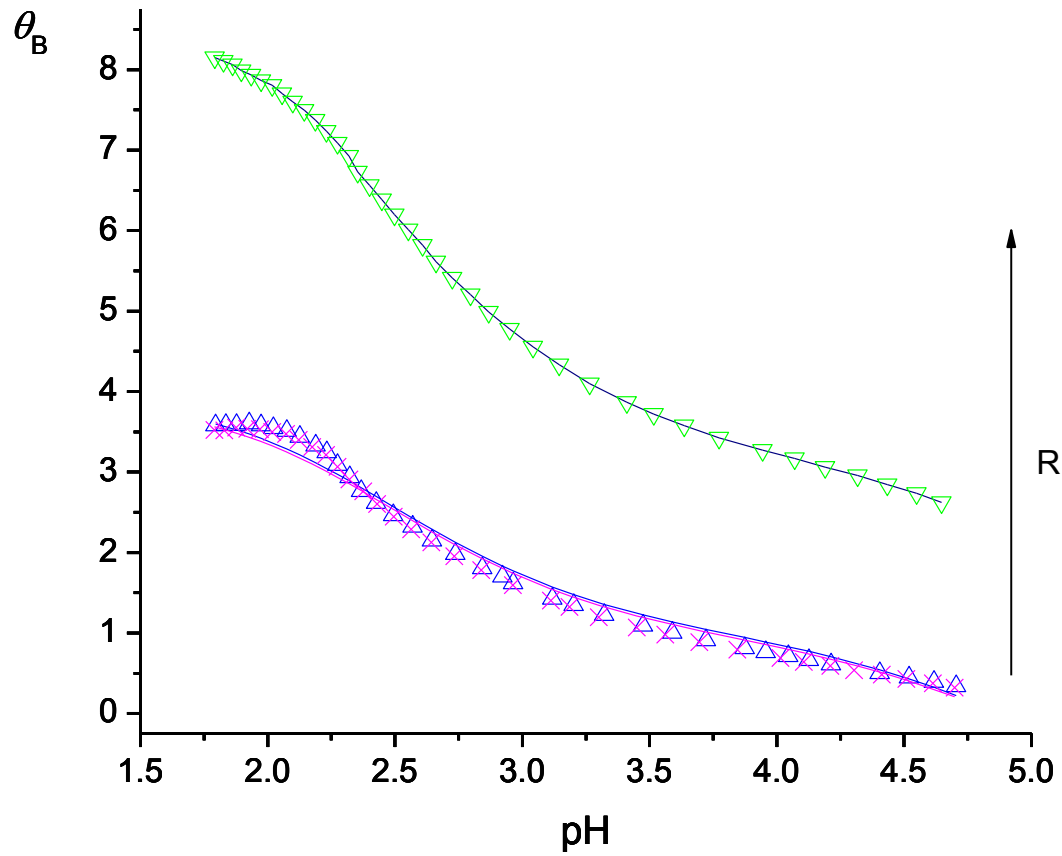


Figura 19. Gráfico de θ_B (número medio de moles de protones asociados por mol de VO_2^+) en función del pH para el sistema $H^+ - V(IV,V) - \text{ácido malónico}$ en KCl 3.0 M a 25 °C.

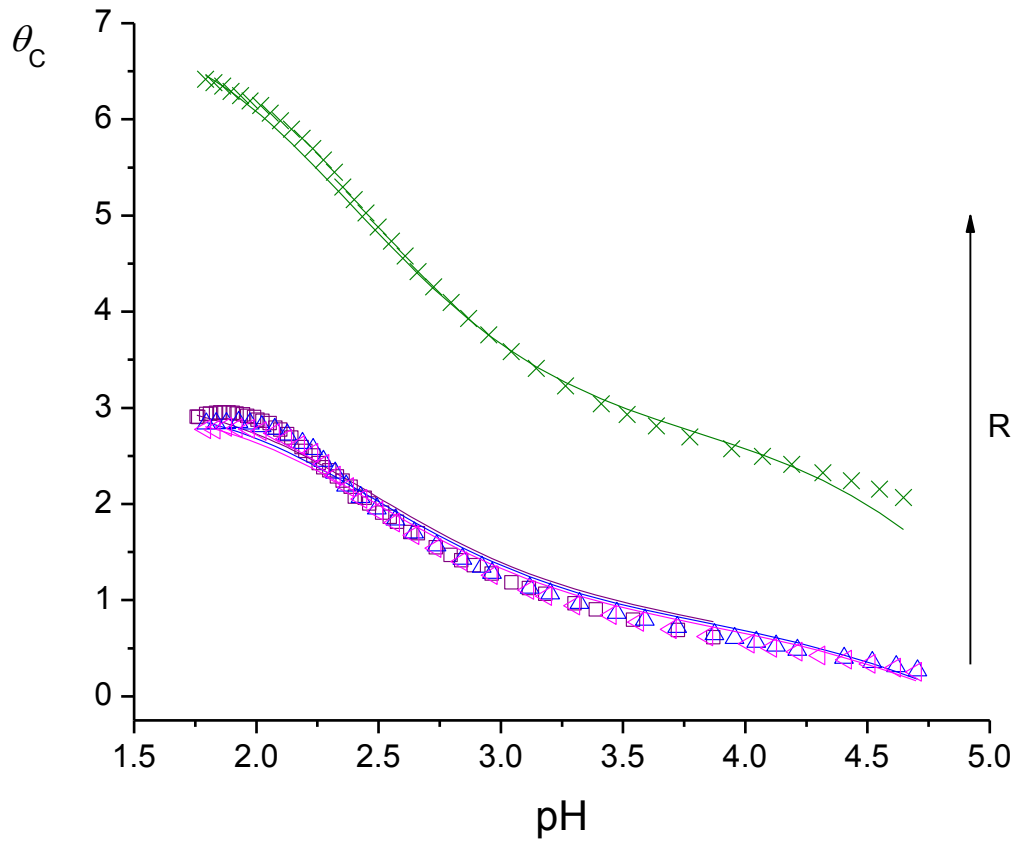


Figura 20. Gráfico de θ_C (número medio de moles de protones asociados por mol de VO^{2+}) en función del pH para el sistema H^+ - V(IV,V) - ácido malónico en KCl 3.0 M a 25°C .

Como es usual, los puntos observados en todas las figuras anteriores representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo, los datos teóricos que fueron construidas suponiendo los valores de las constantes de equilibrio β_{pqrs} de los complejos $\text{HOV}_2\text{O}_3\text{L}$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$, $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$ y $\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2$ (**tabla 11**)

Se puede observar un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto para todas las funciones menos para θ_{Lf} , y esto es de esperarse ya que en esta función se descuentan reacciones ácido-base del ácido malónico y de hidrólisis del V(IV) y V(V), reacciones que en realidad ocurren al momento de hacer los experimentos. Cabe acotar, que la relación $R = 1$ no fue representada en ningún gráfico debido a que los datos obtenidos para dicha relación presentaban inestabilidad en los potenciales por lo que no se ajustaban al modelo propuesto.

Tabla 11. Constantes de equilibrio β_{pqrs} de los complejos (p,q,r,s) del sistema $H^+ - V(IV,V) - \text{ácido malónico } (L^{2-})$ obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.

Complejos	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$			
HOV_2O_3L	29.2 (2)	29.1 (2)	29.1 (2)	29.2 (2)
$[V_2O_3L]^+$	33.8 (1)	33.7 (1)	33.7 (1)	33.6 (1)
$[HV_2O_3L]^{2+}$	36.48 (7)	36.48 (7)	36.49 (7)	36.48 (7)
$HV_2O_3L_2$	40.9 (2)	40.9 (2)	40.9 (2)	41.0 (1)
$\sigma(\theta_L)$	0.051			
$\sigma(\theta_B)$		0.141		
$\sigma(\theta_C)$			0.111	
$\sigma(\theta_{Lf})$				0.118

Los valores de β_{pqrs} obtenidos al analizar las funciones de formación θ_L , θ_B , θ_C y θ_{Lf} son muy similares entre sí, donde la dispersión más baja se obtuvo al minimizar la función θ_L .

A partir de los valores de las constantes de la **tabla 11**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada relación **R** empleada.

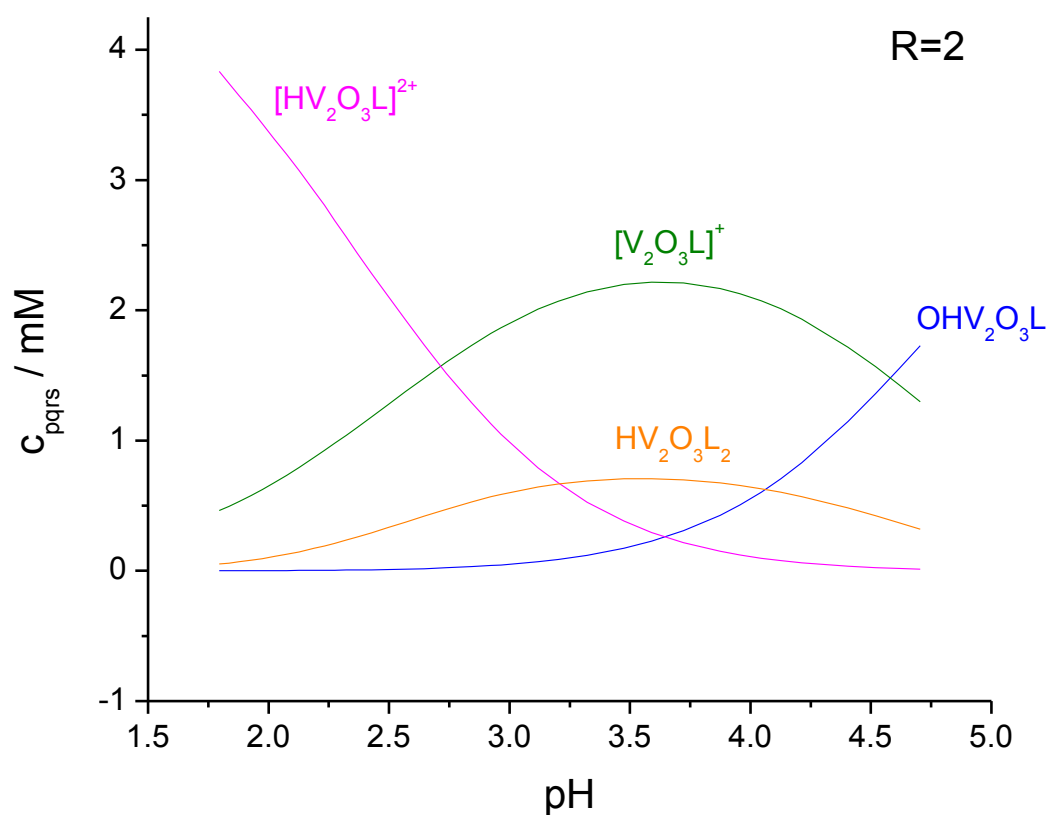


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - \text{ácido malónico}$ en $KCl\ 3.0\ M$ a $25\ ^\circ C$. $R=2$

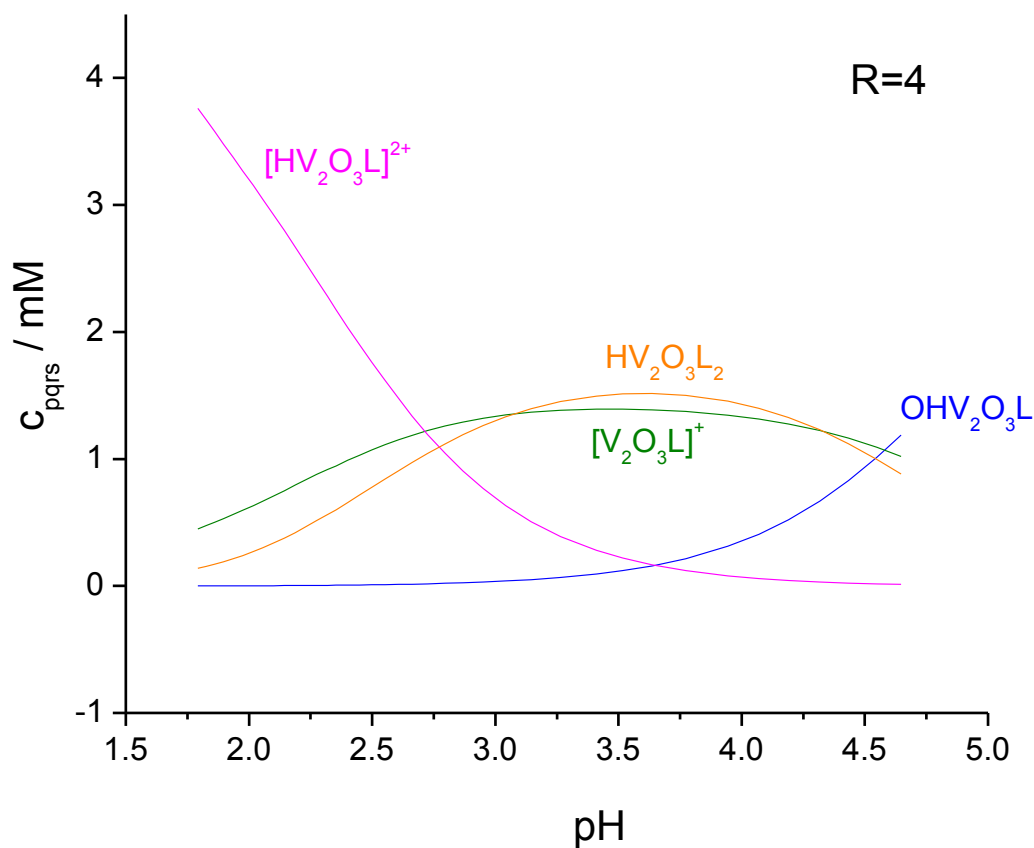


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - \text{ácido malónico}$ en $KCl\ 3.0\ M$ a $25\ ^\circ C$. $R=4$

Se puede observar en las **figuras 21 y 22**, que la especie $[HV_2O_3L]^{2+}$ predomina en zonas muy ácidas ($pH < 2.75$) y no varía su concentración al variar la relación ligando: metal: metal R , la especie $HV_2O_3L_2$ aumenta ligeramente a medida que aumenta la relación R , predominando así en un intervalo de $3 \leq pH \leq 4.25$. Finalmente el hidroxocomplejo OHV_2O_3L predomina en la zona más básica, disminuyendo ligeramente su proporción al aumentar el valor de R .

Para el caso del complejo $[V_2O_3L]^+$ éste predomina en el intervalo $2.75 \leq pH \leq 4.5$ y se ve más favorecido cuando se emplea $R = 2$ que $R = 4$.

De manera comparativa la **tabla 12** reúne, los complejos y constantes de formación reportados en la bibliografía para los sistemas H^+ -V(IV)-malónico, H^+ -V(V)-malónico y la del sistema H^+ -V(IV,V)-malónico estudiados en este trabajo en las mismas condiciones de KCl 3.0 M a 25 °C.

Tabla 12. Complejos y constantes de formación de los sistemas H^+ -V(IV)-malónico, H^+ -V(V)-malónico y H^+ -V(IV,V)-malónico obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.

H^+ - V(IV) - malónico		H^+ - V(V) - malónico		H^+ - V(IV,V) - malónico	
Complejo	$\log \beta_{pqr}$	Complejo	$\log \beta_{pqr}$	Complejo	$\log \beta_{pqrs}$
$[HVOC]^+$	0.29(8)	$[H(VO_2)C]$	27.11(7)	$[HV_2O_3L]^{2+}$	36.48(7)
VOC	-2.20(6)	-	-	$[V_2O_3L]^+$	33.7(1)
$[(OH)VOC]^-$	-7.6(2)	-	-	OHV_2O_3L	29.2(2)
$[(OH)_2VOC]^{2-}$	-13.13(3)	$[(OH)_2(VO_2)C]^{3-}$	12.5(2)	-	-
H_2VOC_2	-0.1(4)	-	-	-	-
$[HVOC_2]^-$	-2.08(7)	$[H(VO_2)C_2]^{2-}$	31.54(6)	$HV_2O_3L_2$	40.9(2)
$[VOC_2]^{2-}$	-5.08(1)	$[(VO_2)C_2]^{3-}$	26.3(1)	-	-
$[OHVOC_2]^{3-}$	0	-	-	-	-
$[(OH)_2VOC_2]^{4-}$	0	-	-	-	-
$[(OH)_3VOC_2]^{5-}$	-26.1(1)	-	-	-	-

Se puede observar que en todos los sistemas parece formarse las especies (1,1,1) y (1,1,2), obteniéndose en el sistema de valencia mixta una mayor constante de formación.

También se puede comparar los complejos y constantes de formación obtenidos para los sistemas H^+ -V(IV,V)-malónico y H^+ -V(IV,V)-oxálico (**tabla 13**).

Tabla 13. Complejos y constantes de formación de los sistemas H^+ -V(IV,V)-malónico y H^+ -V(IV,V)-oxálico, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.

Complejo	H^+ -V(IV,V) - malónico	H^+ -V(IV,V) - oxálico
	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$
$[HV_2O_3L]^{2+}$	36.48(7)	32.27(7)
$[V_2O_3L]^+$	33.7(1)	30.82(5)
OHV_2O_3L	29.2(2)	28.58(4)
$[(OH)_2V_2O_3L]^-$	-	25.57(4)
$[(OH)_3V_2O_3L]^{3-}$	-	21.50(7)
$[V_2O_3L_2]^-$	-	37.8(3)
$HV_2O_3L_2$	40.9(2)	-
$[V_2O_3L_3]^{3-}$	-	44.8(3)
	Este trabajo	T. Rodríguez ⁷³

Se puede observar claramente un aumento en los valores de las constantes de estabilidad β_{pqrs} para el sistema H^+ -V(IV,V)-malónico respecto al sistema H^+ -V(IV,V)-oxálico y esto puede atribuirse a la presencia del CH_2 de más que se encuentra en la estructura del ácido malónico, que ocasiona un aumento en la estabilidad de los complejos debido a la formación de quelatos de seis miembros, que son más estables en comparación a los de cinco miembros formados por el oxálico.

A continuación se muestran las estructuras propuestas de los complejos obtenidos en este trabajo, usando el programa de modelaje HyperChem 7.5.⁷⁵

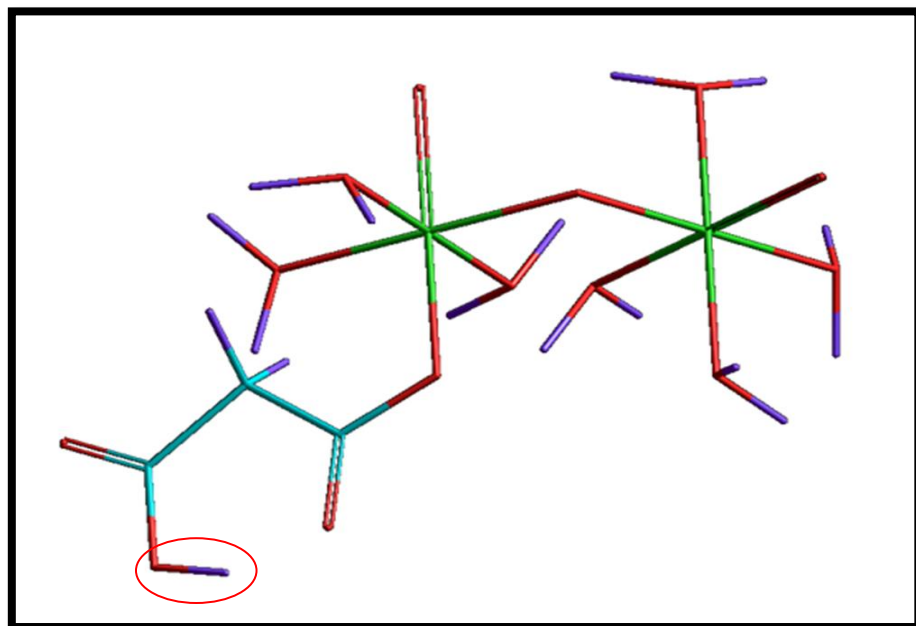


Figura 23. Estructura propuesta para la especie $[HV_2O_3L]^{2+}$

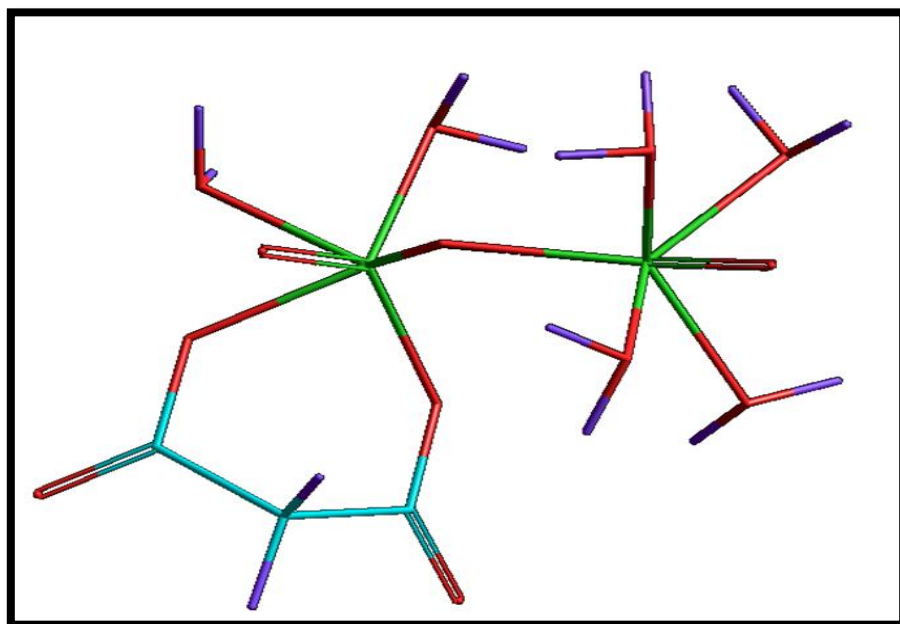


Figura 24. Estructura propuesta para la especie $[V_2O_3L]^+$

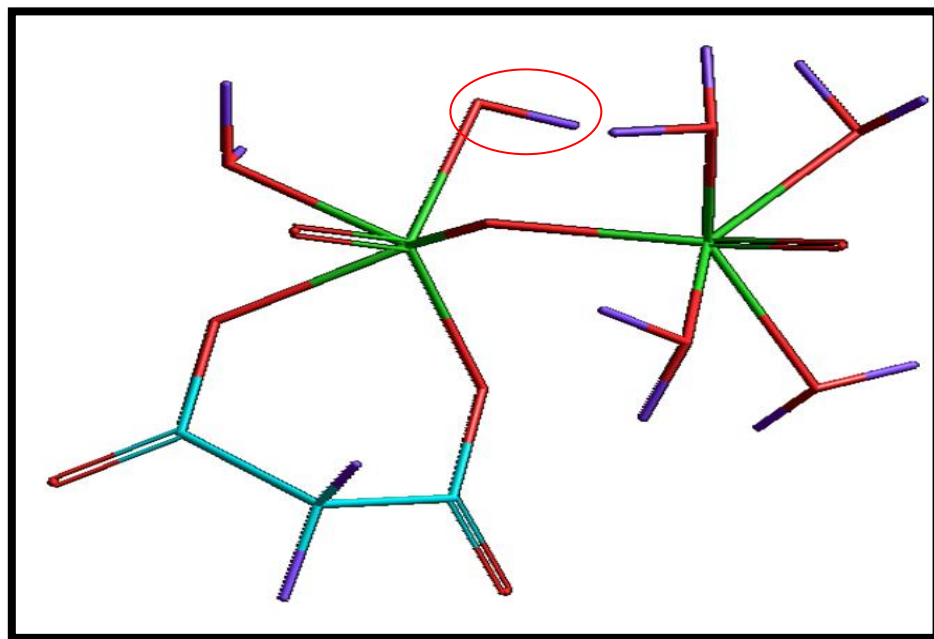


Figura 25. Estructura propuesta para la especie $\text{HOV}_2\text{O}_3\text{L}$

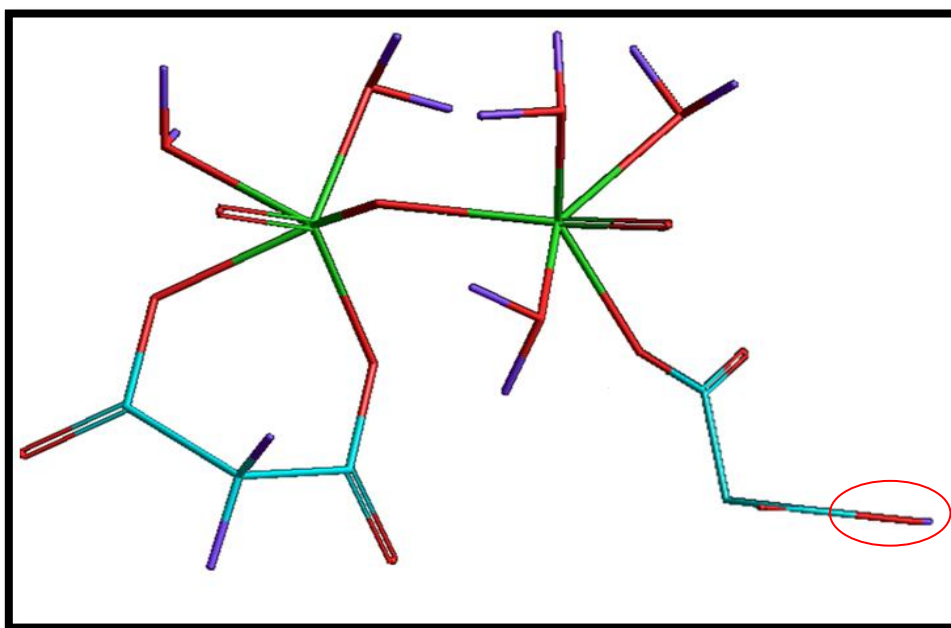


Figura 26. Estructura propuesta para la especie $\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2$

6. CONCLUSIONES

- ✓ Se determinaron las constantes de acidez del ácido malónico, mediante medidas de $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C. El análisis de los datos $emf(H)$ por medio del programa LETAGROP arrojó los siguientes valores de pK_a : $pK_{a1} = 2.54(2)$ y $pK_{a2} = 4.99(5)$, valores semejantes a los encontrados en la bibliografía.

- ✓ Se obtuvo los complejos formados y sus correspondientes constantes de formación para el sistema $H^+ - V(IV,V) - \text{ácido malónico}$ en KCl 3.0 M y a 25 °C por medio de medidas $emf(H)$. El análisis de los datos por LETAGROP indicó la presencia de las especies: $[OHV_2O_3L]$ ($\log \beta_{pqr} = 29.1(2)$), $[V_2O_3L]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 33.7(1)$), $[HV_2O_3L]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 36.48(7)$) y $[HV_2O_3L_2]$ ($\log \beta_{pqr} = 40.9(2)$).

7. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Consultor Didáctico Área Física y Química, Colombia, p.p. 253 (1993)
2. C.C. Chen, C.P. Bokis, P. Mathias. Segment based excessGibbs energy model for aqueous organic electrolytes. *AIChE Journal*, 47, 2593-2602 (2001).
3. A. Pamphile, "Estudio de los complejos metálicos de vanadio (V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).
4. Cotton A. y Wilkinson G. Química Inorgánica Avanzada. Cuarta Edición. Editorial LIMUSA. México, p.p. 856, 862-865 (2006).
5. Y. Miyasaki, S. Matsuoka, Y. Miura, H. Sakashita y K. Yosimura, *Polyhedron*, 24, 985 (2005).
6. G. García, *Acta Toxicol. Arg.* 14(2), 32 (2006).
7. La Biblia de la Física y de la Química, Colombia, p. 883 (2006).
8. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey and Sons, New York, pp. 197-201, (1976).
9. J.J. Selbin. L.H. Holmes, S.P. McClynn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1359 (1963).
10. H. P. Meinsser, J. W. Tester. Activity Coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, 11, 128-133 (1972).
11. N.D. Chasteen, R.L. Belford, J.C. Paul. *Inorg. Chem.* 8, 408 (1969).
12. J. Selbin, G. Maus, R.L. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1735 (1967).
13. J. Martínez, R. Lozano, A. Martínez, A. Doadrio, *An. Quim.* 79B, 486 (1983) y 21271 (1984).
14. M.L. Araujo. Complejos de vanadio y ácidos aminopolicarboxílicos. 1. Sistema H^+ - VO^{2+} - NTA. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
15. J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
16. J. C. Bailar. Comprehensive Inorganic Chemistry. 3, 514 (1973).
17. J.M. Goncalves. Termodinámica del sistema vanadio (IV)-acetilacetona ($KCl3.0 M$, 25 °C). TEG, LES, Facultad de Ciencias, UCV (1973).
18. C.J. Ballhausen, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 111 (1962).
19. Biradar, V.L. Roddabasanagoudar, T.M. Aminabhavi, *Polyhedron*, 3, 575 (1984).

20. D.N. Sathyanarayana, C.C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2277 (1966).
21. Ch. Baes y R. Mesmer. The Hydrolysis of Cations, John Willey & Sons, Nueva York. p.p. 199 (1976).
22. M.L. Araujo, Termoquímica del Vanadio(V) en Solución, Tesis Doctoral, CES, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
23. F. Brito, J. Ascanio y M. Franceschetto, *An. Fis. Quim.*, 70, 465 (1974).
24. C. Miralles, "Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino", Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
25. S. Mateo y F. Brito, *An. Fis. Quim.*, 68, 37 (1972).
26. M.L. Cuencas. Complejos de oxovanadio(IV) con arilhidrazidas y aroilhidrazonas. TD. Universidad Complutense de Madrid (1994).
27. F. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th. Edition, Interscience Pub. (1988).
28. C. Miralles, Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
29. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
30. D. Dyrssen y T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 981 (1964).
31. N. Ingri y F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
32. F. Brito y N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1960).
33. F. Rossotti y H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
34. F. Brito, *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62B, 123 (1966).
35. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson y N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254, (1983).
36. M.L. Araujo: Termoquímica del vanadio(V) en solución, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
37. L. Martínez, Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO_2^+ - Ácido Glutámico (KCl 3.0 M, 25°C), TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2007).

38. E. Pimentel y R. Ortiz, Tópicos de Genética, Editorial UAEM, Mexico 1^a ed., p. 237 (2006).
39. M.L. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Ácidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP), Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, Trabajo de Ascenso., Facultad de Ciencias, UCV (2002).
40. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández, M. T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).
41. M. Mahrood - Tahir et al., *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
42. C. R. Noller, M. E. Synerholm. *Organic Syntheses, Coll.*, vol. 2, p.376 (1943) y vol. 18, p.50 (1938).
43. M.L. Beyer, W. Walter, Manual de Química Orgánica, 1ra Ed., Editorial Reverté, (2000).
44. Pagina web consultada 16/05/2012. <http://saludnatural.webnode.com.ar/por-donde-empezamos/segunda-etapa/acido-malonico/>
45. S.Q Lu, R Motekaitis, A. Martell, *Inorg. Chem.*, 34, 4958 (1995).
46. L. Armijo, V. Arancibia, *Anal. Chim. Acta*, 2988, 91 (1993).
47. R Motekaitis, A. Martell, *Inorg. Chem.*, 31, 5534 (1992).
48. J. van Aartsen, dissertation, Technische Hogeschool, Delft (1964).
49. S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, 3, 374, 783, 1067 (1938).
50. P. Buglyó, E. Kiss, I. Fábian, T. Kiss, D. Sanna, E. Garribba, G. Micera, *Inorg. Chim. Acta*, 306, 174-183 (2000)
51. J. Bricual, V. Lubes, M.L. Araujo, F. Brito, *J. of the Chilean Chem. Soc.*, 49, 4, 285-288 (2004)
52. Y. Porras, *Complejos de vanadio (IV) con los ácidos malónico y succínico por medio de medidas de emf(H) y en KCl 3.0 M como medio iónico*, TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2007).

53. a) P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, S. N. Gridchin, T. D. Orlova, M. A. Zadorova, *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 80, No. 4, pp. 566–569 (2006). b) E. M. Voronova, A. A. Ivakin, Tr. Inst. Khimii UFAN SSSR, No. 14, 1564 (1969).
54. N. A. De La Sota, J. P. Calderón, C. G. Rigo-Righi, *Revista de QUÍMICA*, Enero-Diciembre (2007).
55. K.H. Thompson, C. Orvig, *J. Inorg. Biochem.*, 100, 1925-1935 (2006).
56. J.A. Guevara, *Educación Química*, 7, 185-189 (1996)
57. Y. Shechter, I. Goldwasser, M. Mironchik, M. Fridkin, D. Gefel, *Coordination Chemicals Reviews*, 237, 3-11 (2003).
58. H. Sakurai, A. Katoh, Y. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 1645 – 1664 (2006).
59. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1897 (1969).
60. S. Ito, H. Tomiyasu, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 2238 (1973).
61. P. Amico, R.P. Bonomo, C. Rosario, V. Cucinotta, P.G. Daniele, O. Giorgio, E. Rizzarelli, *Inorg. Chem.*, 28, 3555 (1989).
62. P. Buglyó, E. Kiss, I. Fábián, T. Kiss, D. Sanna, E. Garribba, G. Micera, *Inorg. Chem. Acta*, 306, 174-183 (2000).
63. M. Sutradhar, T.R. Barman, G. Mukherjee, M. Kar, S.S. Saha, M. G.B. Drew, S. Ghosh, *Inorg. Chem. Acta*, 368, 13-20 (2011).
64. S. Berto, P.G. Daniele, C. Foti, E. Prenesti, S. Sammartano, *Journal of Molecular Liquids* 142, 57–63 (2008).
65. J. Babor y J. Ibarz, *Química General Moderna*. 8^{va} Edición. Editorial MARÍN. Barcelona, España (1935). p.p. 296, 409.
66. A. Kumar, V. S. Patwardhan, *Activity Coefficients in mixed aqueous electrolyte solutions with a common ion*, *AIChE Journal*, 793-796 (1992).
67. J. D. Martínez. “*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*” Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).

68. N.L. Gilbert, M. Randall. Thermodynamics. Mac-Graw-Hill Book Co., New York, p. 367 (1923).
69. A.R. Gupta, Thermodynamics of electrolytes in mixed solvent. Application of Pitzer's thermodynamic equation to activity coefficients of 1:1 electrolytes in methanol-water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*. 83, 2986-2990 (1979).
70. G. Biederman y L.G. Sillen, *Arkiv, Kemi*, 5, 425 (1952).
71. J. Matos. *Complejos de vanadio (IV) y aminoácidos. Sistema VO^{2+} - valina (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, CES, Facultad de Ciencias, UCV (2007)
72. L.G. Sillén, B. Warnqvist, *ArkivKemi*, 31, 341 (1969).
73. T. Rodríguez, *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Acido Oxalico (KCl 3,0M, 25 °C)*, Trabajo Especial de Grado, UCV, Venezuela (2009).
74. B. León. *Estudio de la formación de complejos de V(V) con ácido malónico por medio de medidas de emf(H) en KCl 3,0 M a 25°C*. TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. UCV (2012).

8. APÉNDICE

8.1. Sistema H^+ - ácido malónico

Experimento 1

Hs (M)	Cs (M)	H _T (M)	V _T (mL)	E _o (mV)	j (mV)
-0.000234587	0.005125	-0.1024	29.78	399.82	7.73

V(mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_c^*	$(\theta_c^* - \theta_c)$
0.60	277.0	2.107	-0.3321	-0.2700	0.0620
0.80	275.1	2.139	-0.3416	-0.2849	0.0567
1.00	273.2	2.171	-0.3544	-0.3002	0.0541
1.20	271.0	2.208	-0.3641	-0.3181	0.0459
1.30	269.9	2.226	-0.3698	-0.3276	0.0422
1.50	267.9	2.260	-0.3883	-0.3450	0.0433
1.80	264.2	2.323	-0.4079	-0.3785	0.0294
1.90	263.0	2.343	-0.4171	-0.3896	0.0275
2.00	261.8	2.363	-0.4272	-0.4008	0.0263
2.20	259.2	2.407	-0.4467	-0.4256	0.0211
2.30	257.7	2.432	-0.4549	-0.4400	0.0148
2.40	256.4	2.454	-0.4671	-0.4527	0.0144
2.50	255.0	2.478	-0.4787	-0.4664	0.0124
2.59	253.5	2.503	-0.4869	-0.4811	0.0058
2.79	250.6	2.552	-0.5137	-0.5097	0.0040
2.89	249.0	2.579	-0.5268	-0.5255	0.0013
2.99	247.4	2.607	-0.5408	-0.5412	-0.0004
3.19	243.7	2.669	-0.5671	-0.5774	-0.0103
3.29	242.4	2.691	-0.5866	-0.5900	-0.0034
3.49	238.6	2.755	-0.6179	-0.6262	-0.0083
3.59	236.3	2.794	-0.6323	-0.6476	-0.0152
3.69	234.7	2.821	-0.6525	-0.6622	-0.0097
3.79	232.6	2.857	-0.6702	-0.6810	-0.0108
3.99	228.4	2.928	-0.7084	-0.7171	-0.0087
4.19	223.2	3.016	-0.7457	-0.7590	-0.0133
4.29	221.3	3.048	-0.7686	-0.7735	-0.0049
4.39	218.7	3.092	-0.7895	-0.7925	-0.0031

4.49	215.9	3.139	-0.8106	-0.8121	-0.0015
4.69	210.4	3.232	-0.8558	-0.8477	0.0081
4.79	207.0	3.289	-0.8780	-0.8679	0.0101
4.99	199.3	3.420	-0.9237	-0.9092	0.0145
5.19	189.7	3.582	-0.9709	-0.9541	0.0168
5.39	178.2	3.776	-1.0207	-1.0027	0.0180
5.49	172.2	3.878	-1.0469	-1.0277	0.0192
5.69	159.4	4.094	-1.1014	-1.0857	0.0156
5.79	154.7	4.174	-1.1300	-1.1099	0.0202
5.89	147.0	4.304	-1.1582	-1.1541	0.0041
5.99	141.4	4.398	-1.1873	-1.1906	-0.0033
6.09	136.4	4.483	-1.2166	-1.2264	-0.0098
6.19	132.0	4.557	-1.2462	-1.2606	-0.0144
6.29	128.2	4.622	-1.2759	-1.2920	-0.0161
6.39	125.3	4.671	-1.3058	-1.3172	-0.0113
6.49	121.1	4.742	-1.3356	-1.3551	-0.0195
6.69	112.7	4.884	-1.3954	-1.4351	-0.0398
6.79	109.8	4.933	-1.4254	-1.4636	-0.0382
6.89	106.3	4.992	-1.4554	-1.4981	-0.0427
6.99	103.0	5.048	-1.4854	-1.5306	-0.0452
7.18	96.8	5.152	-1.5425	-1.5905	-0.0481
7.28	93.2	5.213	-1.5726	-1.6242	-0.0516
7.48	87.1	5.316	-1.6327	-1.6784	-0.0456
7.68	80.6	5.426	-1.6929	-1.7311	-0.0382
7.88	73.6	5.545	-1.7532	-1.7814	-0.0282
7.98	69.7	5.611	-1.7833	-1.8062	-0.0229
8.18	61.4	5.751	-1.8435	-1.8519	-0.0083
8.38	51.5	5.918	-1.9038	-1.8943	0.0095
8.48	46.0	6.011	-1.9340	-1.9129	0.0211
8.58	39.9	6.114	-1.9641	-1.9300	0.0341

Experimento 2

Hs (M)	Cs (M)	H _T (M)	V _T (mL)	E _o (mV)	j (mV)
-0.000234587	0.005157	-0.1024	29.78	401.21	7.49

V(mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_c^*	$(\theta_c^* - \theta_c)$
0.52	301.5	1.918	-0.2011	-0.1928	0.0083
1.02	297.4	1.987	-0.2340	-0.2190	0.0150
1.52	292.4	2.072	-0.2535	-0.2542	-0.0006
2.02	286.9	2.165	-0.2876	-0.2970	-0.0094
2.52	280.6	2.271	-0.3321	-0.3509	-0.0187
3.02	273.0	2.400	-0.3846	-0.4213	-0.0367
3.52	264.1	2.550	-0.4574	-0.5083	-0.0508
4.02	254.1	2.719	-0.5591	-0.6059	-0.0468
4.21	249.6	2.795	-0.6018	-0.6481	-0.0463
4.41	244.5	2.881	-0.6508	-0.6938	-0.0430
4.61	239.4	2.968	-0.7063	-0.7365	-0.0303
4.81	232.7	3.081	-0.7599	-0.7879	-0.0281
5.01	225.9	3.196	-0.8205	-0.8342	-0.0138
5.21	218.2	3.326	-0.8846	-0.8801	0.0046
5.41	207.5	3.507	-0.9491	-0.9341	0.0150
5.61	195.4	3.711	-1.0194	-0.9867	0.0327
5.81	179.0	3.989	-1.0931	-1.0563	0.0368
6.01	162.6	4.266	-1.1728	-1.1406	0.0322
6.21	149.3	4.491	-1.2562	-1.2299	0.0264
6.41	138.4	4.675	-1.3412	-1.3194	0.0218
6.61	128.1	4.849	-1.4267	-1.4153	0.0115
6.81	119.2	5.000	-1.5127	-1.5026	0.0101
7.01	111.0	5.138	-1.5988	-1.5825	0.0163
7.21	102.6	5.280	-1.6851	-1.6598	0.0253
7.41	93.7	5.431	-1.7714	-1.7331	0.0383
7.61	85.2	5.574	-1.8578	-1.7928	0.0650

Experimento 3

Hs (M)	Cs (M)	H _T (M)	V _T (mL)	E _o (mV)	j (mV)
-0,000234587	0.005125	-0.1024	29.78	402.15	16.79

V(mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_c^*	$(\theta_c^* - \theta_c)$
0.52	300.8	1.915	-0.1972	-0.1920	0.0053
1.02	296.7	1.985	-0.2290	-0.2180	0.0110
1.52	291.8	2.068	-0.2514	-0.2524	-0.0009
2.02	286.4	2.159	-0.2870	-0.2942	-0.0072
2.52	280.0	2.267	-0.3266	-0.3487	-0.0222
3.02	272.7	2.390	-0.3835	-0.4162	-0.0326
3.52	263.8	2.541	-0.4532	-0.5029	-0.0497
4.02	253.7	2.712	-0.5514	-0.6017	-0.0503
4.51	241.5	2.918	-0.6680	-0.7122	-0.0442
5.01	225.7	3.185	-0.8104	-0.8301	-0.0197
5.21	217.6	3.322	-0.8729	-0.8787	-0.0058
5.41	207.6	3.491	-0.9384	-0.9297	0.0087
5.61	190.9	3.773	-1.0034	-1.0019	0.0015
5.81	174.5	4.050	-1.0788	-1.0732	0.0055
6.01	163.1	4.243	-1.1608	-1.1327	0.0281
6.21	145.9	4.534	-1.2433	-1.2496	-0.0062
6.41	138.3	4.662	-1.3288	-1.3129	0.0159
6.61	128.4	4.830	-1.4143	-1.4043	0.0101
6.81	119.8	4.975	-1.5003	-1.4884	0.0119
7.01	111.1	5.122	-1.5863	-1.5735	0.0128
7.21	102.5	5.268	-1.6725	-1.6533	0.0193
7.41	93.1	5.427	-1.7588	-1.7312	0.0276
7.61	82.5	5.606	-1.8452	-1.8045	0.0407
7.81	71.6	5.790	-1.9315	-1.8629	0.0686

8.2. Sistema H^+ - V(IV,V) - ácido malónico

Experimento 1

Hs (M)	B ₁ (V) (M)	B ₂ (IV) (M)	L (M)	V _T (mL)	E _o (mV)	j (mV)
0.034321991	0.00435	0.005484986	0.010943821	42.68	399.45	21.47

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$(\theta_L^* - \theta_L)$	θ_B	θ_B^*	$(\theta_B^* - \theta_B)$	θ_C	θ_C^*	$(\theta_C^* - \theta_C)$
0.00	293.2	1.756	1.4570	1.4611	0.0041	3.6655	3.6870	0.0215	2.9070	2.9238	0.0167
0.10	292.8	1.763	1.4559	1.4589	0.0030	3.6629	3.6817	0.0189	2.9049	2.9196	0.0146
0.50	290.8	1.796	1.4721	1.4476	-0.0245	3.7036	3.6540	-0.0496	2.9372	2.8975	-0.0397
0.70	289.9	1.811	1.4722	1.4423	-0.0299	3.7037	3.6408	-0.0629	2.9373	2.8871	-0.0502
1.00	288.4	1.836	1.4778	1.4330	-0.0448	3.7179	3.6180	-0.0999	2.9486	2.8690	-0.0796
1.20	287.4	1.853	1.4796	1.4265	-0.0531	3.7225	3.6021	-0.1204	2.9522	2.8564	-0.0959
1.40	286.4	1.870	1.4800	1.4198	-0.0601	3.7233	3.5857	-0.1377	2.9529	2.8433	-0.1096
1.60	285.4	1.887	1.4789	1.4129	-0.0659	3.7205	3.5687	-0.1518	2.9507	2.8299	-0.1208
1.80	284.4	1.904	1.4764	1.4058	-0.0705	3.7142	3.5512	-0.1631	2.9457	2.8159	-0.1297
2.00	283.4	1.920	1.4725	1.3985	-0.0740	3.7045	3.5331	-0.1714	2.9380	2.8016	-0.1364
2.30	281.8	1.947	1.4685	1.3862	-0.0822	3.6944	3.5029	-0.1915	2.9299	2.7776	-0.1523
2.50	280.8	1.964	1.4612	1.3783	-0.0830	3.6762	3.4833	-0.1929	2.9155	2.7621	-0.1534
2.79	279.2	1.991	1.4544	1.3650	-0.0894	3.6591	3.4507	-0.2085	2.9020	2.7362	-0.1658
2.99	278.3	2.006	1.4404	1.3574	-0.0830	3.6239	3.4317	-0.1921	2.8740	2.7212	-0.1528
3.19	277.1	2.026	1.4363	1.3468	-0.0895	3.6136	3.4056	-0.2080	2.8658	2.7004	-0.1654
3.49	275.4	2.055	1.4238	1.3312	-0.0926	3.5821	3.3672	-0.2149	2.8409	2.6699	-0.1709
3.79	274.0	2.079	1.3987	1.3180	-0.0807	3.5189	3.3344	-0.1845	2.7907	2.6439	-0.1468
3.99	272.8	2.099	1.3892	1.3062	-0.0830	3.4949	3.3052	-0.1897	2.7717	2.6208	-0.1509
4.29	271.2	2.126	1.3665	1.2901	-0.0764	3.4378	3.2652	-0.1726	2.7265	2.5891	-0.1374
4.49	270.2	2.143	1.3482	1.2797	-0.0685	3.3918	3.2396	-0.1522	2.6900	2.5687	-0.1212
4.99	267.7	2.185	1.2988	1.2529	-0.0459	3.2676	3.1731	-0.0944	2.5914	2.5160	-0.0754
5.19	266.7	2.202	1.2777	1.2419	-0.0358	3.2143	3.1457	-0.0686	2.5492	2.4943	-0.0549
5.49	264.8	2.234	1.2539	1.2203	-0.0336	3.1547	3.0920	-0.0626	2.5019	2.4517	-0.0502
5.79	263.5	2.256	1.2142	1.2053	-0.0089	3.0548	3.0548	0.0000	2.4227	2.4221	-0.0005
5.99	262.4	2.274	1.1922	1.1923	0.0001	2.9994	3.0226	0.0232	2.3787	2.3966	0.0179
6.19	260.9	2.299	1.1776	1.1743	-0.0033	2.9625	2.9776	0.0150	2.3495	2.3609	0.0114
6.49	259.0	2.331	1.1462	1.1511	0.0049	2.8835	2.9198	0.0363	2.2868	2.3150	0.0282
6.69	257.7	2.353	1.1246	1.1350	0.0104	2.8292	2.8796	0.0504	2.2438	2.2832	0.0394

6.99	255.7	2.387	1.0912	1.1099	0.0187	2.7452	2.8171	0.0719	2.1772	2.2336	0.0564
7.28	254.7	2.403	1.0410	1.0982	0.0572	2.6189	2.7878	0.1688	2.0770	2.2103	0.1333
7.48	252.3	2.444	1.0333	1.0674	0.0341	2.5996	2.7107	0.1111	2.0617	2.1492	0.0876
7.68	251.2	2.462	1.0042	1.0534	0.0492	2.5264	2.6758	0.1494	2.0036	2.1215	0.1179
8.08	248.0	2.516	0.9574	1.0124	0.0550	2.4087	2.5732	0.1644	1.9103	2.0401	0.1298
8.28	246.2	2.547	0.9348	0.9895	0.0547	2.3517	2.5155	0.1639	1.8651	1.9944	0.1294
8.48	244.5	2.576	0.9096	0.9680	0.0584	2.2884	2.4615	0.1731	1.8149	1.9516	0.1367
8.88	241.2	2.631	0.8550	0.9268	0.0718	2.1510	2.3581	0.2071	1.7059	1.8696	0.1636
8.98	239.4	2.662	0.8501	0.9046	0.0545	2.1386	2.3021	0.1635	1.6961	1.8252	0.1291
9.48	235.1	2.734	0.7756	0.8535	0.0779	1.9513	2.1734	0.2221	1.5475	1.7231	0.1756
9.78	231.5	2.795	0.7357	0.8125	0.0768	1.8509	2.0698	0.2189	1.4679	1.6410	0.1730
9.98	228.9	2.839	0.7086	0.7841	0.0755	1.7826	1.9980	0.2154	1.4138	1.5840	0.1703
10.18	225.9	2.890	0.6822	0.7527	0.0705	1.7162	1.9184	0.2022	1.3611	1.5209	0.1598
10.48	221.6	2.963	0.6382	0.7103	0.0721	1.6055	1.8110	0.2055	1.2733	1.4357	0.1624
10.78	216.8	3.044	0.5929	0.6666	0.0736	1.4918	1.7002	0.2085	1.1831	1.3479	0.1648
10.98	212.6	3.115	0.5644	0.6314	0.0671	1.4199	1.6110	0.1912	1.1261	1.2772	0.1511
11.18	208.6	3.182	0.5330	0.6006	0.0676	1.3408	1.5327	0.1919	1.0634	1.2151	0.1517
11.48	201.5	3.302	0.4852	0.5514	0.0662	1.2206	1.4082	0.1876	0.9680	1.1164	0.1484
11.68	196.4	3.389	0.4515	0.5199	0.0684	1.1360	1.3288	0.1928	0.9009	1.0535	0.1525
11.98	187.4	3.541	0.3996	0.4706	0.0709	1.0054	1.2053	0.1998	0.7974	0.9555	0.1582
12.28	176.5	3.725	0.3454	0.4177	0.0723	0.8690	1.0749	0.2059	0.6892	0.8521	0.1630
12.48	167.9	3.870	0.3078	0.3781	0.0703	0.7744	0.9786	0.2042	0.6141	0.7758	0.1617

Experimento 2

Hs (M)	B ₁ (V) (M)	B ₂ (IV) (M)	L (M)	V _T (mL)	E _o (mV)	j (mV)
0.032092715	0.00435	0.005493104	0.010810264	41.78	402.18	10.88

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$(\theta_L^* - \theta_L)$	θ_B	θ_B^*	$(\theta_B^* - \theta_B)$	θ_C	θ_C^*	$(\theta_C^* - \theta_C)$
0.00	292.2	1.795	1.4413	1.4430	0.0018	3.5817	3.5981	0.0164	2.8364	2.8490	0.0126
0.50	289.8	1.836	1.4440	1.4283	-0.0156	3.5884	3.5624	-0.0260	2.8417	2.8207	-0.0210
1.00	287.3	1.878	1.4426	1.4117	-0.0310	3.5851	3.5220	-0.0632	2.8391	2.7886	-0.0504
1.50	284.4	1.927	1.4501	1.3905	-0.0596	3.6036	3.4705	-0.1331	2.8537	2.7479	-0.1058
2.00	281.6	1.974	1.4420	1.3683	-0.0737	3.5836	3.4164	-0.1672	2.8378	2.7050	-0.1329
2.50	278.7	2.023	1.4279	1.3433	-0.0847	3.5485	3.3554	-0.1932	2.8101	2.6567	-0.1534

2.99	275.6	2.076	1.4133	1.3143	-0.0990	3.5122	3.2846	-0.2276	2.7813	2.6006	-0.1807
3.49	272.6	2.127	1.3834	1.2842	-0.0992	3.4379	3.2110	-0.2269	2.7225	2.5423	-0.1802
4.09	268.9	2.189	1.3392	1.2444	-0.0948	3.3282	3.1136	-0.2146	2.6356	2.4651	-0.1705
4.49	266.3	2.233	1.3066	1.2148	-0.0918	3.2471	3.0410	-0.2061	2.5714	2.4077	-0.1637
4.99	263.8	2.275	1.2429	1.1856	-0.0574	3.0888	2.9691	-0.1197	2.4461	2.3507	-0.0954
5.49	261.0	2.323	1.1810	1.1517	-0.0294	2.9350	2.8857	-0.0493	2.3242	2.2846	-0.0396
5.99	258.3	2.368	1.1126	1.1182	0.0056	2.7650	2.8033	0.0384	2.1896	2.2194	0.0298
6.49	254.8	2.427	1.0528	1.0738	0.0210	2.6163	2.6938	0.0774	2.0719	2.1326	0.0608
6.99	250.9	2.493	0.9921	1.0238	0.0317	2.4656	2.5702	0.1046	1.9525	2.0348	0.0823
7.48	246.4	2.569	0.9338	0.9663	0.0325	2.3207	2.4277	0.1070	1.8378	1.9219	0.0842
7.98	241.9	2.646	0.8652	0.9101	0.0449	2.1501	2.2882	0.1380	1.7027	1.8114	0.1087
8.48	236.4	2.738	0.7978	0.8442	0.0463	1.9827	2.1240	0.1413	1.5701	1.6814	0.1113
8.98	230.2	2.843	0.7265	0.7748	0.0484	1.8053	1.9510	0.1456	1.4297	1.5444	0.1148
9.28	225.5	2.923	0.6846	0.7263	0.0417	1.7013	1.8296	0.1282	1.3473	1.4483	0.1010
9.48	223.0	2.965	0.6513	0.7020	0.0507	1.6186	1.7689	0.1503	1.2817	1.4003	0.1185
9.98	213.9	3.119	0.5738	0.6224	0.0486	1.4259	1.5693	0.1433	1.1292	1.2422	0.1130
10.18	209.0	3.202	0.5433	0.5849	0.0416	1.3502	1.4753	0.1251	1.0692	1.1679	0.0987
10.48	201.8	3.323	0.4926	0.5359	0.0433	1.2243	1.3529	0.1286	0.9695	1.0710	0.1015
10.78	192.9	3.474	0.4405	0.4836	0.0431	1.0947	1.2230	0.1283	0.8669	0.9681	0.1012
10.98	186.0	3.590	0.4042	0.4477	0.0435	1.0046	1.1346	0.1300	0.7955	0.8982	0.1027
11.18	178.2	3.722	0.3667	0.4102	0.0435	0.9112	1.0433	0.1321	0.7216	0.8259	0.1043
11.38	169.2	3.874	0.3278	0.3684	0.0406	0.8147	0.9432	0.1285	0.6452	0.7466	0.1015
11.48	164.3	3.957	0.3079	0.3453	0.0375	0.7651	0.8885	0.1234	0.6059	0.7034	0.0975
11.58	159.1	4.045	0.2876	0.3200	0.0324	0.7146	0.8288	0.1142	0.5659	0.6560	0.0901
11.68	154.3	4.126	0.2667	0.2954	0.0287	0.6627	0.7709	0.1082	0.5248	0.6102	0.0854
11.78	149.1	4.214	0.2456	0.2670	0.0214	0.6104	0.7042	0.0938	0.4834	0.5574	0.0740
11.98	137.8	4.405	0.2028	0.1979	-0.0049	0.5041	0.5404	0.0364	0.3992	0.4277	0.0285
12.08	131.1	4.519	0.1812	0.1517	-0.0296	0.4504	0.4293	-0.0211	0.3566	0.3397	-0.0169
12.18	125.3	4.617	0.1593	0.1087	-0.0506	0.3958	0.3246	-0.0712	0.3135	0.2568	-0.0566
12.28	120.1	4.705	0.1371	0.0681	-0.0690	0.3408	0.2245	-0.1163	0.2699	0.1776	-0.0923

Experimento 3

Hs (M)	B ₁ (V) (M)	B ₂ (IV) (M)	L (M)	V _T (mL)	E _o (mV)	j (mV)
0.031899099	0.00435	0.005519641	0.010713455	41.78	400.18	15.03

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$(\theta_L^* - \theta_L)$	θ_B	θ_B^*	$(\theta_B^* - \theta_B)$	θ_C	θ_C^*	$(\theta_C^* - \theta_C)$
0.00	290.8	1.791	1.4306	1.4409	0.0103	3.5234	3.5606	0.0372	2.7767	2.8057	0.0290
0.50	288.5	1.829	1.4282	1.4270	-0.0013	3.5176	3.5272	0.0097	2.7722	2.7794	0.0072
1.00	285.7	1.877	1.4427	1.4085	-0.0341	3.5531	3.4828	-0.0703	2.8001	2.7443	-0.0558
1.50	283.1	1.920	1.4365	1.3898	-0.0467	3.5378	3.4377	-0.1001	2.7881	2.7088	-0.0793
2.00	280.2	1.969	1.4335	1.3671	-0.0665	3.5306	3.3828	-0.1478	2.7825	2.6655	-0.1169
2.50	277.3	2.018	1.4201	1.3423	-0.0778	3.4975	3.3231	-0.1745	2.7564	2.6184	-0.1380
2.99	274.1	2.072	1.4095	1.3126	-0.0969	3.4715	3.2513	-0.2202	2.7358	2.5618	-0.1740
3.49	271.1	2.122	1.3799	1.2827	-0.0971	3.3984	3.1788	-0.2196	2.6783	2.5047	-0.1736
3.99	268.0	2.175	1.3445	1.2497	-0.0948	3.3113	3.0987	-0.2126	2.6096	2.4416	-0.1681
4.49	264.8	2.229	1.3034	1.2137	-0.0898	3.2102	3.0111	-0.1991	2.5299	2.3725	-0.1574
4.99	262.1	2.274	1.2439	1.1820	-0.0619	3.0636	2.9341	-0.1295	2.4144	2.3118	-0.1026
5.49	259.3	2.321	1.1815	1.1481	-0.0334	2.9098	2.8514	-0.0585	2.2932	2.2466	-0.0466
5.99	256.1	2.375	1.1205	1.1087	-0.0118	2.7597	2.7553	-0.0044	2.1749	2.1709	-0.0040
6.49	252.8	2.430	1.0563	1.0667	0.0104	2.6015	2.6525	0.0510	2.0502	2.0899	0.0396
6.99	249.0	2.495	0.9934	1.0178	0.0244	2.4465	2.5327	0.0862	1.9281	1.9954	0.0673
7.48	244.9	2.564	0.9298	0.9652	0.0355	2.2898	2.4037	0.1138	1.8046	1.8937	0.0891
7.98	240.2	2.643	0.8631	0.9061	0.0431	2.1256	2.2583	0.1327	1.6752	1.7791	0.1040
8.48	234.9	2.733	0.7937	0.8421	0.0484	1.9548	2.1005	0.1457	1.5406	1.6548	0.1142
8.98	228.7	2.838	0.7222	0.7721	0.0499	1.7788	1.9274	0.1486	1.4018	1.5184	0.1165
9.48	221.3	2.963	0.6479	0.6966	0.0487	1.5956	1.7401	0.1445	1.2575	1.3708	0.1133
9.98	212.4	3.113	0.5692	0.6178	0.0487	1.4017	1.5445	0.1428	1.1047	1.2168	0.1121
10.18	208.1	3.186	0.5368	0.5843	0.0475	1.3222	1.4613	0.1391	1.0420	1.1512	0.1092
10.48	201.3	3.301	0.4855	0.5367	0.0512	1.1956	1.3432	0.1476	0.9423	1.0581	0.1159
10.78	192.5	3.450	0.4335	0.4832	0.0497	1.0677	1.2113	0.1436	0.8415	0.9543	0.1128
10.98	185.9	3.561	0.3971	0.4478	0.0507	0.9780	1.1247	0.1467	0.7708	0.8860	0.1153
11.18	177.9	3.696	0.3599	0.4083	0.0484	0.8864	1.0293	0.1429	0.6986	0.8109	0.1123
11.38	169.1	3.845	0.3210	0.3669	0.0459	0.7906	0.9307	0.1402	0.6230	0.7332	0.1102
11.58	159.1	4.014	0.2807	0.3192	0.0385	0.6912	0.8186	0.1273	0.5448	0.6449	0.1001
11.68	153.7	4.106	0.2600	0.2918	0.0318	0.6402	0.7547	0.1145	0.5046	0.5945	0.0900
11.78	147.5	4.210	0.2391	0.2581	0.0191	0.5888	0.6763	0.0875	0.4640	0.5328	0.0687
11.88	142.0	4.303	0.2176	0.2259	0.0083	0.5359	0.6009	0.0649	0.4224	0.4733	0.0509

11.98	135.6	4.412	0.1960	0.1852	-0.0108	0.4828	0.5050	0.0222	0.3805	0.3977	0.0172
12.08	129.9	4.508	0.1741	0.1460	-0.0281	0.4287	0.4116	-0.0171	0.3379	0.3241	-0.0137
12.18	123.7	4.613	0.1520	0.1005	-0.0515	0.3744	0.3017	-0.0727	0.2950	0.2375	-0.0575
12.28	118.6	4.699	0.1296	0.0610	-0.0686	0.3193	0.2052	-0.1141	0.2516	0.1615	-0.0902

Experimento 4

Hs (M)	B ₁ (V) (M)	B ₂ (IV) (M)	L (M)	V _T (mL)	E _o (mV)	j (mV)
0.054182715	0.00435	0.005524925	0.021855264	41.78	400.23	14.53

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$(\theta_L^* - \theta_L)$	θ_B	θ_B^*	$(\theta_B^* - \theta_B)$	θ_C	θ_C^*	$(\theta_C^* - \theta_C)$
0.00	293.7	1.793	1.6221	1.6302	0.0080	8.1498	8.2019	0.0521	6.4167	6.4575	0.0408
0.50	291.7	1.827	1.6136	1.6166	0.0030	8.1069	8.1345	0.0276	6.3829	6.4044	0.0216
1.00	289.6	1.863	1.6045	1.6014	-0.0031	8.0615	8.0590	-0.0025	6.3471	6.3450	-0.0021
1.50	287.6	1.897	1.5900	1.5861	-0.0038	7.9884	7.9828	-0.0057	6.2896	6.2850	-0.0046
2.00	285.3	1.936	1.5794	1.5674	-0.0120	7.9352	7.8894	-0.0457	6.2477	6.2115	-0.0361
2.50	283.0	1.975	1.5654	1.5476	-0.0178	7.8648	7.7905	-0.0743	6.1923	6.1337	-0.0586
2.99	280.5	2.017	1.5532	1.5248	-0.0284	7.8035	7.6766	-0.1268	6.1440	6.0440	-0.1000
3.49	278.2	2.056	1.5328	1.5028	-0.0300	7.7012	7.5669	-0.1343	6.0635	5.9576	-0.1059
3.99	275.7	2.099	1.5129	1.4778	-0.0351	7.6013	7.4420	-0.1593	5.9848	5.8594	-0.1255
4.49	273.1	2.143	1.4915	1.4508	-0.0407	7.4936	7.3068	-0.1868	5.9000	5.7529	-0.1471
4.99	270.5	2.187	1.4671	1.4229	-0.0442	7.3709	7.1670	-0.2039	5.8034	5.6429	-0.1605
5.49	267.9	2.231	1.4399	1.3942	-0.0457	7.2345	7.0234	-0.2112	5.6960	5.5298	-0.1662
5.99	265.3	2.275	1.4103	1.3650	-0.0453	7.0856	6.8767	-0.2089	5.5788	5.4144	-0.1644
6.49	262.7	2.319	1.3784	1.3353	-0.0431	6.9253	6.7280	-0.1973	5.4526	5.2973	-0.1552
6.99	260.7	2.353	1.3389	1.3125	-0.0264	6.7269	6.6134	-0.1135	5.2964	5.2072	-0.0892
7.48	257.9	2.401	1.3063	1.2802	-0.0261	6.5633	6.4509	-0.1124	5.1675	5.0792	-0.0883
7.98	255.1	2.449	1.2709	1.2474	-0.0235	6.3851	6.2857	-0.0994	5.0272	4.9492	-0.0780
8.48	252.2	2.498	1.2337	1.2143	-0.0195	6.1985	6.1190	-0.0795	4.8804	4.8180	-0.0624
8.98	249.0	2.552	1.1966	1.1782	-0.0184	6.0120	5.9373	-0.0747	4.7335	4.6749	-0.0585
9.48	245.7	2.608	1.1580	1.1418	-0.0161	5.8179	5.7538	-0.0641	4.5807	4.5305	-0.0502
9.98	242.5	2.662	1.1169	1.1076	-0.0093	5.6117	5.5811	-0.0306	4.4183	4.3945	-0.0238
10.48	238.7	2.726	1.0768	1.0684	-0.0084	5.4101	5.3831	-0.0269	4.2596	4.2387	-0.0208
10.98	234.6	2.796	1.0357	1.0283	-0.0074	5.2036	5.1803	-0.0234	4.0970	4.0790	-0.0180
11.48	230.3	2.868	0.9932	0.9888	-0.0044	4.9898	4.9808	-0.0091	3.9287	3.9219	-0.0068
11.98	225.4	2.951	0.9502	0.9472	-0.0030	4.7740	4.7708	-0.0031	3.7587	3.7566	-0.0021

12.48	220.0	3.042	0.9061	0.9058	-0.0003	4.5525	4.5615	0.0090	3.5844	3.5917	0.0074
12.97	213.9	3.145	0.8622	0.8642	0.0020	4.3317	4.3520	0.0203	3.4106	3.4268	0.0162
13.47	206.9	3.264	0.8160	0.8229	0.0069	4.0999	4.1442	0.0443	3.2280	3.2631	0.0350
13.97	198.2	3.411	0.7692	0.7796	0.0103	3.8647	3.9269	0.0622	3.0429	3.0919	0.0491
14.27	191.9	3.517	0.7406	0.7524	0.0118	3.7211	3.7918	0.0707	2.9298	2.9855	0.0557
14.57	184.9	3.636	0.7114	0.7252	0.0139	3.5740	3.6569	0.0829	2.8140	2.8792	0.0652
14.87	176.8	3.773	0.6815	0.6958	0.0142	3.4241	3.5122	0.0880	2.6959	2.7651	0.0692
15.17	166.6	3.945	0.6513	0.6586	0.0073	3.2721	3.3312	0.0591	2.5763	2.6225	0.0462
15.37	159.2	4.070	0.6306	0.6292	-0.0014	3.1683	3.1896	0.0214	2.4945	2.5109	0.0164
15.57	152.1	4.190	0.6094	0.5976	-0.0118	3.0620	3.0373	-0.0247	2.4108	2.3908	-0.0200
15.77	144.6	4.317	0.5880	0.5590	-0.0290	2.9544	2.8512	-0.1032	2.3261	2.2442	-0.0819
15.97	137.7	4.434	0.5663	0.5177	-0.0486	2.8452	2.6515	-0.1937	2.2402	2.0868	-0.1533
16.17	130.9	4.549	0.5444	0.4710	-0.0734	2.7353	2.4244	-0.3109	2.1536	1.9079	-0.2457
16.37	125.1	4.647	0.5223	0.4265	-0.0958	2.6244	2.2060	-0.4184	2.0663	1.7359	-0.3304