

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



**ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS EN LOS SISTEMAS:
H⁺-VANADIO(III)-CISTEÍNA-HL (HL \equiv α -ALANINA, β -ALANINA, GLICINA,
PROLINA), MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN KCl 3,0 M A 25°C.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por el Br. Euis I. Guerra B., para optar al
título de Licenciado en Química.

Caracas, Julio 2014.

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

**ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS EN LOS SISTEMAS:
H⁺-VANADIO(III)-CISTEÍNA-HL (HL \equiv α -ALANINA, β -ALANINA, GLICINA,
PROLINA), MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN KCl 3,0 M A 25°C.**

Presentado por el Br. Eduis I. Guerra B. C.I: 15.638.059, certificamos que este trabajo 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. Vito Lubes

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Jurado)

Dr. Manuel Caetano

(Jurado)

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

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

ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS EN LOS SISTEMAS: H⁺-VANADIO(III)-CISTEÍNA-HL (HL \equiv α -ALANINA, β -ALANINA, GLICINA, PROLINA), MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN KCl 3,0 M A 25°C.

Presentado por el Br. Edivis I. Guerra B. C.I: 15.638.059; ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV y Centro de Equilibrios en Solución (CES) USB bajo nuestra dirección durante el año 2013 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Vito R. Lubes
(Tutor)

RESUMEN

En este trabajo se estudió de la formación de los complejos ternarios entre el sistema binario H^+ -V(III)-cisteína y los ligandos glicina, α -alanina, β -alanina, y prolina.

Se estudiaron los sistemas:

H^+ - α -alanina	H^+ -V(III)-cisteína- α -alanina
H^+ - β -alanina	H^+ -V(III)-cisteína- β -alanina
H^+ -glicina	H^+ -V(III)-cisteína-glicina
H^+ -prolina	H^+ -V(III)-cisteína-prolina

por medio de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ a 25°C y en KCl 3,0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose los valores de pK_a para los ligandos y las constantes de estabilidad β_{pqrs} de los sistemas propuestos.

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos:

Tabla I. Valores de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p0r}$ obtenidas para los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina en KCl 3,0 M a 25°C.

REACCIÓN	H^+ - α -alanina	H^+ - β -alanina
	$\log \beta_{p0r}$	$\log \beta_{p0r}$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,784(6)	4,05(1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-10,182(7)	10,54(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,007	0,014

Tabla II.Valores de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ obtenidas para el sistema H^+ - glicina en KCl 3,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,77(1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-10,12(1)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,013

Tabla III.Valores de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ obtenidas para el sistema H^+ - prolina en KCl 3,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,349(7)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-11,10(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,009

Tabla IV.Valores de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ obtenidas para el sistema H^+ - cisteina en KCl 3,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$
$H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$	2,28(3)
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-8,81(3)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-20,4(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,033

Tabla V. Constantes de formación obtenidas en términos de $\log \beta_{pqrs}$ para los sistemas ternarios: H^+ -V(III)-cis- α -ala, H^+ -V(III)-cis- β -ala, H^+ -V(III)-cis-gly y H^+ -V(III)-cis-pro, en KCl 3,0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{pqrs}$			
	α -alanina	β -alanina	Glicina	Prolina
$[VCHL]^+$	6,69(2)	7,02(3)	6,44(2)	6,31(3)
$[VCL]$	3,15(3)	2,2(1)	2,45(5)	2,51(5)
$[VCL(OH)]^-$	-1,34(5)	-1,79(4)	-1,97(4)	-2,15(7)
$[VCL(OH)_2]^{2-}$	-6,58(9)	-7,8(1)	-7,81(9)	-8,2(3)
$\sigma(Z_B)$	0,065	0,099	0,067	0,071

ÍNDICE

	pág.
RESUMEN	4
SÍMBOLOS	10
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Generalidades del vanadio.....	13
1.2. Hidrólisis del V(III).....	20
1.3. Química de los ligandos.....	21
1.3.1. Aminoácidos.....	21
1.3.2. α y β -alanina	23
1.3.3. Glicina.....	26
1.3.4. Prolina.....	27
1.3.5. Cisteína.....	29
1.4. Complejos de V(III).....	33
1.4.1. Sistemas H^+ -V(III)- α -alanina y H^+ -V(III)- β -alanina	33
1.4.2. Sistema V(III)-glicina.....	33
1.4.3. Sistema V(III)-prolina.....	34
1.4.4. Sistema V(III)-cisteína	35
1.4.5. Sistemas ternarios V(III)-cisteína-HL (HL \equiv α -alanina, β -alanina, glicina, prolina)	36
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	37
2.1. Ley de acción de masas	38
2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad	38
3. OBJETIVOS	40
3.1 Objetivo General.....	41
3.2 Objetivos Específicos.....	41
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	42
4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida.....	43
4.1.1. Reactivos.....	43
4.1.2. Disoluciones.....	43
4.1.3. Instrumentos de medida.....	44
4.2. Medidas de emf(H).....	46
4.3. Procedimiento experimental.....	47
4.4. Tratamiento de los datos.....	48
5. RESULTADOS Y DISCUSION	50

5.1. Determinación de las constantes de acidez de los ligandos en los sistemas H^+ -cisteína, H^+ - α -alanina, H^+ - β -alanina, H^+ -glicina y H^+ -prolina.....	51
5.1.1. Sistema H^+ -cisteína (H_2C)	51
5.1.2. Sistema H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina (HL).....	53
5.1.3. Sistema H^+ -glicina.....	57
5.1.4. Sistema H^+ -prolina.....	59
5.2. Determinación de las constantes de formación de los complejos formados entre V(III)-cisteína y los ligandos, α -alanina, β -alanina, glicina y prolina.....	62
5.2.1. Sistema H^+ -V(III)-cis- α -alanina.....	62
5.2.2. Sistema H^+ -V(III)-cis- β -alanina.....	63
5.2.3. Sistema H^+ -V(III)-cis-glicina.....	69
5.2.4. Sistema H^+ -V(III)-cis-prolina.....	72
6. CONCLUSIONES.....	78
7. BIBLIOGRAFIA.....	81
APENDICES.....	86

SÍMBOLOS

H,B,HC, HL	Concentraciones totales (analíticas) de ácido H ⁺ , metal: V(III), cisteína y HL es la concentración total analítica de los ligandos: α-alanina (α-ala), β-alanina (β-ala), prolina (pro), glicina (gly)
h, b, hc, hl	Concentración en equilibrio de ácido, metal, cisteína y ligandos
β_{pqrs}	Constante de estabilidad de un complejo (H) _p (V) _q (HC) _r (HL) _s
C_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r, s)
ϕ_{pqrs}	Producto de los coeficientes de actividad
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E _o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte HCl 0,1 M
{mi}	Medio iónico KCl 3,0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte KOH 0.1 M
{V(III)}, {HC}, {HL}	Disolución <i>madre</i> de V(III), disolución de cisteína y disolución de ligandos: α-ala, β-ala, gly, pro.
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M, mM	moles/L/ milimoles/L
Ns, N _p	n° de experimentos, n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
<i>pH</i>	-log <i>h</i>
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
Z _B	N° medio de moles de H ⁺ disociados / mol de V(III)
Z _C	N° médio de moles de H ⁺ disociados / mol de HL

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del vanadio

El vanadio es un metal perteneciente a los elementos de transición. Con número atómico 23, un peso atómico de 50,9415 g/mol y una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. El vanadio está presente en más de sesenta minerales de vanadio ampliamente distribuidos. Lleva el nombre de Vanadis (nombre de la diosa escandinava Freia), debido a que forma compuestos que tienen muchos ricos colores. El vanadio es un metal gris plateado, duro y dúctil, que en su estado puro es muy dúctil pero en sí no muy útil. La mayor parte del metal es producido en forma de aleación de ferrovanadio, que contienen entre 40 y 90% de vanadio. Esto se agrega al acero para producir un acero muy duro de alta velocidad. El ferrovanadio se obtiene por reducción del óxido V_2O_5 con ferrosilicio (Fe + Si). El metal puro es muy difícil de preparar ya que se combina muy fácilmente con hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, a menudo de manera intersticial y no estequiométricamente; pero con el oxígeno, el pentóxido V_2O_5 es el fundamentalmente obtenido. El vanadio se disuelve fácilmente en ácidos oxidantes. El vanadio puede alcanzar un estado de oxidación +5, pero muestra todos los estados de oxidación de +5 a +2 en solución acuosa.¹

Está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del $1,8 \cdot 10^{-2}\%$, resultando suficientemente abundante; más abundante que otros elementos más conocidos y que se utilizan más frecuentemente, tales como el cobalto y el cobre. Sus menas suelen estar bastante dispersas pero existen algunos depósitos de alta concentración. Está presente en minerales tales como la vanadita ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$), la carnotita ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la patronita (VS_4),² la natramina $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{V}_4\text{O}_{13})$ y la enosita $\text{Pb}_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})(\text{VO}_4)$.³

El elemento presenta un isótopo estable V(51) (que supone el 99,76 % del vanadio natural) y el isótopo V(50), radiactivo con un periodo de semidesintegración de 6×10^{15} años (que supone el 0,24 % del vanadio natural). También se han detectado isótopos artificiales con números másicos entre 46 y 54, todos ellos muy inestables, en los productos residuales de las reacciones de fisión en las bombas atómicas.⁴

Tiene una densidad relativa de 5,6; un punto de fusión de 1715 °C (a 1 atm); y un punto de ebullición de 3407 °C (a 1 atm). La adición de pequeñas cantidades de carbón (que se adiciona al metal de manera intersticial) aumenta el punto de fusión marcadamente. Por ejemplo, el vanadio con 10% de carbón funde a ≈ 2700 °C.⁴

Los estados de oxidación +5 y +4 son los más estables a la descomposición u oxido/reducción. Las disoluciones acuosas de V(III) tienden a oxidarse y formar V(IV/V) a pH ácidos, mientras que el V(II), es tan inestable que reacciona con el agua.⁴

A temperatura ambiente es relativamente inerte, no es atacado por la molécula de agua ni por el oxígeno del aire. Al calentarlo al aire o en atmósfera de oxígeno origina sucesivamente una serie de óxidos de variados colores: V_2O ó VO muestran humos pardos; seguido de V_2O_3 , que es de color negro; continuado por V_2O_4 , azul, y finalizando con V_2O_5 , rojizo. Puede haber mezclas de dichos óxidos con coloraciones diferentes a las antes descritas.⁵

El vanadio es un elemento que se encuentra en trazas en los seres vivos, que puede ser beneficioso y posiblemente esencial en los humanos.⁶ Es indispensable para la vida de algunos organismos.⁷⁻⁸ Está involucrado en el crecimiento normal de los huesos.⁹ En general los iones metálicos, así como los iones de vanadio, pueden

desempeñar un papel muy importante como contraiones para las proteínas, el ADN, el ARN, etc.

La importancia del papel estructural a menudo es evidenciada por el mantenimiento de varias estructuras biológicas, mientras que un papel funcional es proporcional a la reactividad de un centro de reacción en una proteína. Los iones de vanadio tienen muchos papeles estructurales reflejados por su analogía estructural y electrónica con el fósforo.⁴

En las últimas décadas numerosos estudios han mostrado que los derivados orgánicos del vanadio (OVC) tienen efectos antidiabéticos e insulinomiméticos más potentes que los de sus contrapartes, las sales inorgánicas de vanadio tanto in vitro como in vivo. Muchos de estos OVCs tales como el Bis(maltolato)-Oxovanadio(IV) (BMOV) y el Bis(alixinato)-oxovanadio(IV) (Valx) han sido estudiados en profundidad, demostrando su gran potencia en mejorar la hiperglucemia y la insulino-resistencia en modelos de la diabetes tipo 1 y tipo 2, con ninguno o pocos efectos colaterales. Mientras que los mecanismos exactos de los OVCs no son todavía totalmente conocidos, los estudios han mostrado que los OVCs son potentes activadores de elementos clave de la vía de señalización de la insulina, tal como la proteína kinasa B (PKB). Ya que la PKB y sus sustratos, tales como el GSK-3 y FOXO son esenciales en el transporte de glucosa, síntesis de glucógeno y gluconeogénesis, se puede sugerir que la activación de la vía de la PKB por los OVCs desempeña un papel importante en mediar los efectos insulinomiméticos de estos compuestos.¹⁰

El interés en el estudio de los complejos orgánicos del vanadio se encuentra en aumento gracias a esta actividad insulinomimética observada. Hemos mencionado complejos de vanadio (IV), pero son los complejos de vanadio (III) los que ocupan nuestra atención. Ejemplo de estos son los complejos vanadio(III)-maltolato y vanadio(III)-dipicolinato^{11,12,13} que ya han sido objeto de estudio. Cierta actividad

antitumoral fue reportada por Papaioannou y col. quienes demostraron la actividad de los complejos de vanadio(III) cisteína como antimetáctico, antioxidante y como inhibidor de las actividades de la endopeptidasa neutral.¹⁴

En 1911, el químico alemán Martin Henze descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V(III) en sus células sanguíneas a modo de hemovanadina.¹⁵ La *ascidia gemmata* contiene una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde a 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar.

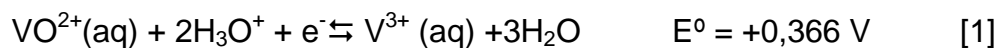
El gusano ventilador de la clase *polychaeta* contiene altos niveles de vanadio, al igual que el hongo *gemus amavadina*.¹⁵ Tal acumulación del vanadio en estos organismos motivó a químicos bioinorgánicos y biólogos al estudio de estos animales. Se ha investigado la forma y el almacenamiento del vanadio en esos organismos y sus propiedades redox, para tratar de entender las posibles propiedades bioquímicas de este elemento.¹⁶

El vanadio (V) formalmente ha perdido todos sus electrones más externos en este estado. Este es un estado fuertemente oxidante, por lo tanto la única salida estable es la fluorada VF_5 , cuya estructura monomérica es una bipirámide pentagonal. Esta reacciona con el fluoruro de potasio a temperatura ambiente para formar el hexafluorovanadato de potasio KVF_6 (conteniendo el ión complejo octaédrico VF_6^-). El pentóxido de vanadio (V), V_2O_5 es el óxido más importante de este estado de oxidación.¹

El vanadio (IV) no es ni un oxidante fuerte ni un reductor fuerte y en soluciones ácidas es estable frente a la oxidación atmosférica. El azul de vanadilo, catión

oxovanadio puede ser (cuantitativamente) oxidado a vanadio (V) y finalmente es reducido por sulfito de hidrógeno, con el oxígeno ocupando una posición de coordinación en el complejo octaédrico. Sin embargo la entidad “VO” es encontrada en muchos otros complejos, tanto aniónicos como catiónicos. Un ejemplo de esto último es el $[\text{VOCl}_4]^-$ donde el vanadio(V) está pentacoordinado. Las especies de vanadio(IV) son todas complejos d^1 , por ello su color. Además de los compuesto de “VO”, algunas halidas VX_4 son conocidas, como por ejemplo el VCl_4 , un líquido de molécula covalente tetraédrica con propiedades similares a las del TiCl_4 .¹

En el estado de oxidación +3, el vanadio forma un óxido V_2O_3 , y el catión azul en solución ácida $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; este último es obtenido por reducción del V(IV) o el V(V), según la reacción [1].



De estas disoluciones se obtiene por adición de OH^- , el óxido $\text{V}(\text{OH})_3$ que se oxida fácilmente al aire.²

El ion acuoso es de color azul verdoso y exhibe bandas de absorción características en la región visible a 400 nm ($\epsilon = 9,3$) y 595 nm ($\epsilon = 6,0$), **figura 1**, estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3\text{T}_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}^{(P)}$ y ${}^3\text{T}_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$.^{17,18}

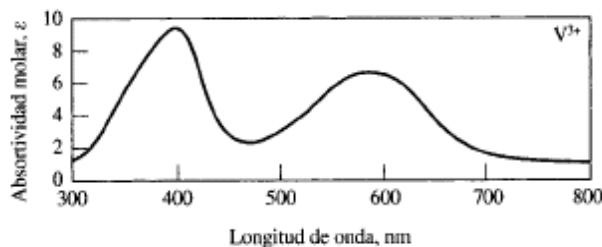


Figura 1. Bandas de absorción del vanadio(III).²

Los iones $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, existen sólo en soluciones fuertemente ácidas $pH < 1$ y a pH (1,0 – 3,5) respectivamente. Con el incremento del pH de la solución ($1,0 < pH < 3,5$), el V(III) se dimeriza en la forma $[V_2(\mu-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$. Este dímero muestra una banda de absorción en 430 nm ($\epsilon = 3000 \pm 50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). El dímero en soluciones acuosas favorece la forma de coordinación o bis(μ -oxo) sobre la forma bis(μ -hidroxo). La formación del trímero $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$ y el tetrámero $[V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]$ han sido propuestos a $pH > 5$, pero hasta ahora no han sido aceptadas del todo. La caracterización del estado sólido del $[V_3(\mu-O)]^{6+}$ y del $[V_4(\mu-O)_2]^{8+}$ hace pensar la posible existencia del trímero y tetrámero en solución.

El hexaacuo catión ocurre en alumbres azul-violetas, por ejemplo el $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.¹

El vanadio (III) es el menor estado de oxidación del vanadio que puede ser relativamente estable en soluciones acuosas. El óxido de vanadio(III) es una sustancia refractaria de color negro que se obtiene por reducción del V_2O_5 con hidrógeno o monóxido de carbono. Tiene la estructura del corindón, pero es difícil obtenerlo puro, ya que tiene marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambios en la estructura. El V_2O_3 es enteramente básico y se disuelve en ácidos para dar soluciones del ion acuoso V(III) o sus complejos.²

La mayoría de los resultados de la bibliografía coinciden en que a $pH \leq 2,5$ existen exclusivamente los complejos $[VOH]^{2+}$ y $[V_2(OH)_2]^{4+}$. Sin embargo, a pH superiores está en duda cuales son las especies predominantes, es decir, $[V(OH)_2]^+$,¹³ $[V_2(OH)_3]^{3+}$,^{15,19,20} $[V(OH)_2]^+$, $[V_3(OH)_8]^+$ y $V_4(OH)_{12}$,²¹ $[V(OH)_2]^+$ y $[V_3(OH)_8]^{+22}$ o bien, algún otro conjunto.

El V(III) forma unos cuantos iones complejos, en su mayoría octaédricos, por ejemplo: $[\text{Vox}]^{3-}$, $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $\text{V}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{VF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, entre otros.²⁻¹²

Los complejos mononucleares de V(III) presentan una coordinación seis, con geometría octaédrica o pseudo octaédrica, son axialmente simétricos y no se hidrolizan, sin embargo tienen una alta tendencia a oxidarse a $\text{pH} > 3$.²³

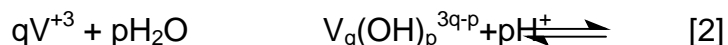
El estado de oxidación +2 es logrado por una reducción más drástica (zinc y ácido) de los estados +5, +4 y +3; por lo tanto la adición de zinc y ácido a una solución amarilla de vanadato (V) da, sucesivamente, azul $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, verde $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, y violeta $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. El óxido VO es usualmente no estequiométrico, pero halidas VX_2 anhidras son conocidas.¹

El estado de oxidación 0 (cero) es conocido en el hexacarbonilo de vanadio $\text{V}(\text{CO})_6$, un sólido azul-verde sublimable. En la molécula de $\text{V}(\text{CO})_6$ si cada molécula de CO es asumida como donante de dos electrones al átomo de vanadio, este último sigue estando a un electrón de la configuración del próximo gas noble (Kriptón); el compuesto es por lo tanto paramagnético, y es fácilmente reducido para formar $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Aportando un único electrón requerido (y también dando al vanadio un estado de oxidación formal de -1).¹

1.2. Hidrólisis del V(III)

El V(III) presenta un importante impedimento en el análisis de soluciones acuosas que es la hidrólisis de este metal. En estudios recientes por medio de medidas potenciométricas y espectrofotométricas referidos a hidrólisis, Meier y col.²¹ proponen las hidroxio-especies del tipo $[\text{VOH}]^{+2}$, $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{+4}$, $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$ y $\text{V}_4(\text{OH})_{12}$, siendo esta última motivo de discusión, ya que otros investigadores como Buglyó y col.²² suponen la formación de las mismas especies a excepción del tetrámero $\text{V}_4(\text{OH})_{12}$.²³

Esta hidrólisis viene dada por el siguiente esquema de reacción:



La **tabla 1** muestra un resumen de las especies propuestas y los valores de las constantes de estabilidad para los productos de hidrólisis del ión V(III) a $pH > 3$ (KCl 3,0 M a 25 °C).²⁴

Tabla 1. Constantes de estabilidad en términos de $(-\log \beta_{pq})$ de los productos de la hidrólisis del V(III) obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C y $pH > 3,0$.²⁴

Especies	$-\log \beta_{pq}$
$[\text{VOH}]^{+2}$	3,13(8)
$[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{+4}$	3,76(6)
$[\text{V}(\text{OH})_2]^+$	6,86(2)
$[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$	27,47(4)
pH	3,5 – 6
B / mM	8 – 32
$\sigma(\theta_B)$	0,06 ₈

1.3. Química de los ligandos

1.3.1. Aminoácidos

Cualquier molécula que contenga un grupo amino y un grupo ácido es un aminoácido; sin embargo, este término casi siempre se utiliza para designar un α -aminoácido.²⁴ Los aminoácidos constituyen el alfabeto de la estructura proteica, y determinan muchas propiedades importantes de las proteínas. La estructura general de un aminoácido puede apreciarse en la **figura 2**.

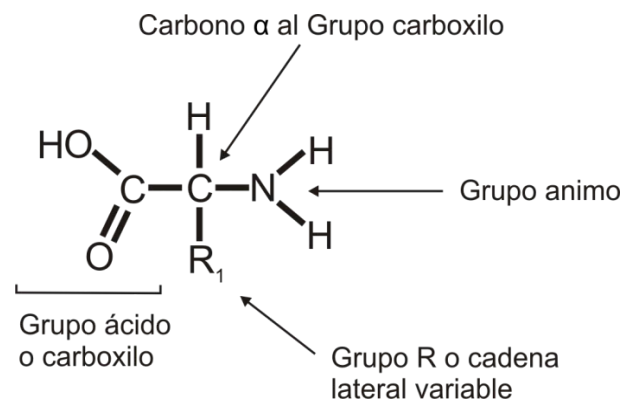


Figura 2. Estructura general de un aminoácido.²⁵

Hay 20 aminoácidos estándar hallados en prácticamente todas las proteínas que difieren unos de los otros en la estructura de las cadenas laterales enlazadas a los átomos de carbono α . Todos los aminoácidos estándar son L-aminoácidos.²⁵

Generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R. Existen cuatro clases principales:

Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos: esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Como familia, estos aminoácidos son menos solubles en agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, que se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -iminoácido.²⁶

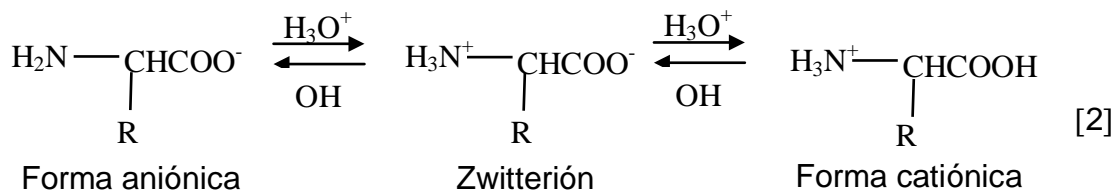
Aminoácidos con grupos R polares sin carga: estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer puentes de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a su grupo hidroxilo; la asparagina y la glutamina a sus grupos amídicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulfhidrilo. La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidroxilo fenólico respectivamente.²⁶

Aminoácidos con grupos R cargados positivamente: los aminoácidos básicos, en los que los grupo R poseen carga positiva neta a $pH = 7$, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática; la arginina,

que tiene un grupo guanidino cargado positivamente; y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica.²⁶

Aminoácidos con grupos R cargados negativamente: los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6-7.²⁶

Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión relativamente altos. Son mucho más solubles en agua que en los disolventes menos polares y tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado. Poseen una carga positiva en soluciones ácidas y carga negativa en soluciones básicas. Hay un pH intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta cero, a este pH se le denomina punto isoelectrónico [3].^{27,28}



1.3.2. α y β -alanina

La α -alanina ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, ácido 2-aminopropiónico), de peso molecular 89,09 g/mol, es uno de los aminoácidos no esenciales, ya que es sintetizado en el organismo

e interviene en el metabolismo de la glucosa; se puede clasificar como un aminoácido neutro y fuertemente hidrofóbico.

Es un sólido de sabor dulce que se encuentra frecuentemente en la carne, el pollo, el pescado, los huevos y los productos lácteos; también algunos vegetales ricos en proteínas. Se encuentra en el tejido muscular y es uno de los aminoácidos más usados en la construcción de proteínas.²⁹

La alanina participa en un ciclo conocido como ciclo glucosa–alanina, en el que se transforma en glucosa, a través de un proceso de glucogénesis, una vez que entra al hígado. Esto ocurre luego de un proceso de ayuno, donde el músculo libera aminoácidos que son transportados por el torrente sanguíneo. Parte de la glucosa consumida por el músculo vuelve al hígado y se transforma de nuevo en alanina; completando así el ciclo.²⁹

La α -alanina, **figura 3** en el cuerpo humano puede inhibir o reducir la neurotransmisión cerebral. Ha mostrado ser capaz de estimular la producción de anticuerpos y puede ayudar a estabilizar el nivel de glucosa en sangre en personas con hipoglucemia. Se halla presente también en el fluido prostático y puede jugar un papel importante en la salud de la próstata.²⁹

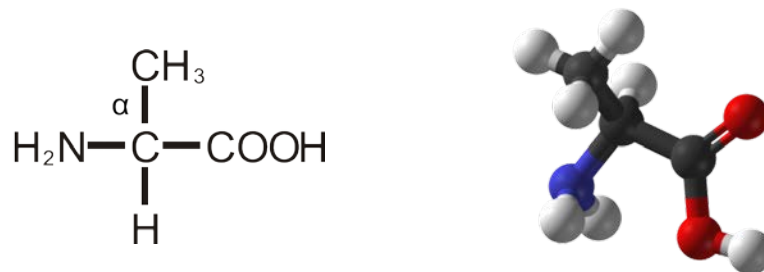


Figura 3. Estructura de la α -alanina.²⁹

La β -alanina ($C_3H_7NO_2$, ácido 3-aminopropiónico), de peso molecular 89,09 g/mol, se caracteriza por poseer un grupo amino en el carbono beta al grupo carboxílico, **figura 4**. Este aminoácido es el precursor de la vitamina B5. Se ha demostrado que reduce los efectos del colesterol en las ratas, además, actúa como vasodilatador periférico.²⁹

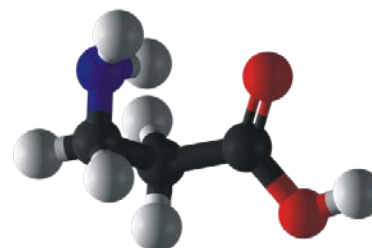
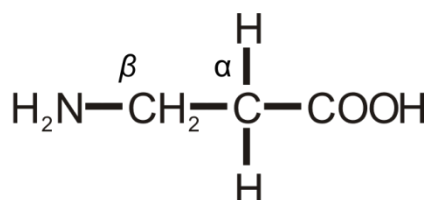


Figura 4. Estructura de la β -alanina.²⁹

En la **tabla 2** y **3** se presentan los valores de pK_a de la α -alanina y la β -alanina, reportados en la bibliografía.

Tabla 2. Constantes de acidez para el sistema H^+ - α -alanina, reportadas en la bibliografía, en KCl 3,0 Ma 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
2,62(1)	10,11(2)	29
2,79(1)	9,87(2)	31

Tabla 3. Constantes de acidez para el sistema H^+ - β -alanina, reportadas en la bibliografía, en KCl 3,0 Ma 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
4,23(6)	10,42(5)	32
3,93(2)	10,41(2)	33

1.3.3. Glicina

La glicina ($C_2H_5NO_2$, ácido 2-aminoetanoico), de peso molecular 75,07g/mol, es el aminoácido más simple, **figura 5**. El zwitterión de este aminoácido está favorecido energéticamente tanto en disolución como en estado sólido, por lo que generalmente se le encuentra bajo esta forma.³⁰

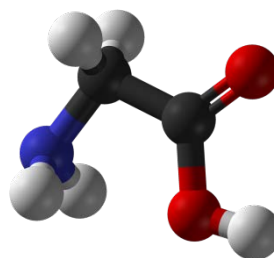
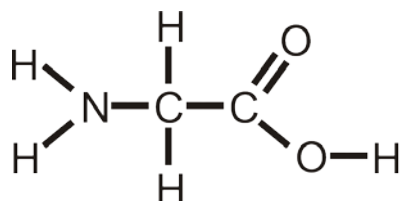


Figura 5. Estructura de la glicina.^{30,29}

La glicina puede existir en tres formas diferentes, dependiendo del pH de la solución, estas formas son: la catiónica $[H_2L]^+$, la zwitteriónica $[HL]^{\pm}$ y la forma aniónica C^- . En disoluciones acuosas la glicina está estabilizada a través de puentes de hidrogeno con las moléculas de agua.

Puede actuar como un ligando bidentado para coordinarse con iones metálicos a través del grupo amino y el grupo carboxilato, formando así complejos estables o bien, como un ligando monodentado a través del grupo carboxilato (con el grupo amino protonado). A altos valores de pH , especialmente si no hay suficiente exceso de ligando, se forman también hidroxocomplejos.²⁶

En la **tabla 4** se presentan valores de pK_a obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -glicina, obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
-	9,81	34
2.750(6)	10.100(6)	35
2.81(1)	9.45(2)	36
2.72(2)	10.09(3)	37

1.3.4. Prolina

La prolina ($C_5H_9NO_2$, ácido pirrolidín-2-carboxílico) de peso molecular 115,13 g/mol se diferencia de los otros aminoácidos comunes en que posee un grupo amino secundario.³⁸

Este aminoácido tiene una cadena lateral de naturaleza alifática, esta cadena está unida tanto al nitrógeno como al carbono alfa. La estructura cíclica resultante, **figura 6**, influye notablemente en la arquitectura de las proteínas.²⁵

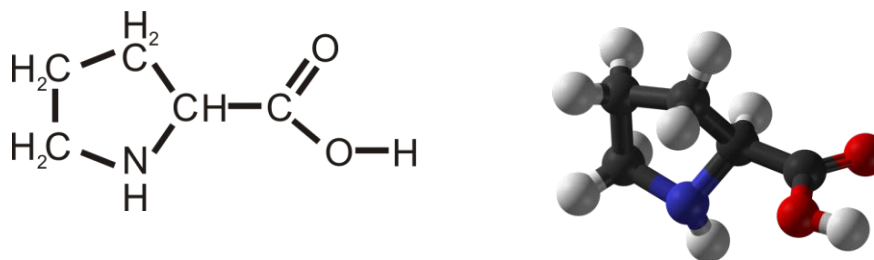


Figura 6. Estructura de la prolina.²⁹

La prolina se sintetiza a partir del ácido glutámico por inversión de la ruta metabólica. Los restos de hidroxiprolina, presentes en el colágeno y en algunas otras proteínas fibrosas se forman a partir de determinados restos de prolina de esas proteínas por la acción de la prolina-hidroxilasa.²⁹

Esta oxigenasa de función mixta utiliza el α -oxoglutarato como correductor y el oxígeno como aceptor electrónico. En la reacción se requieren Fe^{3+} y ácido ascórbico como cofactores. Sin embargo, la prolina-hidroxilasa no transforma la prolina libre en hidroxiprolina.^{26,27}

En la **tabla 5** se presentan valores de pK_a de la prolina, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.³⁸

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -prolina obtenidas en KCl 3,0 M a 25 °C.³⁸

pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
2,34(1)	11,12(1)	38

1.3.5. Cisteína

La cisteína, **figura 7**, ($C_3H_7NO_2S$, ácido 2-amino-3-mercaptopropiónico), de peso molecular 121,16 g/mol, es uno de los veintidós aminoácidos que utilizan las células del cuerpo para sintetizar proteínas. Está codificada en el ARN mensajero como UGU o UGC.⁴⁰

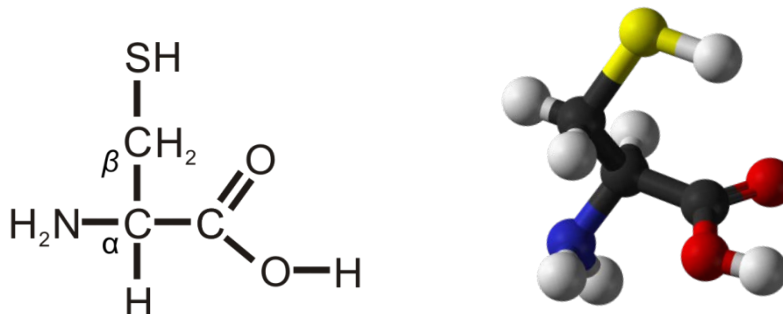


Figura 7. Estructura de la cisteína o ácido 2-amino-3-mercaptopropiónico.⁴⁰

La cisteína es un aminoácido no esencial, azufrado, que puede oxidarse produciendo el dímero cistina. Se sintetiza a partir de la metionina, que es un aminoácido esencial, por medio de dos reacciones: transmetilación, en la que la metionina se transforma en homocisteína; y transsulfuración, en la que la homocisteína pasa a ser cisteína.⁴⁰

La N-acetil-L-cisteína (NAC) es una forma modificada de la cisteína que ayuda a descomponer el mucus en pacientes con fibrosis quística y también es usado como antídoto en casos de sobredosis con acetaminofén. Tanto cisteína como NAC han demostrado un aumento de los niveles de antioxidantes de glutatión (compuesto por ácido glutámico, cisteína y ácido aminoacético).⁴⁰

Este aminoácido está estrechamente relacionado estructuralmente con la serina. Está perfectamente demostrado que la cisteína existe en muchas proteínas, sin embargo no puede ser aislada como tal cuando la hidrólisis se efectúa del modo ordinario. En su lugar se forma un producto de oxidación constituido por un puente disulfuro para estabilizar la estructura de la proteína, dando como resultado otro aminoácido llamado cistina. Que al igual que la cisteína es esencial para el cuerpo humano.⁴⁰

La oxidación del grupo sulfhídrico de dicho aminoácido a grupo disulfuro de la cistina es efectada fácilmente por el oxígeno atmosférico en presencia de trazas de iones metálicos. La oxidación de la cisteína a cistina se consigue también con yodo en ácido acético, con ferrocianuro, entre otros. Cuando se trata con agua de bromo, la oxidación va más allá del estado del disulfuro, y el sulfhídrico se convierte en grupo del ácido sulfónico, con formación de ácido cistéico.⁴⁰

La reacción de la cisteína con los aldehídos adquirió mayor importancia al descubrirse que los productos formados, las tiazolidinas, están estrechamente emparentados con agentes antibacterianos de gran importancia que se agrupan bajo la denominación de penicilina.⁴⁰

Junto con la cistina, realiza una función de desintoxicación, en concreto actúa como antagonista de los radicales libres. Como contiene una elevada cantidad de azufre, se considera que es apropiado para el cabello.⁴¹

Este aminoácido va a formar parte de proteínas de gran importancia biológica como son la taurina y el glutatión. Parece que la taurina actúa como neurotransmisor en la retina y otras zonas del sistema nervioso central.⁴¹

La oxidación de dicho aminoácido en cistina tiene lugar fácilmente, **figura 8**. De hecho, esta conversión de 2 radicales SH en S-S constituye probablemente un sistema de oxidorreducción importante del organismo. La reacción por la que se da dicha oxidación es la siguiente. ⁴²

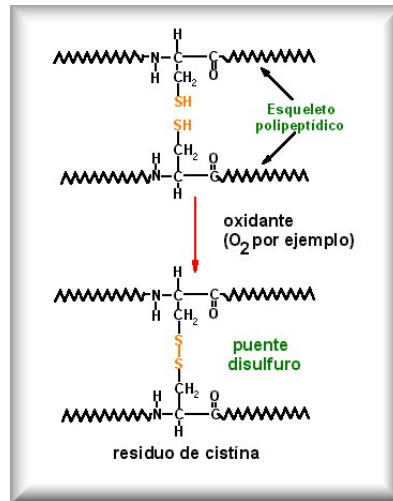


Figura 8. Mecanismo de oxidación de la cisteína. ⁴⁰

La **tabla 6**, reúne las constantes de acidez de este aminoácido en KCl 3,0 M, según las reacción [3].



Tabla 6. Constantes de acidez en términos de pK_a de la cisteína (KCl 3,0 M, 25 °C) de acuerdo al esquema de reacciones[3].

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	<i>Ref.</i>
2,21(1)	8,51(1)	10,50(2)	40

1.4. Complejos de V(III)

1.4.1. Sistemas H⁺-V(III)- α -alanina y H⁺-V(III)- β -alanina

En la **tabla 7**, se pueden encontrar las constantes de formación reportadas en la bibliografía para el sistema H⁺- V(III) – α -alanina y H⁺- V(III) – β -alanina, en las mismas condiciones de trabajo empleadas en este trabajo.

Tabla 7. Constantes de formación β_{pqr} de los complejos $H_pV_q(HC)_r^{p+3q}$ (KCl 3,0 M, 25 °C).

Especie	α -alanina	β -alanina
$[HVL]^{3+}$	3,04(3)	4,31(6)
$[VL]^{2+}$	0,20(2)	0,59(4)
$[VL_2]^+$	-3,00(8)	-2,6(1)
VL_3	-6,8(1)	-6,6(1)
$(OH)_4V_2L$	-12,81(4)	-12,70(9)
Ref.	33	33

1.4.2. Sistema V(III)-glicina

Castillo y Ramírez,⁴³ estudiaron mediante análisis elemental, susceptibilidad magnética, infra rojo, espectro electrónico, los complejos de V(III) con la Gly, reportando la formación del complejo $VCl_3(GlyH)_3$, dónde el aminoácido actúa como ligando monodentado coordinándose a través del grupo carboxílico.

Lubes y col., en 2004,⁴⁴ estudiaron el sistema H⁺-V(III)-glicina, reportando los complejos dados en la **tabla 8**.

Tabla 8. Constantes de formación de los complejos formados en el sistema H⁺-V(III)-glicina obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

Complejos	log β _{pqr}
[VHL] ³⁺	3,00(6)
[VL] ²⁺	-0,11(5)
[VL ₂] ⁺	-2,50(8)
VL ₃	-5,43(6)

El n° entre paréntesis representa 3 veces la desviación estándar.

1.4.3. Sistema V(III)-prolina

Halina Podsiadły, Zofia Karwecka estudiaron las constantes de formación del sistema V(III)-Pro en la misma escala de actividades de presente trabajo, la **tabla 9** muestra los valores de las constantes obtenidas.⁴⁵

Tabla 9. Constantes de formación de los complejos formados en el sistema H⁺-V(III)-prolina obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

Complejo	log β _{pqr}
[VHL] ³⁺	13,58(9)
[VL] ²⁺	11,06(3)
[VL(OH)] ⁺	6,78(5)
VL(OH) ₂	2,2(1)

1.4.4. Sistema V(III)-cisteína

Osińska-Królicka y col.,⁴⁶ estudiaron el sistema H^+ -V(III)-L-cys, reportando la formación de los complejos dados en la **tabla 10**.

Tabla 10. Constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema H^+ -V(III)-cisteína obtenidos en $NaClO_4$ 0,5 M, 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqr}$
$[VH_2C]^{3+}$	20,18(1)
$[VHC]^{2+}$	17,74(1)
$[V(H_2C)_2]^{3+}$	33,90(1)
$[V(HC)_2]^+$	28,66(9)
$[VC]^+$	13,58(1)
$[VC_2]^+$	24,35(1)

V. Lubes y col.,⁴⁴ reportaron la formación de los complejos mostrados en la **tabla 11**, obtenidos utilizando medidas de emf(H), en KCl 3,0 M a 25°C.

Tabla 11. Constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema H^+ -V(III)-cisteína obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.⁴⁴

Especie	$-\log \beta_{pqr}$
$[VH_2C]^{3+}$	6,10(2)
$[VHC]^{2+}$	3,40(2)
$[VC]^+$	-1,14(6)
$[V(HC)_2]^+$	0,42(8)
$[VC_2]^+$	-11,5max -11,2

1.4.5. Sistemas ternarios V(III)-cisteína-HL(HL \equiv α -alanina, β -alanina, glicina, prolina)

Después de una revisión bibliográfica exhaustiva no se encontraron referencias sobre este sistema ternario.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes H, B, HC y HL para formar uno o varios complejos de forma $H_p B_q HC_r HL_s$, brevemente (p, q, r, s), según la reacción de equilibrio [4], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) [5], donde h , b , hc y hl son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, HC, HL y c_{pqrs} , β_{pqrs} y ϕ_{pqrs} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r, s), respectivamente.



$$c_{pqrs} = \phi_{pqrs} \beta_{pqrs} h^p b^q hc^r hl^s \quad [5]$$

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte (NaClO_4 3,0 M, KCl 3,0 M) los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio *iónico*.⁴⁷ Esto conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del *medio iónico inerte* se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional de la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas,

denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [5], $\Phi_{pqrs} = 1$.^{47,48}

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Determinar mediante medidas de $emf(H)$, las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema $H^+ - V(III) - \text{cisteína} - HL$, donde los ligandos $HL \equiv \alpha\text{-alanina}$, $\beta\text{-alanina}$, glicina y prolina, en KCl 3,0 M a 25 °C.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los sistemas $H^+ - \text{cisteína}$, $H^+ - \alpha\text{-alanina}$, $H^+ - \beta\text{-alanina}$, $H^+ - \text{glicina}$ y $H^+ - \text{prolina}$, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - V(III) - \text{cisteína} - \alpha\text{-alanina}$, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - V(III) - \text{cisteína} - \beta\text{-alanina}$, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - V(III) - \text{cisteína} - \text{glicina}$, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema $H^+ - V(III) - \text{cisteína} - \text{prolina}$, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

4.1.1. Reactivos

- ✓ HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 100 mM
- ✓ KCl Riedel de – Haën
- ✓ Cisteína, α -alanina, β -alanina, glicina y prolina Merck p.a.
- ✓ VCl_3 Merck
- ✓ N_2 libre de O_2 y CO_2 y H_2
- ✓ Agua tridestilada
- ✓ $KHC_8H_4O_4$.
- ✓ H_2

4.1.2. Disoluciones

{mi} \equiv disolución de medio iónico 3,0 M. Se preparó por pesada de KCl seco, disolución y aforo.

{H} \equiv disolución de HCl H_0 M en H^+ , con KCl 3,0 M, agregando la ampolla de HCl, disolución y aforo y luego por pesada se le agrega el KCl, normalizando vs. $KHCO_3$ recristalizado y seco.

{OH} \equiv disolución de KOH A_0 M en OH^- , con KCl 3,0 M igualmente agregando la ampolla de KOH, aforando, y luego agregando el KCl por pesada, normalizando vs. la disolución **{H}**.

{VO²⁺} \equiv disolución de V(IV) que se preparó por pesada de la sal $VOSO_4 \cdot 5H_2O$.

{V³⁺} \equiv se preparó a partir de la disolución **{VO²⁺}** reduciendo con H_2 en un reactor provisto de un electrodo de malla de Pt platinado, según la reacción [6].²⁹



{H₂C} y **{HL}** Los aminoácidos, se emplearon por pesada a partir de los productos comerciales recristalizados y secos.

4.1.3. Instrumentos de medida

- (a) Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20
- (b) *pH*-metro Radiometer PHM 240
- (c) Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8
- (d) Termostato CES-227
- (e) Frascos lavadores para N₂
- (f) Material de volumétrico calibrado

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pyrex de unos 100mL y es termostatado a 25,0°C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, según el esquema de la **figura 9**.^{38,40}

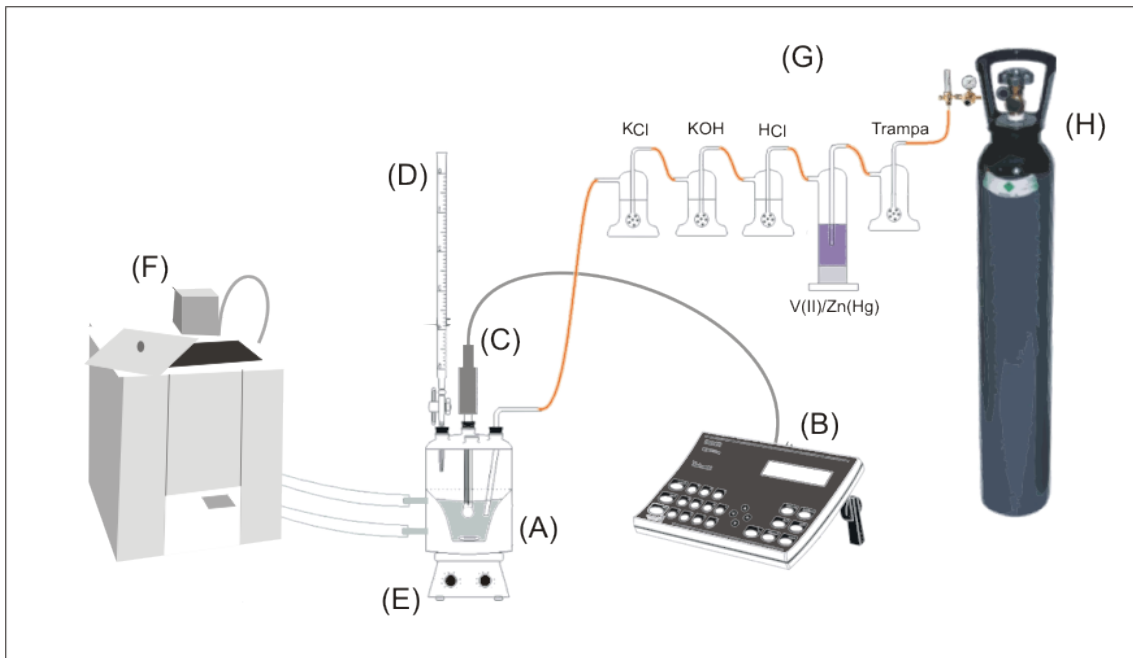


Figura 9. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$. (A) Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (B) pH-metro, (C) Pila [8], (D) Bureta, (E) Agitador magnético, (F) Termostato de agua, (G) Frascos lavadores, (H) Bombona de gas N_2 .^{38,40}

4.2. Medidas de $emf(H)$

La medida de $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinará mediante la pila [7], 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 [7] viene dado por la ecuación [8], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_0 + Jh + 59,16 \log h [8]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [9].⁴⁷

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [9]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [8] se transforma en la [10].

$$E - 59,16 \log H = E_0 + JH \quad [10]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [7], valorando una alícuota de la solución $\{H\}$ por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁴⁷

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas se realizan valorando la disolución S contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesiva de una solución T, añadida desde una bureta.

La disolución del reactor se mantendrá agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y KCl 3,0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantendrán en un ambiente termostataado a $25,0(1)^\circ C$.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas.

Un primer grupo de experimentos cuya *etapa 1* es una titulación ácido-base fuerte, permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [8]. Después de terminar esta etapa 1, se colocaron en el vaso de reacción una alícuota de la disolución del ligando {HC} o {HL} en KCl 3,0 M, valorando con la disolución de {OH}. Esto permitirá determinar la pK_a individual de cada uno de los ligandos (cisteína, α -alanina, β -alanina, prolina y glicina).

El segundo grupo de experimentos, correspondientes al estudio del sistema ternario, se realizó también en dos etapas, la *etapa 1* de forma similar al caso anterior y finalizada la misma, se colocó en el vaso de reacción una alícuota de la disolución {V³⁺}, una cantidad de la disolución {HC} en KCl 3,0 M y una cantidad {HL} en KCl 3,0 M, y se procedió a valorar con la disolución de {OH}. Esto permitió determinar los datos necesarios para determinar la especiación y constantes de formación, de los complejos ternarios formados. Fueron empleadas relaciones metal:cisteína:ligando, B:HC:HL, R: 1:1:1; 1:2:1; 1:1:2.

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $\{[H], [OH], [V(III)], [HC], [HL], E_o, J, (v, E)_{np}\}_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁴⁸

Para la *etapa 1* se minimizó la función [11] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila [7].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [11]$$

Los datos de la *a etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁴⁸ minimizando la función [12] y [13] donde, $Z_B (= (h - H) / B)$, $Z_C (= (h - H) / C)$ y $Z_L (= (h - H) / L)$ es el n° medio de moles de protones disociados por mol de metal y ligando HC, respectivamente.

$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [12]$$

$$U_3 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [13]$$

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

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [12] y [13] se pueden considerar una función [14] de las constantes de estabilidad β_{pqrs} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [14]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_o y J de la ecuación [7] o bien, en las concentraciones totales H , B , HC y HL de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría

encontrar el modelo $(p, q, r, s, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [14] o bien, para la desviación típica o estándar [15], siendo n el número de puntos experimentales.

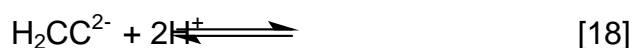
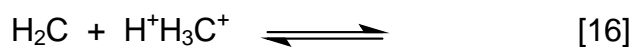
$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [15]$$

5 RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Determinación de las constantes de acidez de los ligandos en los sistemas H⁺-cisteína, H⁺-α-alanina, H⁺-β-alanina, H⁺-glicina y H⁺-prolina

5.1.1. Sistema H⁺-cisteína (H₂C)

Los datos del sistema H⁺-cisteína, fueron tratados utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, ⁴⁸ empleando siguiente esquema de reacciones [16] a [18].



La **figura 10**, muestra los datos expresados en términos de la función $Z_C(\text{pH})$, donde Z_C representa en número de moles de protones disociados en función del pH . Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo dado en la **tabla 12**. Se observa un excelente ajuste entre los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

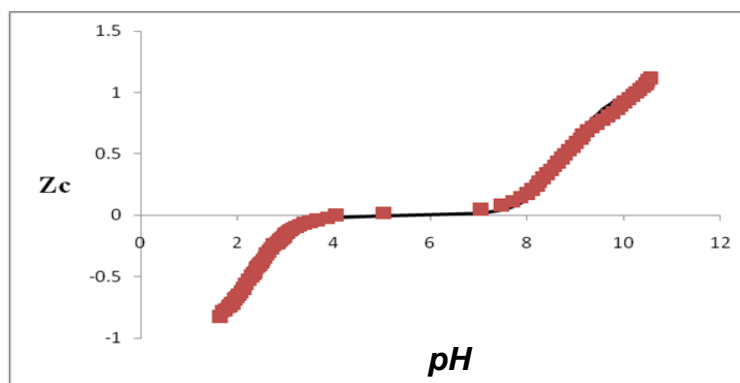


Figura 10. Datos de Z_C en función del pH del sistema H⁺-cisteína (KCl 3,0 M, 25° C).

Se puede observar que Z_c tiende a -1 en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 4$, donde se forma la especie H_2C^+ . En el intervalo $4 \leq pH \leq 8$ existe la forma neutra de la cisteína y en la zona más alcalina, esta especie pierde un protón para formar C^- .

La **tabla 12** reúne los valores de las constantes obtenidas para este sistema (H^+ -cisteína) expresadas en términos de $\log \beta_{por}$, obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

Tabla 12. Valores de constantes obtenidas para este sistema (H^+ -cisteína) expresadas en términos de $\log \beta_{por}$, obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$
$H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$	2,28(3)
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-8,81(3)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-20,4(2)
Dispersion $\sigma(Z_c)$	0,033

Empleando los valores de la tabla anterior, fue construido el diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 11**.

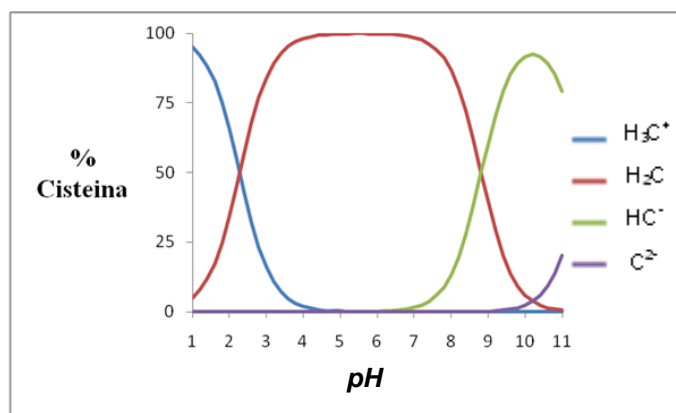


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -cisteína, obtenidos a partir de las constantes dadas en la **tabla 12**.

De la figura anterior se observa que la especie predominante en la zona más ácida es H_3C^+ , mientras que la especie H_2C es la más abundante entre pH 2,28 a 8,81. Por encima de pH 8,81 la especie HC^- predomina ampliamente. Se observa la aparición de la especie C^{2-} a aproximadamente a pH de 10 y se forma en poca proporción.

En la **tabla 13**, se muestra a modo comparativo los valores de pK_a de la cisteína obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en las mismas condiciones, KCl 3,0 M a 25 °C.

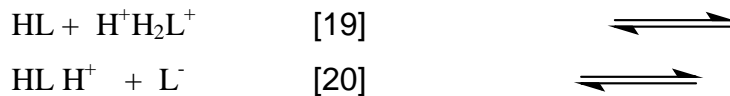
Tabla 13. Valores comparativos de pK_a de la cisteína (KCl 3,0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
2,21(1)	8,51(1)	10,50(2)	40
2,28(3)	8,81(3)	10,59(1)	Este trabajo

Se observa gran similitud entre los valores obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

5.1.2. Sistema H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina (HL)

Los datos de los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina, fueron tratados utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, ⁴⁸ empleando siguiente esquema de reacciones [19] y [20].



Las figuras 13a y 13b, muestran los datos expresados en términos de la función $Z_c(pH)$ para ambos sistemas. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo dado en la tabla 14. Se observa un excelente ajuste entre los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

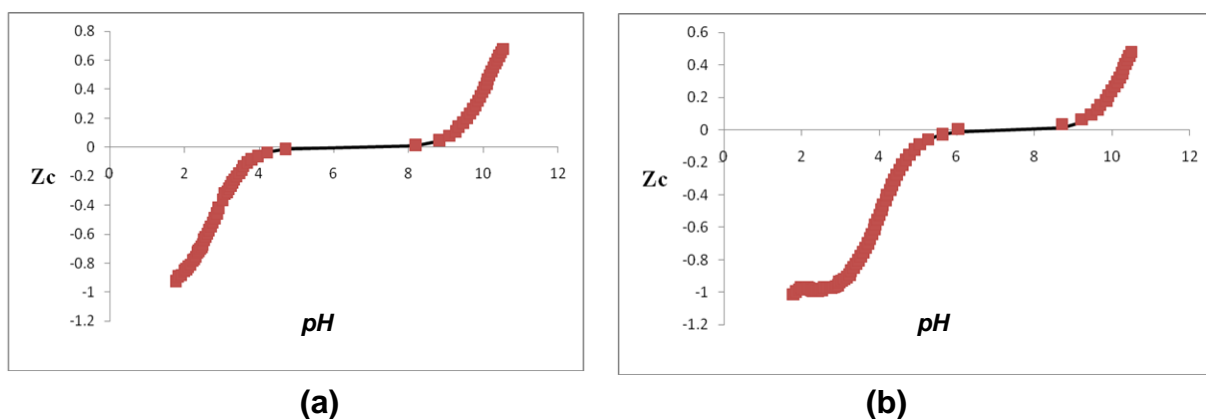


Figura 13. (a) Datos de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ - α -alanina y (b) Datos de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ - β -alanina obtenidos en KCl 3,0 M, 25° C.

Se puede observar de las figuras anteriores, que Z_c en ambos casos tiende a -1 en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 4$, donde se forma la especie protonada H_2L^+ . En el intervalo $4 \leq pH \leq 8$ para la α -alanina y $5 \leq pH \leq 9$ para la β -alanina existe la forma neutra de la α -alanina y β -alanina. Finalmente en la zona más alcalina, esta especie, HL pierde un protón para formar L^- .

La **tabla 14** reúne los valores de las constantes obtenidas para los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina expresadas en términos de $\log \beta_{por}$, obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

Tabla 14. Valores de constantes obtenidas para los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina expresadas en términos de $\log \beta_{por}$, obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

	H^+-α-alanina	H^+-β-alanina
REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$\log \beta_{por}$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,784(6)	4,05(1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-10,182(7)	10,54(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,007	0,014

Empleando los valores de la tabla anterior, fue construido los correspondientes diagramas de distribución de especies de estos sistemas, **figura 14**.

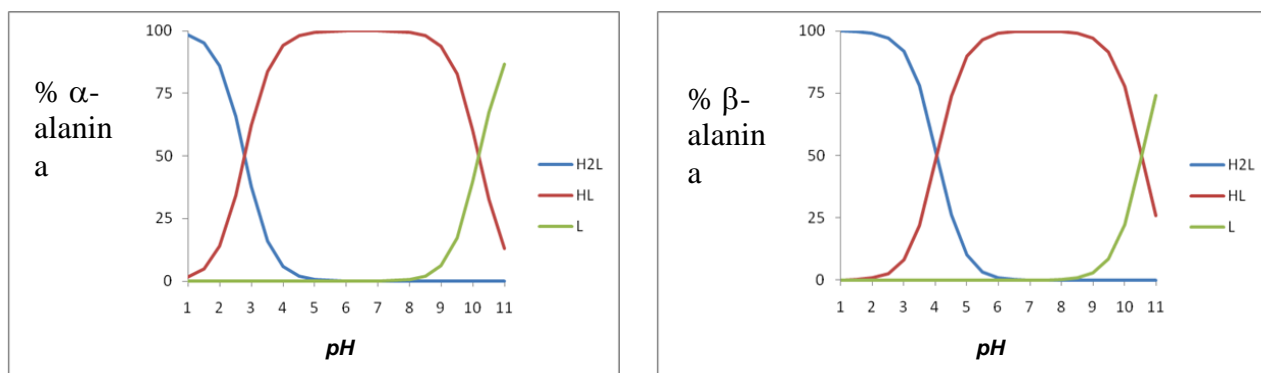


Figura 14. Diagrama de distribución de especies delos sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina, obtenidos a partir de las constantes dadas en la **tabla 14**.

En ambos casos, se observa que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L^+ , mientras que la especie HL es la más abundante para el sistema H^+ - α -alanina

entre $2,5 \leq pH \leq 9,5$ y $4,0 \leq pH \leq 11,0$ para el sistema H^+ - β -alanina. A $pH > 9,5$ en ambos sistemas, la especie L^- predomina ampliamente.

El intercepto de las curvas, de la figura anterior, la correspondiente al paso de H_2L^+ / HL y similarmente la intercepción para el paso de HL / L^- representan los valores de pK_a de cada paso, los cuales pueden ser calculados a partir de la ecuación de Henderson Hasselbach.

$$\beta_{pOr} = ([base\ conjugada][H^+]) / [ácido] \quad [21]$$

$$-\log \beta_{pOr} = -\log [H^+] - \log ([base\ conjugada] / [ácido]) \quad [22]$$

$$pK_a = pH - \log ([base\ conjugada] / [ácido]) \quad [23]$$

A modo comparativo, la **tabla 15**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo, para ambos sistemas.

Tabla 15. Valores comparativos de pK_a obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en KCl 3,0 M, 25 °C, para los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina.

Equilibrio	H^+ - α -alanina (este trabajo)	H^+ - α -alanina (ref. 29 y 31)	H^+ - β -alanina (este trabajo)	H^+ - β -alanina (ref. 32 y 33)
HL / H_2L^+	2,784(6)	2,62(1) 2,79(1)	4,05(1)	4,23(6) 3,93(2)
HL / L^-	10,182(7)	10,11(2) 9,87(2)	10,54(2)	10,42(5) 10,41(2)

Se observa gran similitud entre los valores obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía, las pequeñas diferencias, son atribuidas a errores indeterminados.

5.1.3. Sistema H⁺-glicina

Los datos del sistema H⁺-glicina, fueron analizados similarmente a los casos anteriores, utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, ⁴⁸ empleando siguiente esquema de reacciones [19] y [20].

La **figura 15**, muestra los datos expresados en términos de la función $Z_C(pH)$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo dado en la **tabla 16**. Se observa un excelente ajuste entre los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

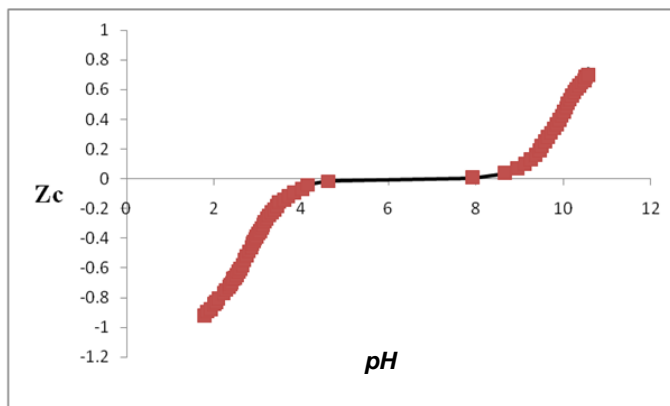


Figura 15. Datos de $Z_C(pH)$ del sistema H⁺-glicina obtenidos en KCl 3,0 M, 25° C.

Se puede observar de la figura anterior, que Z_c tiende a -1 en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$, donde se forma la especie protonada H_2L^+ . En el intervalo $4 \leq pH \leq 8$ existe la forma neutra HL. Finalmente en la zona más alcalina, esta especie, HL pierde un protón para formar L^- .

La **tabla 16** reúne los valores de las constantes obtenidas para los sistemas H^+ -glicina expresadas en términos de $\log \beta_{pOr}$, obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

Tabla 16. Valores de constantes obtenidas para el sistema H^+ -glicina expresadas en términos de $\log \beta_{pOr}$, obtenidas en KCl 3,0 M, 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta_{pOr}$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,77(1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-10,12(1)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,013

Empleando los valores de la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 16**.

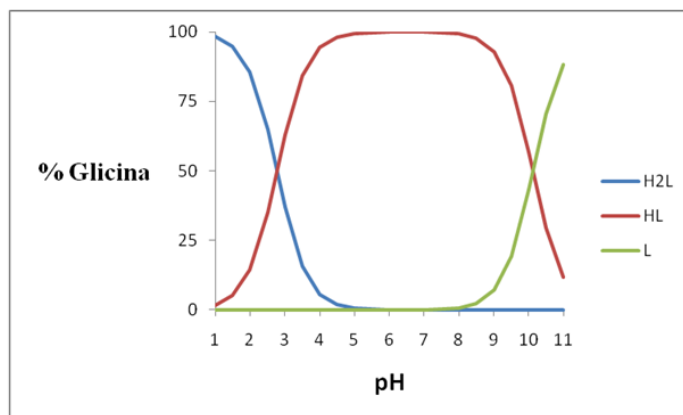


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -glicina, obtenidos a partir de las constantes dadas en la **tabla 16**.

De la **figura 16**, se deduce que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L^+ , en el intervalo $0 \leq pH \leq 5$, mientras que la especie HL es la más abundante $2 \leq pH \leq 11$. A $pH > 9$ la especie L^- predomina.

A modo comparativo, la **tabla 17**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura para este sistema y los obtenidos en este trabajo en las mismas condiciones experimentales.

Tabla 17. Valores comparativos de pK_a para el sistema H^+ -glicina (KCl 3,0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía.

pK_{a1}	2,77(1)		2.750(6)	2.81(1)	2.72(2)
pK_{a2}	10,12(1)	9,81	10.10(6)	9.45(2)	10.09(3)
Ref.	Este trabajo	34	35	36	37

Se observa gran similitud entre los valores obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

5.1.4. Sistema H^+ -prolina

Los datos del sistema H^+ -prolina, fueron analizados similarmente a los casos anteriores, utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP,⁴⁸ empleando siguiente esquema de reacciones [19] y [20].

La **figura 17**, contiene los datos expresados en términos de la función $Z_C(pH)$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo dado en la **tabla 18**. Se observa un excelente ajuste entre los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

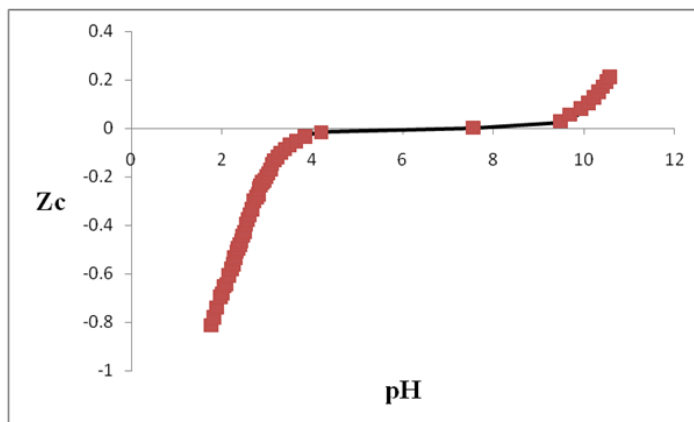


Figura 17. Datos de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ -prolina obtenidos en KCl 3,0 M, 25° C.

Se puede observar de la figura anterior, que Z_c tiende a -1 en el intervalo $0 \leq pH \leq 4$, donde se forma la especie protonada H_2L^+ . En el intervalo $4 \leq pH \leq 8$ existe la forma neutra HL. Finalmente en la zona más alcalina, esta especie, HL pierde un protón para formar L^- .

La **tabla 18** reúne los valores de las constantes obtenidas para los sistemas H^+ -prolina expresadas en términos de $\log \beta_{por}$, obtenidos en KCl 3,0 M, 25 °C.

Tabla 18. Valores de constantes obtenidas para el sistema H^+ -prolina expresadas en términos de $\log \beta_{por}$, obtenidas en KCl 3,0 M, 25 °C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,349(7)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-11,10(2)
Dispersion $\sigma(Z_c)$	0,009

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

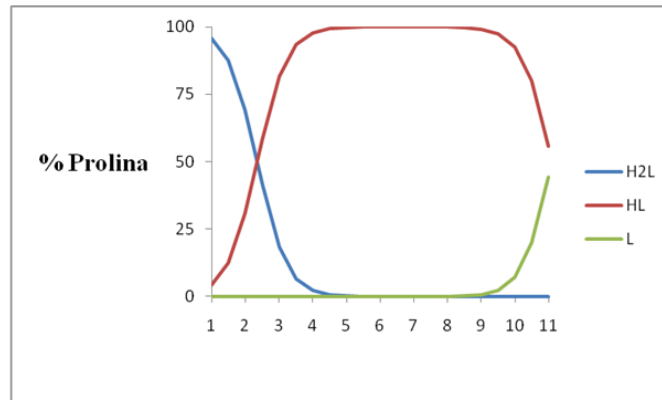


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -prolina, obtenidos a partir de las constantes dadas en la **tabla 18**.

De la **figura 16**, se deduce que la especie predominante en la zona más ácida es H_2L^+ , en el intervalo $0 \leq pH \leq 5$, mientras que la especie HL es la más abundante $2 \leq pH \leq 11$. A $pH > 9$ la especie L^- predomina. Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a de la prolina.

A modo comparativo, la **tabla 19**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura para este sistema y los obtenidos en este trabajo en las mismas condiciones experimentales.

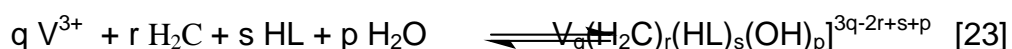
Tabla 19. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -prolina obtenidas en KCl 3,0 M a 25 °C.³⁸

pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
2,34(1)	11,12(1)	38
2,349(7)	11,10(2)	Este trabajo

Se observa gran similitud entre los valores obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

5.2. Determinación de las constantes de formación de los complejos formados entre V(III)-cisteína y los ligandos, α -alanina, β -alanina, glicina y prolina

Para el análisis de los datos de estos sistemas, fue empleado el siguiente nivel de reacciones [23], con el uso del programa LETAGROP.⁴⁸



5.2.1 Sistema H^+ -V(III)-cis- α -alanina

Para el estudio de este sistema fueron empleadas tres relaciones V(III):cisteína:ligando, R . Los datos fueron analizados minimizando la función Z_B , donde ésta representa el número medio de protones disociados por mol de V(III). En la **tabla 20** se muestra el modelo de especies propuesto y los valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqrs}$ obtenidos para el sistema H^+ -V(III)-cis- α -alanina.

Tabla 20. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema H^+ -V(III)-cis- α -alanina, en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VCHL]^+ + 2H^+$	6,69(2)
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VCHL]^{2+} + 3H^+$	3,15(3)
$V^{3+} + H_2C + HL + H_2O \rightleftharpoons [(OH)VCL]^- + 4H^+$	-1,34(5)
$V^{3+} + H_2C + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [(OH)_2VCL]^{2-} + 5H^+$	-6,58(9)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,065

La **figura 19**, muestra los datos de la función $Z_B(pH)$ para las diferentes relaciones ligando: metal R empleadas.

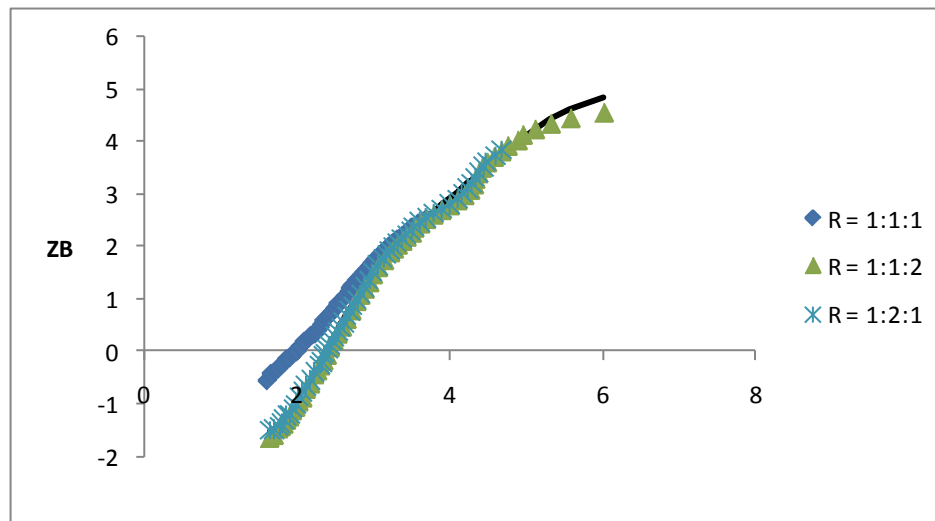


Figura 19. Datos de Z_B en función del pH para las diferentes relaciones ligando:metal R , para el sistema $H^+ - V(III) - cis - \alpha - alanina$.

Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, mostrado en la **tabla 20**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Este sistema solo se pudo estudiar hasta $pH = 6$, por problemas de inestabilidad de los potenciales a valores mayores.

Las curvas se superponen prácticamente en el intervalo $2,5 \leq pH \leq 6,0$, lo que infiere que la función Z_B , se hace independiente de la relación R , sugiriendo un comportamiento esperado cuando se forman complejos débiles, tal y como se observa en los valores de las constantes de formación dadas en la **tabla 20**. En este intervalo de pH está presente el complejo neutro VCL y las hidroxoespecies, mientras que el complejo ácido se forma a $pH \leq 2$.

A partir de los valores de las constantes de formación, **tabla 20**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, para cada una de las relaciones **R** empleadas, **figuras 20, 21 y 22**.

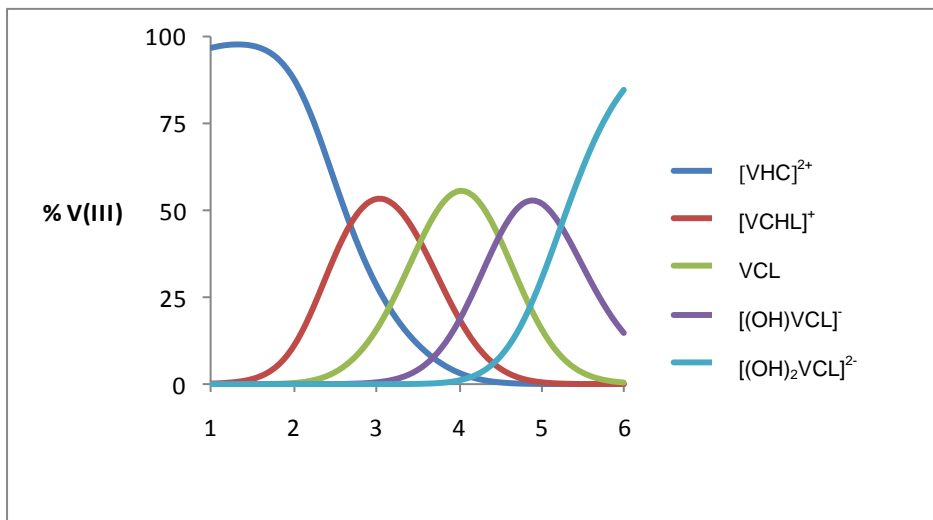


Figura 20.Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(III) - \text{cis-}\alpha\text{-alanina}$ (KCl 3,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:1:1.

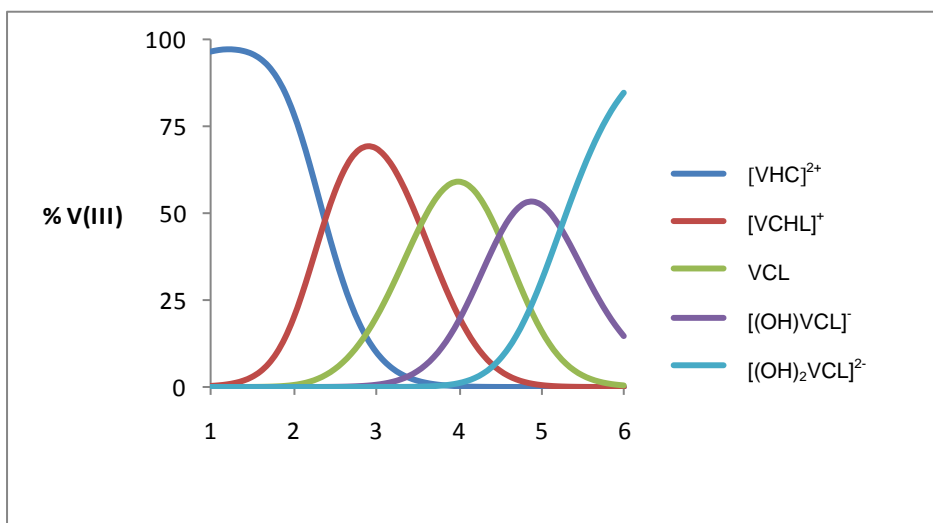


Figura 21.Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(III) - \text{cis-}\alpha\text{-alanina}$ (KCl 3,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:1:2.

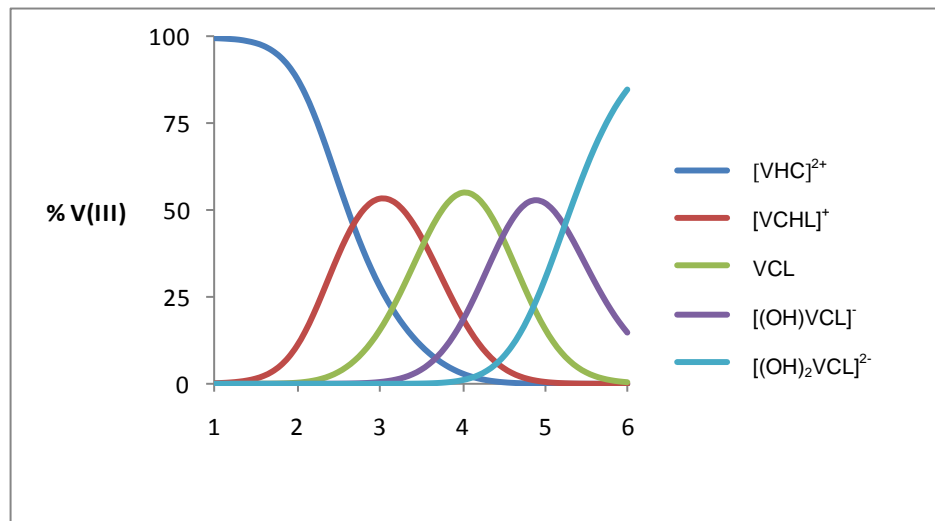


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-cis- α -alanina (KCl 3,0 M, 25 °C) $B = 2$ mM, $R = 1:2:1$.

En las figuras anteriores se puede observar que para todas las relaciones, el complejo V(III)-cisteína, VHC es el predominante a pH muy ácidos. Esta especie compite con la formación de las especies ternarias $[VCHL]^+$, VCHL y las hidroxoespecies $[(OH)VCL]^-$ y $[(OH)_2VCL]^{2-}$. Estas especies ternarias, casi no cambian su composición al variar la relación R .

5.2.2 Sistema H^+ -V(III)-cis- β -alanina

Al igual que en el caso anterior, los datos de este sistema fueron analizados minimizando la función Z_B , empleando el nivel de reacciones [23]. En la **tabla 21** reúne el modelo de especies propuesto con sus respectivos valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqrs}$ obtenidos en KCl 3,0M a 25 °C.

La **figura 25** muestran los resultados obtenidos, para las diferentes relaciones ligando: metal, R . La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 25**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo.

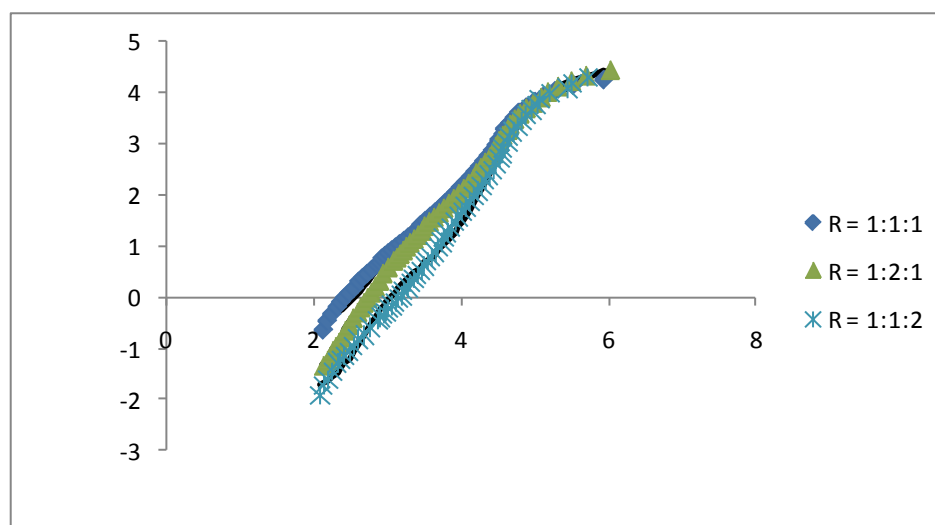


Figura 23. Datos de Z_B en función del pH para las diferentes relaciones ligando:metal R , para el sistema H^+ -V(III)-cis- β -alanina.

Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, mostrado en la **tabla 21**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Similar al caso anterior los experimentos fueron realizados hasta $pH = 6$, por problemas de inestabilidad de los potenciales a valores mayores.

Las curvas se superponen prácticamente en el intervalo $2,5 \leq pH \leq 6,0$, lo que infiere que la función Z_B , se hace independiente de la relación R , sugiriendo un comportamiento esperado cuando se forman complejos débiles, tal y como se observa en los valores de las constantes de formación dadas en la siguiente tabla. En esta zona y hasta $pH = 6$ están favorecidas la formación de las hidroxoespecies y no así el

complejo neutro, VCL (que se forma en muy poca cantidad) y la especie ácida [VCHL]⁺, tal y como se observa en el diagrama de distribución de especies mostrado en las **figuras 24 a 26**.

Tabla 21. Constantes de formación, $\log \beta_{\text{pgrs}}$ para el sistema H⁺-V(III)-cis-β-alanina, en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{\text{pgrs}}$
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VCHL]^+ + 2H^+$	7,02(3)
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	2,2(1)
$V^{3+} + H_2C + HL + H_2O \rightleftharpoons [(OH)VCL]^- + 4H^+$	-1,79(4)
$V^{3+} + H_2C + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [(OH)_2VCL]^{2-} + 5H^+$	-7,8(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,099

A partir de los valores de las constantes de formación, **tabla 21**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, para cada una de las relaciones **R** empleadas, **figuras 24, 25 y 26**.

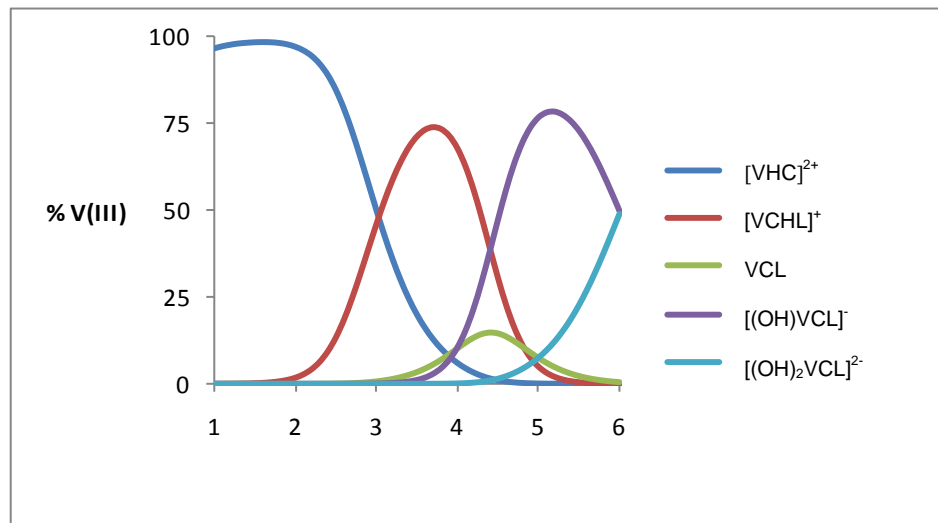


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(III) - \text{cis-}\beta\text{-alanina}$ (KCl 3,0 M, 25 °C) $B = 2 \text{ mM}$, $R = 1:1:1$.

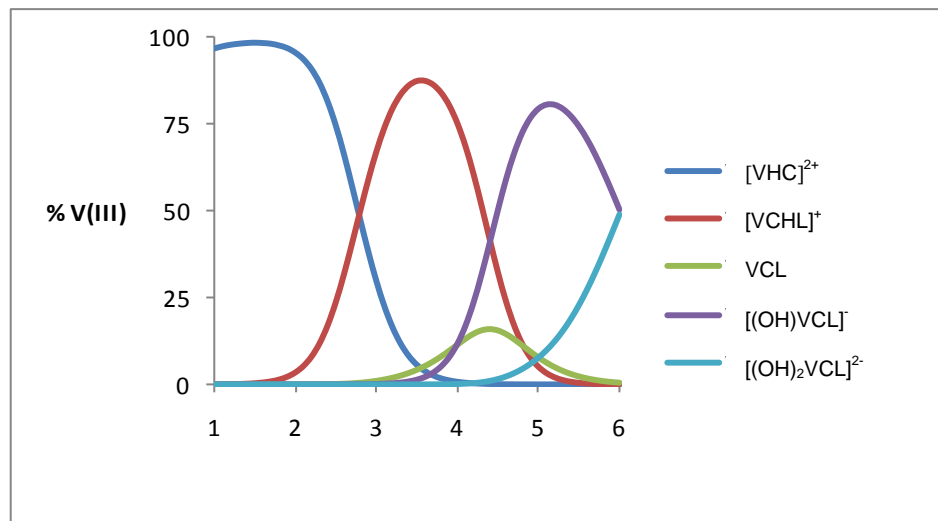


Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(III) - \text{cis-}\beta\text{-alanina}$ (KCl 3,0 M, 25 °C) $B = 2 \text{ mM}$, $R = 1:1:2$.

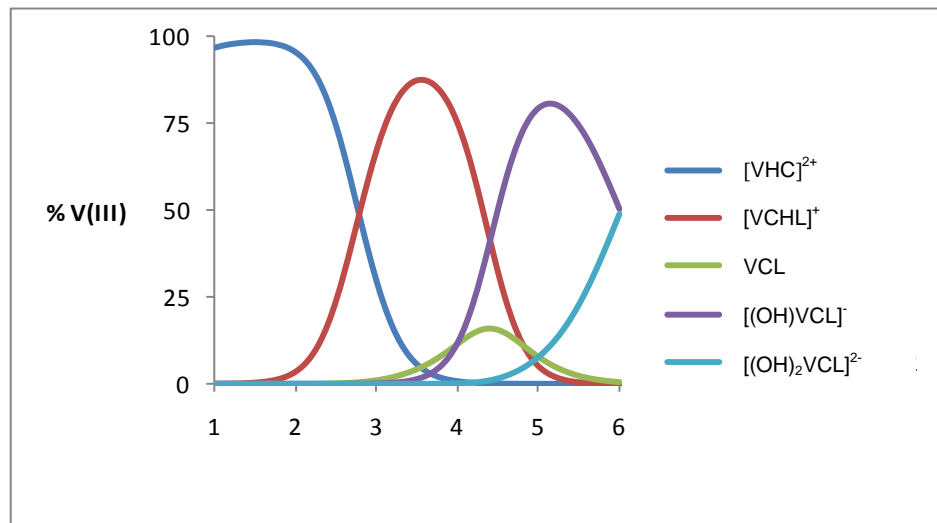


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(III)-cis-β-alanina (KCl 3,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:2:1.

Las figuras anteriores **24** a la **26**, son muy parecidas a los diagramas de distribución de especies del sistema H⁺-α-alanina. Se puede observar de manera similar, que para todas las relaciones **R**, el complejo V(III)-cisteína, VHC es el predominante a *pH* muy ácidos. Esta especie compite con la formación de las especies ternarias [VCHL]⁺, VCHL y las hidroxoespecies [(OH)VCL]⁻ y [(OH)₂VCL]²⁻, no variando su proporción, al variar la relación **R**.

5.2.3 Sistema H⁺-V(III)-cis-glicina

Los datos del sistema H⁺-V(III)-cisteína-glicina, fueron analizados minimizando la función Z_B, variando la relación **R**. La **figura 27**, muestra **aZ_B** en función del **pH**. En la **tabla 22** se dan los valores de las constantes de formación **log β_{pqrs}** obtenidos para este sistema.

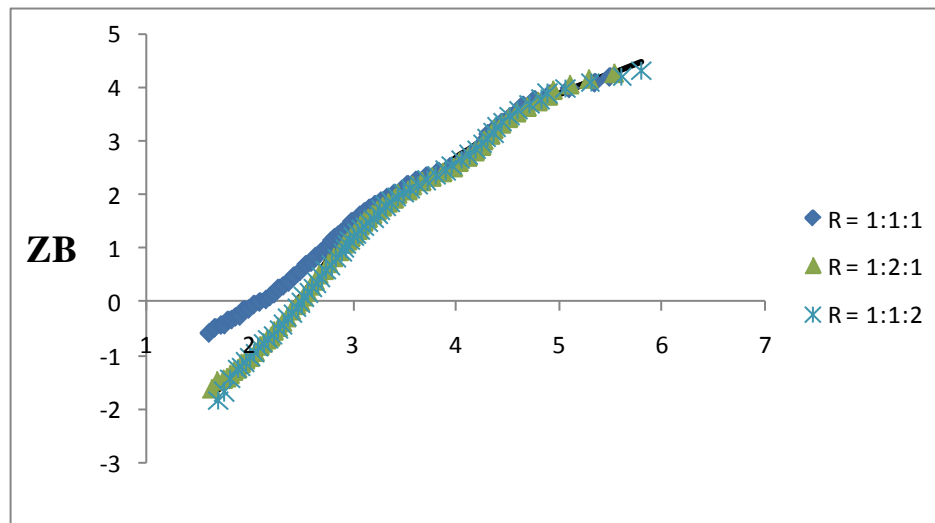


Figura 27. Datos de Z_B en función del pH para las diferentes relaciones ligando:metal R , para el sistema H^+ -V(III)-cis-glicina.

Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, mostrado en la **tabla 22**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Similar al caso anterior los experimentos fueron realizados hasta $pH = 6$. El modelo de especies es similar al propuesto para los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - β -alanina. Las constantes obtenidas tienen valores bajos, lo que sugiere que son complejos débiles.

Tabla 22. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema H^+ -V(III)-cis-glicina, en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VCHL]^+ + 2H^+$	6,44(2)
$V^{3+} + H_2C + HL + VCL \rightleftharpoons 3H^+$	2,45(5)
$V^{3+} + H_2C + HL + H_2O \rightleftharpoons [(OH)VCL]^- + 4H^+$	-1,97(4)
$V^{3+} + H_2C + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [(OH)_2VCL]^{2-} + 5H^+$	-7,91(9)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,067

A partir de los valores de las constantes de formación, **tabla 22**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, para cada una de las relaciones **R** empleadas, **figuras 28, 29 y 30**.

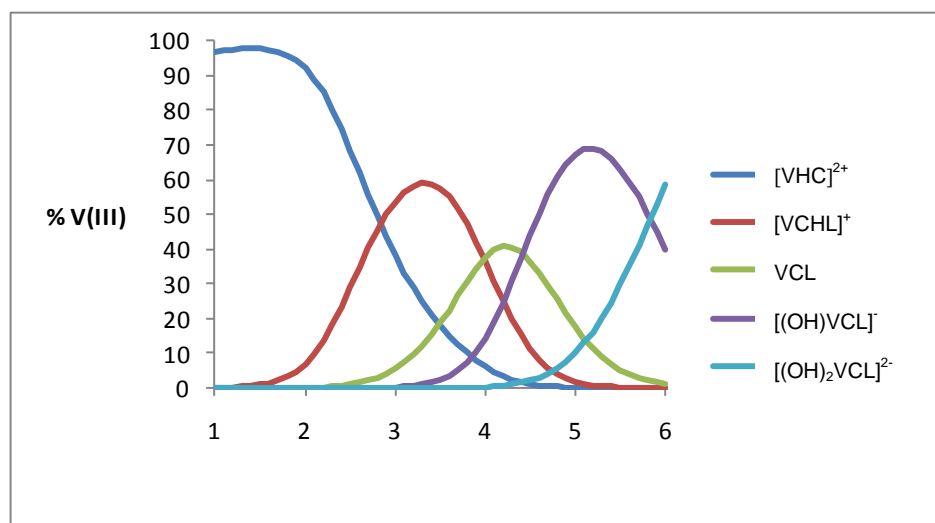


Figura 28.Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-cis-glicina (KCl 3,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:1:1.

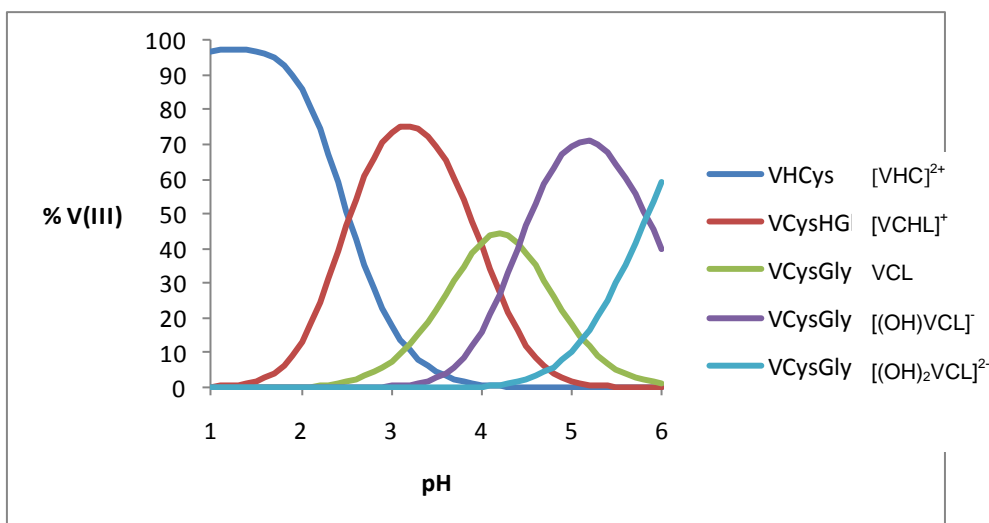


Figura 29.Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-cis-glicina (KCl 3,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:1:2.

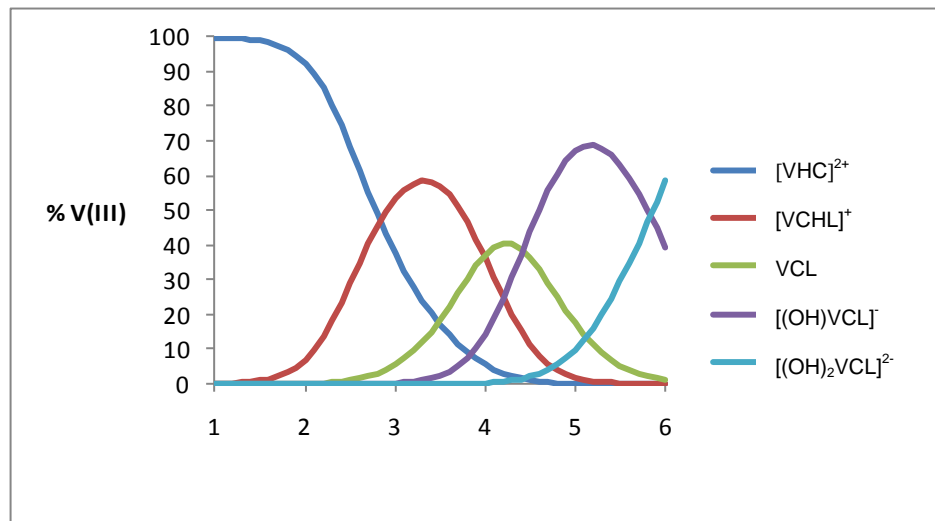


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(III)-cis-glicina (KCl 3,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:2:1.

Para el caso de la relación **R** = 1:1:1, 1:2:1 y **R** = 1:1:2, el complejo VHC del sistema binario H⁺-V(III)-glicina es el más abundante desde *pH* = 1 hasta 3. Las especies ternarias [VCHL]⁺, VCL, [(OH)VCHL]⁻ y [(OH)₂VCHL]²⁻, predominan en el intervalo 2,5 ≤ *pH* ≤ 6,0. Al variar la relación **R**, sus proporciones se ven poco afectadas; excepto el complejo [VCHL]⁺, que para **R** = 1:1:2, aumenta ligeramente su proporción.

5.2.4 Sistema H⁺-V(III)-cis-prolina

Finalmente para el análisis de datos del sistema H⁺-V(III)-cis-prolina, al igual que los sistemas anteriores, fue empleando el programa LETAGROP,⁴⁸ utilizando en el nivel de reacciones [23], minimizando la $Z_B(pH)$. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el mismo que los sistemas antes tratados; [VCHL]⁺, VCL, [(OH)VCL]⁻ y

$[(\text{OH})_2\text{VCL}]^{2-}$. La **tabla 23** resume los valores de las constantes de formación obtenidos para cada uno de los complejos.

Tabla 23. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema $\text{H}^+ \text{-V(III)-cis-prolina}$, en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{VCHL}]^+ + 2\text{H}^+$	6,31(3)
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HLVCL} \rightleftharpoons 3\text{H}^+$	2,51(5)
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{OH})\text{VCL}]^- + 4\text{H}^+$	-2,15(7)
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{OH})_2\text{VCL}]^{2-} + 5\text{H}^+$	-8,2(3)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_B)$	0,071

La **figura 30**, muestra los datos $\text{Z}_B(\text{pH})$, para las diferentes relaciones, R empleadas.

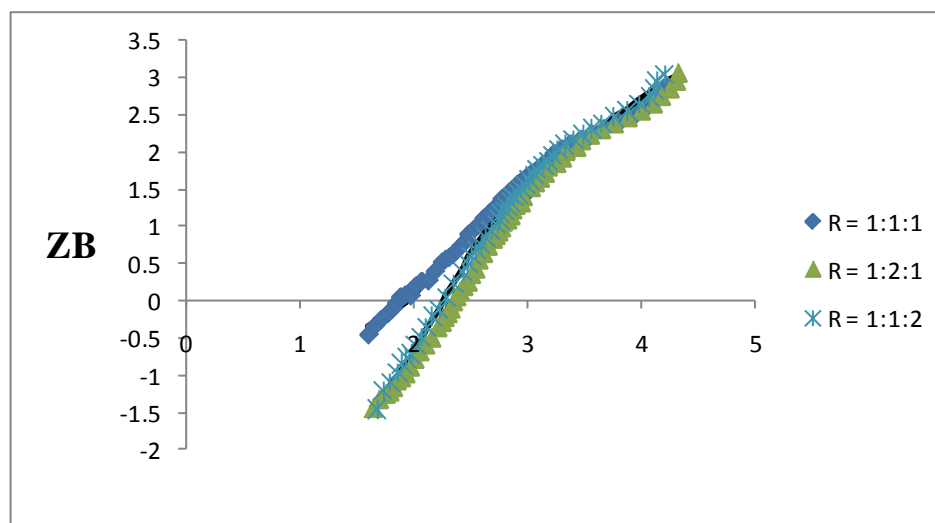


Figura 30. Datos de $\text{Z}_B(\text{pH})$ para las diferentes relaciones ligando:metal R , para el sistema $\text{H}^+ \text{-V(III)-cis-prolina}$.

Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, mostrado en la **tabla 23**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Los experimentos fueron realizados hasta $pH = 4$, por problemas de precipitación local e inestabilidad de los potenciales. Se observa que a pH cercanos a 3, las curvas se superponen para todas las relaciones **R**; este comportamiento es similar al encontrado en los casos anteriores.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 23**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 31, 32 y 33** para el sistema H^+ -V(III)-cis-prolina variando la relación **R**.

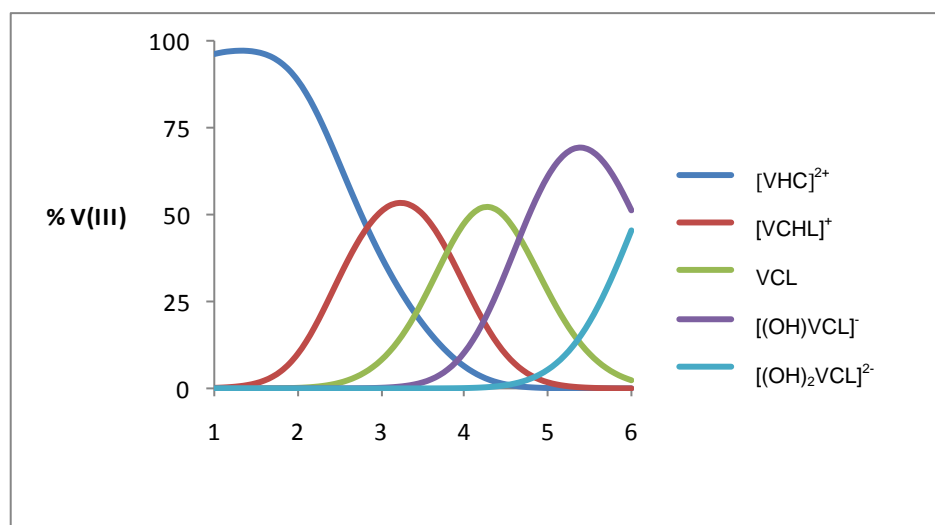


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-cis-prolina (KCl 3,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:1:1.

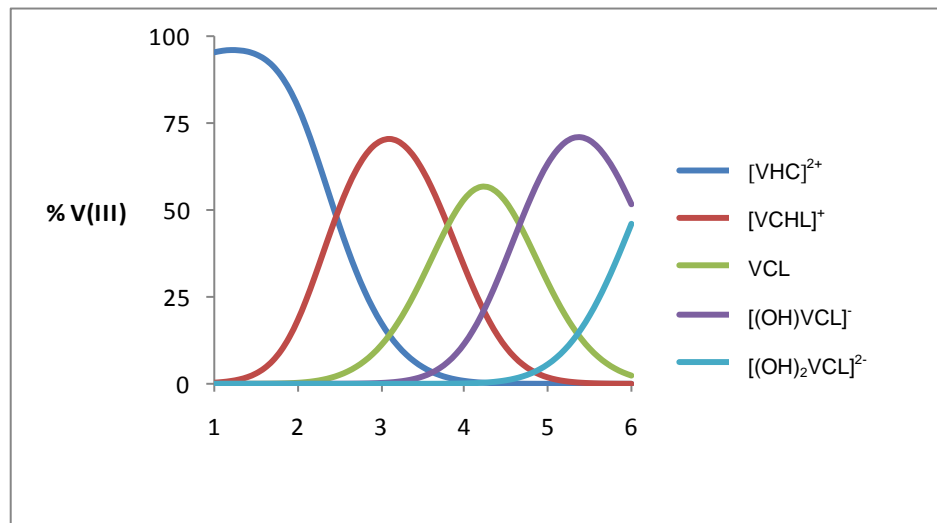


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-cis-prolina (KCl 3,0 M, 25 °C) $B = 2$ mM, $R = 1:1:2$.

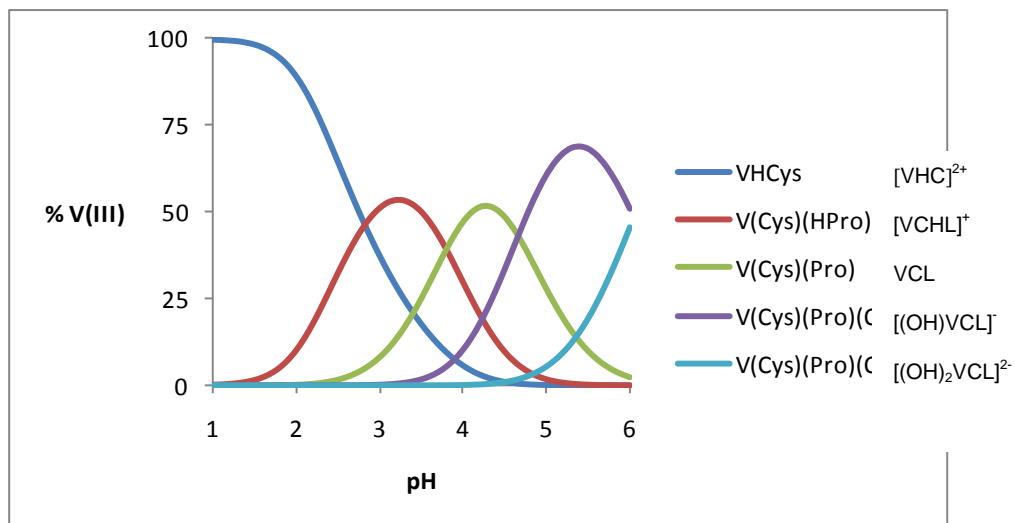


Figura 33. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-cis-prolina (KCl 3,0 M, 25 °C) $B = 2$ mM, $R = 1:2:1$.

Las figuras anteriores **31** a la **33**, son muy entre sí. Similarmente a todos los sistemas estudiados, el complejo V(III)-cisteína, VHC es el predominante a *pH* muy ácidos. Esta especie compite con la formación de las especies ternarias [VCHL]⁺, VCHL y las hidroxoespecies [(OH)VCL]⁻ y [(OH)₂VCL]²⁻, no variando su proporción, al variar la relación **R**. La hidroxoespecie [(OH)VCL]⁻ es muy abundante a *pH*>4 y el complejo [VCHL]⁺, se ve más favorecido para la relación **R** = 1:1:2. La proporción de la especie VCHL no se ve alterada al cambiar la relación **R**.

A modo de establecer una comparación entre los complejos formados por el V(III)-cis y los ligandos: α-alanina, β-alanina, glicina y prolina, en la **tabla 31**, se reúnen los resultados obtenidos en este trabajo, para cada sistema.

Tabla 31. Resumen comparativo de las constantes Z_B de los complejos obtenidos en éste trabajo para los sistemas H⁺ - V(III) – α-alanina, H⁺ - V(III) – β-alanina, H⁺ - V(III) – glicina y H⁺ - V(III) – prolina.

Reacciones	α-alanina log β _{pqrs}	β-alanina log β _{pqrs}	glicina log β _{pqrs}	prolina log β _{pqrs}
V ³⁺ + H ₂ C + HL ⇌ [VCHL] ⁺ + 2H ⁺	6,69(2)	7,02(3)	6,44(2)	6,31(3)
V ³⁺ + H ₂ C + HL ⇌ VCL + 3H ⁺	3,15(3)	2,2(1)	2,45(5)	2,51(5)
V ³⁺ + H ₂ C + HL + H ₂ O ⇌ [(OH)VCL] ⁻ + 4H ⁺	-1,34(5)	-1,79(4)	-1,97(4)	-2,15(7)
V ³⁺ + H ₂ C + HL + 2H ₂ O ⇌ [(OH) ₂ VCL] ²⁻ + 5H ⁺	-6,58(9)	-7,8(1)	-7,81(9)	-8,2(3)
Dispersión σ(Z _B)	0,065	0,099	0,067	0,071
H ⁺ - V(III) – cis	[VHC] ²⁺		3,40(2)	

Se puede observar que para todos los sistemas se obtuvo un mismo modelo de especies. Para el caso del sistema H⁺-V(III)-Cis-α-alanina como para H⁺-V(III)-Cis-β-alanina, las constantes de formación de los complejos ternarios son parecidas, para algunas de las especies las segundas tienen mayores valores de constantes que las del

primer sistema. Para el caso de las constantes de los complejos de los sistemas H^+ -V(III)-Cis-glicina y la H^+ -V(III)-Cis-prolinasi son bastante similares entre sí. En la tabla se muestra además el complejo $[VHC]^{2+}$ que aparece en la zona más ácida, como especie muy abundante en todos los diagramas de distribución de especies, sin embargo resulta interesante ver que este complejo tiene una constante de formación muy baja, como para competir con el resto de los complejos ternarios.

6 CONCLUSIONES

1. Mediante las medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, se logró obtener las constantes y valores de pK_a de los sistemas H^+ - α -alanina, H^+ - β -alanina, H^+ -glicina y H^+ -prolina en disolución acuosa de KCl 3,0 M a 25 °C.
2. Se logró determinar las constantes de formación de los complejos ternarios empleando medidas de $emf(H)$ del sistema: **H^+ -V(III)-cis- α -alanina**, obteniendo los siguientes complejos $[VCHL]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 6,69(2)$), VCL ($\log \beta_{pqrs} = 3,15(3)$), $[(OH)VCL]^-$ ($\log \beta_{pqrs} = -1,34(5)$) y $[(OH)_2VCL]^{2-}$ ($\log \beta_{pqrs} = -6,58(9)$).
3. Se logró determinar las constantes de formación de los complejos ternarios empleando medidas de $emf(H)$ del sistema: **H^+ -V(III)-cis- β -alanina**, obteniendo los siguientes complejos $[VCHL]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 7,02(3)$), VCL ($\log \beta_{pqrs} = 2,2(1)$), $[(OH)VCL]^-$ ($\log \beta_{pqrs} = -1,79(4)$) y $[(OH)_2VCL]^{2-}$ ($\log \beta_{pqrs} = -7,8(1)$).
4. Para el caso del sistema H^+ -V(III)- α -alanina como para H^+ -V(III)- β -alanina, las constantes de formación de los complejos ternarios son parecidas, para algunas de las especies las segundas tienen mayores valores de constantes que las del primer sistema.
5. Se determinaron las constantes de formación de los complejos ternarios empleando medidas de $emf(H)$ del sistema: **H^+ -V(III)-cis-glicina**, obteniendo los siguientes complejos $[VCHL]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 6,44(2)$), VCL ($\log \beta_{pqrs} = 2,45(3)$), $[(OH)VCL]^-$ ($\log \beta_{pqrs} = -1,97(4)$) y $[(OH)_2VCL]^{2-}$ ($\log \beta_{pqrs} = -7,81(9)$).
6. Se determinaron las constantes de formación de los complejos ternarios empleando medidas de $emf(H)$ del sistema: **H^+ -V(III)-cis-prolina**, obteniendo

los siguientes complejos $[\text{VCHL}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqrs}} = 6,31(3)$), VCL ($\log \beta_{\text{pqrs}} = 2,51(5)$), $[(\text{OH})\text{VCL}]^-$ ($\log \beta_{\text{pqrs}} = -2,17(7)$) y $[(\text{OH})_2\text{VCL}]^{2-}$ ($\log \beta_{\text{pqrs}} = -8,2(3)$).

7. El complejo binario de V(III)-cis, $[\text{VHC}]^{2+}$ siempre está presente en todos los sistemas y prevalece a pH muy ácidos, a pesar de ser un complejo débil.

7 BIBLIOGRAFIA

1. C. Chambers, A. K. Holliday, Modern Inorganic Chemistry. 1ra Ed., Butterworth. The University of Liverpool, Great Britain (1975).
2. F. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. 5° Ed., Limusa, México (1988).
3. Mineralogía del Vanadio. <http://www.iesgaherrera.com/fiqui/vanadio.pdf> (Nov. 2010)
4. D. Crans, J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.*, 104, 849 (2004).
5. F. Burriel, J. Conde, Química Analítica Cualitativa. Ed. Paraninfo, (1992).
6. Nielsen, F. H., Uthus, E. O. In Vanadium in Biological Systems; Chasteen, N. D., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, (1990).
7. Kustin, K.; McLeod, G. C.; Gilbert, T. R.; Briggs, L. B. R. T., *Struct. Bonding* 53, 139 (1983).
8. Michibata, H.; Uyama, T.; Ueki, T.; Kanamori, K., *Microsc. Res. Technol.*, 56, 421 (2002).
9. University of Maryland. Medical Center, Vanadium. <http://www.umm.edu/altmed/articles/vanadium-000330.htm> (Nov. 2010).
10. G. Vardatsikos, M. Z. Mehdi y A. K. Srivastava, *Role of PKB/AKT signaling in the insulinomimetic effects of organo-vanadium compounds*. Journal of Argentine Chemical Society (2009).
11. V. Lubes, *Estudios de formación de complejos ternarios entre los complejos de vanadio(III)-ácido picolínico y vanadio(III)-ácido dipicolínico con componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*. Informe, proyecto CB-005-05. U.S.B. (2006).

12. M. Melchior, S. J. Rettig, B. D. Liboiron, K. H. Thompson, V. G. Yuen, J. H. McNeill, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 40, 4686-4690 (2001).
13. K. H. Thompson, C. Orvig, *Coord. Chem. Rev.*, 219-221, 1033 (2001).
14. V. Lubes, H. Rosas, L. Sarmiento, M. Goncalves, M. Araujo, F. Brito, *Journal Sol. Chem.*, 37, 701 (2008).
15. Kan Kanamori, *Coordination Chemistry Reviews* 237, 147–161 (2003).
16. J. Gandeboeuf, P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 56, 358 (1959).
17. Jezowska-Trzebiatowska, X. Wajda, *Bull. Polon. Sci.*, 6, 249 (1954).
18. A. Lybing, *Arkiv kemi*, 6, 21 (1953); Boeri, J. Ehrenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 50, 404 (1954).
19. F. Brito y J. Goncalves, *An. Quím. (Madrid)*, 78, 104 (1982).
20. F. Brito, J. Ascanio, J. Goncalves, M. Francescetto, *An. Quím. Madrid*, 79B, 319.
21. R. Meier, M. Boldin, S. Mitzenhein y K. Kanamori, *Metal Ions Biol. Syst.*, 31, 45 (1995).
22. S. W. Taylor, B. Kammerer, E. Bayer, *E. Chem. Rev.*, 97, 333 (1997).
23. F. Brito, J. Ascanio S. Mateo, C. Hernández, M.L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez y A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 3835 (1997).
24. G. Lubes, F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes. Hidrólisis del Ión V(III) a pH mayores de 3 en KCl 3M a 25 °C., *Avances en Química*, 5(1)51-55 (2010).

25. L.G. Wade, Química Orgánica. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
26. Lehninger, Bioquímica, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983).
27. S. Pine, Química Orgánica, 4ª ed., McGraw-Hill, México (1988).
28. T.W.G. Solomons, Química Orgánica, Limusa, México (1987).
29. M. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, UCV, (2007).
30. H. Horton, L. Moran, R. Ochs, J. Rawn y K. Scrimgeour, Bioquímica, Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1995).
31. Pérez, *Complejos de Vanadio(V). Sistema VO_2^+ - α - alanina (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
32. J. Correa, *Estudio de los complejos de vanadio(IV) y β -alanina por medio de medidas de emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
33. N. Zambrano, *Complejos de V(III) con los aminoácidos α -alanina, β -alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2004).
34. R. D. Monasterios. *Estudio de los Complejos de Vanadio(IV) y los Aminoácidos Glicina, Cisteína y Acido Glutámico por medio de Medidas de Fuerza Electromotrices (KCl 1.5 M 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1992)
35. J. Quevedo, *Estudio de los complejos de vanadio(IV) y la glicina en KCl 3.0 M A 25 °C*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
36. J. Sayago, *Complejos de vanadio(V). Sistema VO_2^+ - Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2007).

37. J. Velázquez, *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y la Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
38. X. Matute, *Estudios de los complejos de vanadio (IV) y (V) con prolina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M, 25° C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
39. Sovago, T. Kiss, K. Varnagy and B. Decock – *Le Révérend. Polyedron 7, 1089* (1988).
40. K. Carbonell, *Complejos de vanadio (IV) y vanadio (V) con Cisteína y Cistina por medio de medidas de emf(H) a 25 ° C y en KCl 3.0 M como medio iónico*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2005).
41. J. Fruton, S. Simmonds, *Bioquímica General*, Edición en español, Barcelona (1961).
42. D. Marcano, L. Cortés, *Fundamentos de Química Orgánica*, (1998).
43. M. Castillo, E. Ramirez, *Transition Met. Chem.*, 9: 268-270, (1984).
44. V. Lubes, M. Mendoza, F. Brito. Complejos de Vanadio(III) en solución acuosa con los aminoácidos glicina y cisteína. *Ciencia*, 12(2), 173-178 (2004).
45. H. Podsiadły, Z. Karwecka, *Polyhedron*, 28 1568–1572, (2009).
46. Osińska-Królicka, H. Podsiadły, K. Bukietyn´ska, M. Zemanek-Zboch, D. Nowak, K. Suchoszek-Łukaniuk, M. Malicka-Błaszkiwicz, *J. Inorg. Biochem.*, 98 2087–2098 (2004).
47. G. Biedermann y L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5.425 (1953).
48. L.G. Sillén, O. Warquist: *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

APÉNDICES

Apéndice 1. Tablas de datos para el sistema Cisteína.

	total Cis (mM)	total H (mM)	free Cis (mM)	pH	CisH (mM)	CisH-1 (mM)	CisH-2 (mM)	H-1 (mM)
1	2,00E-03	1,02E-01	9,97E-05	1,0	1,90E-03	1,55E-12	3,97E-23	1,20E-13
2	2,00E-03	6,49E-02	1,54E-04	1,2	1,85E-03	3,77E-12	1,54E-22	1,91E-13
3	2,00E-03	4,16E-02	2,33E-04	1,4	1,77E-03	9,06E-12	5,85E-22	3,02E-13
4	2,00E-03	2,68E-02	3,46E-04	1,6	1,65E-03	2,13E-11	2,18E-21	4,79E-13
5	2,00E-03	1,74E-02	4,98E-04	1,8	1,50E-03	4,86E-11	7,89E-21	7,59E-13
6	2,00E-03	1,13E-02	6,88E-04	2,0	1,31E-03	1,07E-10	2,74E-20	1,20E-12
7	2,00E-03	7,40E-03	9,08E-04	2,2	1,09E-03	2,23E-10	9,08E-20	1,91E-12
8	2,00E-03	4,84E-03	1,14E-03	2,4	8,63E-04	4,43E-10	2,86E-19	3,02E-12
9	2,00E-03	3,16E-03	1,35E-03	2,6	6,47E-04	8,34E-10	8,53E-19	4,79E-12
10	2,00E-03	2,05E-03	1,54E-03	2,8	4,64E-04	1,50E-09	2,44E-18	7,59E-12
11	2,00E-03	1,32E-03	1,68E-03	3,0	3,20E-04	2,60E-09	6,69E-18	1,20E-11
12	2,00E-03	8,46E-04	1,79E-03	3,2	2,15E-04	4,38E-09	1,79E-17	1,91E-11
13	2,00E-03	5,39E-04	1,86E-03	3,4	1,41E-04	7,23E-09	4,67E-17	3,02E-11
14	2,00E-03	3,43E-04	1,91E-03	3,6	9,14E-05	1,18E-08	1,20E-16	4,79E-11
15	2,00E-03	2,17E-04	1,94E-03	3,8	5,86E-05	1,90E-08	3,08E-16	7,59E-11
16	2,00E-03	1,37E-04	1,96E-03	4,0	3,74E-05	3,04E-08	7,81E-16	1,20E-10
17	2,00E-03	8,68E-05	1,98E-03	4,2	2,38E-05	4,85E-08	1,98E-15	1,91E-10
18	2,00E-03	5,48E-05	1,99E-03	4,4	1,51E-05	7,72E-08	4,99E-15	3,02E-10
19	2,00E-03	3,45E-05	1,99E-03	4,6	9,53E-06	1,23E-07	1,26E-14	4,79E-10
20	2,00E-03	2,17E-05	1,99E-03	4,8	6,02E-06	1,95E-07	3,16E-14	7,59E-10
21	2,00E-03	1,35E-05	2,00E-03	5,0	3,80E-06	3,09E-07	7,95E-14	1,20E-09
22	2,00E-03	8,22E-06	2,00E-03	5,2	2,40E-06	4,90E-07	2,00E-13	1,91E-09
23	2,00E-03	4,72E-06	2,00E-03	5,4	1,52E-06	7,77E-07	5,02E-13	3,02E-09
24	2,00E-03	2,23E-06	2,00E-03	5,6	9,56E-07	1,23E-06	1,26E-12	4,79E-09
25	2,00E-03	2,29E-07	2,00E-03	5,8	6,03E-07	1,95E-06	3,17E-12	7,59E-09
26	2,00E-03	-1,72E-06	2,00E-03	6,0	3,80E-07	3,09E-06	7,95E-12	1,20E-08
27	2,00E-03	-4,05E-06	2,00E-03	6,2	2,40E-07	4,90E-06	2,00E-11	1,91E-08
28	2,00E-03	-7,23E-06	1,99E-03	6,4	1,51E-07	7,75E-06	5,00E-11	3,02E-08
29	2,00E-03	-1,20E-05	1,99E-03	6,6	9,51E-08	1,23E-05	1,25E-10	4,79E-08
30	2,00E-03	-1,92E-05	1,98E-03	6,8	5,98E-08	1,94E-05	3,14E-10	7,59E-08
31	2,00E-03	-3,05E-05	1,97E-03	7,0	3,75E-08	3,05E-05	7,84E-10	1,20E-07
32	2,00E-03	-4,80E-05	1,95E-03	7,2	2,35E-08	4,79E-05	1,95E-09	1,91E-07
33	2,00E-03	-7,52E-05	1,93E-03	7,4	1,46E-08	7,49E-05	4,84E-09	3,02E-07
34	2,00E-03	-1,17E-04	1,88E-03	7,6	9,02E-09	1,16E-04	1,19E-08	4,79E-07
35	2,00E-03	-1,79E-04	1,82E-03	7,8	5,50E-09	1,78E-04	2,89E-08	7,59E-07

36	2,00E-03	-2,70E-04	1,73E-03	8,0	3,30E-09	2,68E-04	6,89E-08	1,20E-06
37	2,00E-03	-3,96E-04	1,61E-03	8,2	1,93E-09	3,94E-04	1,61E-07	1,91E-06
38	2,00E-03	-5,64E-04	1,44E-03	8,4	1,09E-09	5,60E-04	3,62E-07	3,02E-06
39	2,00E-03	-7,69E-04	1,24E-03	8,6	5,92E-10	7,63E-04	7,80E-07	4,79E-06
40	2,00E-03	-9,98E-04	1,01E-03	8,8	3,05E-10	9,88E-04	1,60E-06	7,59E-06
41	2,00E-03	-1,23E-03	7,84E-04	9,0	1,49E-10	1,21E-03	3,12E-06	1,20E-05
42	2,00E-03	-1,45E-03	5,77E-04	9,2	6,94E-11	1,42E-03	5,77E-06	1,91E-05
43	2,00E-03	-1,63E-03	4,07E-04	9,4	3,09E-11	1,58E-03	1,02E-05	3,02E-05
44	2,00E-03	-1,79E-03	2,77E-04	9,6	1,32E-11	1,71E-03	1,75E-05	4,79E-05
45	2,00E-03	-1,92E-03	1,83E-04	9,8	5,53E-12	1,79E-03	2,90E-05	7,59E-05
46	2,00E-03	-2,05E-03	1,18E-04	10,0	2,26E-12	1,83E-03	4,72E-05	1,20E-04
47	2,00E-03	-2,19E-03	7,53E-05	10,2	9,06E-13	1,85E-03	7,53E-05	1,91E-04
48	2,00E-03	-2,37E-03	4,72E-05	10,4	3,58E-13	1,83E-03	1,18E-04	3,02E-04
49	2,00E-03	-2,63E-03	2,90E-05	10,6	1,39E-13	1,79E-03	1,83E-04	4,79E-04
50	2,00E-03	-3,02E-03	1,75E-05	10,8	5,27E-14	1,71E-03	2,77E-04	7,59E-04
51	2,00E-03	-3,60E-03	1,02E-05	11,0	1,95E-14	1,58E-03	4,07E-04	1,20E-03

Especie	Log beta
CisH	2,28
CisH-1	-8,81
CisH-2	-20,4
H-1	-13,92

pH	H ₃ L (mM)	H ₂ L (mM)	HL (mM)	L (mM)
1,0	9,50E+01	4,99E+00	7,73E-08	1,99E-18
1,2	9,23E+01	7,68E+00	1,89E-07	7,68E-18
1,4	8,84E+01	1,16E+01	4,53E-07	2,93E-17
1,6	8,27E+01	1,73E+01	1,07E-06	1,09E-16
1,8	7,51E+01	2,49E+01	2,43E-06	3,94E-16
2,0	6,56E+01	3,44E+01	5,33E-06	1,37E-15
2,2	5,46E+01	4,54E+01	1,11E-05	4,54E-15
2,4	4,31E+01	5,69E+01	2,21E-05	1,43E-14
2,6	3,24E+01	6,77E+01	4,17E-05	4,27E-14
2,8	2,32E+01	7,68E+01	7,51E-05	1,22E-13
3,0	1,60E+01	8,40E+01	1,30E-04	3,34E-13
3,2	1,07E+01	8,93E+01	2,19E-04	8,93E-13
3,4	7,05E+00	9,30E+01	3,62E-04	2,34E-12
3,6	4,57E+00	9,55E+01	5,89E-04	6,02E-12

3,8	2,93E+00	9,71E+01	9,49E-04	1,54E-11
4,0	1,87E+00	9,82E+01	1,52E-03	3,91E-11
4,2	1,19E+00	9,88E+01	2,43E-03	9,88E-11
4,4	7,53E-01	9,93E+01	3,86E-03	2,49E-10
4,6	4,76E-01	9,95E+01	6,14E-03	6,28E-10
4,8	3,01E-01	9,97E+01	9,74E-03	1,58E-09
5,0	1,90E-01	9,98E+01	1,55E-02	3,97E-09
5,2	1,20E-01	9,99E+01	2,45E-02	9,99E-09
5,4	7,58E-02	9,99E+01	3,89E-02	2,51E-08
5,6	4,78E-02	9,99E+01	6,16E-02	6,31E-08
5,8	3,02E-02	9,99E+01	9,76E-02	1,58E-07
6,0	1,90E-02	9,99E+01	1,55E-01	3,97E-07
6,2	1,20E-02	9,98E+01	2,45E-01	9,98E-07
6,4	7,56E-03	9,96E+01	3,88E-01	2,50E-06
6,6	4,76E-03	9,94E+01	6,13E-01	6,27E-06
6,8	2,99E-03	9,91E+01	9,68E-01	1,57E-05
7,0	1,88E-03	9,85E+01	1,53E+00	3,92E-05
7,2	1,17E-03	9,76E+01	2,40E+00	9,76E-05
7,4	7,30E-04	9,63E+01	3,74E+00	2,42E-04
7,6	4,51E-04	9,42E+01	5,81E+00	5,95E-04
7,8	2,75E-04	9,11E+01	8,90E+00	1,44E-03
8,0	1,65E-04	8,66E+01	1,34E+01	3,45E-03
8,2	9,65E-05	8,03E+01	1,97E+01	8,03E-03
8,4	5,46E-05	7,20E+01	2,80E+01	1,81E-02
8,6	2,96E-05	6,19E+01	3,81E+01	3,90E-02
8,8	1,53E-05	5,06E+01	4,94E+01	8,01E-02
9,0	7,47E-06	3,92E+01	6,07E+01	1,56E-01
9,2	3,47E-06	2,89E+01	7,09E+01	2,89E-01
9,4	1,54E-06	2,03E+01	7,92E+01	5,11E-01
9,6	6,62E-07	1,38E+01	8,53E+01	8,73E-01
9,8	2,76E-07	9,15E+00	8,94E+01	1,45E+00
10,0	1,13E-07	5,92E+00	9,17E+01	2,36E+00
10,2	4,53E-08	3,77E+00	9,25E+01	3,77E+00
10,4	1,79E-08	2,36E+00	9,17E+01	5,92E+00
10,6	6,94E-09	1,45E+00	8,94E+01	9,15E+00
10,8	2,64E-09	8,73E-01	8,53E+01	1,38E+01
11,0	9,74E-10	5,11E-01	7,92E+01	2,03E+01

Apéndice 2. Tablas de datos para el sistema α -Alanina

	total Alfa(mM)	total H(mM)	free Alfa (mM)	pH	AlfaH (mM)	AlfaH-1 (mM)	H-1 (mM)
1	2,00E-03	1,02E-01	3,24E-05	1,0	1,97E-03	2,13E-14	2,05E-13
2	2,00E-03	3,35E-02	9,89E-05	1,5	1,90E-03	2,06E-13	6,49E-13
3	2,00E-03	1,17E-02	2,82E-04	2,0	1,72E-03	1,86E-12	2,05E-12
4	2,00E-03	4,48E-03	6,84E-04	2,5	1,32E-03	1,42E-11	6,49E-12
5	2,00E-03	1,76E-03	1,24E-03	3,0	7,56E-04	8,18E-11	2,05E-11
6	2,00E-03	6,39E-04	1,68E-03	3,5	3,23E-04	3,49E-10	6,49E-11
7	2,00E-03	2,15E-04	1,89E-03	4,0	1,15E-04	1,24E-09	2,05E-10
8	2,00E-03	6,94E-05	1,96E-03	4,5	3,77E-05	4,08E-09	6,49E-10
9	2,00E-03	2,21E-05	1,99E-03	5,0	1,21E-05	1,31E-08	2,05E-09
10	2,00E-03	6,95E-06	2,00E-03	5,5	3,84E-06	4,15E-08	6,49E-09
11	2,00E-03	2,06E-06	2,00E-03	6,0	1,22E-06	1,31E-07	2,05E-08
12	2,00E-03	2,20E-07	2,00E-03	6,5	3,85E-07	4,16E-07	6,49E-08
13	2,00E-03	-1,30E-06	2,00E-03	7,0	1,22E-07	1,31E-06	2,05E-07
14	2,00E-03	-4,73E-06	2,00E-03	7,5	3,84E-08	4,15E-06	6,49E-07
15	2,00E-03	-1,51E-05	1,99E-03	8,0	1,21E-08	1,31E-05	2,05E-06
16	2,00E-03	-4,72E-05	1,96E-03	8,5	3,77E-09	4,08E-05	6,49E-06
17	2,00E-03	-1,44E-04	1,88E-03	9,0	1,14E-09	1,23E-04	2,05E-05
18	2,00E-03	-4,09E-04	1,66E-03	9,5	3,18E-10	3,44E-04	6,49E-05
19	2,00E-03	-9,99E-04	1,21E-03	10,0	7,34E-11	7,94E-04	2,05E-04
20	2,00E-03	-2,00E-03	6,49E-04	10,5	1,25E-11	1,35E-03	6,49E-04
21	2,00E-03	-3,79E-03	2,64E-04	11,0	1,61E-12	1,74E-03	2,05E-03

Especie	Log beta
AlfaH	2,784
AlfaH-1	-10,182
H-1	-13,688

pH	H ₂ L (mM)	HL (mM)	L (mM)
1,0	9,84E+01	1,62E+00	1,06E-09
1,5	9,51E+01	4,94E+00	1,03E-08
2,0	8,59E+01	1,41E+01	9,29E-08
2,5	6,58E+01	3,42E+01	7,12E-07
3,0	3,78E+01	6,22E+01	4,09E-06

3,5	1,61E+01	8,39E+01	1,74E-05
4,0	5,74E+00	9,43E+01	6,20E-05
4,5	1,89E+00	9,81E+01	2,04E-04
5,0	6,05E-01	9,94E+01	6,54E-04
5,5	1,92E-01	9,98E+01	2,08E-03
6,0	6,08E-02	1,00E+02	6,57E-03
6,5	1,92E-02	1,00E+02	2,08E-02
7,0	6,08E-03	1,00E+02	6,57E-02
7,5	1,92E-03	9,98E+01	2,08E-01
8,0	6,04E-04	9,94E+01	6,54E-01
8,5	1,88E-04	9,80E+01	2,04E+00
9,0	5,71E-05	9,39E+01	6,17E+00
9,5	1,59E-05	8,28E+01	1,72E+01
10,0	3,67E-06	6,04E+01	3,97E+01
10,5	6,25E-07	3,25E+01	6,76E+01
11,0	8,03E-08	1,32E+01	8,68E+01

Apéndice 3. Tablas de datos para el sistema β -Alanina

	total Beta(mM)	total H(mM)	free Beta(mM)	pH	BetaH(mM)	BetaH- 1(mM)	H-1(mM)
1	2,00E-03	1,02E-01	1,78E-06	1,0	2,00E-03	5,14E-16	1,20E-13
2	2,00E-03	3,36E-02	5,62E-06	1,5	1,99E-03	5,13E-15	3,80E-13
3	2,00E-03	1,20E-02	1,77E-05	2,0	1,98E-03	5,10E-14	1,20E-12
4	2,00E-03	5,11E-03	5,48E-05	2,5	1,95E-03	5,00E-13	3,80E-12
5	2,00E-03	2,84E-03	1,64E-04	3,0	1,84E-03	4,72E-12	1,20E-11
6	2,00E-03	1,88E-03	4,40E-04	3,5	1,56E-03	4,01E-11	3,80E-11
7	2,00E-03	1,16E-03	9,43E-04	4,0	1,06E-03	2,72E-10	1,20E-10
8	2,00E-03	5,55E-04	1,48E-03	4,5	5,24E-04	1,35E-09	3,80E-10
9	2,00E-03	2,12E-04	1,80E-03	5,0	2,02E-04	5,19E-09	1,20E-09
10	2,00E-03	7,17E-05	1,93E-03	5,5	6,85E-05	1,76E-08	3,80E-09
11	2,00E-03	2,31E-05	1,98E-03	6,0	2,22E-05	5,70E-08	1,20E-08
12	2,00E-03	7,17E-06	1,99E-03	6,5	7,07E-06	1,82E-07	3,80E-08
13	2,00E-03	1,64E-06	2,00E-03	7,0	2,24E-06	5,76E-07	1,20E-07
14	2,00E-03	-1,46E-06	2,00E-03	7,5	7,09E-07	1,82E-06	3,80E-07
15	2,00E-03	-6,72E-06	1,99E-03	8,0	2,24E-07	5,75E-06	1,20E-06
16	2,00E-03	-2,18E-05	1,98E-03	8,5	7,03E-08	1,81E-05	3,80E-06

17	2,00E-03	-6,81E-05	1,94E-03	9,0	2,18E-08	5,61E-05	1,20E-05
18	2,00E-03	-2,05E-04	1,83E-03	9,5	6,50E-09	1,67E-04	3,80E-05
19	2,00E-03	-5,68E-04	1,55E-03	10,0	1,74E-09	4,48E-04	1,20E-04
20	2,00E-03	-1,33E-03	1,05E-03	10,5	3,71E-10	9,54E-04	3,80E-04
21	2,00E-03	-2,69E-03	5,15E-04	11,0	5,78E-11	1,49E-03	1,20E-03

Especie	Log beta
BetaH	4,05
BetaH-1	-10,54
H-1	-13,92

pH	H ₂ L	HL	L
1,0	9,99E+01	8,91E-02	2,57E-11
1,5	9,97E+01	2,81E-01	2,56E-10
2,0	9,91E+01	8,84E-01	2,55E-09
2,5	9,73E+01	2,74E+00	2,50E-08
3,0	9,18E+01	8,19E+00	2,36E-07
3,5	7,80E+01	2,20E+01	2,01E-06
4,0	5,29E+01	4,71E+01	1,36E-05
4,5	2,62E+01	7,38E+01	6,73E-05
5,0	1,01E+01	8,99E+01	2,59E-04
5,5	3,43E+00	9,66E+01	8,81E-04
6,0	1,11E+00	9,89E+01	2,85E-03
6,5	3,54E-01	9,97E+01	9,09E-03
7,0	1,12E-01	9,99E+01	2,88E-02
7,5	3,54E-02	9,99E+01	9,11E-02
8,0	1,12E-02	9,97E+01	2,88E-01
8,5	3,52E-03	9,91E+01	9,04E-01
9,0	1,09E-03	9,72E+01	2,80E+00
9,5	3,25E-04	9,17E+01	8,36E+00
10,0	8,71E-05	7,76E+01	2,24E+01
10,5	1,86E-05	5,23E+01	4,77E+01
11,0	2,89E-06	2,57E+01	7,43E+01

Apéndice 4. Tablas de datos para el sistema Glicina.

	total Gly(mM)	total H(mM)	free Gly(mM)	pH	GlyH (mM)	GlyH-1 (mM)	H-1 (mM)
1	2,00E-03	1,02E-01	3,34E-05	1,0	1,97E-03	2,53E-14	1,20E-13
2	2,00E-03	3,35E-02	1,02E-04	1,5	1,90E-03	2,45E-13	3,80E-13
3	2,00E-03	1,17E-02	2,90E-04	2,0	1,71E-03	2,20E-12	1,20E-12
4	2,00E-03	4,46E-03	6,99E-04	2,5	1,30E-03	1,68E-11	3,80E-12
5	2,00E-03	1,74E-03	1,26E-03	3,0	7,41E-04	9,55E-11	1,20E-11
6	2,00E-03	6,30E-04	1,69E-03	3,5	3,14E-04	4,05E-10	3,80E-11
7	2,00E-03	2,11E-04	1,89E-03	4,0	1,11E-04	1,43E-09	1,20E-10
8	2,00E-03	6,82E-05	1,96E-03	4,5	3,66E-05	4,71E-09	3,80E-10
9	2,00E-03	2,17E-05	1,99E-03	5,0	1,17E-05	1,51E-08	1,20E-09
10	2,00E-03	6,83E-06	2,00E-03	5,5	3,72E-06	4,79E-08	3,80E-09
11	2,00E-03	2,01E-06	2,00E-03	6,0	1,18E-06	1,52E-07	1,20E-08
12	2,00E-03	1,71E-07	2,00E-03	6,5	3,72E-07	4,80E-07	3,80E-08
13	2,00E-03	-1,42E-06	2,00E-03	7,0	1,18E-07	1,52E-06	1,20E-07
14	2,00E-03	-5,10E-06	2,00E-03	7,5	3,72E-08	4,79E-06	3,80E-07
15	2,00E-03	-1,62E-05	1,99E-03	8,0	1,17E-08	1,51E-05	1,20E-06
16	2,00E-03	-5,06E-05	1,95E-03	8,5	3,64E-09	4,69E-05	3,80E-06
17	2,00E-03	-1,53E-04	1,86E-03	9,0	1,10E-09	1,41E-04	1,20E-05
18	2,00E-03	-4,25E-04	1,61E-03	9,5	3,00E-10	3,87E-04	3,80E-05
19	2,00E-03	-9,83E-04	1,14E-03	10,0	6,70E-11	8,63E-04	1,20E-04
20	2,00E-03	-1,79E-03	5,88E-04	10,5	1,10E-11	1,41E-03	3,80E-04
21	2,00E-03	-2,97E-03	2,33E-04	11,0	1,37E-12	1,77E-03	1,20E-03

Especie	Log beta
GlyH	2,77
GlyH-1	-10,12
H-1	-13,92

pH	H₂L (mM)	HL (mM)	L (mM)
1,0	9,84E+01	1,67E+00	1,27E-09
1,5	9,49E+01	5,10E+00	1,22E-08
2,0	8,55E+01	1,45E+01	1,10E-07

2,5	6,51E+01	3,49E+01	8,38E-07
3,0	3,71E+01	6,30E+01	4,77E-06
3,5	1,57E+01	8,43E+01	2,02E-05
4,0	5,56E+00	9,45E+01	7,17E-05
4,5	1,83E+00	9,82E+01	2,36E-04
5,0	5,86E-01	9,94E+01	7,54E-04
5,5	1,86E-01	9,98E+01	2,39E-03
6,0	5,89E-02	1,00E+02	7,58E-03
6,5	1,86E-02	1,00E+02	2,40E-02
7,0	5,89E-03	9,99E+01	7,58E-02
7,5	1,86E-03	9,98E+01	2,39E-01
8,0	5,85E-04	9,93E+01	7,53E-01
8,5	1,82E-04	9,77E+01	2,34E+00
9,0	5,48E-05	9,30E+01	7,05E+00
9,5	1,50E-05	8,07E+01	1,93E+01
10,0	3,35E-06	5,69E+01	4,31E+01
10,5	5,48E-07	2,94E+01	7,06E+01
11,0	6,86E-08	1,16E+01	8,84E+01

Apéndice 5. Tablas de datos para el sistema Prolina.

	total Pro (mM)	total H (mM)	free Pro (mM)	pH	ProH (mM)	ProH-1 (mM)	H-1 (mM)
1	2,00E-03	1,02E-01	8,57E-05	1,0	1,91E-03	6,81E-15	1,20E-13
2	2,00E-03	3,34E-02	2,48E-04	1,5	1,75E-03	6,23E-14	3,80E-13
3	2,00E-03	1,14E-02	6,19E-04	2,0	1,38E-03	4,91E-13	1,20E-12
4	2,00E-03	3,99E-03	1,17E-03	2,5	8,28E-04	2,94E-12	3,80E-12
5	2,00E-03	1,37E-03	1,64E-03	3,0	3,65E-04	1,30E-11	1,20E-11
6	2,00E-03	4,48E-04	1,87E-03	3,5	1,32E-04	4,69E-11	3,80E-11
7	2,00E-03	1,44E-04	1,96E-03	4,0	4,37E-05	1,55E-10	1,20E-10
8	2,00E-03	4,56E-05	1,99E-03	4,5	1,40E-05	4,99E-10	3,80E-10
9	2,00E-03	1,45E-05	2,00E-03	5,0	4,46E-06	1,59E-09	1,20E-09
10	2,00E-03	4,57E-06	2,00E-03	5,5	1,41E-06	5,02E-09	3,80E-09
11	2,00E-03	1,42E-06	2,00E-03	6,0	4,47E-07	1,59E-08	1,20E-08
12	2,00E-03	3,69E-07	2,00E-03	6,5	1,41E-07	5,02E-08	3,80E-08
13	2,00E-03	-1,34E-07	2,00E-03	7,0	4,47E-08	1,59E-07	1,20E-07
14	2,00E-03	-8,37E-07	2,00E-03	7,5	1,41E-08	5,02E-07	3,80E-07

15	2,00E-03	-2,78E-06	2,00E-03	8,0	4,46E-09	1,59E-06	1,20E-06
16	2,00E-03	-8,81E-06	2,00E-03	8,5	1,41E-09	5,01E-06	3,80E-06
17	2,00E-03	-2,78E-05	1,98E-03	9,0	4,43E-10	1,58E-05	1,20E-05
18	2,00E-03	-8,70E-05	1,95E-03	9,5	1,38E-10	4,90E-05	3,80E-05
19	2,00E-03	-2,67E-04	1,85E-03	10,0	4,14E-11	1,47E-04	1,20E-04
20	2,00E-03	-7,82E-04	1,60E-03	10,5	1,13E-11	4,02E-04	3,80E-04
21	2,00E-03	-2,09E-03	1,12E-03	11,0	2,49E-12	8,85E-04	1,20E-03

Especie	Log beta
ProH	2,349
ProH-1	-11,1
H-1	-13,92

pH	H₂L (mM)	HL (mM)	L (mM)
1,0	9,57E+01	4,29E+00	3,40E-10
1,5	8,76E+01	1,24E+01	3,12E-09
2,0	6,91E+01	3,09E+01	2,46E-08
2,5	4,14E+01	5,86E+01	1,47E-07
3,0	1,83E+01	8,18E+01	6,50E-07
3,5	6,60E+00	9,34E+01	2,35E-06
4,0	2,19E+00	9,78E+01	7,77E-06
4,5	7,02E-01	9,93E+01	2,49E-05
5,0	2,23E-01	9,98E+01	7,93E-05
5,5	7,06E-02	1,00E+02	2,51E-04
6,0	2,23E-02	1,00E+02	7,94E-04
6,5	7,06E-03	1,00E+02	2,51E-03
7,0	2,23E-03	1,00E+02	7,94E-03
7,5	7,06E-04	1,00E+02	2,51E-02
8,0	2,23E-04	9,99E+01	7,94E-02
8,5	7,05E-05	9,98E+01	2,51E-01
9,0	2,22E-05	9,92E+01	7,88E-01
9,5	6,89E-06	9,76E+01	2,45E+00
10,0	2,07E-06	9,27E+01	7,36E+00
10,5	5,65E-07	7,99E+01	2,01E+01
11,0	1,25E-07	5,58E+01	4,43E+01

Apéndice 6. Tablas de datos para el sistema Zc–cisteína, extraídos del programa mínimos cuadrados generalizados LETAGROP para el cálculo de las constantes.

TABLA de DATOS EXPERIMENTALES							
SATS		1					
AS	=		0,02365	0,00702	0	-0,1	0
AS	=		44,5	0	597,1	0	0
KS	=		3,37456	-114,01534	0	0,00499	0
KS	=		0				
v	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	500,8	1,641	28,636	-0,823	-0,8143	0,0088
1	498,2	1,6896	25,8088	-0,7822	-0,7967	-0,0145
2	495,1	1,7468	23,1033	-0,7725	-0,7745	-0,002
3	491,8	1,8072	20,5116	-0,7486	-0,7493	-0,0007
3,5	490	1,8398	19,2563	-0,7367	-0,735	0,0017
4	488,2	1,8722	18,0268	-0,7149	-0,7202	-0,0053
4,5	486	1,9116	16,8225	-0,7161	-0,7016	0,0145
5	484,1	1,9455	15,6425	-0,6821	-0,685	-0,0028
5,5	481,8	1,9863	14,486	-0,6668	-0,6643	0,0024
6	479,4	2,0287	13,3525	-0,6454	-0,6422	0,0032
6,5	476,8	2,0745	12,2412	-0,6232	-0,6177	0,0055
7	474	2,1235	11,1515	-0,598	-0,5907	0,0073
7,5	471,2	2,1724	10,0827	-0,5592	-0,5632	-0,004
8	468	2,2281	9,0343	-0,5243	-0,5315	-0,0072
8,5	464,2	2,2939	8,0057	-0,4959	-0,4936	0,0023
8,8	461,8	2,3354	7,3978	-0,4739	-0,4698	0,0042
9	460	2,3666	6,9963	-0,4618	-0,4519	0,0099
9,2	458,7	2,3889	6,5978	-0,4321	-0,4392	-0,0071
9,4	456,8	2,4216	6,2023	-0,4166	-0,4208	-0,0042
9,6	454,7	2,4577	5,8096	-0,4024	-0,4007	0,0017
9,8	452,6	2,4937	5,4199	-0,3844	-0,3809	0,0034
10	450,4	2,5314	5,0331	-0,3648	-0,3607	0,0041
10,2	448	2,5724	4,649	-0,3454	-0,3392	0,0062

10,4	446,1	2,6049	4,2678	-0,3136	-0,3226	-0,0091
10,6	443,4	2,651	3,8893	-0,2921	-0,2999	-0,0078
10,8	440,4	2,7022	3,5136	-0,2706	-0,2757	-0,0051
11	437,9	2,7448	3,1406	-0,2383	-0,2566	-0,0183
11,2	433,4	2,8215	2,7702	-0,225	-0,2244	0,0006
11,3	431,4	2,8555	2,586	-0,2128	-0,211	0,0017
11,4	429,3	2,8912	2,4025	-0,2	-0,1977	0,0024
11,5	427,1	2,9286	2,2197	-0,1866	-0,1844	0,0022
11,6	424,9	2,966	2,0375	-0,1717	-0,1718	-0,0001
11,7	423,6	2,988	1,8559	-0,149	-0,1647	-0,0157
11,8	420,6	3,039	1,675	-0,1371	-0,1492	-0,012
11,9	417,5	3,0916	1,4947	-0,1236	-0,1344	-0,0108
12	414,1	3,1493	1,3151	-0,1096	-0,1197	-0,0101
12,1	410,3	3,2137	1,1361	-0,0951	-0,1049	-0,0099
12,2	405,8	3,2899	0,9577	-0,0807	-0,0896	-0,0088
12,3	400,2	3,3848	0,78	-0,0668	-0,0733	-0,0064
12,4	393,4	3,4999	0,6028	-0,0522	-0,0572	-0,005
12,5	384,8	3,6455	0,4263	-0,0365	-0,0416	-0,0051
12,6	372	3,862	0,2505	-0,0207	-0,0257	-0,005
12,7	361,8	4,0346	0,0752	0,0031	-0,0174	-0,0205
12,8	303	5,0287	-0,0995	0,02	-0,0016	-0,0216
12,9	184,4	7,0336	-0,2735	0,0502	0,0163	-0,0339
13	158,7	7,4681	-0,4469	0,0822	0,0433	-0,039
13,1	144,7	7,7048	-0,6198	0,1142	0,0723	-0,0418
13,2	134,7	7,8738	-0,792	0,1461	0,1032	-0,0429
13,3	127,1	8,0023	-0,9636	0,1781	0,134	-0,0441
13,4	120,7	8,1105	-1,1347	0,21	0,1657	-0,0443
13,5	115	8,2068	-1,3051	0,242	0,1987	-0,0433
13,6	112,3	8,2525	-1,475	0,2739	0,216	-0,0579
13,7	107,4	8,3353	-1,6443	0,3059	0,2501	-0,0558
13,8	102,7	8,4148	-1,813	0,3378	0,286	-0,0518
13,9	98,1	8,4925	-1,9811	0,3697	0,324	-0,0457
14	93,6	8,5686	-2,1487	0,4015	0,3636	-0,038
14,1	89,3	8,6413	-2,3157	0,4334	0,4033	-0,0301
14,2	84,8	8,7173	-2,4821	0,4652	0,4462	-0,019
14,3	80,5	8,79	-2,6479	0,497	0,4881	-0,0089
14,4	75,9	8,8678	-2,8132	0,5288	0,5332	0,0044
14,5	71,2	8,9472	-2,9779	0,5604	0,5788	0,0183

14,6	66,7	9,0233	-3,1421	0,592	0,6213	0,0293
14,7	61,6	9,1095	-3,3057	0,6235	0,6676	0,0441
14,8	59	9,1535	-3,4688	0,6552	0,6902	0,0349
14,9	53,3	9,2498	-3,6313	0,6864	0,7368	0,0504
15	47,5	9,3479	-3,7933	0,7174	0,78	0,0626
15,1	41,1	9,4561	-3,9547	0,748	0,8223	0,0743
15,2	34,6	9,566	-4,1156	0,7781	0,8598	0,0817
15,3	28,1	9,6758	-4,2759	0,8076	0,8922	0,0845
15,4	21,7	9,784	-4,4357	0,8365	0,9198	0,0833
15,5	15,9	9,8821	-4,595	0,865	0,9419	0,077
15,6	12,9	9,9328	-4,7537	0,8948	0,9525	0,0577
15,7	7,6	10,0224	-4,9119	0,9222	0,97	0,0478
15,8	2,4	10,1103	-5,0696	0,9487	0,9863	0,0376
15,9	-2,3	10,1897	-5,2268	0,9747	1,0007	0,026
16	-6,8	10,2658	-5,3834	0,9997	1,0144	0,0146
16,1	-11,1	10,3385	-5,5396	1,0239	1,0278	0,004
16,2	-15,2	10,4078	-5,6952	1,047	1,0412	-0,0058
16,3	-18,9	10,4704	-5,8503	1,0697	1,0539	-0,0158
16,4	-20,8	10,5025	-6,0049	1,0962	1,0607	-0,0355
16,5	-24,5	10,565	-6,159	1,1166	1,0747	-0,0419

SATS	2						
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	597,5	-16,1	0	
KS	=	1,1555	-67,29515	0	0,00507	0	0
KS	=	0					
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	499,9	1,6371	28,7156	-0,8052	-0,8156	-0,0104
1	496,9	1,6916	25,8866	-0,8074	-0,796	0,0115
2	494	1,7438	23,1794	-0,7654	-0,7757	-0,0104
3	490,4	1,8082	20,5862	-0,7651	-0,7489	0,0162
3,5	488,5	1,8419	19,33	-0,7589	-0,734	0,0248

4	487,1	1,8667	18,0998	-0,6997	-0,7227	-0,023
4,5	484,9	1,9055	16,8947	-0,7002	-0,7045	-0,0043
5	482,6	1,9459	15,714	-0,6954	-0,6847	0,0106
5,5	480,5	1,9827	14,5568	-0,6644	-0,6662	-0,0017
6	478,1	2,0247	13,4226	-0,6425	-0,6444	-0,0019
6,5	475,7	2,0664	12,3106	-0,6088	-0,622	-0,0132
7	472,8	2,1168	11,2202	-0,5899	-0,5944	-0,0045
7,5	469,7	2,1704	10,1508	-0,5654	-0,5643	0,0011
8	466,5	2,2258	9,1018	-0,5305	-0,5327	-0,0023
8,5	462,7	2,2912	8,0725	-0,5019	-0,4952	0,0067
9	459,2	2,3513	7,0625	-0,4468	-0,4607	-0,0139
9,5	454,2	2,4369	6,0712	-0,4173	-0,4122	0,0051
9,9	450,1	2,5069	5,2912	-0,3795	-0,3738	0,0057
10,2	446,7	2,565	4,7138	-0,3486	-0,3431	0,0055
10,5	443,3	2,6229	4,1426	-0,3098	-0,3136	-0,0038
10,8	438,9	2,6978	3,5776	-0,2783	-0,2778	0,0006
11	435,5	2,7556	3,2044	-0,2574	-0,2519	0,0056
11,2	432	2,8151	2,8338	-0,2324	-0,2269	0,0054
11,4	427,8	2,8864	2,4659	-0,2088	-0,1994	0,0094
11,6	422,8	2,9713	2,1006	-0,1854	-0,17	0,0153
11,7	421,4	2,995	1,9189	-0,1632	-0,1625	0,0008
11,8	418,6	3,0425	1,7379	-0,1498	-0,1481	0,0017
11,9	415,3	3,0985	1,5575	-0,1373	-0,1326	0,0047
12	411,7	3,1595	1,3777	-0,1239	-0,1173	0,0066
12,1	407,6	3,2289	1,1986	-0,1102	-0,1017	0,0085
12,2	402,7	3,3119	1,0201	-0,0966	-0,0855	0,0111
12,3	396,9	3,4101	0,8423	-0,0824	-0,0694	0,013
12,4	389,9	3,5285	0,6651	-0,0672	-0,0537	0,0135
12,5	385,3	3,6064	0,4885	-0,044	-0,0453	-0,0014
12,6	373,5	3,806	0,3125	-0,0285	-0,0291	-0,0006
12,7	351,9	4,1713	0,1371	-0,0128	-0,0127	0
12,8	252,2	5,8567	-0,0377	0,0072	0,0008	-0,0063
12,9	176,6	7,1347	-0,2118	0,0389	0,0205	-0,0184
13	163,3	7,3596	-0,3854	0,0709	0,034	-0,0369
13,1	147,4	7,6284	-0,5583	0,1029	0,0614	-0,0415
13,2	137	7,8042	-0,7306	0,1348	0,0893	-0,0455
13,3	129	7,9394	-0,9024	0,1668	0,1181	-0,0487
13,4	122,3	8,0527	-1,0735	0,1987	0,1481	-0,0506

13,5	116,2	8,1558	-1,2441	0,2307	0,1806	-0,05
13,6	110,7	8,2488	-1,4141	0,2626	0,2145	-0,0481
13,7	105,7	8,3333	-1,5835	0,2945	0,2492	-0,0453
13,8	100,9	8,4144	-1,7523	0,3264	0,2858	-0,0406
13,9	96,6	8,4871	-1,9205	0,3583	0,3213	-0,0371
14	94,4	8,5243	-2,0882	0,3903	0,3403	-0,05
14,1	90,1	8,597	-2,2553	0,4222	0,3789	-0,0432
14,2	85,9	8,668	-2,4218	0,454	0,4182	-0,0358
14,3	81,6	8,7407	-2,5877	0,4858	0,4596	-0,0262
14,4	77,1	8,8168	-2,7531	0,5176	0,5036	-0,014
14,5	72,6	8,8928	-2,9179	0,5493	0,5476	-0,0017
14,6	68,1	8,9689	-3,0822	0,581	0,591	0,01
14,7	63,2	9,0517	-3,2459	0,6126	0,6368	0,0243
14,8	58,2	9,1363	-3,4091	0,644	0,6814	0,0374
14,9	52,7	9,2292	-3,5717	0,6753	0,7272	0,0519
15	47	9,3256	-3,7337	0,7063	0,7706	0,0642
15,1	41	9,427	-3,8953	0,737	0,8115	0,0744
15,2	37,8	9,4811	-4,0562	0,7682	0,8313	0,0631
15,3	28,7	9,635	-4,2167	0,7973	0,8807	0,0834
15,4	22,5	9,7398	-4,3766	0,8266	0,909	0,0824
15,5	19,3	9,7939	-4,536	0,8569	0,9222	0,0653
15,6	13,7	9,8885	-4,6948	0,8854	0,9433	0,0579
15,7	8,4	9,9781	-4,8531	0,9132	0,9615	0,0483
15,8	3,3	10,0643	-5,0109	0,9404	0,9779	0,0375
15,9	-1,6	10,1472	-5,1682	0,9667	0,993	0,0263
16	-6	10,2215	-5,3249	0,9926	1,0064	0,0138
16,1	-10,2	10,2925	-5,4812	1,0176	1,0193	0,0017
16,2	-14,1	10,3585	-5,6369	1,0421	1,0316	-0,0105
16,3	-16,1	10,3923	-5,7921	1,0697	1,0381	-0,0315
16,4	-19,7	10,4531	-5,9468	1,0929	1,0503	-0,0426
16,5	-23,3	10,514	-6,1009	1,1148	1,0632	-0,0516
16,6	-26,9	10,5749	-6,2546	1,1352	1,077	-0,0581

LOG	beta	2	=	2,2828	+-	0,026
LOG	beta	3	=	-8,8128	+-	0,0346
LOG	beta	4	=	-20,3723	+-	0,1671
0,16731						

Apéndice 7. Tablas de datos para el sistema Zc - α -Alanina, extraídos del programa mínimos cuadrados generalizados LETAGROP para el cálculo de las constantes.

TABLA	De	DATOS EXPERIMENTALES					
SATS	1						
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	571,7	0	0	
KS	=	0,11657	-0,68299	0	-0,00017	0	0
KS	=	0					
v	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	467,1	1,77	23,4779	-0,925	-0,9118	0,0136
1	463,3	1,8344	20,7641	-0,892	-0,8991	-0,0072
2	458,7	1,9122	18,167	-0,882	-0,8816	0,0006
3	453,7	1,9967	15,6793	-0,852	-0,8597	-0,0077
3,5	450,8	2,0458	14,4743	-0,841	-0,8456	-0,0044
4	447,7	2,0982	13,2941	-0,826	-0,8292	-0,0037
4,5	444,2	2,1573	12,1381	-0,812	-0,809	0,0031
5	440,7	2,2165	11,0054	-0,781	-0,787	-0,0057
5,3	438,1	2,2604	10,3366	-0,773	-0,7696	0,0031
5,6	435,5	2,3044	9,676	-0,756	-0,7512	0,005
5,9	433,1	2,345	9,0231	-0,727	-0,7333	-0,0066
6,1	431,1	2,3788	8,5922	-0,715	-0,7178	-0,0032
6,3	429	2,4143	8,1647	-0,701	-0,7009	0,0003
6,5	426,8	2,4515	7,7405	-0,686	-0,6827	0,0037
6,7	424,5	2,4903	7,3196	-0,67	-0,663	0,0068
6,9	422,7	2,5208	6,902	-0,64	-0,6472	-0,0075
7,1	420,3	2,5613	6,4877	-0,618	-0,6255	-0,0074
7,3	417,6	2,607	6,0765	-0,598	-0,6006	-0,0029
7,5	415	2,6509	5,6686	-0,572	-0,5761	-0,0044
7,7	412	2,7017	5,2637	-0,547	-0,5474	0,0001
7,9	408,9	2,7541	4,8619	-0,52	-0,5173	0,0027
8,1	405,8	2,8065	4,4632	-0,489	-0,4872	0,0014
8,3	402,3	2,8656	4,0675	-0,457	-0,4533	0,0039

8,5	399,4	2,9147	3,6748	-0,417	-0,4255	-0,0085
8,8	393,1	3,0212	3,0913	-0,365	-0,3669	-0,002
9	389,7	3,0786	2,7059	-0,321	-0,3367	-0,0162
9,1	386	3,1412	2,5143	-0,307	-0,3053	0,0021
9,2	383,4	3,1851	2,3234	-0,287	-0,2843	0,0028
9,3	380,5	3,2342	2,1332	-0,267	-0,2619	0,005
9,4	378	3,2764	1,9437	-0,244	-0,2435	0,0005
9,5	374,7	3,3322	1,7549	-0,223	-0,2207	0,0023
9,6	371,1	3,3931	1,5668	-0,201	-0,1975	0,0038
9,7	367	3,4624	1,3794	-0,18	-0,1734	0,0061
9,8	362,7	3,5351	1,1927	-0,157	-0,1507	0,0059
9,9	360,1	3,579	1,0067	-0,129	-0,1382	-0,0088
10	354,3	3,6771	0,8214	-0,107	-0,1135	-0,0069
10,1	347,2	3,7971	0,6367	-0,083	-0,0885	-0,0051
10,2	337,3	3,9644	0,4527	-0,06	-0,0619	-0,0017
10,3	322,6	4,2129	0,2694	-0,037	-0,0359	0,0006
10,4	293,4	4,7066	0,0868	-0,012	-0,0118	0
10,5	87,4	8,1889	-0,0952	0,0164	0,0101	-0,0064
10,6	49,9	8,8229	-0,2765	0,0474	0,0419	-0,0054
10,7	34	9,0916	-0,4572	0,0782	0,0751	-0,003
10,8	23,5	9,2691	-0,6372	0,1088	0,1089	0,0001
10,9	19,2	9,3418	-0,8165	0,1401	0,1263	-0,0138
11	12	9,4636	-0,9952	0,1706	0,1606	-0,01
11,1	6	9,565	-1,1733	0,201	0,1946	-0,0064
11,2	1	9,6495	-1,3507	0,2313	0,2269	-0,0044
11,3	-3,7	9,729	-1,5275	0,2614	0,2606	-0,0008
11,4	-7,9	9,8	-1,7037	0,2913	0,2933	0,002
11,5	-11,7	9,8642	-1,8792	0,3211	0,3249	0,0038
11,6	-15,2	9,9234	-2,0541	0,3508	0,3555	0,0046
11,7	-18,8	9,9842	-2,2284	0,3801	0,3882	0,0081
11,8	-22,1	10,04	-2,402	0,4092	0,4191	0,0099
11,9	-25,3	10,0941	-2,5751	0,438	0,4497	0,0117
12	-26,8	10,1195	-2,7475	0,4684	0,4642	-0,0042
12,1	-29,9	10,1719	-2,9193	0,4966	0,4943	-0,0024
12,2	-33,1	10,226	-3,0906	0,5243	0,5254	0,0011
12,3	-36,1	10,2767	-3,2612	0,5517	0,5544	0,0027
12,4	-39,1	10,3274	-3,4312	0,5785	0,583	0,0045
12,5	-42,2	10,3798	-3,6006	0,6045	0,612	0,0075

12,6	-45,3	10,4322	-3,7694	0,6297	0,6403	0,0106
12,7	-48,3	10,4829	-3,9377	0,6542	0,6667	0,0125
12,8	-51,3	10,5336	-4,1053	0,6778	0,6921	0,0143

SATS		2					
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	574,5	-5,4	0	
KS	=	0,39482	-40,33282	0	-0,00005	0	0
KS	=	0					
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	469,6	1,7668	23,5978	-0,924	-0,9124	0,0119
1	466	1,8294	20,8814	-0,884	-0,9001	-0,0161
2	461,4	1,9091	18,2818	-0,886	-0,8824	0,0037
2,5	459,1	1,949	17,0235	-0,869	-0,8725	-0,0034
3	456,4	1,9954	15,7916	-0,865	-0,8601	0,0045
3,5	453,6	2,0436	14,5855	-0,851	-0,8462	0,005
4	450,7	2,0933	13,4042	-0,829	-0,8307	-0,002
4,5	447,4	2,1499	12,247	-0,81	-0,8116	-0,0014
5	443,8	2,2114	11,1132	-0,787	-0,789	-0,0019
5,4	440,5	2,2678	10,2225	-0,771	-0,7666	0,0041
5,8	437,3	2,3224	9,346	-0,738	-0,7433	-0,005
6	435,5	2,353	8,9129	-0,724	-0,7296	-0,0059
6,2	433	2,3956	8,4833	-0,724	-0,7099	0,0143
6,4	431,5	2,4211	8,057	-0,695	-0,6976	-0,0027
6,6	429,3	2,4586	7,6341	-0,68	-0,6791	0,0006
6,8	427	2,4977	7,2145	-0,663	-0,6592	0,0035
7	425,1	2,53	6,7981	-0,634	-0,6423	-0,0081
7,2	422,6	2,5724	6,385	-0,614	-0,6195	-0,0058
7,4	419,6	2,6234	5,975	-0,597	-0,5915	0,0057
7,6	417	2,6675	5,5682	-0,57	-0,5668	0,0033
7,8	414,2	2,715	5,1645	-0,542	-0,5397	0,0022
8	411,4	2,7625	4,7639	-0,51	-0,5125	-0,0022
8,2	408,4	2,8134	4,3663	-0,477	-0,4832	-0,0059
8,4	404	2,8879	3,9717	-0,453	-0,4406	0,0128
8,5	403,1	2,9032	3,7755	-0,429	-0,4319	-0,0034

8,6	401,1	2,9371	3,5801	-0,412	-0,4129	-0,0008
8,7	399,1	2,9709	3,3854	-0,394	-0,3941	0,0003
8,8	397,1	3,0048	3,1914	-0,376	-0,3757	0,0001
8,9	395,1	3,0387	2,9982	-0,356	-0,3576	-0,0014
9	392,7	3,0793	2,8057	-0,338	-0,3364	0,0015
9,1	390,3	3,1199	2,6139	-0,318	-0,3158	0,0025
9,2	387,6	3,1656	2,4228	-0,299	-0,2935	0,0056
9,3	384,9	3,2113	2,2324	-0,279	-0,2722	0,0064
9,4	381,7	3,2655	2,0427	-0,259	-0,2482	0,0106
9,5	378,5	3,3196	1,8538	-0,238	-0,2257	0,012
9,6	376,8	3,3484	1,6655	-0,211	-0,2143	-0,0035
9,7	376	3,3619	1,4779	-0,181	-0,2091	-0,0281
9,8	368,7	3,4854	1,291	-0,168	-0,1659	0,0016
9,9	363,7	3,57	1,1048	-0,146	-0,1407	0,0048
10	358	3,6666	0,9193	-0,123	-0,1159	0,0069
10,1	350,8	3,7883	0,7345	-0,1	-0,0901	0,0098
10,2	341,2	3,9506	0,5503	-0,077	-0,0638	0,0129
10,3	326,7	4,1957	0,3668	-0,053	-0,0373	0,0158
10,4	294,3	4,7434	0,184	-0,029	-0,0109	0,0183
10,5	101,2	8,0077	0,0019	-5E-04	0,0066	0,0072
10,6	70,3	8,53	-0,1796	0,031	0,0218	-0,0092
10,7	46,3	8,9358	-0,3605	0,0619	0,0537	-0,0082
10,8	33,1	9,1589	-0,5406	0,0926	0,0866	-0,006
10,9	23,7	9,3178	-0,7202	0,1233	0,1203	-0,003
11	20	9,3804	-0,899	0,1546	0,1364	-0,0182
11,1	10,1	9,5477	-1,0773	0,1842	0,1884	0,0042
11,2	5,2	9,6305	-1,2549	0,2146	0,2194	0,0047
11,3	2,7	9,6728	-1,4318	0,2457	0,2365	-0,0092
11,4	-1,7	9,7472	-1,6082	0,2758	0,2688	-0,007
11,5	-5,8	9,8165	-1,7839	0,3057	0,3013	-0,0044
11,6	-9,6	9,8807	-1,959	0,3354	0,3333	-0,0021
11,7	-13,1	9,9399	-2,1334	0,365	0,3642	-0,0008
11,8	-16,6	9,9991	-2,3072	0,3942	0,3963	0,0021
11,9	-18,2	10,0261	-2,4804	0,4248	0,4113	-0,0135
12	-21,5	10,0819	-2,653	0,4536	0,4427	-0,0109
12,1	-24,7	10,136	-2,825	0,4821	0,4736	-0,0085
12,2	-27,9	10,1901	-2,9964	0,5101	0,5047	-0,0054
12,3	-30,9	10,2408	-3,1672	0,5379	0,5339	-0,004

12,4	-33,9	10,2915	-3,3374	0,5651	0,5628	-0,0023
12,5	-36,9	10,3422	-3,507	0,5917	0,5913	-0,0005
12,6	-40	10,3946	-3,676	0,6175	0,6201	0,0026
12,7	-43,1	10,447	-3,8444	0,6424	0,6481	0,0057
12,8	-46,2	10,4994	-4,0122	0,6664	0,6751	0,0087
12,9	-47,8	10,5265	-4,1794	0,6938	0,6886	-0,0052

LOG	beta	2	=	2,7842	+-	0,0057
LOG	beta	3	=	-10,18	+-	0,0069
0,00721						

Apéndice 8. Tablas de datos para el sistema Zc- β -Alanina. , extraídos del programa mínimos cuadrados generalizados LETAGROP para el cálculo de las constantes.

TABLA de DATOS EXPERIMENTALES							
SATS	1						
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	572,9	-2,8	0	
KS	=	-2,77147	112,06217	0	-0,00009	0	0
KS	=	0					
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	466,4	1,7837	23,5633	-1,0127	-0,9946	0,0181
1	462	1,8537	20,8476	-0,9964	-0,9937	0,0027
2	457	1,9339	18,2488	-0,983	-0,9924	-0,0094
2,5	454,3	1,9775	16,9908	-0,9717	-0,9916	-0,0199
3	451,1	2,0294	15,7593	-0,9752	-0,9905	-0,0153
3,5	447,5	2,0881	14,5535	-0,9817	-0,9892	-0,0075
4	443,9	2,147	13,3725	-0,9694	-0,9876	-0,0182
4,3	441,2	2,1914	12,6756	-0,9747	-0,9863	-0,0116
4,6	438,1	2,2425	11,9871	-0,9848	-0,9846	0,0001
4,9	434,8	2,297	11,307	-0,99	-0,9826	0,0074
5,1	432,8	2,3301	10,8582	-0,9816	-0,9812	0,0004

5,3	430,1	2,3751	10,413	-0,9879	-0,9792	0,0086
5,5	427,2	2,4233	9,9713	-0,992	-0,9769	0,0151
5,7	424,5	2,4682	9,5332	-0,9852	-0,9744	0,0108
5,9	421,1	2,5249	9,0986	-0,9861	-0,9709	0,0152
6,1	418,2	2,5733	8,6673	-0,9712	-0,9676	0,0036
6,3	413,7	2,6486	8,2395	-0,9746	-0,9617	0,0129
6,5	408,8	2,7307	7,815	-0,9723	-0,9541	0,0182
6,6	406	2,7777	7,6041	-0,9709	-0,9491	0,0218
6,7	403	2,828	7,3939	-0,9683	-0,9432	0,0251
6,8	399,9	2,8801	7,1846	-0,9634	-0,9365	0,0269
6,9	396,6	2,9356	6,976	-0,957	-0,9284	0,0285
7	394,8	2,9659	6,7683	-0,9375	-0,9237	0,0138
7,1	391,2	3,0265	6,5614	-0,9284	-0,9132	0,0152
7,2	387,2	3,0939	6,3553	-0,9185	-0,9001	0,0183
7,3	383	3,1646	6,15	-0,9063	-0,8845	0,0218
7,4	378,9	3,2337	5,9454	-0,8908	-0,8672	0,0236
7,5	376,8	3,2692	5,7417	-0,8662	-0,8575	0,0087
7,6	372,9	3,335	5,5387	-0,8466	-0,838	0,0086
7,7	369	3,4008	5,3365	-0,8253	-0,8164	0,009
7,8	365,2	3,4649	5,1351	-0,8023	-0,7932	0,0091
7,9	361,6	3,5257	4,9345	-0,7777	-0,7693	0,0084
8	357,9	3,5881	4,7346	-0,7523	-0,7428	0,0095
8,1	354,4	3,6473	4,5355	-0,7257	-0,7159	0,0098
8,2	351	3,7047	4,3371	-0,6984	-0,6883	0,0101
8,3	347,7	3,7604	4,1395	-0,6703	-0,6601	0,0102
8,4	344,5	3,8145	3,9427	-0,6417	-0,6316	0,0101
8,5	341,2	3,8702	3,7466	-0,6128	-0,6013	0,0115
8,6	339,5	3,8989	3,5512	-0,5822	-0,5853	-0,0032
8,7	336,3	3,953	3,3565	-0,5526	-0,5548	-0,0022
8,8	333	4,0088	3,1626	-0,5229	-0,5229	-0,0001
8,9	329,9	4,061	2,9694	-0,4927	-0,4929	-0,0002
9	328,2	4,0897	2,777	-0,4617	-0,4764	-0,0147
9,1	323,3	4,1726	2,5852	-0,432	-0,4292	0,0029
9,2	321,6	4,2013	2,3942	-0,4007	-0,413	-0,0123
9,3	316,4	4,2892	2,2039	-0,3707	-0,365	0,0057
9,4	314,4	4,323	2,0142	-0,3393	-0,3471	-0,0078
9,5	310,6	4,3873	1,8253	-0,3084	-0,3144	-0,006
9,6	306,6	4,4549	1,6371	-0,2774	-0,2818	-0,0044

9,7	302,5	4,5242	1,4496	-0,2463	-0,2507	-0,0044
9,8	298,5	4,5918	1,2628	-0,215	-0,2226	-0,0075
9,9	292,7	4,6899	1,0766	-0,1839	-0,186	-0,002
10	287,8	4,7727	0,8911	-0,1525	-0,1588	-0,0063
10,1	279,5	4,913	0,7064	-0,1213	-0,1202	0,0011
10,2	271,5	5,0482	0,5223	-0,0899	-0,091	-0,0011
10,3	258,8	5,2629	0,3388	-0,0585	-0,0575	0,0009
10,4	236,8	5,6348	0,1561	-0,027	-0,0253	0,0018
10,5	213,3	6,0321	-0,026	0,0047	-0,0103	-0,015
10,6	54,6	8,7149	-0,2075	0,0355	0,0146	-0,0209
10,7	25,2	9,2119	-0,3883	0,0652	0,0446	-0,0206
10,8	10,5	9,4604	-0,5684	0,0945	0,0763	-0,0181
10,9	0,7	9,626	-0,7479	0,1236	0,108	-0,0157
11	-3,5	9,697	-0,9267	0,154	0,1248	-0,0293
11,1	-13	9,8576	-1,1049	0,1813	0,171	-0,0102
11,2	-15,8	9,905	-1,2825	0,2115	0,1871	-0,0244
11,3	-20,7	9,9878	-1,4594	0,2398	0,2178	-0,022
11,4	-25,3	10,0656	-1,6356	0,2677	0,2498	-0,0179
11,5	-30	10,145	-1,8113	0,2947	0,2857	-0,009
11,6	-33,7	10,2076	-1,9863	0,322	0,3159	-0,006
11,7	-37,2	10,2667	-2,1607	0,3488	0,3461	-0,0027
11,8	-38,9	10,2955	-2,3345	0,378	0,3612	-0,0168
11,9	-42	10,3479	-2,5077	0,4045	0,3895	-0,015
12	-45	10,3986	-2,6802	0,4304	0,4176	-0,0128
12,1	-48,1	10,451	-2,8522	0,4553	0,4472	-0,0082
12,2	-50,8	10,4966	-3,0235	0,4804	0,4733	-0,0071

SATS	2						
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	601	-23	0	
KS	=	-1,25018	76,24726	0	-0,00007	0	0
KS	=	0					
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	495,1	1,7839	23,5811	-1,016	-0,9946	0,0214
1	491	1,8511	20,865	-0,9867	-0,9937	-0,007

2	486,1	1,9317	18,2658	-0,9771	-0,9924	-0,0154
2,5	483,3	1,978	17,0076	-0,9762	-0,9916	-0,0154
3	480,3	2,0279	15,776	-0,9728	-0,9906	-0,0178
3,5	476,7	2,0876	14,57	-0,9829	-0,9892	-0,0063
4	472,9	2,1508	13,3888	-0,9816	-0,9875	-0,0059
4,5	468,7	2,2208	12,2318	-0,9753	-0,9854	-0,01
4,8	465,5	2,2743	11,5489	-0,9834	-0,9835	0
5,1	462,1	2,3312	10,8742	-0,9859	-0,9812	0,0047
5,4	458,7	2,3881	10,2076	-0,977	-0,9786	-0,0016
5,6	455,8	2,4368	9,7676	-0,9798	-0,9761	0,0037
5,8	452,6	2,4905	9,3312	-0,982	-0,9731	0,0089
6	449,1	2,5493	8,8982	-0,9821	-0,9693	0,0128
6,2	445	2,6182	8,4686	-0,9835	-0,9642	0,0193
6,4	440,5	2,6939	8,0424	-0,9807	-0,9577	0,023
6,6	436,8	2,7562	7,6196	-0,9596	-0,9515	0,0082
6,8	430,3	2,8657	7,2	-0,9587	-0,9384	0,0202
6,9	428,7	2,8927	6,9914	-0,9397	-0,9347	0,005
7	425,5	2,9467	6,7837	-0,9319	-0,9267	0,0052
7,1	421,9	3,0074	6,5767	-0,9239	-0,9166	0,0073
7,2	418,2	3,0698	6,3706	-0,9134	-0,905	0,0084
7,3	414,2	3,1373	6,1652	-0,9014	-0,8908	0,0107
7,4	410,1	3,2065	5,9607	-0,887	-0,8742	0,0128
7,5	406,1	3,2741	5,7569	-0,8697	-0,8561	0,0136
7,6	404	3,3095	5,5539	-0,8445	-0,8458	-0,0013
7,7	398,1	3,4092	5,3517	-0,8291	-0,8134	0,0157
7,8	396,1	3,443	5,1503	-0,8019	-0,8013	0,0005
7,9	392,3	3,5072	4,9496	-0,7781	-0,7768	0,0013
8	388,5	3,5714	4,7497	-0,7531	-0,7501	0,0031
8,1	385	3,6305	4,5506	-0,7268	-0,7237	0,0031
8,2	381,4	3,6913	4,3522	-0,6999	-0,6948	0,005
8,3	378	3,7486	4,1545	-0,672	-0,6662	0,0059
8,4	376,2	3,7791	3,9576	-0,642	-0,6504	-0,0084
8,5	373	3,8331	3,7615	-0,6133	-0,6216	-0,0083
8,6	369,7	3,8889	3,5661	-0,5842	-0,5909	-0,0067
8,7	366,4	3,9447	3,3714	-0,5548	-0,5596	-0,0047
8,8	363,2	3,9988	3,1775	-0,525	-0,5287	-0,0036

8,9	359,8	4,0563	2,9843	-0,4951	-0,4956	-0,0005
9	358,2	4,0833	2,7918	-0,464	-0,4801	-0,0161
9,1	354,9	4,1391	2,6	-0,4337	-0,4481	-0,0145
9,2	351,6	4,1949	2,4089	-0,4031	-0,4166	-0,0135
9,3	348,1	4,2541	2,2186	-0,3725	-0,3839	-0,0114
9,4	344,5	4,3149	2,0289	-0,3417	-0,3514	-0,0096
9,5	340,8	4,3775	1,84	-0,3108	-0,3193	-0,0085
9,7	333,7	4,4975	1,4642	-0,2485	-0,2624	-0,0139
9,8	329,1	4,5753	1,2773	-0,2174	-0,2293	-0,0118
9,9	324,1	4,6598	1,0912	-0,1862	-0,1967	-0,0105
10	318,5	4,7545	0,9057	-0,1549	-0,1645	-0,0096
10,1	313,5	4,839	0,7209	-0,1235	-0,1395	-0,016
10,2	306,3	4,9607	0,5367	-0,0921	-0,1091	-0,017
10,3	296,5	5,1264	0,3533	-0,0607	-0,0772	-0,0165
10,4	282,5	5,363	0,1705	-0,0292	-0,0462	-0,017
10,5	254,3	5,8397	-0,0117	0,0023	-0,0159	-0,0182
10,6	87,7	8,6561	-0,1931	0,0331	0,0128	-0,0203
10,7	53,6	9,2325	-0,3739	0,0625	0,0466	-0,0158
10,8	38,6	9,4861	-0,5541	0,0916	0,0806	-0,0109
10,9	28,6	9,6551	-0,7336	0,1205	0,1146	-0,0059
11	24,4	9,7261	-0,9124	0,1508	0,1323	-0,0185
11,1	17,4	9,8445	-1,0907	0,1792	0,1668	-0,0124
11,2	11,6	9,9425	-1,2682	0,2074	0,2006	-0,0068
11,3	6,4	10,0304	-1,4452	0,2352	0,235	-0,0002
11,4	1,9	10,1065	-1,6215	0,2627	0,2679	0,0052
11,5	-2,3	10,1775	-1,7972	0,2898	0,3012	0,0114
11,6	-6,1	10,2417	-1,9722	0,3166	0,3332	0,0166
11,7	-9,7	10,3026	-2,1466	0,3429	0,365	0,0221
11,8	-13	10,3584	-2,3204	0,3688	0,3953	0,0264
11,9	-16,2	10,4125	-2,4936	0,3942	0,4254	0,0312
12	-17,9	10,4412	-2,6662	0,4223	0,4416	0,0194
12,1	-21	10,4936	-2,8382	0,4465	0,4716	0,0251
12,2	-24	10,5443	-3,0095	0,47	0,5007	0,0308

LOG	Beta	2	=	4,0487	+-	0,0114
LOG	Beta	3	=	-10,5431	+-	0,0166
0,02698						

.Apéndice 9. Tablas de datos para el sistema Zc - Glicina. ,extraídos del programa mínimos cuadrados generalizados LETAGROP para el cálculo de las constantes.

TABLA de DATOS EXPERIMENTALES							
SATS	1						
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	571,6	-35,1	0	
KS	=	1,1661	-85,77851	0	-0,00035	0	0
KS	=	0					
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	465,8	1,7739	23,3049	-0,922	-0,908	0,014
1	462,2	1,8397	20,5949	-0,8927	-0,8946	-0,0019
2	457,9	1,9171	18,0014	-0,8781	-0,8765	0,0016
3	453,2	2,0009	15,5172	-0,842	-0,8541	-0,0121
3,5	450,4	2,0504	14,3139	-0,8312	-0,8393	-0,0081
4	447,6	2,0997	13,1354	-0,8052	-0,8234	-0,0182
5	440,6	2,222	10,8498	-0,7688	-0,7787	-0,0099
5,4	437,4	2,2776	9,9613	-0,7481	-0,7558	-0,0077
5,8	433,8	2,3398	9,0868	-0,7269	-0,7284	-0,0015
6	432	2,3711	8,6548	-0,7112	-0,7139	-0,0027
6,2	429,9	2,4073	8,2262	-0,6997	-0,6966	0,0031
6,4	428,3	2,4348	7,8009	-0,6723	-0,6831	-0,0107
6,6	425,6	2,4812	7,379	-0,6668	-0,6595	0,0073
6,8	423,3	2,5206	6,9604	-0,6478	-0,6388	0,009
7	421,1	2,5583	6,545	-0,6232	-0,6186	0,0046
7,2	418,3	2,6062	6,1328	-0,6052	-0,5922	0,0129
7,4	415,6	2,6523	5,7238	-0,581	-0,5663	0,0147
7,6	413,4	2,6899	5,318	-0,5463	-0,545	0,0014
7,8	410,5	2,7394	4,9152	-0,5178	-0,5166	0,0012
8	407,4	2,7922	4,5156	-0,4877	-0,4862	0,0015
8,2	403,5	2,8586	4,1189	-0,4612	-0,4482	0,013

8,3	402,6	2,8739	3,9217	-0,4369	-0,4395	-0,0026
8,4	400,7	2,9062	3,7253	-0,4207	-0,4213	-0,0006
8,5	398,7	2,9402	3,5296	-0,4041	-0,4023	0,0018
8,6	396,6	2,9759	3,3346	-0,3871	-0,3827	0,0044
8,7	394,6	3,0099	3,1404	-0,3683	-0,3644	0,0039
8,8	392,2	3,0506	2,9468	-0,3509	-0,343	0,008
8,9	389,9	3,0896	2,7541	-0,3317	-0,323	0,0087
9	387,8	3,1253	2,562	-0,3104	-0,3053	0,0051
9,1	385,7	3,1609	2,3707	-0,2883	-0,2882	0,0001
9,2	383	3,2067	2,18	-0,2679	-0,2671	0,0009
9,3	379,9	3,2592	1,9901	-0,2479	-0,2441	0,0039
9,4	376,6	3,3152	1,8009	-0,2272	-0,2211	0,0061
9,5	373	3,3761	1,6124	-0,206	-0,1979	0,0081
9,6	369,1	3,4422	1,4245	-0,1841	-0,1748	0,0093
9,7	366,9	3,4794	1,2374	-0,1572	-0,1628	-0,0056
9,8	359	3,6132	1,051	-0,1403	-0,1251	0,0153
9,9	353,8	3,7012	0,8652	-0,116	-0,1045	0,0115
10	345,8	3,8365	0,6801	-0,0932	-0,0787	0,0145
10,1	335,4	4,0124	0,4957	-0,0697	-0,0539	0,0157
10,2	327,9	4,1394	0,312	-0,0419	-0,0408	0,0011
10,3	300	4,611	0,129	-0,0183	-0,0142	0,0042
10,4	104	7,9244	-0,0534	0,0091	0,0064	-0,0027
10,5	60,4	8,6614	-0,2351	0,0397	0,0339	-0,0059
10,6	43,6	8,9454	-0,4162	0,0702	0,0631	-0,0071
10,7	33	9,1246	-0,5966	0,1006	0,0924	-0,0082
10,8	25	9,2598	-0,7764	0,1308	0,122	-0,0088
10,9	18,4	9,3714	-0,9555	0,1609	0,1523	-0,0086
11	13,1	9,461	-1,1339	0,1909	0,1809	-0,01
11,1	10,5	9,505	-1,3117	0,2218	0,1964	-0,0254
11,2	5,9	9,5827	-1,4889	0,2515	0,2262	-0,0253
11,3	1,8	9,652	-1,6655	0,281	0,2553	-0,0257
11,4	-2,4	9,723	-1,8414	0,3101	0,2876	-0,0225
11,5	-6,2	9,7873	-2,0167	0,339	0,3189	-0,0201
11,6	-9,9	9,8498	-2,1913	0,3675	0,3509	-0,0165
11,7	-13,7	9,9141	-2,3654	0,3953	0,3853	-0,0099
11,8	-16,9	9,9682	-2,5388	0,4232	0,4152	-0,008
11,9	-19,9	10,0189	-2,7116	0,4509	0,4438	-0,0071
12	-22,8	10,0679	-2,8838	0,4782	0,4718	-0,0064

12,1	-24,4	10,0949	-3,0554	0,5073	0,4874	-0,02
12,2	-27,5	10,1473	-3,2263	0,5333	0,5175	-0,0158
12,3	-30,7	10,2014	-3,3967	0,5583	0,5485	-0,0098
12,4	-33,9	10,2555	-3,5665	0,5823	0,5792	-0,0032
12,5	-37	10,3079	-3,7357	0,6056	0,6082	0,0027
12,6	-40,3	10,3637	-3,9043	0,627	0,6384	0,0114
12,7	-43,5	10,4178	-4,0723	0,6474	0,6666	0,0193
12,8	-47,6	10,4871	-4,2397	0,6622	0,7011	0,0389
12,9	-49,2	10,5142	-4,4065	0,6865	0,714	0,0274
13	-52,8	10,575	-4,5727	0,6998	0,7417	0,0419

SATS	2						
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	563,7	-2,5	0	
KS	=	0,9941	-47,91304	0	-0,00035	0	0
KS	=	0					
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	459	1,7724	23,3007	-0,9131	-0,9083	0,0048
1	455,2	1,8386	20,5908	-0,8871	-0,8948	-0,0077
2	450,6	1,9185	17,9974	-0,883	-0,8762	0,0068
2,5	448,2	1,96	16,7421	-0,8691	-0,8654	0,0036
3	445,7	2,0033	15,5133	-0,8497	-0,8534	-0,0037
3,5	442,9	2,0515	14,31	-0,8339	-0,839	-0,005
4	439,8	2,1047	13,1315	-0,8188	-0,8217	-0,0029
4,5	436,2	2,1664	11,9771	-0,8094	-0,7999	0,0095
5	432,7	2,2263	10,8461	-0,7776	-0,7769	0,0007
5,4	429,6	2,2793	9,9575	-0,7509	-0,7551	-0,0042
5,8	425,9	2,3424	9,0831	-0,7307	-0,7272	0,0035
6	424,5	2,3663	8,6511	-0,703	-0,7162	-0,0131
6,2	422	2,4089	8,2225	-0,7015	-0,6958	0,0057
6,4	419,9	2,4447	7,7972	-0,6852	-0,6781	0,0071
6,6	418,2	2,4736	7,3753	-0,6567	-0,6634	-0,0067
6,8	415,9	2,5127	6,9567	-0,6381	-0,643	-0,0049
7	413,4	2,5552	6,5414	-0,6193	-0,6202	-0,0009

7,2	410,9	2,5977	6,1292	-0,5965	-0,5969	-0,0005
7,4	408,2	2,6436	5,7202	-0,5729	-0,5713	0,0016
7,6	406,1	2,6792	5,3144	-0,5372	-0,5511	-0,0138
7,8	403	2,7318	4,9117	-0,5119	-0,521	-0,0091
8	400	2,7827	4,512	-0,4811	-0,4917	-0,0106
8,2	396,6	2,8404	4,1154	-0,4506	-0,4586	-0,008
8,4	392,9	2,9031	3,7217	-0,4186	-0,423	-0,0045
8,5	391	2,9353	3,526	-0,4013	-0,405	-0,0037
8,6	388,9	2,9708	3,3311	-0,3844	-0,3855	-0,001
8,7	386,8	3,0064	3,1368	-0,3664	-0,3662	0,0002
8,8	384,6	3,0437	2,9433	-0,3479	-0,3466	0,0013
8,9	382,2	3,0843	2,7506	-0,3294	-0,3257	0,0037
9	381	3,1046	2,5585	-0,3036	-0,3155	-0,0119
9,1	378,4	3,1486	2,3672	-0,2843	-0,294	-0,0097
9,2	375,6	3,196	2,1765	-0,2647	-0,2719	-0,0072
9,3	372,9	3,2417	1,9866	-0,2434	-0,2516	-0,0081
9,4	369,7	3,2959	1,7974	-0,2228	-0,2288	-0,006
9,5	366	3,3585	1,6089	-0,2024	-0,2044	-0,002
9,6	362	3,4262	1,4211	-0,1812	-0,1802	0,001
9,7	357,8	3,4972	1,2339	-0,1589	-0,1573	0,0016
9,8	352,7	3,5835	1,0475	-0,1367	-0,1327	0,004
9,9	346,6	3,6866	0,8618	-0,1142	-0,1077	0,0066
10	343	3,7477	0,6767	-0,0869	-0,0949	-0,008
10,1	329	3,9843	0,4923	-0,0679	-0,0573	0,0106
10,2	321,9	4,1044	0,3086	-0,0403	-0,0441	-0,0038
10,3	298,7	4,4966	0,1255	-0,0164	-0,0183	-0,0019
10,4	69,6	8,3694	-0,0568	0,0091	0,0176	0,0084
10,5	44,2	8,7988	-0,2385	0,0397	0,0459	0,0061
10,6	36,8	8,9239	-0,4196	0,071	0,0603	-0,0107
10,7	25,7	9,1116	-0,6	0,1013	0,0899	-0,0114
10,8	17,1	9,2569	-0,7798	0,1315	0,1213	-0,0102
10,9	10,6	9,3668	-0,9588	0,1616	0,151	-0,0106
11	4,8	9,4649	-1,1373	0,1914	0,1822	-0,0092
11,1	-0,3	9,5511	-1,3151	0,2211	0,2137	-0,0074
11,2	-4,9	9,6288	-1,4923	0,2505	0,2453	-0,0052
11,3	-9,7	9,71	-1,6688	0,2793	0,2815	0,0022
11,4	-11,7	9,7438	-1,8447	0,3098	0,2975	-0,0122
11,5	-15,5	9,808	-2,02	0,3385	0,3294	-0,0091

11,6	-19	9,8672	-2,1947	0,367	0,3601	-0,0069
11,7	-22,4	9,9247	-2,3687	0,3951	0,3911	-0,004
11,8	-25,6	9,9788	-2,5421	0,4229	0,4212	-0,0018
11,9	-28,9	10,0346	-2,7149	0,4501	0,4528	0,0027
12	-30,6	10,0633	-2,8871	0,4793	0,4692	-0,0101
12,1	-33,6	10,114	-3,0587	0,5059	0,4984	-0,0075
12,2	-36,5	10,163	-3,2296	0,532	0,5265	-0,0055
12,3	-39,7	10,2171	-3,4	0,5567	0,5575	0,0007
12,4	-42,8	10,2695	-3,5698	0,5807	0,587	0,0063
12,5	-47,6	10,3507	-3,739	0,5983	0,6314	0,0331
12,6	-49,2	10,3777	-3,9075	0,6248	0,6458	0,021
12,7	-52,6	10,4352	-4,0755	0,644	0,6755	0,0315
12,8	-56	10,4927	-4,2429	0,6613	0,7038	0,0425
12,9	-59,4	10,5501	-4,4098	0,6765	0,7306	0,0541

LOG	beta	2 =	2,7683	+-	0,0096
LOG	beta	3 =	-10,1169	+-	0,0117
0,02245					

Apéndice 10. Tablas de datos para el sistema Zc – Prolina, extraídos del programa mínimos cuadrados generalizados LETAGROP para el cálculo de las constantes.

TABLA de DATOS EXPERIMENTALES							
SATS	1						
AS	=	0,02365	0,00702	0	-0,1	0	0
AS	=	44,5	0	565,4	-11,9	0	
KS	=	0,21817	-27,42749	0	-0,0003	0	0
KS	=	0					
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	461,2	1,7534	23,3465	-0,8125	-0,7977	0,0149
1	457,6	1,8159	20,6356	-0,78	-0,7735	0,0065
2	453,7	1,8834	18,0413	-0,7386	-0,7451	-0,0064
3	449,3	1,9591	15,5562	-0,6949	-0,7106	-0,0157
3,5	446,7	2,0038	14,3525	-0,6821	-0,689	-0,0068
4	444,2	2,0467	13,1736	-0,6508	-0,6674	-0,0166

4,5	441	2,1014	12,0188	-0,6434	-0,6389	0,0045
5	438,1	2,151	10,8873	-0,606	-0,6121	-0,0061
5,5	434,6	2,2108	9,7784	-0,58	-0,579	0,001
5,8	432,4	2,2483	9,1236	-0,56	-0,5578	0,0022
6	431,2	2,2688	8,6915	-0,5344	-0,5462	-0,0118
6,2	429,2	2,3028	8,2627	-0,5329	-0,5266	0,0062
6,4	427,8	2,3267	7,8373	-0,509	-0,5129	-0,0039
6,6	426	2,3573	7,4153	-0,4945	-0,4953	-0,0008
6,8	424,1	2,3896	6,9965	-0,4794	-0,4767	0,0027
7	422,1	2,4236	6,581	-0,4634	-0,4572	0,0062
7,2	420,1	2,4576	6,1687	-0,4439	-0,4379	0,0061
7,4	417,8	2,4967	5,7595	-0,4275	-0,4159	0,0117
7,6	416,1	2,5256	5,3535	-0,3956	-0,3998	-0,0042
7,8	413,6	2,568	4,9507	-0,3762	-0,3766	-0,0004
8	410,9	2,6139	4,5508	-0,3559	-0,3522	0,0037
8,2	408,1	2,6614	4,1541	-0,3329	-0,3276	0,0052
8,4	405,8	2,7004	3,7603	-0,2992	-0,3082	-0,009
8,6	401,7	2,7699	3,3695	-0,284	-0,2751	0,0088
8,7	399,8	2,8021	3,1752	-0,2721	-0,2606	0,0115
8,8	398,9	2,8173	2,9816	-0,2489	-0,2539	-0,005
8,9	396,9	2,8512	2,7888	-0,2359	-0,2394	-0,0035
9	394,9	2,8851	2,5966	-0,2216	-0,2255	-0,0039
9,1	391,9	2,9359	2,4052	-0,2138	-0,2057	0,0081
9,2	389,5	2,9765	2,2145	-0,1992	-0,1908	0,0084
9,3	386,8	3,0222	2,0245	-0,185	-0,1751	0,0099
9,4	383,8	3,073	1,8352	-0,1708	-0,1589	0,012
9,5	382,2	3,1001	1,6467	-0,1474	-0,1507	-0,0033
9,6	378,8	3,1577	1,4588	-0,1322	-0,1345	-0,0023
9,7	374,8	3,2253	1,2716	-0,1174	-0,1174	0
9,8	370,3	3,3015	1,0851	-0,1018	-0,1004	0,0014
9,9	365,1	3,3894	0,8993	-0,0856	-0,0835	0,002
10	358,8	3,496	0,7141	-0,0689	-0,0666	0,0023
10,1	350,5	3,6365	0,5297	-0,0522	-0,0491	0,0031
10,2	338,8	3,8343	0,3459	-0,0349	-0,0317	0,0032
10,3	317,6	4,1927	0,1628	-0,0173	-0,0141	0,0032
10,4	118,9	7,5517	-0,0197	0,0034	0,0003	-0,0031
10,5	4,4	9,4872	-0,2015	0,029	0,024	-0,005
10,6	-7,3	9,685	-0,3826	0,0572	0,0373	-0,0199

10,7	-21,8	9,9302	-0,5631	0,0814	0,0638	-0,0176
10,8	-31,8	10,0992	-0,7429	0,1048	0,0914	-0,0134
10,9	-39,4	10,2277	-0,922	0,1276	0,1191	-0,0084
11	-45,5	10,3308	-1,1006	0,1499	0,1464	-0,0035
11,1	-50,7	10,4187	-1,2784	0,1715	0,1735	0,002
11,2	-55,3	10,4965	-1,4557	0,1924	0,2007	0,0083
11,3	-59,5	10,5675	-1,6323	0,2124	0,2282	0,0158

SATS		2					
AS	=		0,02365	0,00702	0	-0,1	0
AS	=		44,5	0	567,7	-19,2	0
KS	=		-0,65513	47,53803	0	-0,00026	0
KS	=		0				
V	E	pH	Htot	Z	Z	*	
B	B	B					

0	463,8	1,7538	23,393	-0,8211	-0,7975	0,0235
1,2	459,4	1,827	20,1529	-0,7692	-0,769	0,0003
2	456	1,8835	18,0857	-0,7458	-0,745	0,0008
3	451,5	1,9586	15,5997	-0,6993	-0,7108	-0,0115
3,5	448,9	2,002	14,3956	-0,6826	-0,6898	-0,0073
4	446,2	2,0472	13,2162	-0,6592	-0,6672	-0,008
4,5	443,4	2,0941	12,061	-0,6288	-0,6428	-0,014
5	440,2	2,1477	10,929	-0,6041	-0,6139	-0,0099
5,5	437	2,2014	9,8197	-0,5651	-0,5842	-0,0191
6	433,3	2,2635	8,7324	-0,5305	-0,5491	-0,0186
6,2	431,1	2,3005	8,3035	-0,5352	-0,528	0,0072
6,4	429,4	2,3291	7,8779	-0,5199	-0,5115	0,0084
6,6	428	2,3527	7,4557	-0,4934	-0,498	-0,0046
6,8	426,1	2,3846	7,0368	-0,4782	-0,4796	-0,0014
7	424,6	2,4099	6,6211	-0,45	-0,4651	-0,0151
7,2	422	2,4536	6,2086	-0,4452	-0,4401	0,0051
7,4	420,3	2,4823	5,7994	-0,4162	-0,424	-0,0077
7,6	417,9	2,5227	5,3932	-0,3989	-0,4014	-0,0025
7,8	415,4	2,5648	4,9902	-0,3794	-0,3783	0,0011
8	412,7	2,6103	4,5902	-0,3592	-0,354	0,0052

8,2	410,1	2,6542	4,1933	-0,3334	-0,3313	0,0021
8,4	406,9	2,7081	3,7994	-0,3118	-0,3044	0,0074
8,6	403,4	2,7672	3,4084	-0,2888	-0,2764	0,0125
8,8	400	2,8246	3,0204	-0,2598	-0,2507	0,0091
9	396,9	2,8769	2,6353	-0,2239	-0,2288	-0,0049
9,1	393,6	2,9326	2,4438	-0,2189	-0,207	0,012
9,2	392,4	2,9529	2,253	-0,1957	-0,1994	-0,0037
9,3	388,6	3,017	2,063	-0,1897	-0,1769	0,0128
9,4	387,2	3,0407	1,8736	-0,1662	-0,1691	-0,0029
9,5	382,9	3,1133	1,6849	-0,1581	-0,1469	0,0112
9,6	379,3	3,1741	1,497	-0,1433	-0,1302	0,0131
9,7	376,1	3,2282	1,3097	-0,1246	-0,1167	0,0079
9,8	371,8	3,3008	1,1232	-0,1083	-0,1005	0,0077
9,9	366,4	3,392	0,9373	-0,0926	-0,0831	0,0095
10	363,1	3,4478	0,7521	-0,069	-0,0738	-0,0048
10,1	355,6	3,5744	0,5675	-0,0526	-0,0562	-0,0036
10,2	338,5	3,8635	0,3837	-0,0432	-0,0297	0,0135
10,3	328,9	4,0258	0,2005	-0,0186	-0,0206	-0,002
10,4	279,3	4,8643	0,018	-0,0008	-0,003	-0,0023
10,5	21,4	9,224	-0,1639	0,0253	0,0132	-0,0121
10,6	-7,8	9,7176	-0,3451	0,0498	0,0401	-0,0097
10,7	-21,8	9,9543	-0,5256	0,0738	0,0672	-0,0066
10,8	-31,5	10,1182	-0,7055	0,097	0,0951	-0,0019
10,9	-38,9	10,2433	-0,8847	0,1196	0,123	0,0033
11	-42	10,2957	-1,0633	0,1468	0,1366	-0,0102
11,1	-47,7	10,3921	-1,2412	0,1682	0,1649	-0,0033
11,2	-52,5	10,4732	-1,4185	0,1893	0,1923	0,003
11,3	-56,9	10,5476	-1,5952	0,2093	0,2203	0,011

LOG	beta	2	=	2,3492	+-	0,0068
LOG	beta	3	=	-11,0966	+-	0,0244