

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



ESTUDIO DE LA FORMACION DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON EL
ÁCIDO MALÓNICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES,
EMF(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el **Br. Brian León**, para
optar al título de Licenciado en Química

Caracas, Octubre de 2012

Dra. Mary Lorena Araujo y Dr. Felipe Brito, Profesores Investigadores Titulares del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

ESTUDIO DE LA FORMACION DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON EL ÁCIDO MALÓNICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)

Que presenta el Br Brian León C.I. 16.705.199, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Felipe Brito
(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 FORMACION DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON EL ÁCIDO MALÓNICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)

presentado por el Br. Brian León, C.I. 16.705.199, cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Felipe Brito
(Tutor)

Vito Lubes
(Jurado)

José Daniel Martínez
(Jurado)

RESUMEN

Se estudió el sistema H^+ - vanadio (V) - ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices, $emf(H)$ (KCl 3.0 M, 25 °C). El análisis de los datos experimentales fue realizado mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP. En primera instancia fueron determinadas las constantes ácidas del ácido malónico en términos de pK_a y finalmente, las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H^+ - vanadio (V) - ácido malónico.

La **tabla I** muestra los resultados obtenidos para el sistema H^+ - ácido malónico y la **tabla II** los resultados obtenidos en el estudio del sistema H^+ - vanadio (V) – ácido malónico, según el siguiente nivel de reacciones:

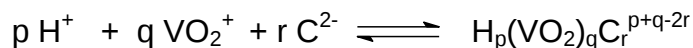


Tabla I. Constantes ácidas del sistema H^+ -ácido malónico en términos de pK_a

pK_{a1}	2.95(3)
pK_{a2}	5.40(4)

Tabla II. Constantes de formación en términos del $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ - V(V) –ácido malónico obtenidas empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M, 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqr}(3\sigma)$
HVO_2C	27.11(7)
$[HVO_2C_2]^{2-}$	31.54(6)
$[VO_2C_2]^{3-}$	26.3(1)
$[(OH)_2VO_2C]^{4-}$	12.5(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.040

Índice

Introducción.....	3
1.1 Generalidades.....	4
1.2 Química del Vanadio (V).....	6
1.3 El ácido malónico.....	9
1. Fundamento teórico.....	14
2.1 Ley de acción de masas y escala de actividades.....	15
2.2 Constantes de formación.....	16
2.3 Análisis de los datos en equilibrio.....	19
2. Objetivos.....	24
Objetivo general.....	25
Objetivos específicos.....	25
3. Parte Experimental	26
4. Discusión de resultados	31
4.1. Sistema H^+ -ácido malónico.....	32
4.2. Sistema H^+ - vanadio(V) – ácido malónico.....	35
5. Conclusiones.....	41
6. Bibliografía.....	43
7. Apéndice.....	50

SIMBOLOS

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(V), ácido malónico (H_2C)
h, b, c	concentraciones en equilibrio de H^+ , VO_2^+ , C^{2-}
ϕ_{pqr}	producto de los cocientes de coeficientes de actividad $\equiv f_{pqr} / (f_H^p \cdot f_{VO}^q \cdot f_{HC}^r)$
f	coeficiente de actividad
β_{pqr}^*	constante de equilibrio en el nivel C^{2-}
(p, q, r)	designación abreviada de un complejo $H_pB_qC_r$
$emf(H)$	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H^+
E	potencial (mV) de la pila [29]
E_o	potencial estándar (mV) de la pila [29]
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
pH	$-\log h$
S, T	disoluciones del reactor y bureta
θ_B	n° medio de moles H^+ asociados por mol de metal
θ_C	n° medio de moles H^+ asociados por mol de ligando
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta_C)$	desviación estándar
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento

Introducción

Generalidades

El descubrimiento del vanadio fue realizado en el año 1801 en México por el mineralogista español Andrés Manuel del Río, al analizar un mineral de plomo de coloración marrón, que después denominó *eritronio* debido a la coloración de sus sales al ser calentadas con ácidos, las cuales tomaban coloración rojo escarlata, propiedad que no presentaba ninguna otra sal metálica. Del Río creyó después que tan sólo había conseguido una nueva forma de cromo y declinó de su descubrimiento; 30 años después el químico sueco Nils Gabriel Sefström realizó el hallazgo del mismo elemento, al cual llamó *vanadio* en honor a la diosa *vanadis* de la mitología escandinava. Sin embargo, un tiempo después se precisó que el *eritronio* y el *vanadio* eran el mismo elemento y aunque el descubrimiento se le atribuyó a Del Río, se conservó el nombre de vanadio.¹

El vanadio, identificado con el símbolo V, es el elemento número 23 de la tabla periódica. Forma parte de los metales de transición, se encuentra situado en el grupo 5 con una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^34s^2$ y entre sus estados de oxidación más comunes se encuentran: V, IV, III, II.² La cantidad de vanadio presente en la corteza terrestre es alrededor de 0.02% y a pesar que se conoce que éste se encuentra presente en mas de 60 minerales, se tiene que sus fuentes más importantes son Patronita, Vanadinita ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$) y Carnolita ($\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$).³

Uno de los usos más frecuentes del vanadio es en los aceros al vanadio, denominados *ferrovanadios*, los cuales contienen 35 - 90 % de este elemento, según el caso. Los *ferrovanadios* se emplean en aplicaciones que requieren gran resistencia y fortaleza. También el vanadio como V_2O_5 como catalizador, es empleado en la conversión del SO_2 para la obtención de ácido sulfúrico. La actividad del V_2O_5 como catalizador de oxidación puede estar relacionada con su pérdida reversible de oxígeno, que tiene lugar a 700 a 1100°C.⁴

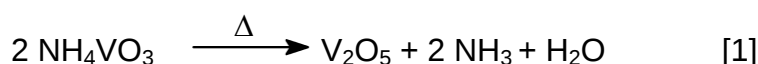
Por otro lado, la investigación de los efectos biológicos del vanadio en plantas y animales desembocó en el descubrimiento de aspectos importantes, entre otros el incremento en la oxidación de los fosfolípidos, así como una modesta reducción del nivel de colesterol en el plasma, comprobada en ensayos clínicos en humanos a mediados de los 60s. A partir de entonces, el papel biológico del vanadio ha evolucionado hasta ser reconocido en los 80s como un metal en ultra traza esencial con una función biológica elusiva y muchos posibles papeles regulatorios en el organismo, frecuentemente relacionados con rutas metabólicas de glucosa y lípidos, y con efectos enzimáticos tanto estimulantes como inhibitorios.⁵

El uso en la naturaleza del vanadio no es muy frecuente, pero se tiene certeza que forma parte esencial para grupos de organismos marinos como los *tunicados*, una familia de moluscos que utilizan vanadio en su plasma sanguíneo para el proceso de transporte de oxígeno. También, el hongo venenoso *Amanita muscaria*, es otro organismo que supuestamente usa vanadio en su metabolismo⁶

Se ha observado la presencia vanadio en pequeñas cantidades en una gran variedad de alimentos como cereales, jugos de frutas enlatados, vino, cerveza, soya, avena, semillas de girasol, judías verdes, aceite de maní, zanahorias y ajo.⁷ Se debe tener en cuenta que cuando el vanadio se ingesta en cantidades muy altas puede tener un número de efectos negativos sobre la salud humana.⁸ De ahí la importancia y el interés relacionado con de estudio del vanadio en sus estado de oxidación V.

Química del Vanadio (V)

La química de este estado de oxidación se basa en óxidos de vanadio (V) y vanadatos. El vanadio (V) se caracteriza por tener una configuración electrónica de capa cerrada del argón. El V_2O_5 se puede obtener quemando el metal finamente dividido en exceso de oxígeno, pero se forma también cierta cantidad de óxidos inferiores. Uno de los métodos habituales para su obtención es mediante el calentamiento del NH_4VO_3 según la reacción [1].³



Dependiendo de las condiciones de pH , las disoluciones de vanadio (V) presentan un gran número de especies.³ En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión vanadilo (V) $[VO_2(H_2O)_4]^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$, $NaClO_4$ 0.50 M),¹⁰ la molécula neutra $[HVO_3]$ ($pK_a = 3.70$, $NaClO_4$ 0.50 M)² y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, $NaCl$ 0.5 M).¹¹ Algunas de las características de las distintas especies de vanadio (V) según el pH de trabajo, **tabla 1**.

Tabla 3. Características del vanadio (V) en disolución acuosa.¹²

Coloración de la disolución	Condiciones	Especies
Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+ , VO_2OH
Anaranjada	$5 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$; ($n=3-0$)
Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$ $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$
	$10 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$ VO_4^{3-}

En la **tabla 4** se muestran las constantes de la hidrólisis del VO_2^+ en KCl 3.0 M a 25 °C en la zona ácida, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotrices, $emf(H)$, según la general [2].¹⁵

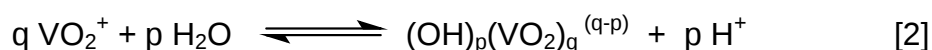


Tabla 4. Constantes de estabilidad de los productos de la hidrólisis del ion VO_2^+ (KCl 3.0 M, 25 °C).¹⁵

Especies	$-\log \beta_{0pr} (3\sigma)$
$[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$	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)
VO_3^-	6.99 (2)
$\sigma(\theta_B)$	0.010

En la formación de los vanadatos están involucradas reacciones de polimerización, donde generalmente se consumen o se liberan H^+ u OH^- a partir de una especie más sencilla tomada como nivel de referencia. El vanadio (V) se hidroliza y presenta dos regiones de equilibrios rápidos, en medio ácido ($1.0 \leq \text{pH} \leq 4.5$) y alcalino ($7.0 \leq \text{pH} \leq 12$), respectivamente, separadas por una tercera ($4.5 \leq \text{pH} \leq 7.0$) de equilibrios lentos, llamada *región de inestabilidad*,¹⁶ **figura 1**.

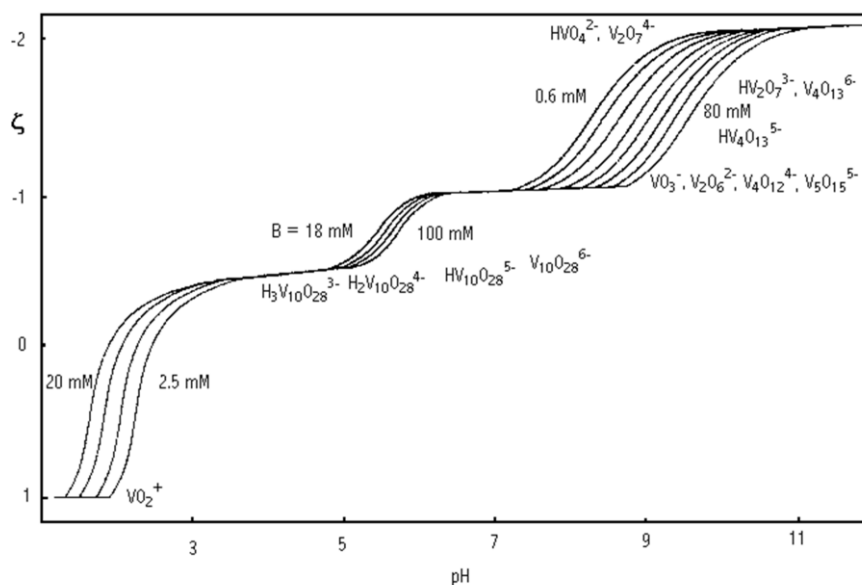


Figura 1. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de V(V), **B**.¹²

En esta figura puede diferenciarse dos regiones de equilibrios rápidos, en medio ácido (I) y alcalino (III), respectivamente, separadas por una tercera (II) entre

$\zeta \approx -0.6$ y $\zeta \approx -1$, de equilibrios lentos, llamada *región de inestabilidad*.^{17,18} Según se deduce de los experimentos cinéticos de Schwarzenbach y Geier,¹⁹ los espectros Raman-+ de Griffith y Lesniack,²⁰ así como de la estructura cristalina de los sólidos aislados a ambos lados de la misma,^{21,22} en esta región tiene a lugar un cambio en el índice de coordinación del vanadio (V) que podría explicar la lentitud de las reacciones en dicha zona.²³⁻²⁶ En efecto, para $\zeta \geq -0.6$ predomina la coordinación octaédrica, mientras que a $\zeta \leq -1$ se presenta la coordinación tetraédrica.²⁷

En las últimas dos décadas se ha empleado medidas de *emf*(H) y espectroscopia ⁵¹VRMN esta última es una herramienta versátil para estudiar sistemas diamagnéticos, con el objeto de corroborar la especiación de los vanadatos en medio acuoso, la **figura 2** muestra las señales correspondientes a varias especies a *pH* alrededor de 6, empleando **B** = de 5 mM.²⁷

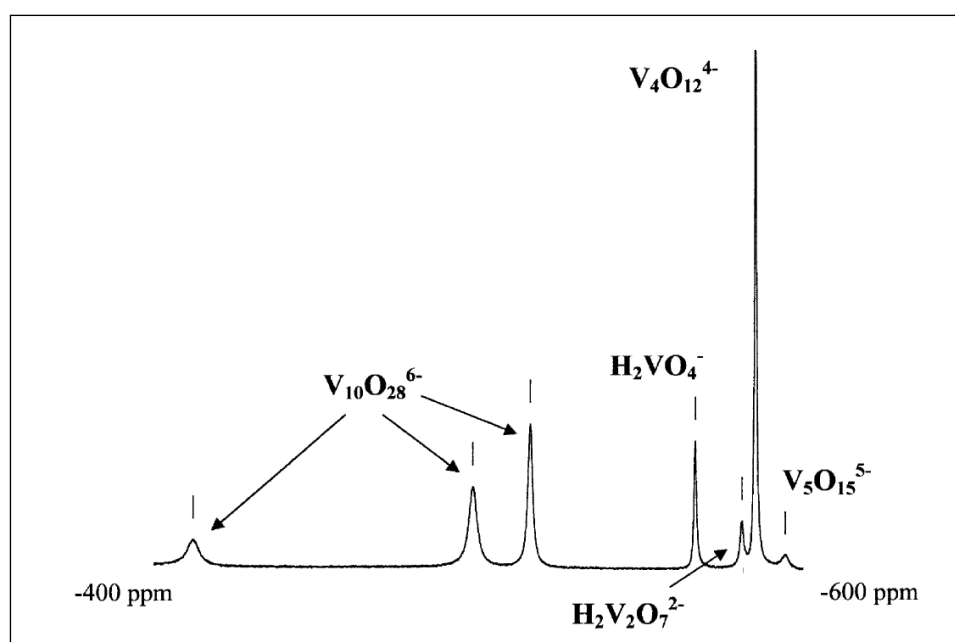


Figura 2. Espectro ⁵¹V RMN de una solución acuosa de vanadio (V), **B** = 5 Mm, fuerza iónica de 0.6 M NaCl y *pH* alrededor de 6.^{27,28}

Ácido malónico (H₂C)

El ácido malónico (ácido propanodióico) es un compuesto orgánico de fórmula molecular C₃O₄H₄, que posee dos grupos carboxílicos en su estructura, **figura 3**. Su nombre se debe a que una de las primeras producciones del mismo fue mediante el proceso de oxidación del ácido malico.²⁹

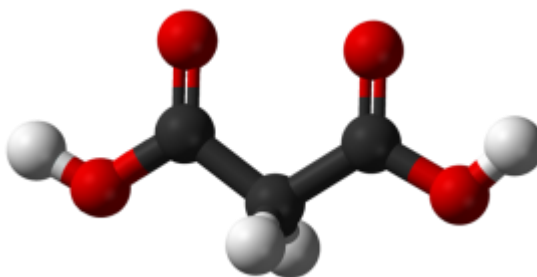
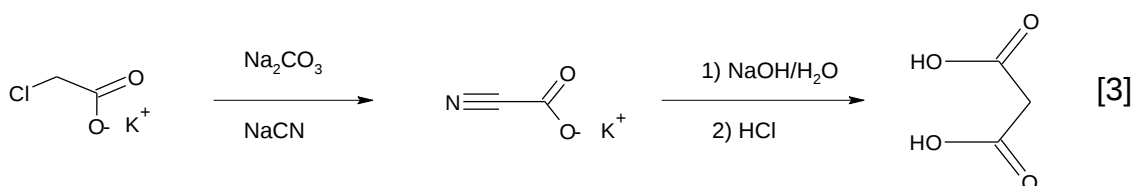


Figura 3. Estructura del ácido malónico.³⁰

Este tipo de ácido es importante debido a su amplio uso en síntesis orgánica, ya que posee características similares a las presentadas por el acetato de etilo.³¹ Uno de los métodos sintéticos más usados para la obtención del ácido malónico, es a partir del ácido cloroacético según [3].



El ácido malónico se ha usado para la formación de barbitúricos (sedantes del sistema nervioso central), otro tipo de medicamentos, plaguicidas, colorantes entre otros.³² Una de las características resaltantes del malonato es que puede actuar como un inhibidor enzimático. Este hecho fue demostrado por primera vez por Quantel y Woodridge, cuando estudiaron el proceso de oxidación del ácido succínico a ácido fumárico debido a la enzima succínico deshidrogenasa, cuando notaron que

el ácido malónico desactiva la enzima por un proceso denominado inhibición competitiva. Donde el succínico deshidrogenasa transfiere hidrógeno a un aceptor apropiado cuando se produce la transformación del ácido succínico a fumárico, pero esta reacción es inhibida debido a un compuesto orgánico similar desde el punto de vista estructural al sustrato natural, en este caso se puede notar que tanto el ácido malónico como el succínico pueden presentar una estructura muy parecida entre ellos, **figura 4.**³³

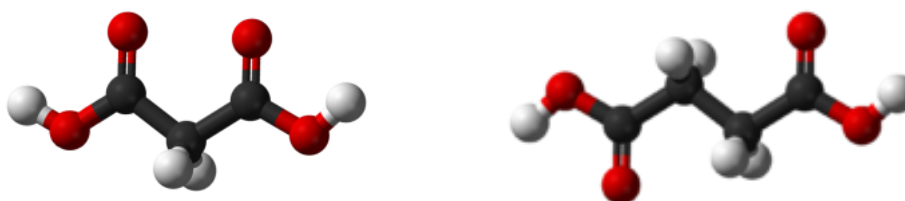


Figura 4. Estructuras comparativas del ácido malónico y el ácido succínico.³³

El ligando de malonato posee un comportamiento singular diferente al de otros ligandos di-carboxílicos. Se ha observado que con iones 3D puede exhibir diferentes modos de coordinación como (a) bidentado [h5-quelación], (b) bidentado [h5-quelación] / unidentada y (c)-h5 [bidentado quelación] / bis (unidentada) **figura 5.**³⁴

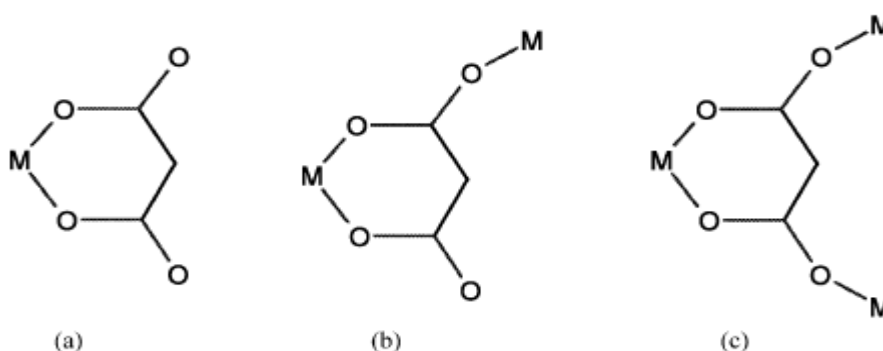


Figura 5. Estructuras formadas por malonatos en complejos metálicos.³⁴

El ácido malónico es tóxico. Ya hace unos 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*, sale de los dientes de plástico, 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.³⁵

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. Es por lo tanto necesario ser muy cuidadosos y evitar de ingerir alimentos que contengan este ácido.³⁵

En cuanto a sus propiedades ácido-base, en la **tabla 3**, 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.

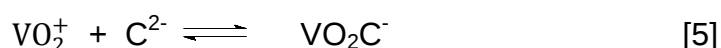
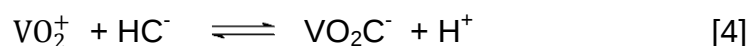
Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 0.2M/ ¿? °C	2.69*	5.24*	36
KCl 0.1M/ 20 °C	2.7*	5.2*	37
KCl 0.1M/ 25 °C	2.625*	5.269*	38
KCl 0.1M/ 25 °C	2.60*	5.25*	39
KCl 0.1M/ 25 °C	2.60*	5.29*	40
KCl 0.2M/ ¿? °C	2.59(1)	5.15(1)	41
KCl 3.0 M/ 25 °C	2.67(2)	5.19(3)	42

*errores no reportados

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

Complejos de vanadio (V) y ácido malónico

Acerca del sistema H^+ - vanadio(V) - ácido malónico, sólo se dispone del trabajo de P.N. Vorob'ev *et al.*,⁴³ quienes a partir de medidas calorimétricas realizadas en NaClO_4 de varias concentraciones y a 25 °C, según el nivel de reacciones [4] y [5], determinaron



Los valores de las constantes de equilibrio reportadas en la **tabla 5** fueron determinadas por E. M. Voronova *et al.*⁴⁴

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

Medio iónico (NaClO_4)	$-\log \beta_{011}$
$\text{VO}_2^+ + \text{HC}^- \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{C}^- + \text{H}^+$	
0	0.5(4)
0.5	0.49(4)
0.75	0.50(4)
1	0,50(4)
$\text{VO}_2^+ + \text{C}^{2-} \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{C}^-$	
0	-5.19(2)
0.5	-4.59(2)
0.75	-4.56(2)
1.00	-4.56(2)

I. Fundamento teórico

1.1. Ley de acción de masas y escala de actividades

Esta ley enunciada por los químicos noruegos por Cato Guldberg y Peter Waage en 1867 establece que: *“para una reacción reversible en equilibrio y a temperatura constante, se tiene una relación determinada entre la concentraciones de reactivos y productos que son iguales el valor de una constante”*.⁴⁵

En una disolución acuosa, con la presencia varios reactivos A, B, C, interaccionan para formación de uno o varios complejos $A_p B_q C_r$, brevemente (p,q,r), según el esquema general de reacciones [6].



Para este equilibrio se cumple la ley de acción de masas, según [7] :

$$c_{pqr} = \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [7]$$

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

El balance de masas correspondiente para la reacción [6], establece que el número de moles de átomos de un reactivo dado (bien sea A, B, C) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.

Para este caso se tienen los balances de masas [8], [9] y [10]

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [8]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [9]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [10]$$

En disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno por definición ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico.⁴⁶ Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas [7], la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte. Cuando se trabaja en soluciones acuosas, el coeficiente de actividad Φ_{pqr} se hace igual a 1 conforme se disminuye notablemente la concentración, es decir se tiene una dilución infinita; análogamente, en la escala de medio iónico inerte, los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico.

I.2. Constantes de estabilidad

Las constantes de estabilidad de complejos en disolución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.⁴⁷

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁴⁸

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el

producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.⁴⁸

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [11].⁴⁹

$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad [11]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [12], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad [12]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable. Como se mencionó más

arriba, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁴⁹

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco miembros o ligandos no saturados que forman anillos de seis miembros.⁴⁹

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos serán los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos cargas puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.⁴⁹

I.3. Análisis de los datos en equilibrio

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones θ_C y θ_B por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [13] y [14], o bien una equivalente a esta Z_C que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [14], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.⁴⁷

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

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

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

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{47,50}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{50,51} SGOGS,⁵³ LEAST,⁵⁴ MINQUAD y SUPERQUAD,⁵⁵ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [15] y [16].⁴⁷

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

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

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (**B**, Z, h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁵⁶

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

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

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [18],⁵⁶ la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

$$E = E_0 - 59.154 \log h + jh \quad [18]$$

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E₀ y j, representan el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida respectivamente, donde ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente. Para determinar los valores de los parámetros E₀ y j, se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,⁵¹ minimizando la función [19], empleando el método de mínimos cuadrados.

$$U_1 = \sum (h-H)^2 \quad [19]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.⁵² El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁵⁴

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [20], por ejemplo para un complejo H_pB_qC_r.

$$\theta_C(pH, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C})_{ns} \quad [20]$$

Se puede suponer entonces un modelo [21] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [21]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [21] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [22],⁵⁵

$$\theta_C^*(pH, H, B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [22]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o, j y en las concentraciones H, B y C los denominaremos nks según la expresión [23].

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [23]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [24], donde ns, es el n° de experimentos y (n = ns.np) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.⁵⁸

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns-np)-nk)}} \quad [24]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [25].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [25]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento θ_{fondo} (θ_f).⁵⁸ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.⁴⁷

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados B. θ , aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-

base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP⁵¹ y (LETAGROP/FONDO)⁵⁸ a fin de analizar las funciones [26, 27].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [26]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [27]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [28].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [28]$$

II. Objetivos

II.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la especiación y las correspondientes constantes de estabilidad, de los complejos formados en el sistema H^+ -vanadio (V)-ácido malónico, mediante medidas de fuerza electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.

II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -ácido malónico mediante medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.
2. Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -vanadio (V)-ácido malónico, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.

III. Parte experimental

III.1. Reactivos y disoluciones

- ✓ HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M.
- ✓ KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M.
- ✓ KCl Merck p.a.
- ✓ V_2O_5
- ✓ Acido malónico
- ✓ V_2O_5 KTH p.a.
- ✓ N_2 libre de CO_2
- ✓ Agua destilada

A partir de los cuales se prepararan las siguientes disoluciones, **tabla 6**.

Tabla 6. Disoluciones empleadas.

Disolución	Método de preparación y análisis
{mi}	Medio iónico 3.0 M. Se empleó por pesada de KCl seco a 110 °C, dilución y aforo en atmósfera de N_2
{H}	Disolución de (K, H) Cl 3.0 M, se empleo por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl; se aforo y fue normalizada frente a la solución básica {OH}
{OH}	Disolución de K(OH, Cl) 3.0 M, igualmente por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH, la disolución se aforo en atmósfera de N_2 y fue normalizada frente a ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$)
{V(V)}	Se preparo a partir del V_2O_5 que se disolvio en KOH, (KCl 3000 mM), en atmósfera de N_2 , la disolución resultante se normalizo con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1 M, la cual se valoró vs. $KMnO_4$
Ácido malonico	El ácido malónico se empleó por pesada directa del producto comercial seco y recrystalizado

III.2. Medidas de $emf(H)$

La medidas de $emf(H)$ permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones y por ello son empleadas para la determinación de las constantes de equilibrio. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determino mediante la pila [29], 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 [29] viene dado por la ecuación [18], siendo E_o el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_o + J h + 59.16 \log h \quad [30]$$

III.3. Instrumentos de medida

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

En la **figura 6**, se muestra una foto con el montaje del equipo empleado en este trabajo.



Figura 6. Montaje del equipo empleado en este trabajo.⁶⁰

III.4. Procedimiento de medida

Las medidas de *emf* (H), se realizaron valorando una disolución S contenida en el reactor, con alícuotas sucesiva de una disolución T añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 (1) °C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron: el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo 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. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron 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, que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila [29]. Donde se minimizo la función [19].

En el estudio del sistema H^+ - ácido malónico después de culminada la *etapa 1* se realiza una *etapa 2* donde se adiciono por pesada una cantidad de ligando, seguidamente, se adiciono desde una bureta porciones de la disolución $\{H\}$ o bien de $\{OH\}$ para determinar pKa. Donde se minimizo la función [25].

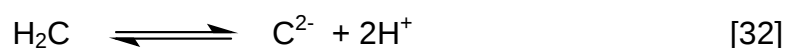
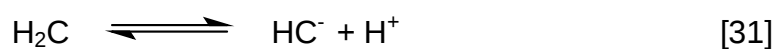
En el estudio del sistema H^+ - V(V)- ácido malónico, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se adicionó una alícuota de la disolución $\{V(V)\}$, seguidamente una cantidad pesada de ligando, al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución $\{H\}$ o bien de $\{OH\}$ con el cual se determinó la estequiometría (p , q , r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas. Donde se minimizan las funciones [25], [26].y [27].

Se utilizaron las relaciones ligando: metal **R** (1.1.2, 1.1.4 y 1.1.8)

IV. Discusión de resultados

IV.1. Sistemas H^+ - ácido malónico (H_2C)

Los datos del sistema H^+ -ácido malónico fueron analizados empleando el programa LETAGROP,⁵¹ empleando el nivel de reacciones [31] y [32], para determinar las constantes de acidez de este sistema. Se minimizo la función $\theta_c(pH)$, donde θ_c , representa al número medio de protones asociados por mol de ligando.



La **figura 7** muestra los valores de $\theta_c(pH)$, a partir del modelo de especies propuesto en las ecuaciones [31] y [32]. Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con las constantes de acidez dadas en la **tabla 6**, se observa un buen ajuste entre ambos.

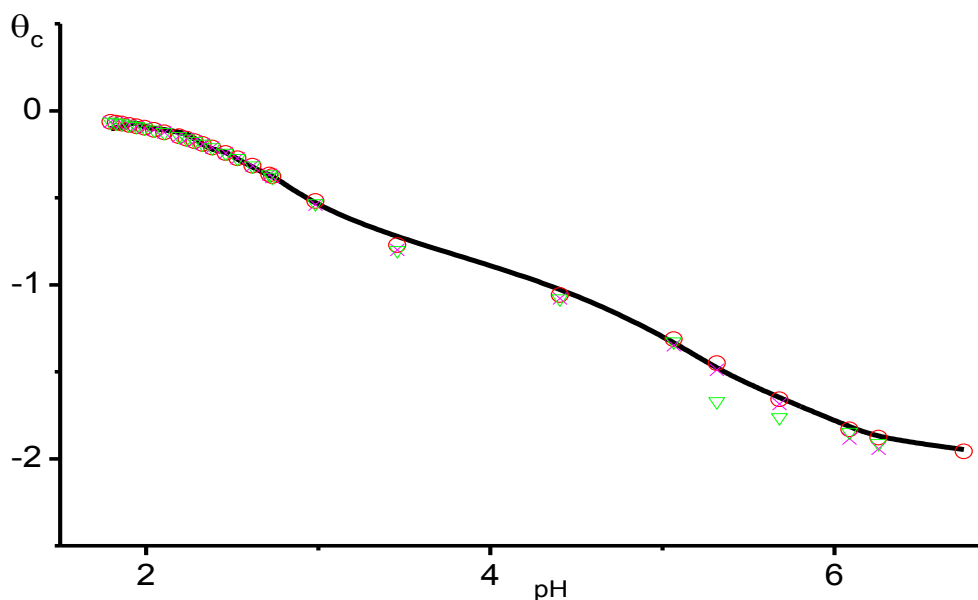


Figura7. Valores de θ_c en función del pH del sistema H^+ - ácido malónico (KCl 3.0 M, a 25° C).

En la **tabla 6**, reúne los valores de las constantes de acidez del sistema H^+ -ácido malónico en términos de pK_a .

Tabla 7. Valores de las constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ -ácido malónico (KCl 3.0 M 25°C)

REACCIÓN	pK_a
$\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{HC}^- + \text{H}^+$	2.95(3)
$\text{HC}^- \rightleftharpoons \text{C}^{2-} + \text{H}^+$	5.40(4)
$\sigma(\theta_c)$	0.030

Empleando los valores obtenidos de las constantes de acidez de la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 8**.

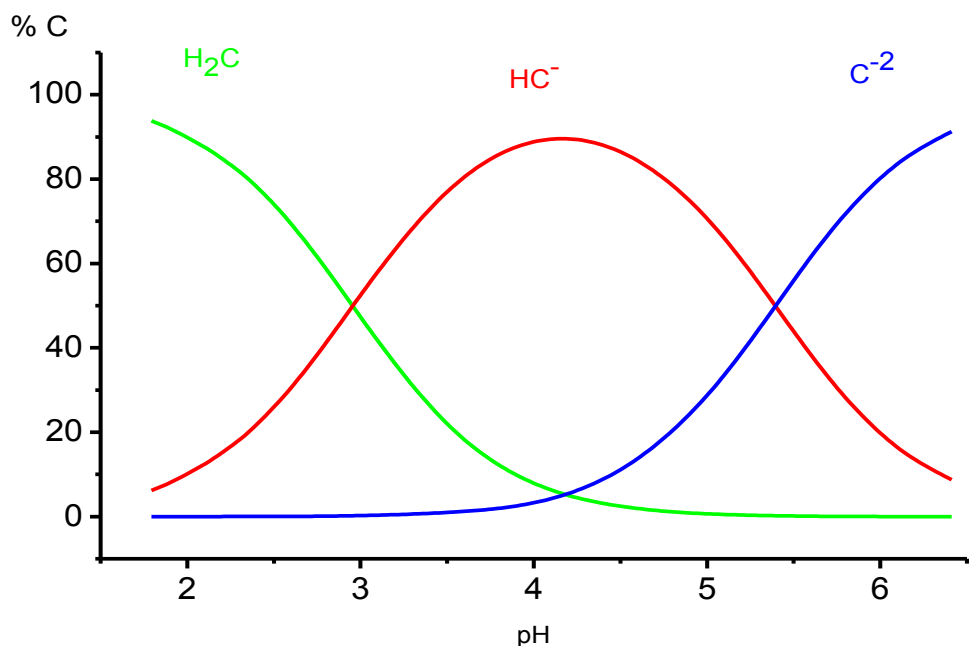


Figura 8. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido malónico (KCl 3.0 M a 25 °C).

De la figura anterior se observa que la especie más abundante es HC^- en el intervalo entre $2.5 \leq pH \leq 6.5$, a pH ácidos el H_2C y finalmente a $pH \geq 5$ predomina el ion C^{2-} .

En la **tabla 8**, se muestra a modo comparativo los resultados de los valores de pK_a del ácido malónico, obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en las mismas condiciones.

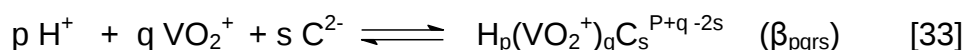
Tabla 8. Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido malónico obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en KCl 3.0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
2.67(2)	5.14(3)	42
2.80(1)	5.20(3)	43
2.90(3)	5.30(4)	Este trabajo

De la tabla anterior se deduce que los valores de pK_a son similares entre sí.

IV.2. Sistema H^+ - vanadio(V) – ácido malónico

Los datos del sistema H^+ - vanadio(V) – ácido malónico fueron analizados de acuerdo al nivel de reacciones [33], empleando los programas de mínimos cuadrados LETAGROP⁵¹ y LETAGROP/FONDO.⁵⁸



El modelo de especies que mejor ajuste fue el formado por las especies HVO_2C , $[HVO_2C_2]^{2-}$, $[VO_2C_2]^{3-}$ y $[(OH)_2VO_2C]^{4-}$. La **figura 9** muestra los resultados expresados según la función $\theta_c(pH)$ para las relaciones $R = 2, 4$ y 8 .

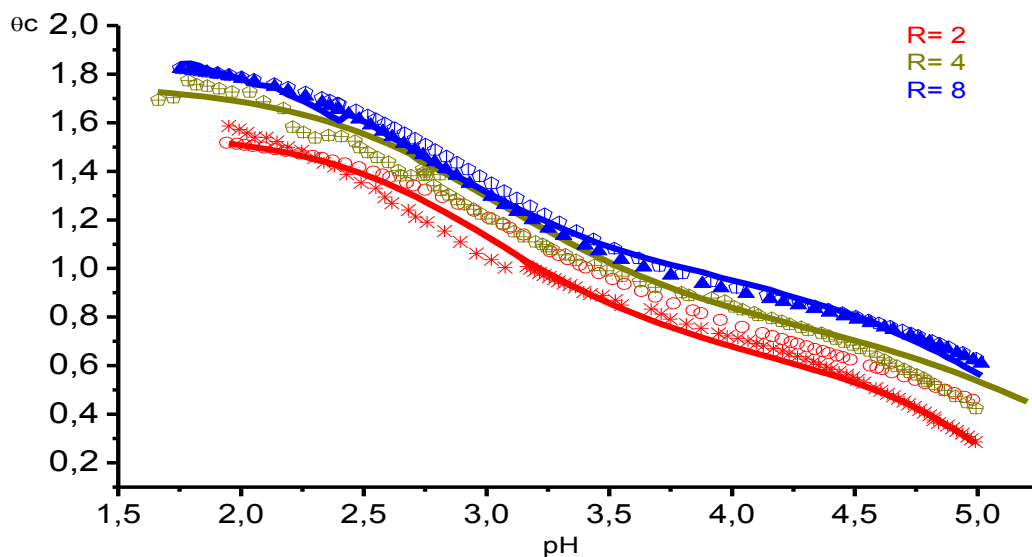


Figura 9. Valores de la función $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ -V(V)-ácido malónico (θ_c = número medio de protones asociados por mol de ácido malónico) obtenidos en KCl 3.0 M, V(V) 5mM, 25 °C) $R = 2, 4$ y 8 .

En la **tabla 9** se presentan los valores de las constantes de formación obtenidas evaluando las funciones θ_c , θ_B , θ_{cf} y θ_{Bf} .

Tabla 9. Constantes de formación de los complejos del sistema H^+ - vanadio (V)-ácido malónico (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	$\log \beta_{pqr}(3\sigma)$			
HVO_2C	27.11(7)	27.12(9)	27.00(8)	27.19(8)
$[HVO_2C_2]^{2-}$	31.54(6)	31.50(8)	31.49(9)	31.58(7)
$[VO_2C_2]^{3-}$	26.3(1)	26.4(1)	26.5(1)	26.5(1)
$[(OH)_2VO_2C]^{3-}$	12.5(2)	12.4 (<12.7)	11.7 (<12.5)	12.4 (<2.7)
$\sigma(\theta_c)$	0.040			
$\sigma(\theta_B)$		0.150		
$\sigma(\theta_{cf})$			0.100	
$\sigma(\theta_{Bf})$				0.150

En la figura anterior se observa que las curvas tienden a juntarse, como si la formación de los complejos se hiciera independiente de la relación de ligando empleada en los experimentos.

La **figura 10**, muestra los resultados pero ahora expresados con la función $\theta_B(pH)$ para todas las relaciones **R**.

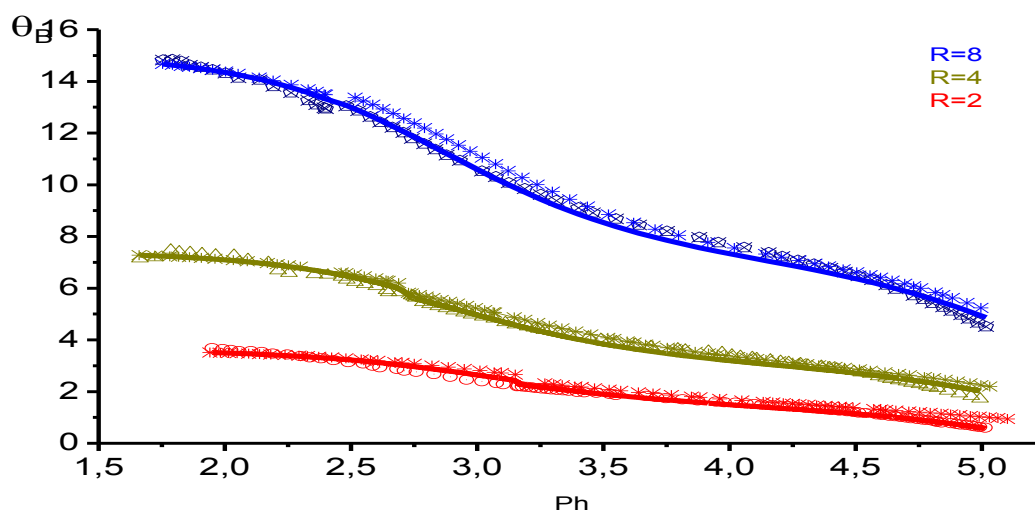


Figura 10. Datos $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ -vanadio (V) - ácido malónico en KCl 3.0 M, V(V) 5mM, 25 °C)

Se observa que al minimizar esta función $\theta_B(pH)$ las curvas se separan al aumentar la relación R .

A partir de las constantes obtenidas (**tabla 8**) fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para todas las relaciones empleadas, **figuras 11-13**.

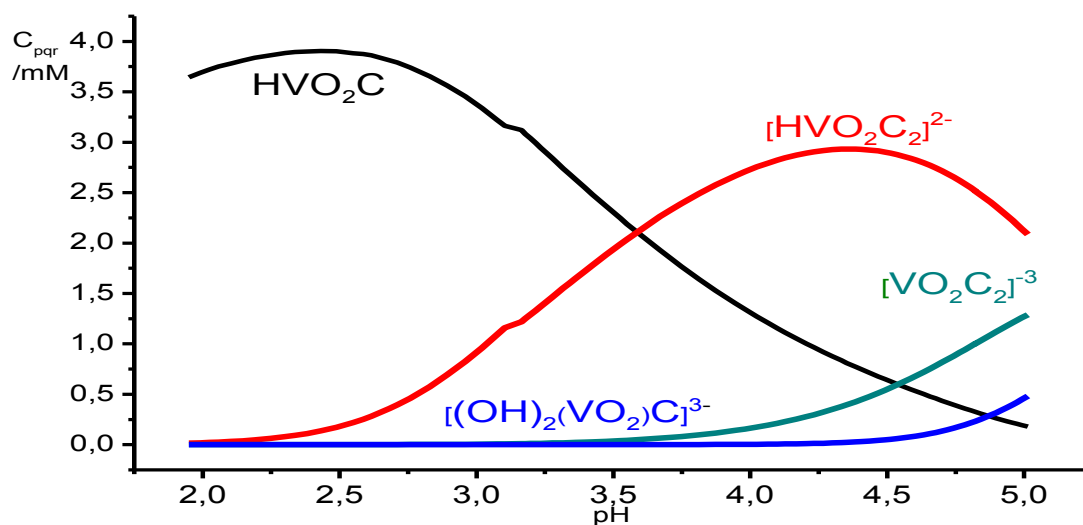


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -vanadio (V)-ácido malónico para $R = 2$ en KCl 3.0 M, V(V) 5mM, 25 °C)

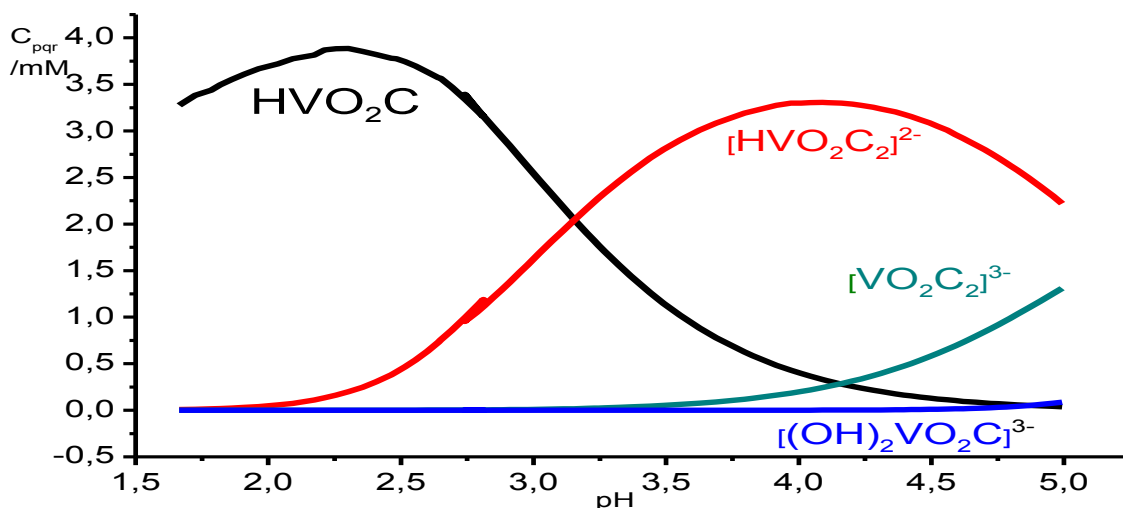


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(V)-ácido malónico para $R = 4$ en KCl 3.0 M, V(V) 5mM, 25 °C)

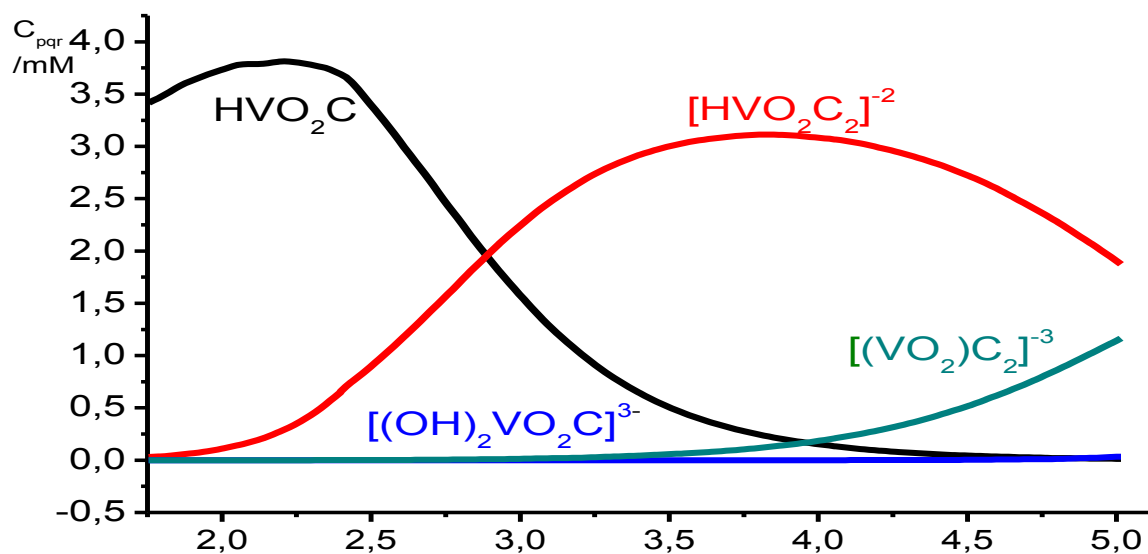


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(V)-ácido malónico para $R = 8$ en KCl 3.0 M, V(V) 5mM, 25 °C))

De las figuras anteriores se observa que la especie $[HVO_2C]$ es la más predominante en la zona más ácida independientemente de la relación empleada. La especie $[HVO_2C_2]^{2-}$ prevalece en el intervalo $2.5 \leq pH \leq 5.0$ y mantiene su proporción independientemente de la relación empleada. El complejo $[(VO_2)C_2]^{3-}$ abunda a $pH \geq 4.5$. Finalmente la hidroxoespecie $[(OH)_2VO_2C]^{3-}$ es muy poco abundante.

Cuando se compara el modelo de especies propuesto por Vorob'ev y col.,⁴³ con el obtenido en este trabajo, se observa discrepancia entre los mismos, **tabla 10**.

Especies	$\log \beta_{pqr}$	Especies	$\log \beta_{pqr}$
-	-	$[VO_2C]^-$	0.5
HVO_2C	27.11(7)	-	-
$[HVO_2C_2]^{2-}$	31.54(6)	-	-
$[VO_2C_2]^{3-}$	26.3(1)	-	-
$[(OH)_2VO_2C]^{3-}$	12.5(2)	-	-
Ref.	Este trabajo		43

Al analizar el trabajo Vorob'ev y col., ⁴³ se interpreta que las condiciones experimentales como fue determinada esta única especie son completamente diferentes a las de este trabajo; de allí la discrepancia.

Las **figuras 15-18** muestran las propuestas de las estructuras de los complejos obtenidos.

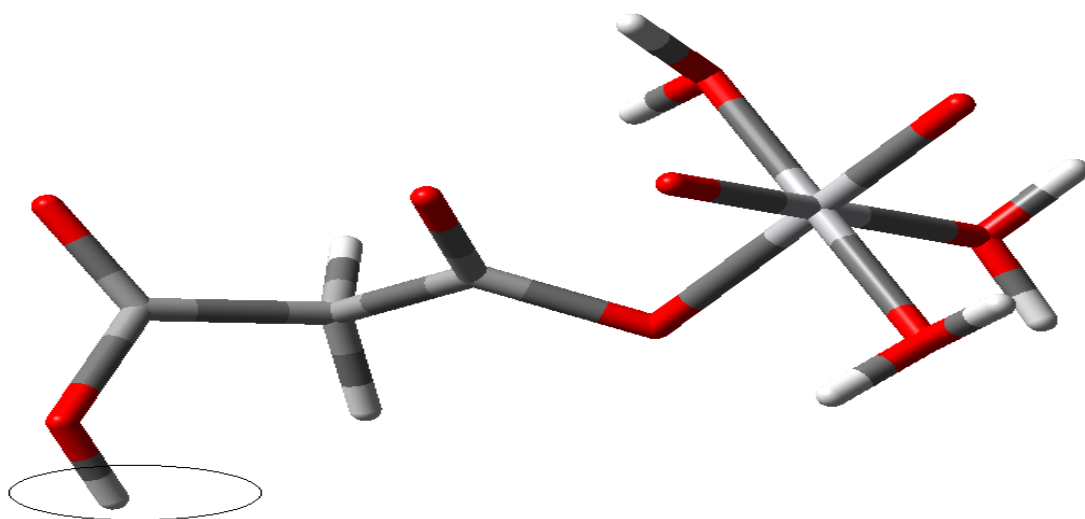


Figura 15. Estructura propuesta del complejo $[HVO_2C]$.

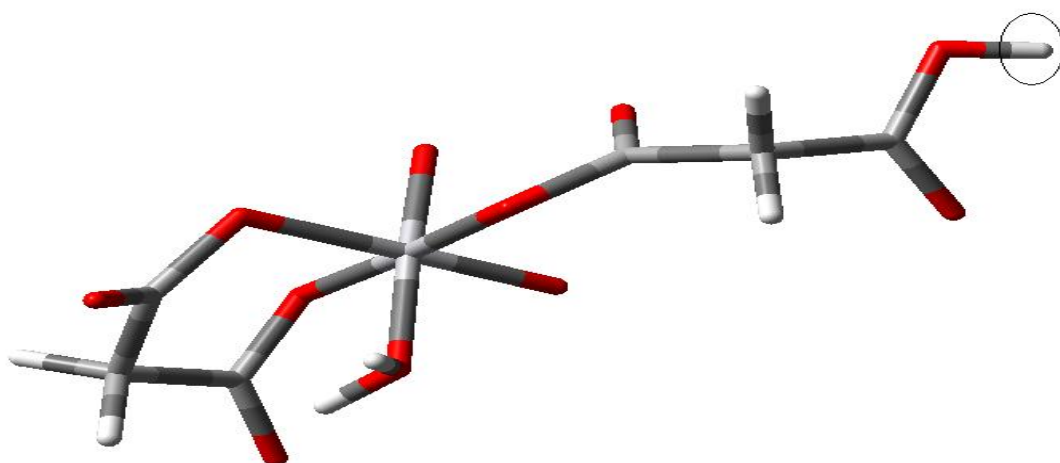


Figura 16. Estructura propuesta del complejo $[HVO_2C_2]^{2-}$.

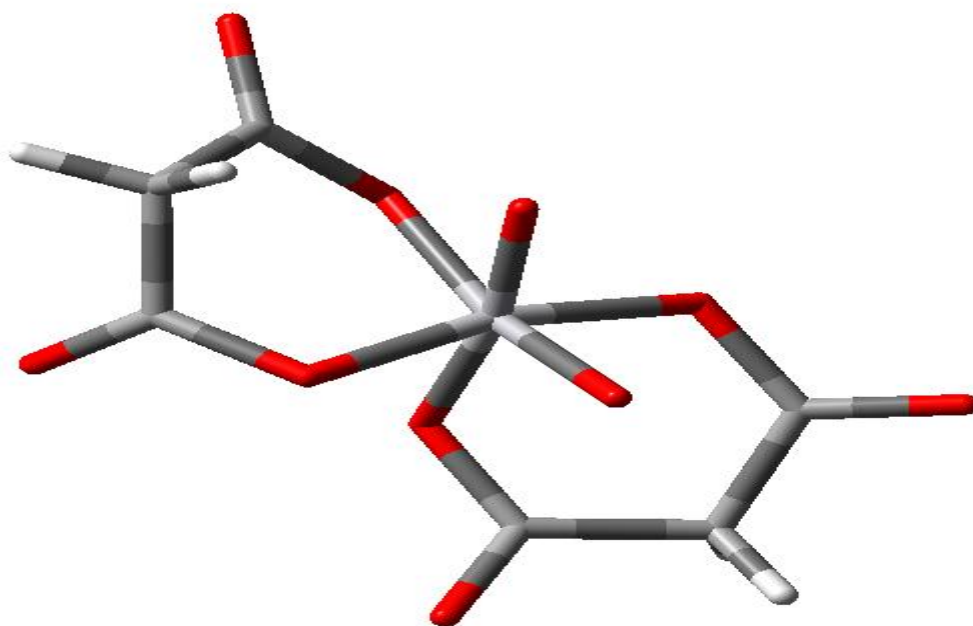


Figura 17. Estructura propuesta del complejo $[\text{VO}_2\text{C}_2]^{3-}$

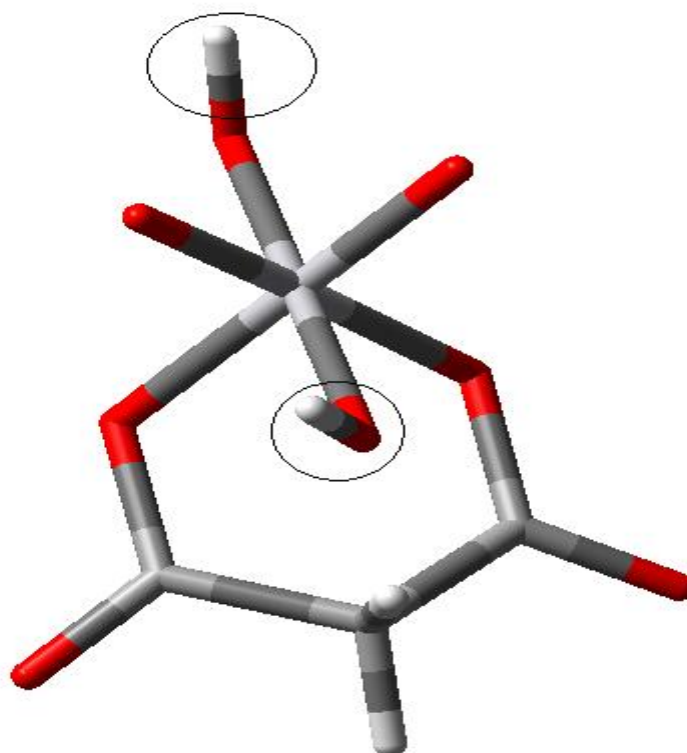


Figura 18. Estructura propuesta del complejo $[(\text{OH})_2(\text{VO}_2)\text{C}]^{3-}$

V. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez del ácido malónico, $pK_{a1}= 2.95(3)$ y $pK_{a2}= 5.40(4)$ empleando medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0M a 25°C, utilizando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP para el análisis de los datos.
- Se determinaron las constantes de formación de los complejos de vanadio(V) y ácido malónico, para HVO_2C , $\log \beta_{H(VO_2)C} = 27.11(7)$, $[HVO_2C_2]^{2-}$, $\log \beta_{H(VO_2)C_2} = 31.54(6)$, $[VO_2C_2]^{3-}$ $\log \beta_{(VO_2)C_2} = 26.3(1)$ y $[(OH)_2(VO_2)C]^{3-}$ $\log \beta_{(OH)_2(VO_2)C} = 12.5(2)$, obtenidas en KCl 3.0M a 25°C.
- Existe discrepancia con el único modelo de especies de este sistema reportado en la bibliografía por Vorob'ev y el propuesto en este trabajo.

VI.Bibliografía

1. F. B. Martí, S. Arribas, J. F. Lucena, Química analítica cualitativa, Editorial Thomson España, Edición 18ª pp 647 (2008).
2. D. C. Crans, J. J. Smee, Comprehensive coordination and ligand, vol. 4, editorial Elsiever Pergamon, pp 176 (2003).
3. A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, pp 841, 847 (1984).
4. R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F.G. Herring, Química General, Ed. Prentice Hall, Madrid (2003).
5. N.A. De La Sota, J. P. Calderón, C.G. Rigo-Righi, "*Diseño de Agentes Antidiabéticos de Vanadio, Desarrollo y Avances Recientes*", *Revista de Química* *Pontificia Universidad Católica del Perú" (2007).
6. G. Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva, Ed. Prentice Hall, México (2000).
7. E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80,1 (2000).
8. D. Cannegieter, "*Estudio de los complejos de valencia mixta de V (IV, V) con el ácido aspártico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3.0 m)*", TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2009)
9. J. Tatiersky, S. Pacigová, M. Sivák, P. Schwendt, *Monoperoxidovanadium (V) complexes: synthesis, structure and solution properties*, *J. of the Argentine Chemical Society*, vol. 97, 1, 181-198 (2009).
10. D. Dyrssen, T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
11. F. Brito, N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).
12. ML. Araujo: *Termoquímica del vanadio(V) en solución*, Tesis Doctoral, Fac.

- de Ciencias, Esc. Química, UCV (1991).
13. L.D. Kurbatova, D.I. Kurbatov, *Vanadium(V) complexes in sulfuric acid solutions*, *Russian Journal of Inorg. Chem.*, vol 51, 5 (2006).
14. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey & Sons, Toronto, p. 235 (1976)
15. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gil, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6, 501 (2005).
16. J. M. Goncalves, *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG., Fac. de Ciencias, Esc. Química UCV (1973).
17. F. Brito, N. Ingri: *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).
18. F. Rossotti, H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
19. G. Schwarzenbach y G. Gaiger, *Helv. Chim. Acta*, 46, 906 (1963).
20. P. Griffith y P. Lesniak, *J. Chem. Soc. (A)*, 864 (1969).
21. H. Evans, *Inorg. Chem.*, 5, 967 (1963).
22. P. Souchay, Ions Minéraux Condensés, Masson et C^{ie} Ed., París (1969).
23. A. Aksaralian, J. Lecuna, F. Brito, *An. Quim.*, 64, 343 (1968).

24. C. Forte, *Complejos de vanadio (V). 6. Disociación de los decavanadatos en medio alcalino (Na(Cl,OH) 0.5 M, 25°C)*, TEG, LES, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (1983).
25. A. Serio, *Complejos de vanadio (V). 7. Disociación de los decavanadatos en medio alcalino (Na(emf(H), 25°C, NaCl 0.5 M)*, TEG, LES, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (1986).
26. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gil, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas and E. Baran, J. Coord. Chem., 58:6, 501-512(2005).
27. J. Lugo, *Estudio de los complejos de valencia mixta de V (IV,V). Sistema $V_2O_3^{3+}$ - Φ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
28. D. Rehder, Bioinorganic Vanadium Chemistry, Jhon Wiley & Sons, Ltd Inglaterra, (2008).
29. H. Beyer, W. Walter, J. B. Barluenga Mur (versión en español), Manual de Química orgánica, Ed. Reverté S.A., (1987).
30. Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, F.S. Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve. *Cryst. Eng. Comm*, 522 (2002).
31. R. Macy, *Organic chemistry simplified*. Brooklyn: Chemical Publishing Company, Inc., 431 p. \$3.75 (1943).

32. E. P. Yufera, “Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria, Volumen 2” Editorial Reverté, (tomo I) pp1005 (1996).
33. J.F. Mac Faddin, “Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica”, Editorial Medica Panamericana, 3ra edición, pp 292 (2003).
34. Y. R. Martina, J. Sanchiz, C.R. Perez, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 326, 20–26 (2001).
35. Pagina web consultada 24/05/2012. <http://saludnatural.webnode.com.ar/por-donde-empezamos/segunda-etapa/acido-malonico/>
- 36 S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, 3, 374; 783; 1067 (1938).
36. J. van Aartsen, dissertation, Technische Hogeschool, Delft (1964).
37. R Motekaitis, A. Martell, *Inorg. Chem*, 31, 5534 (1992).
38. L. Armijo, V. Arancibia, *Anal. Chim. Acta*, 2988, 91 (1993).
39. Q Lu, R Motekaitis, A. Martell, *Inorg. Chem*, 34, 4958 (1995).
40. P. Buglyó, E. Kiss, I. Fábian, T. Kiss, D. Sanna, E. Garribba, G. Micera, *Inorg. Chim. Acta*, 306, 174-183 (2000)
41. J. Bricual, V. Lubes, M.L Araujo, F. Brito, *J. of the Chilean Chem. Soc.*, 49, 4, 285-288(2004)

42. 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).
43. E. M. Voronova and A. A. Ivakin, *Tr. Inst. Khimii UFAN SSSR*, No. 14, 1564 (1969).
44. Raymond Chang “Química general” 7ma Edición. McGraw-Hill, Mexico, (2002)
45. G. Biederman y L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
46. 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).
47. F. Basolo y R. Johnson, “Química de los Compuestos de Coordinación”, Editorial Reverté (1976).
48. M.L Araujo. “*Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*”. Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Asociado, Facultad de Ciencias, UCV (2002).
49. N. Ingrid, W. Kokołowicz, L.G. Sillén, B. Warnqvist. *Talanta*. vol. 14. pp. 1261-1286 (1967).
50. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén , *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).

51. L.G. Sillén, B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365, 377. (1968).
52. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
53. A. Sabattini, A. Vacca, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693 (1972).
54. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
55. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de ascenso a profesor Titular CES, UCV (2007).
56. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie* N. F. **31**, 760 – 789 (1887).
57. F. Brito, J Goncalves : Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).
58. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).
59. G. Torres. “*Estudios de los complejos de vanadio (IV) ácido picolínico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M, 25 °C)*”. TEG. Esc. Quim., Fac. de Ciencias, UCV. (2006).

VII. Apéndice.

7.1 Modelo H⁺-Acido Malonico

Zona Acida

E₀=404,77 J=8,44 H_s=0,00526 V₀=29,93 HCl=0,094

V(HCl)	E(mv)	pH	θ _c [*]	θ _c	θ _c [*] -θ _c
0,00	244,1	2,717	-0,3727	-0,3674	0,0053
0,25	250	2,617	-0,3218	-0,3155	0,0063
0,50	255,1	2,531	-0,2792	-0,2741	0,005
0,75	259,2	2,462	-0,2342	-0,2434	-0,0093
1,00	263,8	2,384	-0,2235	-0,2119	0,0116
1,25	267,1	2,328	-0,1931	-0,1912	0,0019
1,50	269,9	2,281	-0,1595	-0,1749	-0,0153
1,75	272,6	2,235	-0,1356	-0,1602	-0,0247
2,00	275,3	2,191	-0,1235	-0,1468	-0,0233
2,55	280,4	2,105	-0,1091	-0,1237	-0,0145
3,00	283,9	2,046	-0,1022	-0,1097	-0,0075
3,50	287,2	1,99	-0,0935	-0,0978	-0,0043
4,00	289,9	1,944	-0,0711	-0,0889	-0,0178
4,50	292,5	1,901	-0,0722	-0,0811	-0,0089
5,00	295	1,859	-0,0971	-0,0741	0,023
5,50	297	1,825	-0,0936	-0,069	0,0246
6,00	298,9	1,793	-0,1032	-0,0644	0,0388

Zona Basica

E₀=404,77 J=8,44 H_s=0,00526 V₀=29,93 KOH=0,0988

V(KOH)	E(mv)	pH	θ _c [*]	θ _c	θ _c [*] -θ _c
0	244,1	2,742	-0,4047	-0,3809	0,0238
0,5	227,4	3,009	-0,5713	-0,5337	0,0375
0,99	195,8	3,53	-0,7607	-0,8025	-0,0418
1,49	139,4	4,477	-1,0373	-1,0793	-0,042
1,98	103	5,093	-1,3554	-1,3271	0,0283
2,48	66,8	5,705	-1,684	-1,6709	0,0131
2,58	55	5,904	-1,7498	-1,7638	-0,0139
2,68	41,1	6,139	-1,8157	-1,8476	-0,0319
2,78	25	6,411	-1,8816	-1,9124	-0,0308

7.2 Sistema H⁺-Vanadio(V)-Malónico

Relación 1.1.2

Zona Ácida

E₀=382,9 J=22,8 H_s=0.01140 V₀=45.78 HCl=0,094

V(HCl)	E(mv)	pH	θ _c [*]	θ _c	θ _c [*] -θ _c
V(HCl)	E(mv)	pH	θ _c [*]	θ _c	θ _c [*] -θ _c
0	194,3	3,159	0,9536	1,0365	0,083
0,2	197,6	3,103	0,9876	1,0698	0,0823
0,3	199,2	3,076	1,0042	1,0862	0,0819
0,5	202,6	3,019	1,0358	1,121	0,0852
0,69	206,2	2,958	1,0624	1,1576	0,0952
0,99	210	2,893	1,1096	1,1958	0,0862
1,29	213,8	2,829	1,1537	1,2327	0,079
1,59	218	2,758	1,1914	1,2714	0,08
1,78	220,8	2,711	1,2115	1,2958	0,0842
1,98	222,5	2,682	1,2407	1,31	0,0693
2,28	226,5	2,615	1,2686	1,3414	0,0729
2,48	228,2	2,586	1,2939	1,354	0,0601
2,77	230,4	2,549	1,3313	1,3694	0,0381
3,08	234	2,489	1,353	1,3923	0,0393
3,47	237,4	2,431	1,3867	1,4122	0,0255
3,86	240,4	2,381	1,4197	1,4281	0,0084
4,16	243	2,337	1,4349	1,4407	0,0058
4,46	245,1	2,301	1,455	1,4501	-0,0049
4,95	248,3	2,248	1,4844	1,4632	-0,0211
5,45	251,7	2,19	1,4992	1,4757	-0,0235
5,94	254,3	2,147	1,523	1,4842	-0,0387
6,44	256,9	2,103	1,5391	1,492	-0,0471
6,94	259,6	2,057	1,5406	1,4994	-0,0412
7,43	261,6	2,024	1,5573	1,5044	-0,0529
7,93	263,5	1,992	1,5724	1,5088	-0,0636

Zona Básica

E₀=374,49 J=15,38 H_s=0,01020 V₀=45,78 KOH=0,0988

V(KOH)	E(mv)	pH	θ_c^*	θ_c	$\theta_c^* - \theta_c$
0	187,2	3,164	1,0077	1,0283	0,0207
0,05	186,3	3,179	0,9987	1,0198	0,0211
0,1	185,3	3,196	0,99	1,0105	0,0205
0,15	184,1	3,216	0,9817	0,9993	0,0176
0,2	183	3,234	0,973	0,9892	0,0162
0,25	181,7	3,256	0,9646	0,9773	0,0127
0,3	180,5	3,276	0,9559	0,9665	0,0106
0,35	179,5	3,293	0,9467	0,9576	0,0109
0,4	178,1	3,316	0,9382	0,9453	0,0071
0,44	176,7	3,34	0,9318	0,9332	0,0014
0,49	175,4	3,362	0,9228	0,9222	-0,0007
0,59	173,4	3,396	0,9036	0,9056	0,002
0,64	171,7	3,424	0,895	0,8918	-0,0032
0,69	168,8	3,473	0,8879	0,869	-0,0189
0,79	165,7	3,525	0,8693	0,8458	-0,0235
0,89	164,2	3,55	0,8485	0,8351	-0,0133
0,99	157,1	3,67	0,8331	0,7871	-0,046
1,09	154,7	3,711	0,8125	0,7722	-0,0403
1,19	152,5	3,748	0,7916	0,7591	-0,0325
1,29	148,6	3,813	0,7716	0,7369	-0,0348
1,38	145	3,874	0,7535	0,7171	-0,0364
1,48	140,8	3,945	0,733	0,6951	-0,0379
1,53	138,7	3,98	0,7227	0,6845	-0,0382
1,58	136,1	4,024	0,7125	0,6716	-0,0409
1,63	133,7	4,065	0,7021	0,6598	-0,0423
1,68	131,7	4,098	0,6915	0,6502	-0,0413
1,73	130	4,127	0,6808	0,642	-0,0387
1,78	127,6	4,168	0,6702	0,6305	-0,0397
1,83	125,4	4,205	0,6595	0,62	-0,0395
1,88	123,8	4,232	0,6486	0,6123	-0,0363
1,93	121,8	4,266	0,6378	0,6026	-0,0352
1,98	119,8	4,3	0,627	0,5928	-0,0342
2,03	117,9	4,332	0,6161	0,5833	-0,0327
2,08	116,7	4,352	0,605	0,5773	-0,0277
2,13	114,8	4,384	0,5941	0,5675	-0,0266
2,17	113,7	4,403	0,5852	0,5617	-0,0235
2,22	111,8	4,435	0,5742	0,5515	-0,0228
2,27	109,9	4,467	0,5632	0,5409	-0,0223
2,32	108,5	4,491	0,5521	0,5329	-0,0192
2,37	107,3	4,511	0,541	0,5259	-0,0151

2,42	105,8	4,536	0,5299	0,5168	-0,0131
2,52	102,9	4,585	0,5077	0,4984	-0,0093
2,57	101,7	4,606	0,4965	0,4904	-0,0061
2,62	100,1	4,633	0,4854	0,4793	-0,0061
2,67	98,7	4,656	0,4742	0,4693	-0,005
2,72	97,5	4,677	0,463	0,4603	-0,0027
2,77	96,1	4,7	0,4519	0,4495	-0,0023
2,82	95	4,719	0,4407	0,4408	0,0001
2,87	93,6	4,743	0,4295	0,4292	-0,0003
2,92	92,3	4,765	0,4183	0,4181	-0,0002
2,97	91,2	4,783	0,4071	0,4083	0,0012
3,02	89,9	4,805	0,3959	0,3965	0,0006
3,06	88,9	4,822	0,3869	0,3871	0,0001
3,11	88,9	4,822	0,3757	0,3871	0,0114
3,16	87,8	4,841	0,3644	0,3764	0,012
3,21	85,6	4,878	0,3533	0,3543	0,001
3,26	84,4	4,898	0,3421	0,3417	-0,0004
3,31	83,4	4,915	0,3308	0,3309	0,0001
3,36	82,1	4,937	0,3196	0,3166	-0,003
3,41	80,8	4,959	0,3084	0,3018	-0,0065
3,46	79,9	4,974	0,2971	0,2914	-0,0057
3,51	78,9	4,991	0,2859	0,2796	-0,0063
3,56	77,6	5,013	0,2747	0,2639	-0,0107

Relacion 1.1.4

Zona acida

Zona

Acida

$E_o=382,9$ $J=9,52$ $H_s=0.02997$ $V_o=45.78$ $HCl=0,1010$

V(HCl)	E(mv)	pH	θ_c^*	θ_c	$\theta_c^*-\theta_c$
0,000	216,000	2,811	1,386	1,342	-0,044
0,100	219,800	2,746	1,384	1,383	-0,001
0,190	223,000	2,692	1,382	1,417	0,035
0,290	225,500	2,650	1,382	1,442	0,060
0,490	226,000	2,641	1,403	1,447	0,044
0,890	228,400	2,601	1,438	1,470	0,032
1,190	231,100	2,555	1,457	1,495	0,037
1,480	233,400	2,516	1,477	1,515	0,038
1,780	235,400	2,483	1,498	1,531	0,033

2,080	236,500	2,464	1,524	1,540	0,015
2,470	239,800	2,408	1,543	1,564	0,021
2,770	242,900	2,356	1,548	1,585	0,037
2,970	246,100	2,302	1,537	1,604	0,067
3,460	248,900	2,255	1,560	1,620	0,059
3,960	251,500	2,211	1,582	1,633	0,050
4,950	253,800	2,173	1,659	1,643	-0,016
5,940	258,600	2,092	1,686	1,663	-0,023
6,930	261,900	2,036	1,726	1,675	-0,051
0,000	216,000	2,811	1,386	1,342	-0,044
0,100	219,800	2,746	1,384	1,383	-0,001
0,190	223,000	2,692	1,382	1,417	0,035
0,290	225,500	2,650	1,382	1,442	0,060
0,490	226,000	2,641	1,403	1,447	0,044
0,890	228,400	2,601	1,438	1,470	0,032
1,190	231,100	2,555	1,457	1,495	0,037

Zona Basica

Eo=377,01 J=6,54 Hs=0,02669 Vo=45,78 KOH=0,1009

0	214,4	2,741	1,4077	1,3804	-0,0273
0,1	213,9	2,75	1,397	1,3752	-0,0217
0,2	213,5	2,757	1,3858	1,3711	-0,0147
0,6	211,8	2,785	1,3414	1,3534	0,0121
0,8	210,1	2,814	1,322	1,3352	0,0132
1	208,2	2,846	1,303	1,3146	0,0116
1,2	206,3	2,878	1,2835	1,2937	0,0102
1,4	204,5	2,909	1,2634	1,2739	0,0105
1,6	202,2	2,948	1,2443	1,2484	0,0041
1,8	200,4	2,978	1,2235	1,2286	0,0051
2	197,8	3,022	1,2042	1,2001	-0,0041
2,2	195,1	3,068	1,1846	1,1709	-0,0137
2,5	192,5	3,112	1,1517	1,1436	-0,0081
2,7	190,1	3,152	1,1307	1,1189	-0,0117
2,9	187,3	3,2	1,1099	1,091	-0,0189
3	185,6	3,228	1,0998	1,0745	-0,0252
3,1	184,6	3,245	1,0885	1,0651	-0,0234
3,2	183,3	3,267	1,0777	1,0531	-0,0246
3,4	180,1	3,321	1,0564	1,0245	-0,0319

3,6	177,5	3,365	1,0341	1,0025	-0,0316
3,8	173,1	3,44	1,0131	0,9677	-0,0455
4	170,1	3,49	0,9905	0,9458	-0,0447
4,2	166,5	3,551	0,968	0,9215	-0,0466
4,4	162,1	3,626	0,9457	0,8943	-0,0515
4,6	158,4	3,688	0,9226	0,8734	-0,0492
4,8	152,1	3,795	0,9004	0,8416	-0,0588
4,9	150,3	3,825	0,8885	0,8333	-0,0553
5	144,9	3,916	0,8778	0,8098	-0,068
5,1	141,7	3,97	0,8662	0,7969	-0,0693
5,3	139,4	4,009	0,8417	0,788	-0,0537
5,4	137,4	4,043	0,8297	0,7804	-0,0493
5,5	134,6	4,09	0,8178	0,77	-0,0478
5,59	133,6	4,107	0,8067	0,7664	-0,0403
5,69	130,4	4,161	0,7948	0,7547	-0,0401
5,79	128	4,202	0,7827	0,746	-0,0366
5,89	126,1	4,234	0,7704	0,7391	-0,0313
5,99	123,3	4,281	0,7583	0,7289	-0,0294
6,09	121,6	4,31	0,746	0,7226	-0,0234
6,19	118,4	4,364	0,7339	0,7105	-0,0234
6,29	116,5	4,396	0,7216	0,7032	-0,0184
6,39	114,9	4,423	0,7092	0,6969	-0,0124
6,49	112,9	4,457	0,6969	0,6887	-0,0082
6,59	110,8	4,493	0,6846	0,68	-0,0046
6,69	109	4,523	0,6722	0,6722	0
6,79	106,8	4,56	0,6599	0,6624	0,0026
6,99	105	4,591	0,635	0,6541	0,0192
7,09	103,2	4,621	0,6226	0,6456	0,023
7,19	102,1	4,64	0,6102	0,6402	0,03
7,29	100,3	4,67	0,5978	0,6311	0,0334
7,39	98,5	4,701	0,5853	0,6217	0,0364
7,49	97,2	4,723	0,5729	0,6148	0,0419
7,59	95,4	4,753	0,5605	0,6048	0,0443
7,69	93,7	4,782	0,5481	0,5951	0,047
7,79	92,9	4,795	0,5356	0,5904	0,0548
7,89	91,2	4,824	0,5232	0,5801	0,057
8,09	88,8	4,865	0,4982	0,5651	0,0668
8,29	86,1	4,91	0,4733	0,5473	0,074
8,49	83,3	4,958	0,4484	0,5279	0,0795
8,69	81,2	4,993	0,4235	0,5126	0,0892

Relacion 1.1.8

Zona Acida

$E_o=382,28$ $J=9,56$ $H_s=0.0615$ $V_o=45.78$ $HCl=0,1010$

V(HCl)	E(mv)	pH	θ_c^*	θ_c	$\theta_c^*-\theta_c$
0,000	239,700	2,400	1,608	1,653	0,045
0,100	240,000	2,395	1,613	1,655	0,042
0,500	241,900	2,363	1,628	1,669	0,041
1,000	243,800	2,331	1,648	1,683	0,034
2,000	247,800	2,263	1,685	1,709	0,024
3,000	252,000	2,192	1,715	1,733	0,017
4,000	255,200	2,137	1,747	1,749	0,002
5,000	260,100	2,054	1,757	1,770	0,013
6,000	263,100	2,003	1,779	1,782	0,003
7,000	266,100	1,952	1,795	1,792	-0,004
8,000	268,900	1,905	1,808	1,800	-0,008
9,000	271,500	1,861	1,818	1,808	-0,010
10,000	273,400	1,828	1,835	1,812	-0,023
11,000	275,500	1,793	1,844	1,817	-0,027
12,000	277,800	1,754	1,843	1,822	-0,020

Zona Basica

$E_o=378,54$	$J=9,55$	$H_s=0,0619$	$V_o=45,78$	$KOH=0,1009$	
V(KOH)	E(mv)	pH	θ_c^*	θ_c	$\theta_c^*-\theta_c$
0	234,3	2,439	1,6369	1,6349	-0,002
0,5	231,8	2,481	1,6142	1,6145	0,0004
1	229	2,528	1,5917	1,5903	-0,0014
1,6	226,1	2,577	1,5624	1,564	0,0016
2,1	223,8	2,616	1,537	1,5422	0,0052
2,6	221	2,664	1,5125	1,5147	0,0023
3,1	218,4	2,708	1,4869	1,4885	0,0016
3,6	216,4	2,741	1,4595	1,468	0,0085
4,1	213,6	2,789	1,4334	1,4387	0,0053
4,6	210,9	2,834	1,4067	1,4102	0,0035
5,1	208,3	2,878	1,3794	1,3827	0,0032

5,59	205,2	2,931	1,3532	1,3499	-0,0033
6,49	200	3,019	1,3032	1,296	-0,0071
6,99	196,7	3,074	1,2754	1,2629	-0,0125
7,49	193,7	3,125	1,2469	1,2337	-0,0132
7,99	190	3,188	1,2187	1,1992	-0,0196
8,49	186,2	3,252	1,1902	1,1656	-0,0247
8,99	182,5	3,314	1,1613	1,1348	-0,0266
9,59	177,4	3,401	1,1266	1,0955	-0,0311
9,99	174	3,458	1,1032	1,0715	-0,0318
10,49	168,6	3,549	1,0741	1,0364	-0,0377
10,99	163,2	3,641	1,0446	1,0051	-0,0395
11,49	156,7	3,751	1,0151	0,9718	-0,0433
11,99	149,1	3,879	0,9854	0,9376	-0,0478
12,39	144,6	3,955	0,9611	0,9192	-0,0419
12,79	138,5	4,058	0,9369	0,8957	-0,0412
13,19	132,8	4,155	0,9125	0,8744	-0,0381
13,49	129,6	4,209	0,894	0,8625	-0,0315
13,79	126	4,27	0,8755	0,849	-0,0266
14,09	122,2	4,334	0,857	0,8343	-0,0227
14,39	118,4	4,398	0,8385	0,819	-0,0195
14,69	114,9	4,457	0,8199	0,8043	-0,0156
14,99	111,8	4,51	0,8013	0,7905	-0,0108
15,29	108,6	4,564	0,7826	0,7755	-0,0071
15,69	105,2	4,621	0,7577	0,7586	0,0009
15,99	103,1	4,657	0,739	0,7477	0,0086
16,49	98,9	4,728	0,7079	0,7243	0,0165
16,78	96,6	4,767	0,6898	0,7108	0,021
17,08	94,4	4,804	0,6711	0,6972	0,0261
17,38	91,9	4,846	0,6524	0,6811	0,0288
17,68	90	4,878	0,6336	0,6684	0,0348
17,98	87,7	4,917	0,6149	0,6525	0,0376
18,28	85,9	4,947	0,5962	0,6396	0,0434
18,58	83,8	4,983	0,5774	0,624	0,0466
18,88	81,9	5,015	0,5587	0,6095	0,0509