

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON
AMINOACIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.**

SISTEMA H^+ -Mo(VI)-TREONINA (NaCl 1,0M / 25 °C)

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

Caracas, octubre 2015

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOACIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.

SISTEMA H^+ -Mo(VI)-TREONINA (NaCl 1,0M / 25 °C)

Presentado por el Br. Rudy Rodríguez, 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. José Daniel Martínez

(Tutor)

Dra. Marisol Ortega

(Jurado)

Dr. Yohar Hernández

(Jurado)

Yo Dra. Mary Lorena Araujo y Dr. José Martínez, Profesores Investigadores Titular y Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

Certificamos que, el presente seminario de Investigación, titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOACIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.

SISTEMA H^+ -Mo(VI)-TREONINA (NaCl 1,0M / 25 °C)

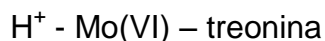
Que presenta el Br. Rudy Rodríguez, C.I. 20.211.042, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los siguientes sistemas:



por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25 °C y en NaCl 1,0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos en equilibrio expresados según las funciones, $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Ci}(pH)$, $\theta_{Bi}(pH)$ y $E(V)$, fue realizado empleando los programas de mínimos cuadrados LETAGROP y LETAGROP/FONDO, obteniéndose los valores de las constantes en términos de $\log \beta_{por}$ para la protonación de la treonina y de los complejos del sistema H^+ -Mo(VI)-treonina. Las siguientes tablas, reúnen las constantes de protonación y de formación de éstos sistemas.

Tabla I. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$ y valores de pK_a calculados, para el sistema H^+ -treonina obtenidas en el nivel C^- , en NaCl 1,0 M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$\text{C}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}$	8,97(1)
$\text{C}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}^+$	11,21(2)
$\sigma(\theta_C)$	0,023
pK_{a1}	2,24(3)
pK_{a2}	8,97(1)

Tabla II. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina, en NaCl 1,0 M a 25 °C, para las relaciones de ligando-metal **R**, 4:1 y 8:1.

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
		θ_c	θ_b	θ_{cf}	θ_{bf}
$[MoO_3C]^-$	0,1,1	7,9(2)	7,9(1)	8,15(8)	8,17(7)
$[(OH)(MoO_3)C]^{2-}$	-1,1,1	3,39(6)	3,34(5)	3,55(7)	3,52(7)
$[H(MoO_3)C_2]^-$	1,1,2	17,8<18,2	17,7<18,0	18,70(7)	18,5(1)
$\sigma(\theta_c)$		0,022			
$\sigma(\theta_b)$			0,086		
$\sigma(\theta_{cf})$				0,097	
$\sigma(\theta_{bf})$					0,129

Agradecimientos

A mis profesores, desde educación primaria hasta universitaria, quienes me transmitieron su conocimiento, solventaron mis dudas y sembraron en mí las ganas de estudiar y hacer ciencia, así como me instruyeron en ser una persona integral. Con sus herramientas de enseñanza me guiaron en mi proceso de aprendizaje y sin ello no sería posible el día de hoy estar en este lugar.

A mis tutores, la Dra. Mary Lorena Araujo y el Dr. José Daniel Martínez, que me guiaron durante toda la realización de este trabajo especial de grado, con su apoyo incondicional, dedicación y paciencia, además de sus sugerencias oportunas tanto en la realización del seminario de investigación como en el presente trabajo, y su criterio científico que permitió la correcta interpretación de cada resultado arrojado.

A mi familia y amigos, que me inculcaron valores para mi formación y me apoyaron en todo momento. De ellos y de mí misma obtengo la determinación para seguir mis metas, además de momentos especiales que quedan marcados en mi memoria.

INDICE

	pág.
SIMBOLOS	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Generalidades del molibdeno	3
1.2. Química del molibdeno (VI) en disolución acuosa	8
1.3. Aminoácidos	12
1.3.1. Treonina	15
1.4. Complejos de Mo(VI) con treonina	16
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
2.1. Constantes de estabilidad	19
2.2. Ley de acción de masas	21
2.3. Análisis de datos en el equilibrio	23
2.4. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$	28
3. OBJETIVOS	30
3.1. Objetivo general	31
3.2. Objetivos específicos	31
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
4.1. Reactivos y disoluciones	33
4.2. Instrumentos de medida	34
4.3. Procedimiento de medida	35
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J	38
5.2. Sistema H^+ -treonina	39
5.3. Sistema H^+ -Mo(VI)-treonina	42
6. CONCLUSIONES	51
7. RECOMENDACIONES	53
8. BIBLIOGRAFÍA	55
9. APÉNDICES	60

SÍMBOLOS

$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S /EV
E_0	Potencial estándar de la pila (mV) REF // S /EV
J	Constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida
REF	Semipila de referencia
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte
{OH}	Disolución de base fuerte
{mi}	Medio iónico inerte, NaCl 1.0 M
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
h, b, c	Concentración en equilibrio de H^+ , MoO_4^{2-} , Treonina
H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , MoO_4^{2-} , treonina
β_{pqr}	Constante de estabilidad para un complejo (p, q, r)
M	moles/L
mM	milimoles/L
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
pH	$-\log h$
pK_a	$-\log([H_{p-1}C] * h/[H_pC])$
$\sigma(\theta)$	Desviación estándar $\sigma = \sqrt{U/Ns * Np - Nk}$
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
θ_B, θ_C	n° medio de H^+ asociados por mol de metal o del ligando

1. Introducción

1.1 Generalidades del molibdeno

El principal mineral del molibdeno es la molibdenita (MoS_2), pero también se encuentra en molibdatos tales como PbMoO_4 (volfenita) y MgMoO_4 . Las pequeñas cantidades de MoS_2 contenidas en los minerales se concentran por el proceso de flotación de espuma; el concentrado se convierte posteriormente en MoO_3 el cual, después de su purificación, se reduce al metal por medio del hidrógeno.¹

Los compuestos de molibdeno se usan en los catalizadores para la refinación del petróleo, en la fabricación de esmaltes cerámicos y la de pigmentos de color rojo y naranja. El sulfuro de molibdeno puro MoS_2 se usa como lubricante a elevada temperatura.²

El metal no es atacado por ácido con facilidad; el ácido nítrico produce un ataque inicial sobre el molibdeno pero su superficie se pasiva rápidamente. Se disuelve en una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico. A bajas temperaturas no reacciona con oxígeno; sin embargo al elevar la temperatura produce el trióxido correspondiente. Lo mismo ocurre en la reacción con cloro, sin embargo, con el flúor reacciona aún a temperatura ambiente.³

El estado del molibdeno es sólido. Es un elemento químico de aspecto gris metálico y pertenece al grupo de los metales de transición. Su número atómico es 42, de símbolo químico Mo. El punto de fusión del molibdeno es de 2896 Kelvin. Su punto de ebullición es de 4912 Kelvin. Tiene un total de 42 electrones cuya distribución es la siguiente: En la primera capa 2 electrones, en la segunda 8 electrones, en su tercera capa 18 electrones, en la cuarta 13 electrones y en la quinta capa tiene 1 electrón (configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^55s^1$).⁴ En la **tabla 1**, se resumen algunas de las propiedades de este metal.

Tabla 1. Propiedades del molibdeno.⁴

<i>Símbolo químico</i>	Mo
<i>Número atómico</i>	42
<i>Grupo</i>	6
<i>Período</i>	5
<i>Aspecto</i>	Gris metálico
<i>Bloque</i>	d
<i>Densidad</i>	10280 kg/m ³
<i>Masa atómica</i>	95,94 uma
<i>Radio medio</i>	145pm
<i>Radio atómico</i>	190pm
<i>Radio covalente</i>	154pm
<i>Configuración electrónica</i>	[Kr]4d ⁵ 5s ¹
<i>Electrones por capa</i>	2,8,18,13,1
<i>Estados de oxidación</i>	2,3,4,5,6
<i>Óxido</i>	Ácido fuerte
<i>Estructura cristalina</i>	Cúbica centrada en el cuerpo
<i>Estado</i>	Sólido
<i>Punto de fusión</i>	2896 K
<i>Punto de ebullición</i>	4912 K
<i>Calor de fusión</i>	32 kJ/mol
<i>Presión de vapor</i>	3,47 Pa a 3000 K
<i>Electronegatividad</i>	2,16
<i>Calor específico</i>	250 J/(K*kg)
<i>Conductividad eléctrica</i>	18,7*10 ⁶ S/m
<i>Conductividad térmica</i>	139 W/(K*m)

Está íntimamente relacionado con el funcionamiento de las enzimas llamadas nitrogenasas, que hacen que el N_2 atmosférico se reduzca a NH_3 o sus derivados, con enzimas relacionadas con la reducción de los nitratos, y además, en otros procesos biológicos. Diversos aspectos de la química del molibdeno han sido intensamente estudiados durante la última década, debido principalmente a su posible relación con los procesos biológicos.¹

Es el único elemento de la segunda serie de transición al que se le ha reconocido su esencialidad. El molibdeno se encuentra en la naturaleza en el intervalo de las partes por millón (ppm). Se encuentra en una cantidad importante en el agua de mar en forma de molibdatos (MoO_4^{2-}), y los seres vivos pueden absorberlo fácilmente de esta forma.⁵ En el organismo están presentes unos 9 mg de molibdeno, cuyas mayores cantidades están en los riñones, el hígado, el intestino delgado y las glándulas suprarrenales, en su mayoría formando parte de enzimas. La concentración de molibdeno en la sangre varía con la ingesta, pero tiene una media de 5 ng/mL.⁶

La química del molibdeno es tanto variada como versátil. Se conocen estados de oxidación que van desde el -2 hasta el +6, pero en solución acuosa sólo se conocen desde el +2. En la **tabla 2** se resume la estereoquímica del molibdeno con diferentes tipos de ligandos. Luego, la química acuosa y las hidroxoespecies formadas se muestran en la **tabla 3**.

Tabla 2. Estados de oxidación y estereoquímica del molibdeno¹

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplos
Mo ^{-II}	5	¿?	[Mo(CO) ₅] ²⁻
Mo ⁰ , d ⁶	6	Octaédrica	[Mo(CO) ₅ I] ⁻
Mo ^I , d ⁵	6 ^a 7 ^a	Complejo π	(C ₆ H ₆) ₂ Mo ⁺ , η ⁵ -C ₅ H ₅ MoC ₆ H ₆ , [η ⁵ -C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃] ₂
Mo ^{II} , d ⁴	5	Complejo π Enlace cuádruple M-M	Mo ₂ (O ₂ CR) ₄
	6	Octaédrica	Mo(diars) ₂ X ₂
	7	Prisma trigonal rematado	[Mo(CNR) ₇] ²⁺
	9	Compuesto de cúmulo	Mo ₆ Cl ₁₂
Mo ^{III} , d ³	4	Enlace triple M-M	Mo ₂ (OR) ₆
	6	Octaédrica	[MoCl ₅] ⁻³
	7	Dodecaédrica	[Mo(CN) ₇ (H ₂ O)] ⁴⁻
Mo ^{IV} , d ²	8 ^a	π Complejo	(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ MoCl ₂
	4	Tetraédrica	Mo(NMe ₂) ₄
	6	Octaédrica	[Mo(NSC) ₆] ²⁻
Mo ^V , d ¹	5	Bpt	MoCl _{5(g)}
	6	Octaédrica	Mo ₂ Cl _{10(s)}
	8	Dodecaédrica antiprisma cuadrado	[Mo(CN) ₈] ³⁻
Mo ^{VI} , d ⁰	4	Tetraédrica	MoO ₄ ²⁻
	5	¿?	MoOF ₄
	6	Octaédrica	MoO ₆
	7	Bipirámide pent. Dist.	K ₂ [MoO(O ₂)ox]
	8	¿?	MoF ₈ ²⁻

^aSi C₆H₆ y η⁵-C₅H₅ ocupan tres sitios de coordinación

Tabla 3. Hidroxoespecies del Molibdeno en los diferentes estados de oxidación en disolución acuosa.⁷

Estado de Oxidación	Nuclearidad	Especie	Color de la disolución
Mo (II)	Dímero	$\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	Rojo
Mo (III)	Monómero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Amarillo pálido
Mo (III)	Dímero	$\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	Verde
Mo (IV)	Trímero	$\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$	Rojo
Mo (V)	Dímero	$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$	Naranja
Mo (VI)	Monómero ($\text{pH} > 7$)	MoO_4^{2-}	Incoloro
	Polímeros ($\text{pH} < 7$)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	

Las relaciones recíprocas en la química del Mo(III), Mo(V) y Mo(VI) en soluciones acuosas esencialmente, son bastante complicadas.¹ En la **figura 1** se muestra la relación entre las formas no complejas del Mo en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ acuoso.

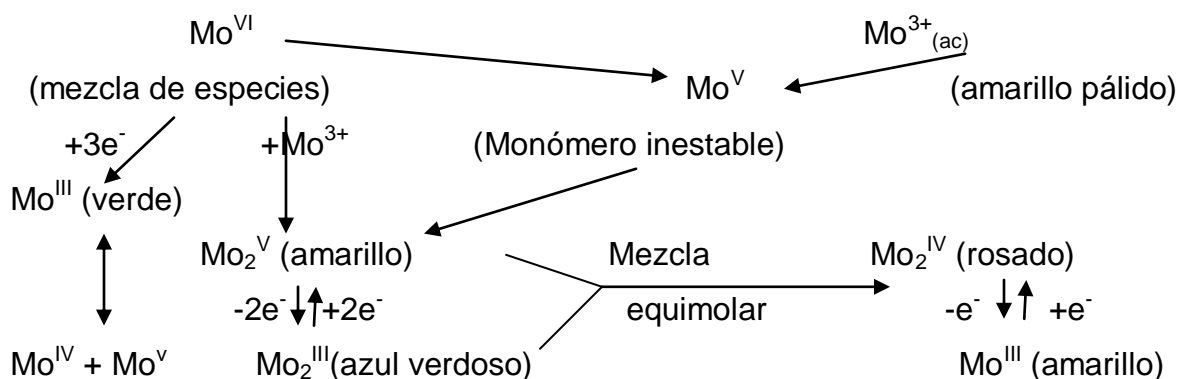


Figura 1. Relación entre las formas no complejas del Mo(III), Mo(IV), Mo(V) y Mo(VI) en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ acuoso.¹

1.2. Química del molibdeno (VI) en solución acuosa

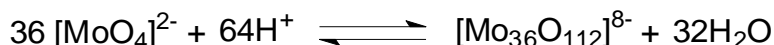
A pesar de que los compuestos de Mo(VI) son ampliamente utilizados en la oxidación de moléculas orgánicas (catálisis), la química de estos compuestos está lejos de ser clara debido a la complejidad de la polimerización, el estado de la química de los isopolimolibdatos, obtenidos en la acidificación de una solución de molibdato no está bien entendido.⁸ El estado de oxidación (VI) del molibdeno, es el más estable de este metal.

A $pH > 7$ el Mo (VI) solo está presente en la especie monomérica MoO_4^{2-} , pero en la zona ácida y a altas temperaturas ocurre la polimerización, **figura 2**, generando las especies octaédricas $[Mo_7O_{24}]^{4-}$ y $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, brevemente Mo_7 y Mo_8 ,^{9,10} lo cual supuestamente se debe a que en la zona básica el intercambio con el H_2O es bastante lento;¹¹ este intercambio se hace más rápido al disminuir el pH debido a la alta reactividad del ion $[MoO_4]^{2-}$ a la protonación para formar el ion $[MoO_3(OH)]^-$,¹² que a su vez tiene el efecto de inducir el cambio de índice de coordinación de cuatro a seis al pasar de la forma $[MoO_3(OH)]^-$ a $[Mo(OH)_6]^{13}$.

Sin embargo, hasta ahora en el intervalo $2 < pH < 7$ no se han detectado en equilibrio especies con 2-6 átomos de molibdeno, sino que solamente se forman especies de fórmula $H_n Mo_7 O_{24}^{6-n}$ ($n=0-3$) y $H_m Mo_8 O_{26}^{-4}$ ($m=0-1$).¹⁴

En la década de los 60, Sasaki y Sillén^{8,9,15} estudiaron la protonación del ion MoO_4^{2-} y describieron la presencia entre pH 2-7 de los isopolimolibdatos $Mo_7 O_{24} H_n^{n-6}$ ($n=0-3$) y de una especie con 19 átomos de molibdeno en el intervalo de pH 1-2. Pero en 1973, Tytko¹⁶ utilizando espectroscopia Raman, ultracentrifugación, difracción de rayos X y medidas de $emf(H)$ demostraron que este complejo no tiene 19 sino 36 átomos de molibdeno, sugiriendo que la especie

que domina es el isopolimolibdato $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$, formado según el esquema de reacción [1] y cuya constante de estabilidad es $\beta_{64,36}=10^{373,19\ 13}$.



[1]

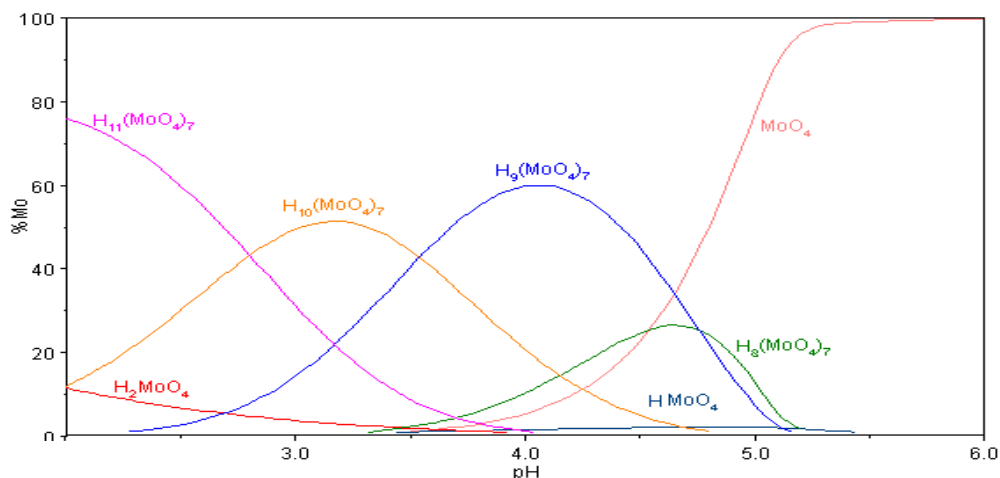


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-}$, $B = 5,0 \text{ mM}$ ($\text{NaCl } 1,0 \text{ M}$, 25°C).^{8,9} (las cargas de los complejos sobre la figura se omiten por brevedad).

Los monómeros y dímeros del ion acuoso Mo(VI) $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ y $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_{9-n}(\text{H}_2\text{O})_{1+n}]^{1+n}$ están presentes en equilibrio. La dimerización del monómero $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ a $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ se ha investigado vía UV-Vis en disoluciones de HClO_4 6,0 M, donde existen las especie diméricas.¹⁷ En la década de los 70 se reportaron evidencias experimentales que sugieren la formación del ion MoO_2^{+2} , además la formación de cationes monoméricos $\text{MoO}_3\text{H}_n^{+n}$ ($n=0-2$) y la existencia de dímeros catiónicos del tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^+$ ($n=0-1$) y $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ en HClO_4 8,0 M.¹⁸

En la **tabla 4** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ obtenidas en NaCl 1,0 M, 25°C, del sistema $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-}$.¹⁴

Tabla 4. Constantes de formación en términos de β_{pqr} para el sistema $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-}$ reportadas en la bibliografía en NaCl 1,0 M, 25°C.¹⁴

Reacciones	Log β_{pq} (3σ)
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMoO}_4^-$	3,47(4)
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$	7,22(1)
$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	52,85(2)
$\text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	57,61(2)
$\text{MoO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	61,15(3)
$\text{MoO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$	63,95(3)
$\sigma(\theta_B)$	0,006

A nivel estructural, en los polimolibdatos más complejos, el Mo se encuentra exclusivamente con coordinación octaédrica, esto se cumple en las especies de fórmula $\text{H}_n\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-n}$ ($n=0-3$) y $\text{H}_m\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$ ($m=0-1$). En la **figura 3** se muestran algunas estructuras de los polimolibdatos, de una manera esquemática convencional que sugiere, incorrectamente, que los octaedros MoO_6 son regulares. Realmente en todos los casos los átomos metálicos se desplazan hacia los átomos exteriores (terminales) de oxígeno. No obstante representaciones estructurales de este tipo se usan mucho ya que presentan un cuadro general satisfactorio.¹

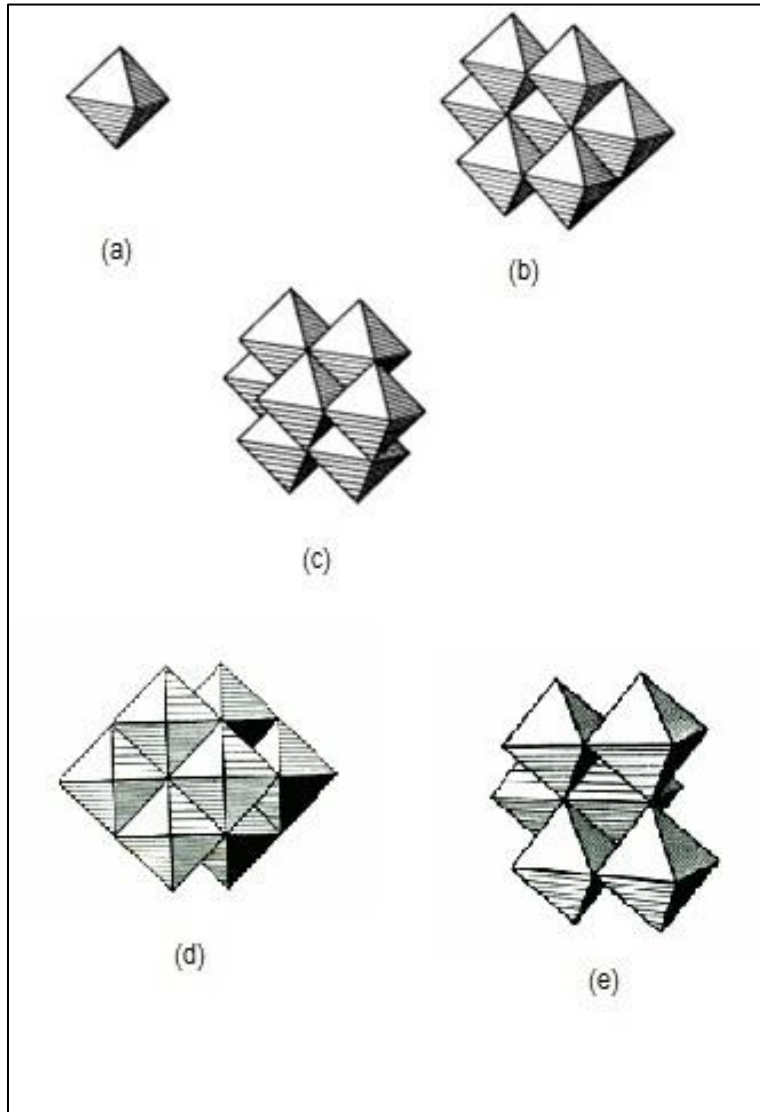


Figura 3. Algunas de las estructuras conocidas como polimolibdatos. a) Representación diagramática del ión MoO₆, octaedro usado para mostrar las estructuras de algunos isomolibdatos. b) La estructura del anión paramolibdato [Mo₇O₂₄]⁶⁻. c) La estructura del anión octamolibdato [Mo₈O₂₆]⁴⁻. d) Vista del ión [Mo₈O₂₆]⁴⁻. e) Porción común de los iones.¹

1.3 Aminoácidos

Cuando los grupos funcionales orgánicos carboxilo y amino se hallan presentes en una misma molécula, los aminoácidos resultantes presentan algunas de las propiedades de las aminas y los ácidos. Estos aminoácidos poseen, además, una química particular que los hace merecedores de especial atención pero, sobre todo, constituyen las unidades estructurales de ciertos polímeros naturales como los péptidos y las proteínas. Como tales los aminoácidos son los constituyentes de los sistemas vivos.¹⁹

Todos los aminoácidos que forman parte de los sistemas vivos son α -aminoácidos. Se designan así por estar el grupo amino sobre el carbono α . Existen 20 α -aminoácidos que se hallan ampliamente distribuidos en la naturaleza y que difieren en el sustituyente R. (El aminoácido cíclico prolina es el único que no se adapta a la estructura general). En la **figura 4** se muestra la estructura general.

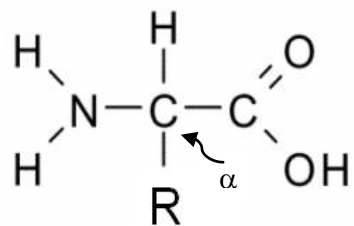


Figura 4. Estructura general de un α -aminoácido

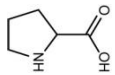
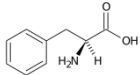
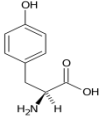
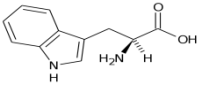
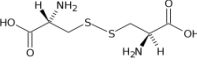
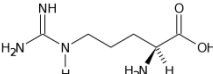
Los aminoácidos presentan una carga positiva en soluciones ácidas (pH bajo) y carga negativa en soluciones básicas (pH alto). La concentración de ión

hidrógeno, a la cual el aminoácido no muestra tendencia a emigrar hacia ninguno de los electrodos, se denomina punto isoeléctrico. En medios ácidos fuertes, tanto el grupo amino como el grupo ácido se encuentran protonados, al subir el *pH* se desprotona el grupo más ácido, H de menor pKa, formándose una especie neutra llamada Zwitterión. Cuando el aminoácido se encuentra en medios básicos pierde el protón del grupo amino, dando lugar a la especie desprotonada. Entonces en el *pH* isoeléctrico o punto isoeléctrico la concentración de Zwitterión es máxima (el aminoácido no presenta carga neta).²⁰

Los aminoácidos pueden ser clasificados de acuerdo a la estructura de sus cadenas laterales, específicamente basándose en la polaridad de estos grupos, en base a esto tenemos.²¹

- Aminoácidos con grupos R no polares: Los grupos R en esta clase de aminoácidos son no polares e hidrofóbicas, estos son grupos R alifáticos (alanina, valina, leucina, isoleucina y prolina), una que contiene azufre (metionina), y tres anillos aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptófano), estos últimos relativamente no polares.²¹
- Aminoácidos con grupos R polares: Son mas solubles en agua que el grupo anterior, debido a que sus grupos R presentan grupos funcionales sin carga, capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua, estos incluyen (serina, treonina, cisteína, asparagina y glutamina)²¹
- Aminoácidos cargados positivamente (básicos): Son los que presentan grupos R más hidrófilos, poseen carga positiva neta a *pH* 7 y están constituidos por (lisina, arginina e histidina)²¹
- Aminoácidos cargados negativamente (ácidos): También poseen grupos R hidrófilos pero con una carga neta negativa a *pH* 7, son aspartato y glutamato, cada uno de los cuales tienen un segundo grupo carboxilo.²¹

Tabla 5. Aminoácidos esenciales, punto isoeléctrico. ²⁰

Nombre	Símbolo	Fórmula	Punto isoeléctrico
Glicocola (glicina)	Gli	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5,97
Alanina	Ala	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$	6,00
Valina	Val	$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	5,96
Leucina	Leu	$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	5,98
Prolina	Pro		6,30
Fenilalanina	Fen		5,48
Tirosina	Tir		5,66
Triptófano	Tri		5,89
Cisteína	CiSH	$\text{HS-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$	5,05
Cistina	CiS.SCi		4Tr,8
Metionina	Met	$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	5,74
Serina	Ser	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5,68
Treonina	Tre	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5,60
Ácido aspártico	Asp	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	2,77
Ácido glutámico	Glu	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	3,22
Lisina	Lis	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	9,74
Arginina	Arg		10,76

1.3.1. Treonina

La treonina, **figura 5** (abreviada Tre o T) es un aminoácido esencial polar, no cargado a pH neutro, al igual que la serina tiene una cadena lateral hidroxilada ($\text{CH}_3\text{-CHOH}$ -también se les denomina hidroxiaminoácidos). En éste el grupo OH está en conexión con el grupo α del aminoácido por medio de la posición 1 del etanol, dando lugar a una estructura de alcohol secundario en el grupo R. ²²

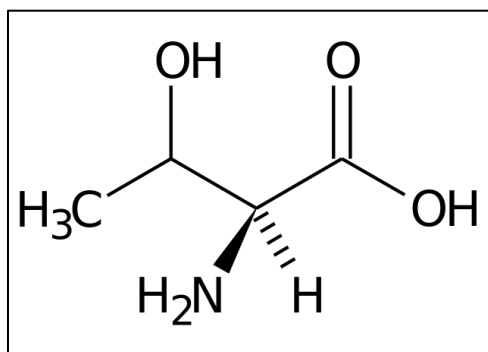


Figura 5. Estructura del aminoácido treonina.²²

La treonina es un aminoácido esencial que actúa de manera conjunta con la metionina y el ácido aspártico; es decir, actúa conjuntamente tanto con un aminoácido esencial como con otro no esencial. Su principal labor, es la de metabolizar aquellas grasas que se depositan en determinados órganos, como es el caso del hígado. También es fundamental en la formación del esmalte de los dientes, la elastina y el colágeno, y ayuda a mantener la cantidad adecuada de proteínas en el organismo. ²³

En la **tabla 6** se listan algunas constantes de acidez del sistema H^+ -treonina reportadas en la bibliografía en medio iónico de NaCl de diferentes concentraciones.

Tabla 6. Constantes de acidez en términos de pK_{a1} y pK_{a2} del sistema H⁺-treonina.

Condiciones mi / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0,15M / 37°C	2,21	8,42	24
NaCl 0,15M / 20°C	1,45	9,08	25
NaCl 0,25M / 25°C	2,17	8,92	26

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de pK_a reportados, lo cual puede ser atribuido a las diferentes escalas de actividades empleadas.

1.4. Complejos de Mo(VI) con treonina

En la bibliografía consultada no se encontraron referencias acerca de la formación de complejos del sistema H⁺-Mo(VI)-treonina. Sin embargo, recientemente fueron estudiados sistemas similares en equilibrio, la **tabla 7** muestra los resultados en forma comparativa, a pesar que estructuralmente estos ligandos no son iguales al que se utilizó en este trabajo.

Tabla 7. Tabla comparativa de las constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas H^+ -Mo(VI)-ligandos (C^{2-}) (NaCl 1,0 M, 25°C)

Complejos (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- α-alanina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- aspártico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- glutámico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- prolina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- lisina (p,q,r)
	log β_{pqr} (3 σ)				
0,1,1	2,81(6)	3,38(7)	3,17(5)	~9,3	
1,1,1	11,5(2)	12,12(5)	11,37(9)	13,1(2)	
2,1,1	16,6(1)	16,5(2)			22,97(1)
1,1,2	-		14,7(2)	22,1(1)	
2,1,2	-	23,8(1)	23,14(8)		
-1,1,1	-7,96(8)	-7,33(9)	-6,90(4)	5,27(4)	
4,1,2	32,0(1)	33,07(7)	32,28(9)		
3,1,2	28,5(1)				
2,1,2	23,79(8)			25,8(2)	
-2,2,2					10,67(3)
-1,2,1					14,19(6)
$\sigma(\theta_c)$	0,033	0,049	0,046	0,020	0,046
Referencia	27	28	29	47	30

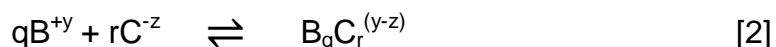
De forma comparativa, las constantes de formación de los complejos de los aminoácidos alanina, ácido aspártico, ácido glutámico y prolina están en el mismo orden de magnitud y presentan valores similares, sin embargo se observa una diferencia cuando el aminoácido es lisina, que posee en la cadena lateral R un grupo amino, por lo que tiene que considerarse la posibilidad de coordinación del grupo amino. En este orden de ideas, la estructura del aminoácido treonina es más parecida a la de los aminoácidos ácido aspártico y glutámico, que en su cadena lateral R presentan grupos carboxílicos siendo los más semejantes al grupo hidroxilo de la cadena lateral de treonina, de allí a que los resultados esperados en este trabajo sean constantes de formación similares a las de estos complejos, sin embargo hay que destacar la diferencia de un grupo -OH hidroxílico, a un grupo -OH carboxílico, por lo que hay que evaluar cuidadosamente esta posibilidad.

2. Fundamento teórico

2.1. Constantes de estabilidad

Las consideraciones acerca de la estabilidad y reactividad de los complejos son de gran importancia para comprender la química de los metales de transición. Desgraciadamente en la actualidad no se pueden establecer más que afirmaciones cualitativas acerca de las relaciones entre la estructura y la estabilidad o reactividad en muchos casos, por ser muy difícil estudiar cuantitativamente y comparar las relaciones, dada la variabilidad de los iones centrales y ligandos, así como las diferentes variables ligadas con las diferencias de solventes. A pesar de todo, desde finales de los años 80 ha sido posible establecer algunas relaciones generales entre los complejos de diferentes metales o entre complejos de un metal en distintos estados de oxidación, aclarándolas en parte.³¹

La estabilidad de un complejo (o más exactamente su estabilidad termodinámica) se expresa mediante la constante de equilibrio correspondiente a su formación, es decir, mediante las constantes de equilibrio correspondientes a reacciones del tipo:³¹



Sin embargo, todas las reacciones de este tipo progresan por pasos sucesivos y cada uno de los pasos se caracteriza por una determinada constante de equilibrio k_1 , k_2 , k_3 , etcétera. La constante en bruto, que es la constante de estabilidad propiamente dicha (<<constante de formación de complejo>>) es igual al producto de las constantes sucesivas:³¹



.

.

.

.

.

.



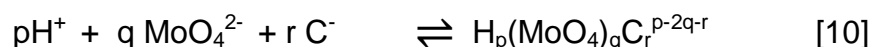
$$\beta_n = \frac{[BC_n]^{y-z}}{[B^{+y}][C^{-z}]^n} = k_1 k_2 \dots k_n \quad [9]$$

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos.^{32,33}

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. La estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ión metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ión, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga, a pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio. En relación al ligando, se ha observado que mientras mayor es la fuerza de un grupo ligante como base, tanto

mayor es su tendencia a formar complejos metálicos estables. Los grupos ligantes quelados forman en general complejos más estables que sus análogos monodentados, este resultado se conoce con el nombre de efecto quelato y se explica por las favorables condiciones entrópicas que acompañan al proceso de quelación.³³

En una disolución acuosa, y en presencia de varios reactivos como H, B y C (donde $H = H^+$, $B = MoO_4^{2-}$ y $C = C^-$) éstos son capaces de interactuar para dar lugar a la formación de uno o varios complejos del tipo $H_p(MoO_4)_qC_r^{p-2q-2r}$ brevemente (p,q,r)³⁴, formado según la siguiente reacción [10]:



2.2. Ley de acción de masas

La interacción entre los reactivos H, B, C en una disolución acuosa, para formar complejos del tipo $H_pB_qC_r$ según la reacción [11], puede ser expresada mediante la ecuación [12].³⁴



$$c_{pqr} = \varphi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [12]$$

Donde h, b, c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C, c_{pqr} representa la concentración para un complejo (p,q,r), φ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad para un complejo (p,q,r) y β_{pqr} la constante de equilibrio para un complejo (p,q,r).³⁴

Como las actividades y las concentraciones son numéricamente iguales en soluciones muy diluidas, el problema de medir las actividades para la determinación de la constante de equilibrio puede resolverse manteniendo las concentraciones muy bajas, pero desgraciadamente este recurso resulta pocas veces práctico. Es por ello que desde la década de los 60 se ha estado utilizando el método del medio iónico inerte para la determinación de las constantes de estabilidad.

En este método se utiliza una nueva escala de actividades la cual sustituye la escala tradicional del agua, donde el producto de los coeficientes de actividad ϕ_{pqr} se aproxima a uno conforme la composición de la solución se aproxima a la composición del agua pura. Este medio debe cumplir ciertas condiciones, en principio debe ser un electrolito fuerte, inerte, tener alta solubilidad en el medio, no debe sufrir reacciones redox o ácido base con la reacción bajo estudio y debe ser estable con la temperatura.¹⁴

Experimentalmente se ha demostrado que cuando se emplea una sal inerte (medio iónico inerte) los coeficientes de actividad son igual a uno siempre y cuando las concentraciones de los reactivos se mantengan en un nivel inferior al 20% de la concentración del medio iónico.

2.3. Análisis de datos en el equilibrio

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

por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [13] y [14], o bien una equivalente a esta Z_C y Z_B que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [14], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.³⁵

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

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

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

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.³⁵

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{36,37} SCOGS,³⁸ LEAST,³⁹ MINQUAD y SUPERQUAD,⁴⁰ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos, por ejemplo, el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [15] y [16].³⁴

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

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

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B, Z, h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁴¹

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

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

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [18],⁴¹ la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no

son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

$$E = E_o + 59.16 \log h + J h \quad [18]$$

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E_o y J, representan el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida respectivamente, donde ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente. Para determinar los valores de los parámetros E_o y J, se realiza una titulación ácido fuerte– base fuerte, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,^{36,37} minimizando la función [19], empleando el método de mínimos cuadrados.

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

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.⁴² El *método de los mínimos* cuadrados ordinarios consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁴³

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

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

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

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

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [21] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [21],⁴¹

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

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

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

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [24], donde ns, es el n° de experimentos y ($n = ns \cdot np$) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.⁴⁴

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

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

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

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento θ_{fondo} (θ_f).⁴⁴ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.³⁴

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B.\theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP³⁶ y (LETAGROP/FONDO)³⁷ a fin de analizar las funciones [26, 27].

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

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

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

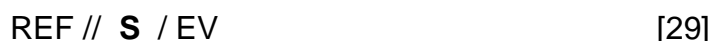
$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [28]$$

2.4 Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

La técnica electroanalítica más simple para la determinación de las constantes de estabilidad es la que hace uso del electrodo de vidrio. El electrodo de vidrio constituye un componente fundamental del aparato para medir el pH en el laboratorio y determinar la actividad de los iones H^+ en disolución. En consecuencia si se desean estudiar equilibrios con este aparato será preciso que se incluya la variación de $[H^+]$.³²

Se puede describir la potenciometría simplemente como la medición de un potencial en una celda electroquímica. Es el único método electroquímico en el que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico y en el cual esencialmente no fluye corriente neta. El instrumental necesario para las medidas potenciométricas comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potencial.⁴⁵

La concentración de los H^+ en equilibrio h , puede ser determinada empleando una celda como la mostrada en la ecuación [29] donde REF es el electrodo de referencia (KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, AgCl / Ag); **S** es la disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.¹⁴



A 25 °C el potencial de la pila [29], puede ser determinado empleando la ecuación de Nernst [18], donde E_0 es el potencial normal y J es una constante relacionada con el potencial de difusión de la unión líquida //. ^{14,46}

$$E = E_0 + J h + 59,16 \log h \quad [18]$$

En disoluciones que contengan solo ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [30], y a $pH < 7$, $h = H$, por lo tanto al sustituir este valor en la ecuación [18], se puede comprobar el funcionamiento de la pila [29], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la solución {OH} para determinar los parámetros E_0 y J de la ecuación [18].⁴²

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [30]$$

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Estudiar la formación de las especies en el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina y determinar las correspondientes constantes de estabilidad para los complejos formados en este sistema, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.

3.2 Objetivos específicos

1. Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -treonina empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.
2. Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.

4. Metodología experimental

4.1 Reactivos y disoluciones

4.1.1 Reactivos

- ✓ HCl ampolla 0,100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- ✓ NaOH ampolla 0,100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- ✓ NaCl suprapuro Merck
- ✓ Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich
- ✓ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fluka p.a
- ✓ N_2 libre de CO_2
- ✓ Agua tridestilada
- ✓ Treonina Merck p.a.

4.1.2 Disoluciones

- ✓ {H} = la disolución de HCl se preparó por pesada y disolución de NaCl seco en agua tridestilada y adición de una ampolla de HCl y finalmente, aforo a 1,0 L.
- ✓ {OH} = esta disolución NaOH se preparó por pesada y disolución de NaCl seco en agua tridestilada, posteriormente se adicionó una ampolla de NaOH y finalmente, se aforó a 1,0 L en atmósfera de N_2 . Esta disolución se normalizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.
- ✓ {mi} = disolución de medio iónico 1,0 M se preparó por pesada y disolución de NaCl seco en agua tridestilada y aforo a 1,0 L.
- ✓ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se empleó directamente del producto comercial seco
- ✓ {C} = la treonina se empleó por pesada del producto comercial seco.

4.2 Instrumentos de medida y metodología experimental

Se emplearon los siguientes instrumentos de medida.

- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8
- Potenciómetro Orión 4 Star
- Baño – Termostato de agua fabricado en el CES
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5
- Material volumétrico calibrado
- Balanza analítica
- Sistema de agitación
- Vasos lavadores de N₂
- Bombona de N₂

Las medidas de fuerzas electromotrices para la determinación de las constantes se realizaron empleando el equipo mostrado en la **figura 6**.⁴⁶

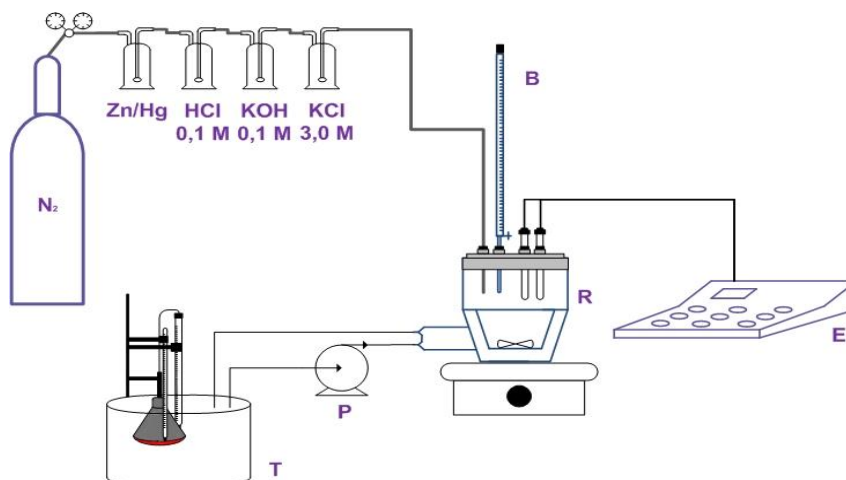


Figura 6. Esquema del equipo empleado para las medidas de $emf(H)$.⁴⁶

B: Bureta. R: reactor. E: potenciómetro. T: termostato. P: bomba centrífuga. N₂: Cilindro de N₂.

El equipo está conformado por un reactor cónico de aproximadamente 100 mL de capacidad y paredes dobles (R), el cual posee en su parte superior cinco entradas disponibles para colocar una bureta de 10,0 mL (B), el suministro de N_2 , controlado por medio de un manómetro y el electrodo de vidrio conectado a un *pH*metro RADIOMETER pHM 240 (E). La disolución contenida en el reactor se mantuvo en agitación magnética y bajo una atmósfera de N_2 purificado empleando cuatro trampas de gas: una disolución de V(II) en medio ácido, HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M y NaCl 1,0 M para mantener el gas libre de O_2 , CO_2 y la presión de vapor, respectivamente. La temperatura del sistema se mantuvo en 25,0 (1) °C haciendo circular por la parte externa del reactor una corriente de agua proveniente de un baño termostato (T).

4.3. Procedimiento de medida

Se realizaron una serie de experimentos cuyas medidas mediante el método de *emf*(H), se llevaron a cabo en dos etapas. La primera etapa constó de la valoración de una solución ácida de HCl (solución S) de concentración conocida, por adición de una solución básica de NaOH (solución T) de concentración conocida hasta la neutralidad. Se empleó una alícuota de 5mL de $HCl_{(ac)}$ más una cantidad de 35mL de medio iónico. Esto para conocer los parámetros E_0 y J de la pila en cada experimento.

Para el sistema H^+ -treonina (H^+ -C), luego de finalizada la primera etapa se pesó una cantidad de treonina tal que su concentración en el reactor estuviese en el orden de 7mM, se agregó al reactor y se esperó hasta que se disolviera por completo y el potencial fuese estable. Posteriormente se hicieron tres titulaciones básicas y tres titulaciones ácidas.

Para el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina (H^+ -Mo(VI)-C), posterior a la finalización de la primera etapa, se pesó una cantidad de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ de forma tal que su concentración en el reactor estuviese alrededor de 7mM, también se pesó una cantidad de treonina de forma que su concentración dentro del reactor fuese de 14mM en un caso, 28mM y 56mM (es decir, se emplearon tres relaciones ligando-metal, siendo éstas 2:1, 4:1 y 8:1), se agregaron y se dejaron disolver, se esperó la estabilización del potencial para comenzar las siguientes medidas. Se realizaron tres titulaciones ácidas y tres titulaciones básicas por cada relación.

5. Resultados y discusión

5.1 Determinación de los parámetros E_0 y J

Los valores de E_0 y J se determinaron empleando los datos de la etapa 1 de cada experimento. En la etapa 1, se valoró una alícuota de ácido fuerte con adiciones sucesivas de base fuerte. En la **tabla 8** se muestran los datos de un experimento tipo.

Para determinar los valores preliminares de E_0 y J , los datos E (v mL) fueron tratados, trazando la función Y de la ecuación [31], frente a H (H representa la concentración total analítica de ácido), del punto de corte se obtienen los valores de E_0 y J . Los datos son posteriormente analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP^{36,37}, minimizando la función [32].

$$Y = E - 59,16 \log H = E_0 + JH \quad [31]$$

$$U = \sum (h - H)^2 \quad [32]$$

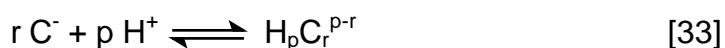
Tabla 8. Datos de un experimento tipo para la determinación de los parámetros E_0 y J . $V_{\text{HCl}}=4,998$ mL, $[\text{HCl}]=94,3$ mM, $[\text{NaOH}]=106$ mM

$V_{\text{NaOH}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$
0	246,6
0,5	243,5
1,0	240,1
1,5	235,8
2,0	231,2
2,5	225,0
3,5	205,3
4,0	185,2
4,20	172,8
4,30	156,7
4,35	147,7
4,40	134,2

Para este experimento, los valores fueron: $E_0=361,11$ mV y $J=4,11$ mV/M.

5.2 Sistema H⁺ - treonina

Los datos del sistema H⁺ - treonina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP^{36,37}, minimizando la función $\theta_c(pH)$ (donde θ_c representa el número de protones asociados por molécula de ligando) según el nivel de reacciones [33].



La **figura 7**, muestra los valores de la función $\theta_c(pH)$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con los valores de las constantes de protonación dadas en la **tabla 9**, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo.

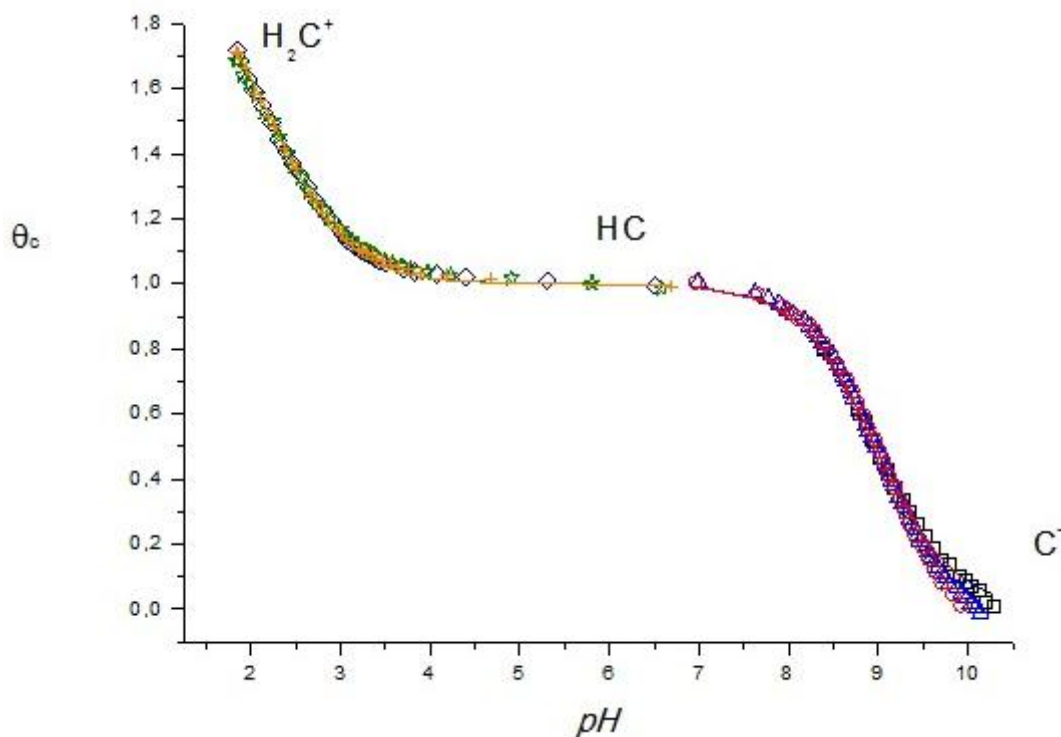


Figura 7. Curva $\theta_c(pH)$, para el sistema H⁺ - treonina en NaCl 1,0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de $emf(H)$.

De la figura anterior se observa que para $\theta_C = 0$, la especie C^- se protona sucesivamente para formar las especies HC en $\theta_C = 1$ y el catión H_2C^+ .

La **tabla 9**, reúne los valores de las constantes de protonación en términos de $\log \beta_{p0r}$ (3σ) del sistema H^+ -treonina en NaCl 1,0 M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$. También se muestran los valores de pK_a calculados a partir de las constantes. Se obtuvo una baja dispersión $\sigma(\theta_C)$, lo que muestra la bondad de los resultados obtenidos.

Tabla 9. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ -treonina obtenidas en el nivel de reacciones [33] y los valores de pK_a calculados a partir de las constantes.

Modelo	$\log \beta_{p0r}$ (3σ)	$pK_a(3\sigma)$	
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	8,97(1)	pK_{a2}	8,97(4)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	11,21(2)	pK_{a1}	2,24(3)
$\sigma(\theta_C)$	0,023		

En la **tabla 10** se muestran a modo comparativo los resultados de los valores de pK_a del aminoácido en estudio, treonina, obtenidos en este trabajo y los reportados por otros autores en diferentes escalas de actividades.

Tabla 10. Valores comparativos de los valores de pK_a de treonina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0,15M / 37°C	2,21	8,42	24
NaCl 0,15M / 20°C	1,45	9,08	25
NaCl 0,25M / 25°C	2,17	8,92	26
NaCl 1,0M / 25 °C ($emf(H)$)	2,24(3)	8,97(1)	Este trabajo

Los valores de pK_a reportados y aquellos obtenidos en este trabajo son del mismo orden de magnitud, las pequeñas diferencias se atribuyen a diversos factores como el error experimental, o bien a las diversas escalas de actividades empleadas y el método de medición.

A partir de los valores de $\log \beta_{pOr}$ (3σ) dados en la **tabla 9**, se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 8**.

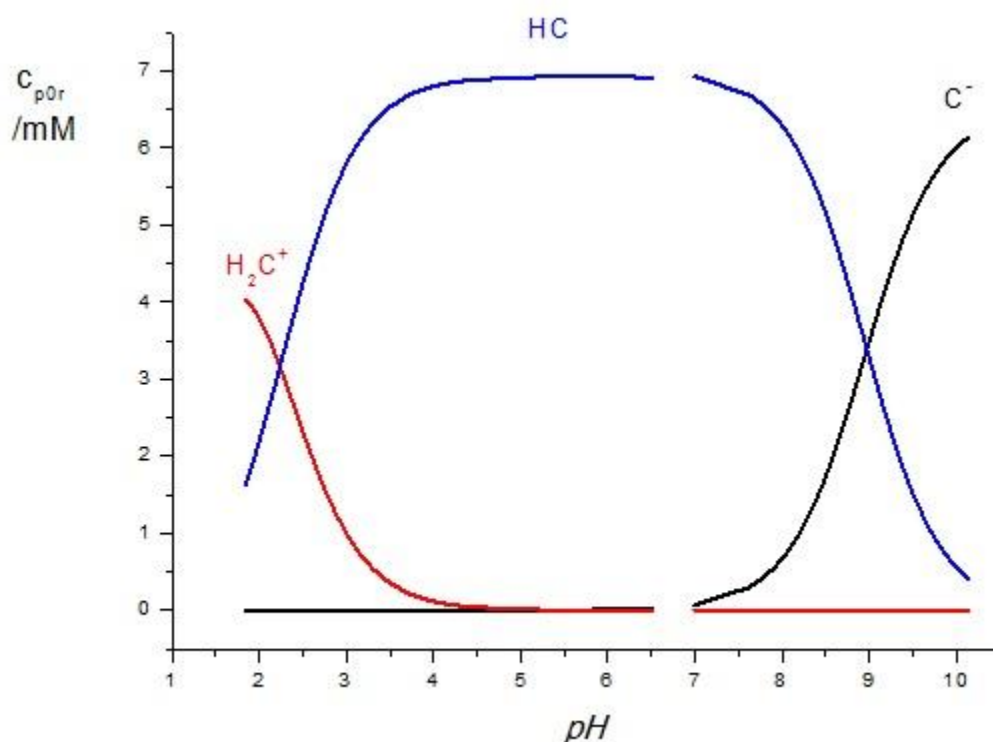


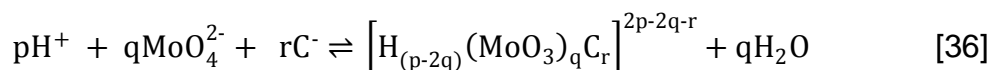
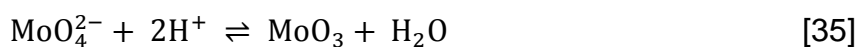
Figura 8. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -treonina, (NaCl 1,0 M, a 25 °C, $emf(H)$).

Se observa que a pH alcalino ($8 \leq pH \leq 10$) predomina la especie desprotonada C^- , en el intervalo $2 \leq pH \leq 9$ prevalece la especie más abundante

HC, finalmente $pH \leq 3$ es abundante la especie protonada H_2C^+ . La intersección de las curvas representan los correspondientes valores de pK_a mostrados en la **tabla 9**.

5.3 Sistema H^+ -Mo(VI)-treonina

Los datos del sistema H^+ -Mo(VI)-treonina fueron analizados empleando los programas LETAGROP³⁶ y LETAGROP/FONDO³⁷ según el esquema de reacción general [34], que es obtenido mediante la combinación de las reacciones [35] y [36]. Fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(V)$.



El modelo teórico que presento el mejor ajuste sobre los datos experimentales fue el conformado por las especies $[MoO_3C]^-$, $[(OH)(MoO_3)C]^{2-}$ y $[H(MoO_3)C_2]^-$. Fueron empleadas varias relaciones ligando-metal R 4:1 y 8:1. Los valores de las constantes de formación obtenidas, en el análisis de los datos de las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$ y $\theta_B(pH)$, en términos de $\log \beta_{pqr}$, se muestran en la **tabla 11**.

En la **tabla 11** se puede observar que la menor dispersión de los datos se obtuvo al analizar la función $\theta_C(pH)$.

Tabla 11. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina, en NaCl 1,0 M a 25 °C.

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
		θ_C	θ_B	θ_{Cf}	θ_{Bf}
$[MoO_3C]^-$	0,1,1	7,9(2)	7,9(1)	8,15(8)	8,17(7)
$[(OH)(MoO_3)C]^{2-}$	-1,1,1	3,39(6)	3,34(5)	3,55(7)	3,52(7)
$[H(MoO_3)C_2]^-$	1,1,2	17,8<18,2	17,7<18,0	18,70(7)	18,5(1)
$\sigma(\theta_C)$		0,022			
$\sigma(\theta_B)$			0,086		
$\sigma(\theta_{Cf})$				0,097	
$\sigma(\theta_{Bf})$					0,129

En las **figuras 9 – 11** se muestran los resultados obtenidos en términos de las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$ y $\theta_B(pH)$. Las curvas de trazo continuo representan los valores teóricos calculados a partir del modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 11**, los puntos corresponden a los valores experimentales.

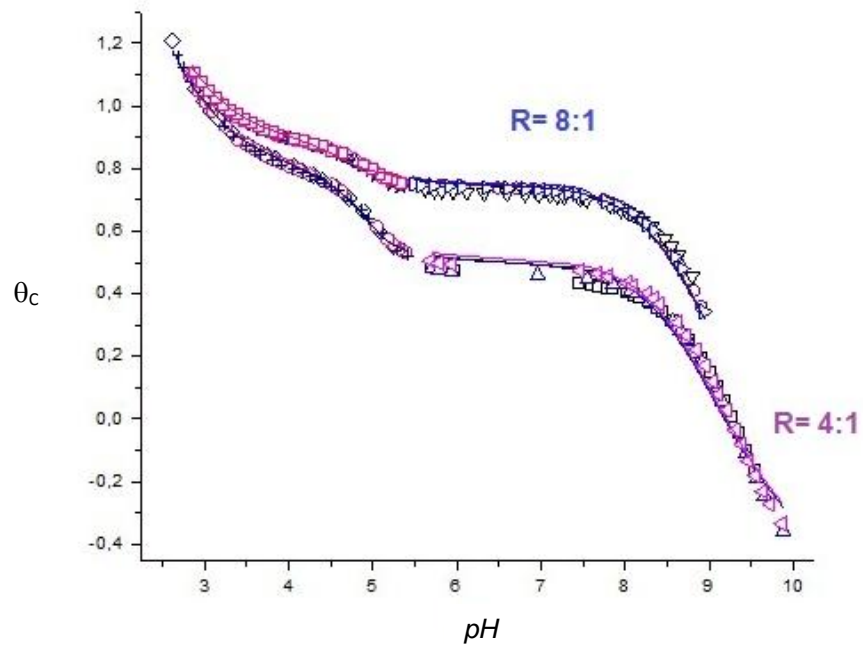


Figura 9. Gráfico de la función $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina, $R=4$ y 8 (NaCl 1,0 M, 25 °C).

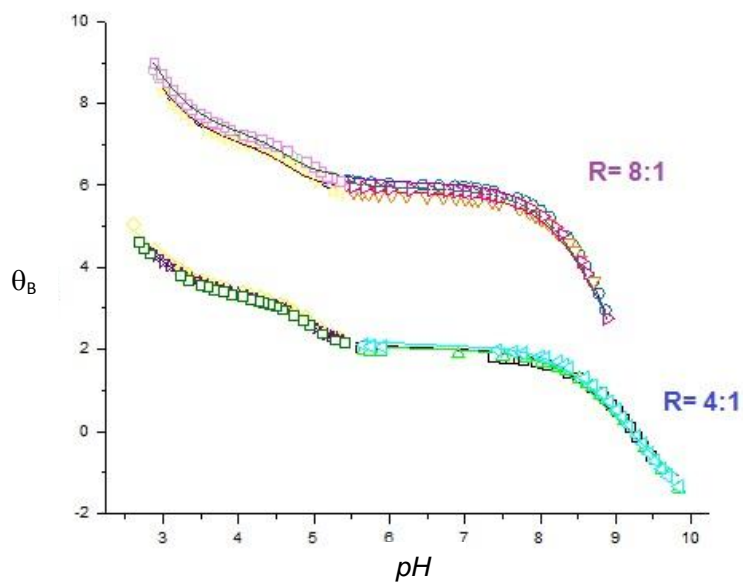


Figura 10. Gráfico de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina, $R=4$ y 8 (NaCl 1,0 M, 25 °C).

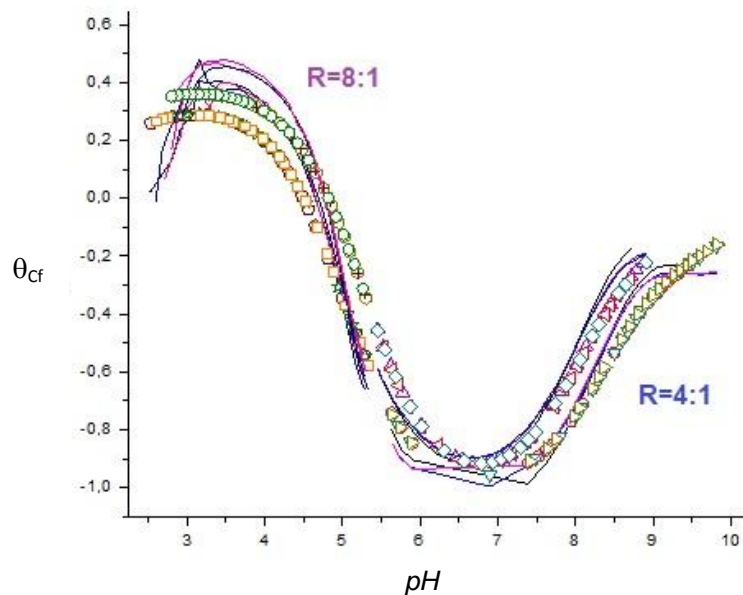


Figura 11. Gráfico de la función $\theta_{Cf}(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina, $R=4$ y 8 . (NaCl 1,0 M, 25 °C).

De las **figuras 9 – 11** se puede observar un buen ajuste de los datos (puntos) con el modelo propuesto (curvas de trazo continuo) en todas las funciones analizadas.

De la **figura 9** se puede observar, que a pH muy ácidos, las curvas tienden a superponerse, lo que indica que la formación de especies se hace independiente de la cantidad de ligando añadida, sin embargo después de $pH > 3,5$ se separan, por lo tanto la formación de especies depende de la cantidad de ligando agregada.

En la **figura 10** se observa separación de las curvas $\theta_B(pH)$ para ambas relaciones en todo el intervalo de pH estudiado. Recordemos que la cantidad de metal en cada experimento se mantuvo constante, por lo cual el número de moles asociados por mol de metal en cada experimento varía consistentemente en cada punto para ambas relaciones ligando – metal.

Finalmente en la **figura 11**, podemos ver que la función $\theta_{Cf}(pH)$ para ambas relaciones tienden a superponerse. En esta función se eliminan las contribuciones de fondo por lo cual se observan únicamente las contribuciones de las especies del sistema H^+ -Mo(VI)-treonina. A $pH > 8$, el valor de θ_{Cf} tiende a 0, lo cual indica la presencia de molibdato libre en esta zona. En el intervalo $5 < pH < 8$, la función tiende a -1, atribuido a la contribución de la hidroxoespecie $[(OH)(MoO_3)C]^{2-}$ y para $pH < 4$, la función θ_{Cf} se aproxima a 0,5 por la coexistencia de dos especies (especies protonadas y sin protonar).

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 11**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones **R** empleadas, **figuras 12, 13**.

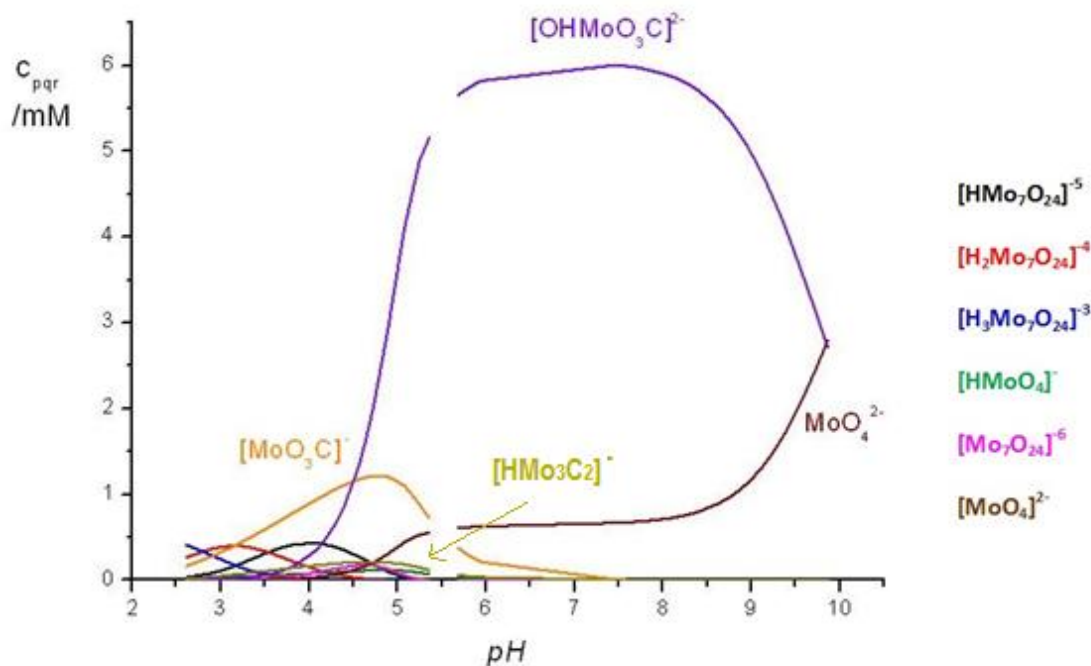


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-treonina (NaCl 1,0 M, 25°C) para **R** = 4.

De la figura anterior se observa que el complejo predominante es la hidroxoespecie $[(OH)(MoO_3)C]^{2-}$, la cual abunda en un amplio intervalo de pH (4 - 10). En cuanto al complejo $[MoO_3C]^-$, se encuentra en baja concentración y se forma a pH entre 3 y 6, en esta región de pH están aún presentes la mayoría de las especies del molibdato (aunque en bajas concentraciones), las cuales compiten con su formación. A $pH \geq 9$ prevalece en grandes proporciones el ión molibdato. Para esta relación, la especie ácida $[H(MoO_3)C_2]^-$, se encuentra en cantidades casi despreciables, no se observa en la figura.

La **figura 13**, muestra el correspondiente diagrama de distribución para la relación $R = 8$.

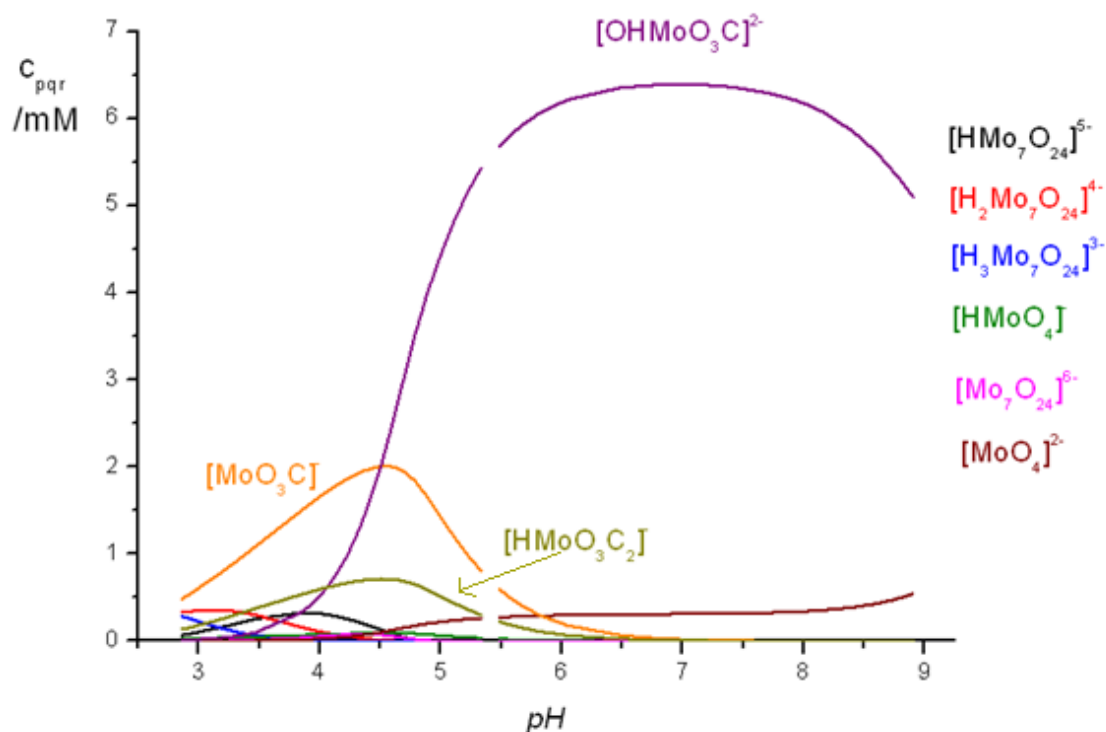


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-treonina (NaCl 1,0 M, 25°C) para $R = 8$.

De la figura anterior se observa que el complejo predominante ya no solo es la hidroxoespecie $[(OH)(MoO_3)C]^{2-}$, sino también el complejo $[MoO_3C]^-$ en el intervalo $3 < pH < 6$, donde coexiste con el complejo $[HMoO_3C_2]^-$ el cual se forma en cantidades bastante apreciables respecto a la relación anterior, Para esta relación $R = 8$ se observa que continúan presentes los isopolimolibdatos en la zona ácida y ha disminuido considerablemente la cantidad de molibdato libre.

Los datos del sistema para la relación $R = 2$ fueron suprimidos en este trabajo, debido que la inclusión de los mismos en los cálculos de las constantes de formación para estos complejos originaban mayor dispersión, probablemente debido a la alta presencia de los isopolimolibdatos que compiten en la formación de los complejos Mo-treonina.

Las **figuras 14 – 16** muestran las posibles estructuras de los complejos formados en el sistema Mo (VI) - treonina en NaCl 1,0 M a 25 °C.

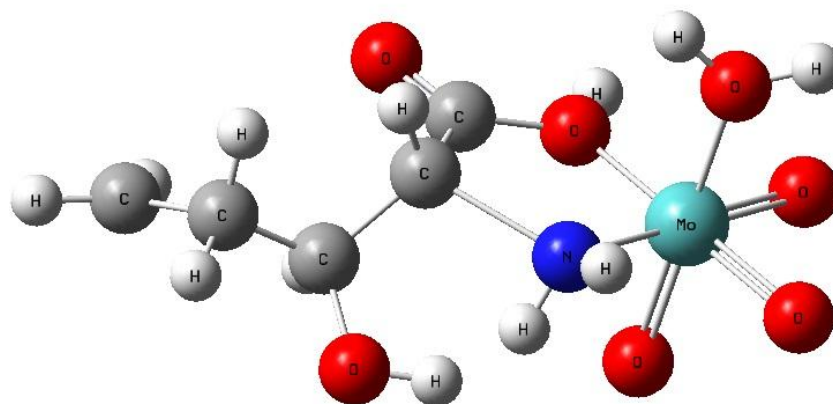


Figura 14. Estructura propuesta para el complejo $[MoO_3C]^-$.

En la **figura 14** se puede observar la coordinación del aminoácido al centro metálico de forma bidentada, en esta especie el centro metálico está además coordinado a una molécula de agua.

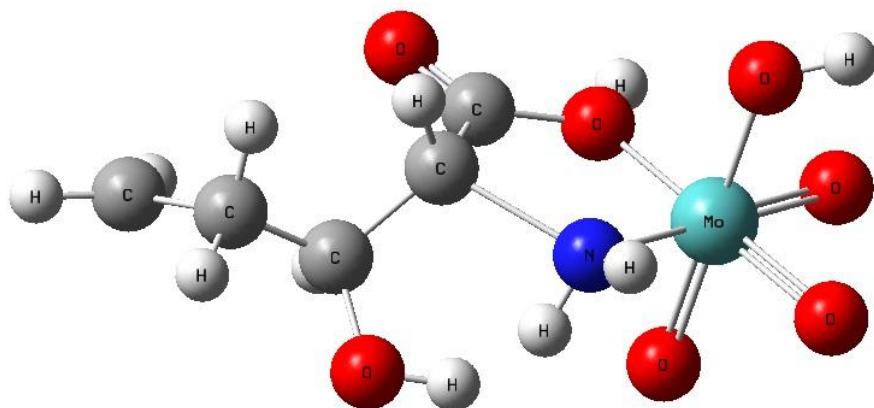


Figura 15. Estructura propuesta para el complejo $[\text{OHMoO}_3\text{C}]^{2-}$.

En la figura anterior se propone que el OH proviene de la pérdida de un protón de una de las moléculas de agua enlazadas al centro metálico. La coordinación del aminoácido al centro metálico se encuentra de forma bidentada.

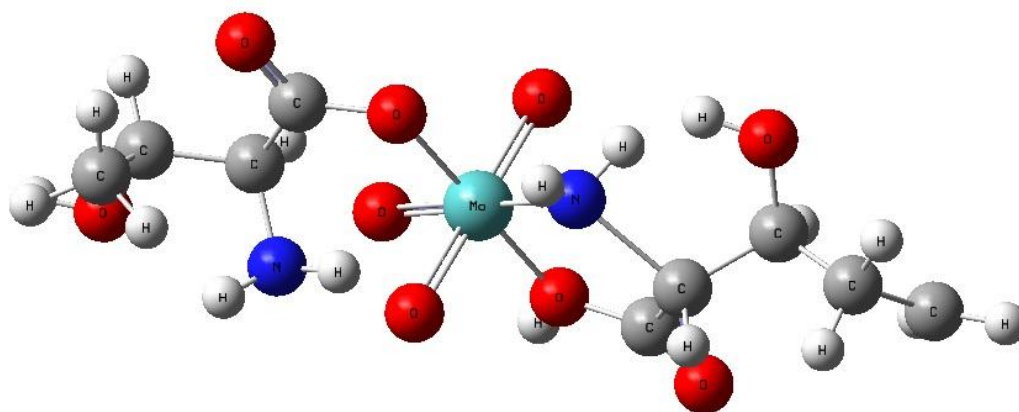


Figura 16. Estructura propuesta para el complejo $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$.

La estructura mostrada en la **figura 16**, se propone la adición de dos moléculas de ligando, una de ellas de forma bidentada y la segunda de forma monodentada por coordinación del centro metálico al oxígeno carboxílico.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con el de sistemas similares, **tabla 12**, se observa que para el sistema H⁺-Mo-treonina solo se forman tres complejos, un comportamiento parecido a la prolina. Sin embargo las constantes de formación del sistema H⁺-Mo(VI)-prolina son mayores a las del sistema H⁺-Mo(VI)-treonina.

Tabla 12. Tabla comparativa de las constantes de equilibrio en términos de log β_{pqr} de los sistemas H⁺-Mo(VI)-ligandos (C⁻) (NaCl 1,0 M, 25°C).

Complejos (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- α -alanina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- aspártico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- glutámico (p,q,r)	H ⁺ - Mo(VI)- prolina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- lisina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- treonina (p,q,r)
	log β_{pqr} (3 σ)					
0,1,1	2,81(6)	3,38(7)	3,17(5)	~9,3		7,9(2)
1,1,1	11,5(2)	12,12(5)	11,37(9)	13,1(2)		
2,1,1	16,6(1)	16,5(2)			22,97(1)	
1,1,2	-		14,7(2)	22,1(1)		17,8<18,2
2,1,2	-	23,8(1)	23,14(8)			
-1,1,1	-7,96(8)	-7,33(9)	-6,90(4)	5,27(4)		3,39(6)
4,1,2	32,0(1)	33,07(7)	32,28(9)			
3,1,2	28,5(1)					
2,1,2	23,79(8)			25,8(2)		
-2,2,2					10,67(3)	
-1,2,1					14,19(6)	
$\sigma(\theta_C)$	0,033	0,049	0,046	0,020	0,046	0,022
Referencia	27	28	29	47	30	Este trabajo

6. Conclusiones

- Se determinaron las constantes de acidez del sistema H^+ -treonina, en NaCl 1,0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$: $pK_{a1} = 2,24 (3)$ y $pK_{a2} = 8,97(1)$.
- Se estudió el sistema H^+ -Mo(VI)-treonina empleando NaCl 1,0 M como medio iónico a 25°C mediante medidas de $emf(H)$. El análisis de los datos a través del programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO sugiere la presencia de las especies $[MoO_3C]^-$, $[OHMoO_3C]^-$ y $[HMoO_3C_2]^-$.
- Fueron obtenidas las constantes de formación de los complejos: $[MoO_3C]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 7,9(2)$); $[OHMoO_3C]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 3,39(6)$) y $[HMoO_3C_2]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 17,8 < 18,2$), con una dispersión $\sigma(\theta_C)$ de 0,022.
- Se observó que a bajas relaciones ligando:metal R , las únicas especies favorecidas son los complejos $[MoO_3C]^-$ y $[OHMoO_3C]^-$, la especie ácida $[HMoO_3C_2]^-$, solo se forma en cantidades importantes cuando se aumenta considerablemente la concentración de ligando.
- Para todas las relaciones R , empleadas, se observó la presencia de isopolimolibdatos (en la zona ácida), los cuales compiten con la formación de los complejos.

7. Recomendaciones

- Se recomienda realizar estudios a través de diferentes técnicas de medición como UV-visible, calorimetría, infrarrojo, etc., para completar la información del sistema y lograr una mejor caracterización.
- El empleo de programas de modelado molecular que permitan originar estructuras definidas y que optimicen la geometría de la molécula obtenida.

8. Bibliografía

1. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa, 3^{era} Edición, pg. 1018, México (2006).
2. G. Rochow, *Química Inorgánica Descriptiva*. Editorial Reverté, pg. 235, España, (1981).
3. H. Odetti, E. Bottani. *Introducción a la química inorgánica*. Ediciones UNL, 3^{era} Edición. Página: 344. Argentina, (2006).
4. <http://elementos.org.es/molibdeno>. Fecha consultada: 16/08/15; hora: 5:28pm.
5. <http://www.nutridieta.com/beneficios-del-molibdeno/>. Fecha consultada: 16/08/15. Hora: 5:59pm.
6. <http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/molibdeno>. Consultada: 16/08/15, hora: 6:00pm
7. D. Richens, A.G. Sykes, *Comments Inorg. Chem.*, 1, 141 (1981).
8. L. J. Csányi, *Peroxide derivatives of molybdenum (VI) in acidic solution* (1989).
9. Y. Sasaki, L. Sillén, *ActaChem. Scand*, 18, 1014(1964).
10. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *ArkivKemi*. 29, 253 (1968).
11. H Von Felton, B. Wernli, H.Gamsjäger, *J. Am. Chem. Soc.* Dalton Trans. 1978, 496 (1978).
12. R. Taylor, *Inorg. Chem.* 16, 116 (1977).
13. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 330 (1973).
14. D. Ascoli, *Aportación al Estudio de los complejos de Molibdeno VI y algunos Ácidos Aminopolicarboxílicos*, Tesis Doctoral, CES, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV (2002).
15. Y. Sasaki, I. Lindquist, L. G. Sillén, *Inorg. Nucl. Chem.* 9, 93 (1959).
16. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 330 (1973).
17. J. Cruywagen, J. Hens, E. Rohwer, *Inorg. Nucl. Chem.* 40, 53 (1978).

18. J. Burclova, J. Prásilova, P. Bines, *Inorg. Nucl. Chem.* 35, 909 (1973).
19. S. Weininger, *Química Orgánica*, Editorial Revert, pg., 901,902. Barcelona, (1988).
20. L.F. Fieser, *Química Orgánica Fundamental*, Editorial Reverté, pg., 312. España (1985).
21. L.G. Wade. *Química Orgánica*. Pearson Prentice-Hall. 5^{ta} Edición. Pág 1114-1118, Madrid. (2004).
22. <http://capsulas-informativas.blogspot.com/p/treonina.html>. Consultada: 16/08/15, hora: 9:17pm.
23. <http://www.natursan.net/treonina-aminoacido-esencial/>. Consultada: 16/08/15, hora: 9:43pm.
24. Ha Xu Xiliang, Z. Huang, *Acta Chimica Sinica*, 1005 (1986).
25. N. Vlasova, N. Davidenko, *Zhur. Neorg. Khim.*,30,1738 (E,988) (1985).
26. N. Al-Ani,A Olin, *Chemica Scripta*, 23,161 (1984).
27. Da Silva Alberto J., *Estudio de la formación de complejos para el sistema H⁺-Mo(VI)- α -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (NaCl 1.0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
28. Caballero David .J., *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido aspártico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
29. N. Meza Ayola, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido glutámico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
30. J. Jaramillo A, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con lisina*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2015).
31. Christen H. Fundamentos de la química general e inorgánica. Editorial reverté,. Páginas: 689,690. Frankfurt (1986).

32. J. D. Martínez, “*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*” Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
33. R. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
34. K. Majlesi, K. Zare, *J. of Molec. Liq.*, 125, 66-71 (2009).
35. N. Leiva, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. Sistema H^+ - VO_2^+ -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Esc. de Química, ac. de Ciencias, UCV (2010).
36. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
37. D. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, p. 235. Toronto (1976).
38. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén , *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
39. L.G. Sillén, B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365 ,377.(1968).
40. A. Sabbatini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
41. M. Araujo, *Contribución al estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en Solución Acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
42. J. M. Goncalves, *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG., Fac. de Ciencias, Esc. Química UCV (1973).
43. A. Sabbatini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
44. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).

45. Clavijo D. A., *Fundamentos de Química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico*, 1° ed., p. 173-174 (2002).
46. I. Leal, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta del vanadio (IV,V) con el trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacetico (CDTA)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
47. Montilla Carlos J., *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) y prolina por medio de medidas de fuerzas electromotrices*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).

9. Apéndices

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

Experimento 1

H_s= 0,005032035 C= 0,0063188 E₀= 361,11 J= 4,11

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	-137,3	8,380	0,7999	0,7960	-0,0039
0,50	-159,5	8,755	0,6151	0,6218	0,0067
0,60	-164,6	8,841	0,5784	0,5741	-0,0043
0,75	-169,4	8,922	0,5224	0,5279	0,0056
0,90	-174,3	9,005	0,4667	0,4803	0,0136
1,00	-179,1	9,086	0,4298	0,4340	0,0042
1,15	-184,1	9,171	0,3743	0,3869	0,0126
1,25	-189,6	9,264	0,3376	0,3375	-0,0001
1,35	-193,6	9,331	0,3008	0,3036	0,0028
1,45	-199,6	9,433	0,2645	0,2566	-0,0079
1,55	-204,0	9,507	0,2280	0,2253	-0,0027
1,65	-209,3	9,597	0,1920	0,1914	-0,0006
1,75	-214,5	9,685	0,1562	0,1620	0,0058
1,80	-220,4	9,784	0,1396	0,1332	-0,0064
1,90	-227,1	9,898	0,1053	0,1058	0,0005
1,95	-230,5	9,955	0,0885	0,0939	0,0054
2,00	-234,2	10,018	0,0722	0,0824	0,0102
2,04	-240,6	10,126	0,0585	0,0654	0,0069
2,14	-243,9	10,182	0,0243	0,0580	0,0337
2,19	-249,3	10,273	0,0116	0,0475	0,0360

Experimento 2

Hs= 0,007011034 C= 0,007002 E₀= 361,77 J= 8,09

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	-50,5	6,994	1,0054	0,9896	-0,0158
0,10	-87,6	7,621	0,9724	0,9572	-0,0152
0,15	-96,6	7,773	0,9554	0,9404	-0,0151
0,20	-103,4	7,888	0,9384	0,9237	-0,0148
0,25	-108,6	7,976	0,9214	0,9081	-0,0133
0,30	-113,2	8,054	0,9044	0,8920	-0,0124
0,35	-120,4	8,176	0,8874	0,8619	-0,0255
0,40	-123,8	8,233	0,8704	0,8454	-0,0250
0,45	-126,7	8,282	0,8534	0,8301	-0,0233
0,50	-129,4	8,328	0,8364	0,8147	-0,0217
0,55	-132,0	8,372	0,8194	0,7990	-0,0205
0,60	-134,3	8,411	0,8024	0,7842	-0,0182
0,65	-138,5	8,482	0,7855	0,7553	-0,0302
0,70	-140,5	8,515	0,7685	0,7406	-0,0279
0,75	-142,4	8,547	0,7515	0,7261	-0,0254
0,80	-144,4	8,581	0,7345	0,7104	-0,0241
0,85	-146,3	8,613	0,7175	0,6949	-0,0226
0,90	-148,0	8,642	0,7005	0,6807	-0,0198
0,95	-149,8	8,673	0,6835	0,6653	-0,0182
1,00	-151,5	8,701	0,6665	0,6504	-0,0161
1,05	-153,0	8,727	0,6496	0,6370	-0,0125
1,15	-156,4	8,784	0,6156	0,6059	-0,0097
1,20	-157,9	8,810	0,5986	0,5919	-0,0068
1,30	-160,8	8,859	0,5647	0,5643	-0,0003

1,35	-162,3	8,884	0,5477	0,5499	0,0022
1,40	-165,2	8,933	0,5308	0,5219	-0,0090
1,45	-166,6	8,957	0,5139	0,5083	-0,0056
1,50	-168,0	8,980	0,4969	0,4946	-0,0023
1,55	-170,8	9,028	0,4801	0,4674	-0,0126
1,60	-172,2	9,051	0,4631	0,4539	-0,0092
1,65	-173,6	9,075	0,4462	0,4404	-0,0057
1,70	-175,0	9,099	0,4292	0,4271	-0,0022
1,75	-176,4	9,122	0,4123	0,4138	0,0015
1,80	-177,8	9,146	0,3954	0,4006	0,0052
1,85	-179,3	9,171	0,3785	0,3867	0,0082
1,95	-182,1	9,219	0,3447	0,3612	0,0165
2,00	-185,1	9,269	0,3280	0,3347	0,0067
2,04	-186,7	9,296	0,3111	0,3210	0,0098
2,09	-188,2	9,322	0,2943	0,3084	0,0141
2,14	-189,9	9,350	0,2775	0,2944	0,0170
2,19	-191,6	9,379	0,2607	0,2809	0,0202
2,24	-193,2	9,406	0,2439	0,2685	0,0246
2,29	-195,0	9,437	0,2271	0,2549	0,0278
2,34	-196,7	9,465	0,2104	0,2426	0,0322
2,39	-200,3	9,526	0,1940	0,2178	0,0238
2,44	-202,3	9,560	0,1774	0,2048	0,0274
2,49	-204,3	9,594	0,1608	0,1924	0,0316
2,54	-206,3	9,628	0,1443	0,1806	0,0363
2,59	-208,6	9,667	0,1279	0,1677	0,0399
2,64	-210,9	9,705	0,1115	0,1556	0,0441
2,69	-213,4	9,748	0,0953	0,1432	0,0480
2,74	-215,8	9,788	0,0791	0,1322	0,0531
2,79	-221,1	9,878	0,0642	0,1102	0,0461

2,84	-224,2	9,930	0,0486	0,0989	0,0503
2,89	-227,2	9,981	0,0332	0,0890	0,0558
2,94	-230,2	10,032	0,0180	0,0800	0,0620
2,99	-233,5	10,088	0,0032	0,0710	0,0678
3,04	-236,5	10,138	-0,0115	0,0637	0,0752

Experimento 3

Hs= 0,006406034 C= 0,006397 E₀= 361,14 J= 8,07

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	-45,5	6,961	1,0042	0,9903	-0,0138
0,10	-86,8	7,659	0,9681	0,9535	-0,0146
0,20	-102,9	7,932	0,9309	0,9163	-0,0145
0,25	-108,4	8,024	0,9123	0,8984	-0,0139
0,30	-113,0	8,102	0,8936	0,8808	-0,0128
0,35	-120,7	8,232	0,8751	0,8456	-0,0295
0,40	-124,0	8,288	0,8565	0,8281	-0,0284
0,50	-129,8	8,386	0,8193	0,7935	-0,0257
0,60	-135,1	8,476	0,7821	0,7577	-0,0244
0,70	-139,5	8,550	0,7449	0,7249	-0,0200
0,80	-145,3	8,648	0,7077	0,6776	-0,0301
0,90	-149,0	8,711	0,6706	0,6454	-0,0252
1,00	-152,5	8,770	0,6334	0,6137	-0,0198
1,10	-156,0	8,829	0,5963	0,5809	-0,0154
1,20	-159,1	8,882	0,5591	0,5513	-0,0079
1,30	-163,8	8,961	0,5221	0,5057	-0,0164
1,40	-166,8	9,012	0,4850	0,4765	-0,0085
1,50	-169,9	9,064	0,4479	0,4466	-0,0014
1,60	-172,9	9,115	0,4109	0,4179	0,0070

1,70	-177,3	9,189	0,3740	0,3769	0,0029
1,80	-180,4	9,242	0,3370	0,3490	0,0120
1,90	-183,5	9,294	0,3001	0,3221	0,0220
2,00	-186,7	9,348	0,2633	0,2956	0,0323
2,09	-190,1	9,406	0,2265	0,2688	0,0422
2,19	-195,4	9,495	0,1902	0,2302	0,0400
2,29	-199,2	9,559	0,1538	0,2050	0,0513
2,39	-203,2	9,627	0,1175	0,1808	0,0633
2,49	-207,6	9,701	0,0815	0,1568	0,0753
2,59	-214,9	9,825	0,0470	0,1228	0,0758
2,69	-220,5	9,920	0,0124	0,1012	0,0887

Experimento 4

Hs= 0,006998713 C= 0,0069446 E₀= 361,29 J= 11,85

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	-23,4	6,509	0,9957	0,9966	0,0009
0,05	47,5	5,311	1,0102	1,0006	-0,0096
0,10	101,4	4,400	1,0213	1,0068	-0,0145
0,15	120,9	4,070	1,0308	1,0145	-0,0164
0,20	135,1	3,830	1,0379	1,0249	-0,0129
0,25	142,3	3,708	1,0470	1,0327	-0,0143
0,35	154,5	3,502	1,0619	1,0516	-0,0103
0,40	158,2	3,440	1,0709	1,0591	-0,0118
0,45	161,5	3,384	1,0797	1,0667	-0,0130
0,50	164,4	3,335	1,0885	1,0740	-0,0145
0,55	168,1	3,272	1,0941	1,0845	-0,0096
0,60	170,5	3,232	1,1025	1,0921	-0,0105

0,70	175,1	3,154	1,1177	1,1081	-0,0096
0,80	179,1	3,086	1,1324	1,1241	-0,0083
0,90	181,8	3,041	1,1510	1,1360	-0,0150
1,00	184,8	2,990	1,1663	1,1503	-0,0160
1,20	190,2	2,899	1,1947	1,1792	-0,0155
1,40	194,6	2,824	1,2233	1,2057	-0,0175
1,65	199,8	2,736	1,2524	1,2408	-0,0116
2,00	205,5	2,640	1,2945	1,2836	-0,0108
2,39	211,0	2,547	1,3374	1,3291	-0,0083
2,79	215,9	2,464	1,3714	1,3725	0,0011
3,19	220,0	2,395	1,4041	1,4105	0,0064
3,79	225,5	2,303	1,4412	1,4625	0,0213
4,44	229,8	2,230	1,4969	1,5042	0,0073
5,39	235,6	2,133	1,5453	1,5601	0,0149
6,34	240,3	2,053	1,5865	1,6044	0,0180
7,49	245,0	1,974	1,6272	1,6471	0,0199
8,99	249,8	1,894	1,6844	1,6883	0,0038
9,99	252,5	1,848	1,7176	1,7102	-0,0074

Experimento 5

Hs= 0,006867033 C= 0,00681292 E₀= 361,54 J= 14,18

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	-27,2	6,583	0,9871	0,9960	0,0088
0,05	18,7	5,807	1,0024	0,9996	-0,0028
0,10	71,9	4,908	1,0172	1,0020	-0,0152
0,15	112,1	4,229	1,0267	1,0101	-0,0166
0,20	127,3	3,972	1,0361	1,0181	-0,0180
0,25	138,5	3,782	1,0439	1,0277	-0,0162

0,30	144,3	3,684	1,0541	1,0345	-0,0196
0,35	150,0	3,588	1,0629	1,0427	-0,0202
0,40	155,2	3,500	1,0707	1,0518	-0,0189
0,45	159,3	3,431	1,0790	1,0602	-0,0187
0,50	162,4	3,378	1,0883	1,0674	-0,0208
0,55	165,4	3,328	1,0969	1,0752	-0,0217
0,60	168,3	3,278	1,1049	1,0834	-0,0215
0,70	173,4	3,192	1,1203	1,0999	-0,0204
0,80	177,6	3,121	1,1359	1,1156	-0,0203
0,90	181,3	3,059	1,1510	1,1311	-0,0198
1,00	184,3	3,008	1,1673	1,1450	-0,0222
1,25	191,6	2,885	1,1999	1,1839	-0,0160
1,45	196,0	2,810	1,2278	1,2110	-0,0167
1,65	200,6	2,732	1,2463	1,2424	-0,0039
1,95	205,5	2,650	1,2834	1,2791	-0,0042
2,29	210,2	2,570	1,3263	1,3174	-0,0089
2,69	215,5	2,481	1,3582	1,3636	0,0054
3,14	220,0	2,405	1,4030	1,4045	0,0016
3,74	225,2	2,318	1,4523	1,4540	0,0016
4,39	229,9	2,239	1,5003	1,4994	-0,0009
5,19	235,3	2,148	1,5275	1,5516	0,0241
6,19	240,3	2,063	1,5781	1,5989	0,0208
7,29	245,0	1,984	1,6136	1,6417	0,0281
8,49	249,3	1,912	1,6392	1,6790	0,0398
9,49	252,0	1,867	1,6878	1,7013	0,0135
9,99	253,5	1,842	1,6841	1,7133	0,0292

Experimento 6

Hs= 0,006732827 C= 0,00671074 E₀= 361,52 J= 11,77

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	-34,8	6,693	0,9916	0,9948	0,0032
0,08	83,9	4,686	1,0162	1,0035	-0,0127
0,13	113,5	4,186	1,0262	1,0111	-0,0151
0,18	130,8	3,893	1,0332	1,0216	-0,0116
0,23	138,9	3,756	1,0427	1,0294	-0,0133
0,28	145,5	3,645	1,0517	1,0377	-0,0140
0,33	150,7	3,557	1,0603	1,0458	-0,0146
0,38	155,2	3,481	1,0690	1,0540	-0,0149
0,43	159,0	3,416	1,0773	1,0621	-0,0152
0,48	162,4	3,359	1,0857	1,0703	-0,0154
0,53	166,1	3,296	1,0921	1,0803	-0,0118
0,58	168,7	3,252	1,1002	1,0881	-0,0121
0,63	171,1	3,212	1,1085	1,0959	-0,0126
0,73	175,6	3,136	1,1235	1,1122	-0,0113
0,83	179,4	3,072	1,1386	1,1278	-0,0108
0,93	182,7	3,016	1,1536	1,1428	-0,0108
1,03	185,7	2,965	1,1684	1,1577	-0,0107
1,22	191,2	2,872	1,1941	1,1883	-0,0058
1,42	195,6	2,798	1,2210	1,2159	-0,0051
1,62	199,4	2,733	1,2467	1,2420	-0,0048
1,82	202,7	2,678	1,2723	1,2663	-0,0060
2,51	212,0	2,520	1,3549	1,3427	-0,0122
2,76	215,3	2,465	1,3696	1,3721	0,0025
3,31	220,8	2,373	1,4156	1,4229	0,0073
4,10	227,0	2,268	1,4809	1,4825	0,0016

4,75	231,5	2,192	1,5146	1,5261	0,0115
5,64	236,5	2,108	1,5623	1,5741	0,0118
6,43	240,5	2,041	1,5833	1,6115	0,0282
8,02	246,3	1,943	1,6607	1,6634	0,0026
9,66	251,3	1,859	1,7030	1,7051	0,0021
9,96	252,1	1,845	1,7094	1,7115	0,0021

Apéndice 2. Tabla de datos para el sistema H^+ - Mo(VI) – treonina

Experimento 1

Hs= 0,014471121 B= 0,0070406 C= 0,02841345 $E_0= 361,19$ J= 13,59 **R=4**

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	50,3	5,686	0,4909	0,5218	0,0308
0,13	43,3	5,805	0,4798	0,5176	0,0379
0,18	34,1	5,960	0,4756	0,5134	0,0378
0,68	-53,2	7,436	0,4346	0,4827	0,0481
0,73	-62,0	7,585	0,4305	0,4739	0,0434
0,78	-67,3	7,674	0,4264	0,4672	0,0408
0,83	-72,5	7,762	0,4223	0,4592	0,0369
0,88	-77,1	7,840	0,4182	0,4509	0,0327
1,03	-86,6	8,001	0,4059	0,4291	0,0232
1,13	-91,6	8,085	0,3977	0,4147	0,0170
1,23	-95,6	8,153	0,3894	0,4014	0,0120
1,42	-102,9	8,276	0,3730	0,3731	0,0000

1,77	-112,0	8,430	0,3443	0,3293	-0,0150
2,12	-119,2	8,552	0,3156	0,2877	-0,0279
2,86	-131,1	8,753	0,2540	0,2064	-0,0476
3,51	-139,0	8,886	0,2007	0,1455	-0,0552
4,10	-145,4	8,995	0,1514	0,0939	-0,0576
4,65	-150,8	9,086	0,1064	0,0496	-0,0568
5,19	-155,5	9,165	0,0613	0,0111	-0,0502
5,79	-160,5	9,250	0,0121	-0,0291	-0,0412
6,43	-165,7	9,338	-0,0411	-0,0698	-0,0287
7,13	-171,2	9,431	-0,0984	-0,1110	-0,0127
7,87	-177,3	9,534	-0,1598	-0,1543	0,0055

Experimento 2

Hs= 0,013959934 B= 0,00692248 C= 0,0277828 E₀= 360,44 J= 14,16 R=4

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	48,0	5,704	0,4836	0,5174	0,0338
0,08	43,2	5,785	0,4766	0,5146	0,0380
0,13	34,4	5,934	0,4723	0,5103	0,0380
0,28	-26,2	6,958	0,4597	0,4942	0,0345
0,43	-61,4	7,553	0,4471	0,4723	0,0252
0,63	-79,4	7,857	0,4304	0,4452	0,0148
0,88	-91,7	8,065	0,4093	0,4146	0,0053
0,98	-96,0	8,138	0,4010	0,4009	-0,0001
1,27	-104,8	8,287	0,3757	0,3668	-0,0089
1,52	-110,8	8,388	0,3547	0,3386	-0,0161

2,02	-121,2	8,564	0,3127	0,2797	-0,0330
2,37	-127,0	8,662	0,2833	0,2414	-0,0419
2,66	-131,2	8,733	0,2581	0,2116	-0,0465
3,21	-138,0	8,848	0,2119	0,1601	-0,0519
3,56	-142,1	8,917	0,1825	0,1275	-0,0549
4,40	-150,5	9,059	0,1111	0,0590	-0,0521
5,04	-156,3	9,157	0,0565	0,0115	-0,0450
7,03	-172,4	9,429	-0,1111	-0,1142	-0,0031
7,97	-180,4	9,565	-0,1906	-0,1705	0,0201
8,62	-185,9	9,658	-0,2449	-0,2064	0,0385
9,96	-199,0	9,879	-0,3571	-0,2818	0,0753

Experimento 3

Hs= 0,01435616421 B= 0,00673913 C= 0,027789 E₀= 361,33 J= 8,90 R=4

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	48,0	5,682	0,5049	0,5321	0,0272
0,09	41,8	5,786	0,4976	0,5284	0,0308
0,13	32,7	5,940	0,4935	0,5242	0,0307
0,38	-57,3	7,462	0,4725	0,4918	0,0192
0,48	-70,0	7,676	0,4642	0,4773	0,0131
0,58	-77,2	7,798	0,4557	0,4658	0,0100
0,83	-90,6	8,025	0,4348	0,4352	0,0005
0,93	-94,9	8,097	0,4264	0,4223	-0,0040
1,23	-104,4	8,258	0,4012	0,3874	-0,0138
1,42	-109,4	8,342	0,3844	0,3650	-0,0195
1,62	-113,6	8,413	0,3677	0,3439	-0,0238
2,32	-126,3	8,628	0,3090	0,2675	-0,0415
2,81	-132,7	8,736	0,2670	0,2223	-0,0448

3,36	-139,2	8,846	0,2210	0,1727	-0,0483
3,96	-145,4	8,951	0,1706	0,1229	-0,0477
4,55	-151,0	9,046	0,1204	0,0769	-0,0435
5,05	-155,3	9,118	0,0785	0,0414	-0,0371
5,64	-160,4	9,205	0,0283	-0,0003	-0,0285
6,39	-166,6	9,309	-0,0345	-0,0496	-0,0151
6,93	-171,1	9,386	-0,0805	-0,0841	-0,0035
7,58	-176,3	9,473	-0,1349	-0,1222	0,0126
8,12	-180,9	9,551	-0,1808	-0,1543	0,0265
8,72	-186,4	9,644	-0,2308	-0,1904	0,0404
9,21	-191,2	9,725	-0,2724	-0,2198	0,0525
9,96	-199,4	9,864	-0,3344	-0,2657	0,0687

Experimento 4

Hs= 0,014569411 B= 0,00664334 C= 0,02771722 E₀= 360,35 J= 16,93 R=4

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	49,2	5,358	0,5377	0,5549	0,0172
0,18	55,7	5,248	0,5524	0,5654	0,0130
0,78	65,9	5,076	0,6004	0,5991	-0,0013
1,57	76,8	4,892	0,6643	0,6545	-0,0098
2,07	86,5	4,728	0,7041	0,7012	-0,0030
2,31	91,8	4,638	0,7240	0,7231	-0,0009
2,51	96,5	4,559	0,7399	0,7403	0,0004
2,81	106,1	4,396	0,7635	0,7698	0,0063
3,01	112,0	4,297	0,7791	0,7849	0,0058
3,21	120,2	4,158	0,7943	0,8032	0,0088
3,36	125,8	4,063	0,8057	0,8146	0,0089
3,70	139,1	3,838	0,8314	0,8409	0,0094
3,85	144,5	3,747	0,8421	0,8522	0,0100

4,00	149,1	3,669	0,8528	0,8625	0,0097
4,20	154,7	3,575	0,8667	0,8762	0,0095
4,40	159,3	3,497	0,8806	0,8887	0,0081
4,89	169,1	3,331	0,9146	0,9201	0,0055
5,24	174,4	3,242	0,9382	0,9405	0,0022
5,54	179,4	3,157	0,9572	0,9622	0,0050
5,94	184,2	3,076	0,9832	0,9857	0,0025
6,43	189,3	2,990	1,0153	1,0138	-0,0015
7,08	195,2	2,890	1,0558	1,0506	-0,0052
9,61	211,5	2,614	1,2075	1,1772	-0,0303

Experimento 5

Hs= 0,014504779 B= 0,00691324 C= 0,02830916 E₀= 360,27 J= 8,88 R=4

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	49,4	5,390	0,5335	0,5442	0,0107
0,13	54,0	5,312	0,5439	0,5506	0,0066
0,23	56,5	5,270	0,5518	0,5550	0,0032
0,33	58,6	5,234	0,5596	0,5595	-0,0001
0,53	61,8	5,180	0,5753	0,5684	-0,0069
1,03	69,5	5,050	0,6144	0,6006	-0,0138
2,46	94,1	4,634	0,7274	0,7200	-0,0074
2,71	101,1	4,516	0,7468	0,7450	-0,0018
3,16	116,9	4,249	0,7811	0,7880	0,0069
3,36	124,6	4,119	0,7960	0,8046	0,0086
3,51	131,4	4,004	0,8069	0,8182	0,0113
3,65	137,2	3,906	0,8177	0,8296	0,0120
3,80	142,5	3,816	0,8283	0,8404	0,0120
4,00	148,3	3,718	0,8425	0,8528	0,0103

4,25	155,1	3,603	0,8598	0,8689	0,0091
4,50	161,1	3,502	0,8768	0,8849	0,0081
4,75	167,6	3,392	0,8928	0,9049	0,0121
5,34	175,8	3,253	0,9336	0,9349	0,0014
6,08	185,2	3,094	0,9821	0,9776	-0,0046
6,53	190,1	3,011	1,0103	1,0039	-0,0065
7,13	195,3	2,923	1,0479	1,0352	-0,0127
7,92	201,3	2,822	1,0969	1,0759	-0,0209

Experimento 6

Hs= 0,014376326 B= 0,00700566 C= 0,02836555 E₀= 361,40 J= 8,89 R=4

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	48,3	5,413	0,5227	0,5374	0,0147
0,18	55,5	5,291	0,5370	0,5477	0,0107
0,88	66,0	5,113	0,5917	0,5793	-0,0125
1,47	75,3	4,956	0,6385	0,6265	-0,0120
1,82	80,6	4,867	0,6658	0,6547	-0,0111
2,22	87,9	4,743	0,6969	0,6904	-0,0066
2,61	96,6	4,596	0,7280	0,7262	-0,0018
2,81	102,4	4,498	0,7434	0,7461	0,0027
2,96	107,2	4,417	0,7548	0,7605	0,0057
3,11	112,2	4,332	0,7663	0,7739	0,0077
3,21	116,5	4,260	0,7738	0,7844	0,0106
3,36	122,4	4,160	0,7850	0,7974	0,0125
3,51	128,8	4,052	0,7960	0,8105	0,0146
3,70	137,2	3,910	0,8103	0,8272	0,0169
3,90	143,2	3,808	0,8247	0,8394	0,0147
4,15	151,3	3,671	0,8420	0,8572	0,0152

4,30	155,6	3,599	0,8522	0,8677	0,0155
4,55	161,6	3,497	0,8692	0,8839	0,0147
5,04	170,4	3,349	0,9030	0,9119	0,0089
5,54	176,9	3,239	0,9369	0,9368	-0,0001
7,82	200,7	2,836	1,0793	1,0684	-0,0109
8,52	205,5	2,755	1,1207	1,1041	-0,0166
9,21	210,0	2,679	1,1601	1,1404	-0,0197

Experimento 7

Hs= 0,041363084 B= 0,00681157 C= 0,05496414 E₀= 360,50 J= 7,23 R=8

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	47,2	5,482	0,7528	0,7679	0,0151
0,08	42,4	5,563	0,7493	0,7654	0,0161
0,13	37,0	5,655	0,7471	0,7629	0,0158
0,18	27,9	5,809	0,7450	0,7596	0,0146
0,23	13,9	6,045	0,7429	0,7559	0,0130
0,33	-12,2	6,486	0,7387	0,7510	0,0124
0,37	-25,0	6,703	0,7370	0,7485	0,0115
0,43	-37,2	6,909	0,7345	0,7452	0,0108
0,48	-44,4	7,031	0,7323	0,7426	0,0103
0,53	-49,5	7,117	0,7302	0,7404	0,0102
0,58	-54,6	7,203	0,7281	0,7377	0,0096
0,68	-61,8	7,325	0,7239	0,7329	0,0090
0,78	-68,0	7,430	0,7196	0,7276	0,0081
1,27	-86,5	7,743	0,6984	0,7029	0,0045
1,52	-92,9	7,851	0,6878	0,6899	0,0022
1,77	-98,3	7,942	0,6772	0,6766	-0,0006
2,12	-104,4	8,045	0,6623	0,6584	-0,0039

2,61	-111,8	8,170	0,6411	0,6313	-0,0098
4,00	-125,6	8,403	0,5817	0,5635	-0,0182
4,60	-130,3	8,483	0,5563	0,5349	-0,0214
5,29	-135,0	8,562	0,5266	0,5034	-0,0232
6,08	-139,9	8,645	0,4927	0,4677	-0,0249
7,18	-145,8	8,745	0,4460	0,4214	-0,0246
8,02	-150,1	8,818	0,4099	0,3857	-0,0243
9,21	-155,4	8,907	0,3591	0,3401	-0,0189

Experimento 8

Hs= 0,040352085 B= 0,00693172 C= 0,05419344 E₀= 360,17 J= 11,48 R=8

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	47,8	5,619	0,7351	0,7562	0,0211
0,09	41,1	5,732	0,7314	0,7534	0,0221
0,13	36,0	5,819	0,7292	0,7517	0,0224
0,18	28,0	5,954	0,7271	0,7494	0,0223
0,23	18,2	6,120	0,7250	0,7471	0,0222
0,28	6,2	6,322	0,7228	0,7449	0,0221
0,33	-9,9	6,595	0,7206	0,7419	0,0213
0,38	-22,5	6,808	0,7185	0,7391	0,0206
0,43	-32,4	6,975	0,7163	0,7360	0,0197
0,48	-40,2	7,107	0,7142	0,7328	0,0185
0,53	-45,4	7,195	0,7120	0,7301	0,0180
0,58	-50,0	7,272	0,7099	0,7272	0,0173
0,73	-61,1	7,460	0,7035	0,7180	0,0146
0,83	-65,9	7,541	0,6991	0,7128	0,0137
1,23	-82,3	7,819	0,6819	0,6864	0,0045
1,52	-90,2	7,952	0,6690	0,6673	-0,0017

1,72	-94,7	8,028	0,6604	0,6541	-0,0063
1,97	-99,6	8,111	0,6496	0,6374	-0,0123
2,32	-105,2	8,206	0,6346	0,6151	-0,0195
2,81	-111,6	8,314	0,6131	0,5852	-0,0279
3,71	-121,2	8,476	0,5744	0,5304	-0,0440
4,25	-125,7	8,552	0,5507	0,5007	-0,0501
4,90	-130,5	8,633	0,5228	0,4662	-0,0565
6,43	-140,3	8,799	0,4561	0,3885	-0,0676

Experimento 9

Hs= 0,041341986 B= 0,00694867 C= 0,05510047 E₀= 360,22 J= 17,04 R=8

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	47,4	5,490	0,7504	0,7635	0,0131
0,08	42,2	5,578	0,7469	0,7608	0,0139
0,13	33,8	5,720	0,7447	0,7572	0,0125
0,18	22,9	5,904	0,7427	0,7537	0,0110
0,23	13,7	6,060	0,7405	0,7514	0,0109
0,28	-3,1	6,344	0,7384	0,7482	0,0098
0,33	-18,5	6,604	0,7363	0,7454	0,0091
0,38	-31,0	6,815	0,7342	0,7425	0,0083
0,43	-39,5	6,959	0,7321	0,7399	0,0078
0,48	-46,8	7,082	0,7300	0,7370	0,0070
0,53	-52,7	7,182	0,7278	0,7340	0,0062
0,63	-61,1	7,324	0,7236	0,7286	0,0050
0,73	-67,1	7,426	0,7194	0,7236	0,0042
0,83	-72,5	7,517	0,7151	0,7180	0,0029
1,27	-87,6	7,772	0,6961	0,6954	-0,0007
1,62	-95,9	7,912	0,6812	0,6769	-0,0043

2,22	-106,2	8,087	0,6558	0,6460	-0,0099
3,01	-116,0	8,252	0,6219	0,6062	-0,0157
3,51	-120,9	8,335	0,6007	0,5820	-0,0188
5,44	-135,7	8,585	0,5182	0,4901	-0,0281
6,33	-140,9	8,673	0,4800	0,4514	-0,0286
9,56	-156,6	8,939	0,3424	0,3206	-0,0218

Experimento 10

Hs= 0,041870354 B= 0,0064869 C= 0,05470528 E₀= 361,87 J= 3,81 R=8

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	49,3	5,334	0,7511	0,7711	0,0201
0,23	56,1	5,219	0,7605	0,7764	0,0159
0,53	61,8	5,123	0,7727	0,7815	0,0088
0,83	66,1	5,050	0,7848	0,7859	0,0010
1,13	70,1	4,983	0,7970	0,7904	-0,0066
1,52	75,6	4,890	0,8132	0,7978	-0,0155
1,87	81,6	4,788	0,8274	0,8081	-0,0192
2,22	87,4	4,690	0,8415	0,8207	-0,0208
2,42	91,7	4,617	0,8496	0,8308	-0,0188
2,66	98,1	4,509	0,8596	0,8458	-0,0138
3,01	107,9	4,344	0,8735	0,8666	-0,0069
3,26	115,2	4,220	0,8833	0,8800	-0,0033
3,46	122,3	4,100	0,8911	0,8920	0,0009
3,60	127,2	4,017	0,8968	0,8999	0,0031
3,80	132,7	3,924	0,9045	0,9087	0,0042
3,95	137,0	3,852	0,9101	0,9158	0,0057
5,09	159,7	3,468	0,9527	0,9626	0,0099
5,49	164,9	3,380	0,9673	0,9773	0,0099

5,84	169,2	3,307	0,9799	0,9910	0,0111
6,58	176,4	3,186	1,0069	1,0178	0,0110
8,62	191,1	2,937	1,0786	1,0911	0,0125
9,41	195,6	2,861	1,1058	1,1193	0,0135

Experimento 11

Hs= 0,04080573 B= 0,00700566 C= 0,05479496 E₀= 362,15 J= 13,26 R=8

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	48,2	5,328	0,7428	0,7665	0,0236
0,18	53,7	5,235	0,7502	0,7708	0,0206
0,88	64,8	5,047	0,7786	0,7815	0,0029
1,22	69,3	4,971	0,7927	0,7868	-0,0059
1,62	74,8	4,878	0,8088	0,7947	-0,0142
1,92	79,4	4,800	0,8210	0,8030	-0,0180
2,31	86,1	4,687	0,8370	0,8179	-0,0191
2,51	89,9	4,623	0,8451	0,8272	-0,0179
2,81	96,6	4,509	0,8571	0,8432	-0,0139
3,01	101,4	4,428	0,8651	0,8539	-0,0111
3,21	107,1	4,332	0,8730	0,8656	-0,0073
3,56	117,9	4,149	0,8867	0,8851	-0,0016
3,80	125,6	4,019	0,8963	0,8977	0,0014
3,95	130,2	3,941	0,9020	0,9051	0,0032
4,20	136,5	3,835	0,9115	0,9156	0,0041
4,35	140,3	3,771	0,9171	0,9222	0,0052
4,60	146,2	3,671	0,9263	0,9334	0,0071
4,94	152,6	3,563	0,9392	0,9471	0,0079
5,79	164,8	3,357	0,9701	0,9799	0,0097
6,23	170,1	3,267	0,9862	0,9977	0,0115

6,73	175,0	3,184	1,0039	1,0166	0,0127
7,28	179,8	3,103	1,0232	1,0377	0,0145
8,32	187,2	2,978	1,0597	1,0757	0,0160

Experimento 12

Hs= 0,041033369 B= 0,00672661 C= 0,05434773 E₀= 360,92 J= 3,54 **R=8**

v	E	pH	θ_c	θ_c^*	error
0,00	49,2	5,332	0,7565	0,7738	0,0173
0,20	55,8	5,220	0,7646	0,7788	0,0142
0,40	59,8	5,153	0,7728	0,7823	0,0095
0,69	64,1	5,080	0,7851	0,7864	0,0014
1,04	69,5	4,989	0,7993	0,7923	-0,0070
1,44	75,6	4,886	0,8156	0,8003	-0,0154
2,28	90,4	4,635	0,8502	0,8298	-0,0203
2,53	98,9	4,492	0,8602	0,8495	-0,0107
2,83	105,2	4,385	0,8723	0,8629	-0,0094
3,03	110,7	4,292	0,8803	0,8735	-0,0067
3,27	118,9	4,154	0,8901	0,8879	-0,0022
3,47	124,9	4,052	0,8979	0,8977	-0,0002
3,82	135,6	3,871	0,9113	0,9149	0,0036
4,02	140,0	3,797	0,9189	0,9224	0,0034
4,27	145,7	3,701	0,9283	0,9328	0,0044
4,46	149,6	3,635	0,9358	0,9406	0,0047
4,76	154,7	3,548	0,9470	0,9518	0,0047
5,06	159,5	3,467	0,9581	0,9637	0,0056
5,51	165,2	3,371	0,9746	0,9798	0,0052
5,90	169,6	3,296	0,9893	0,9941	0,0048
6,40	174,4	3,215	1,0074	1,0117	0,0042

7,04	180,0	3,121	1,0307	1,0353	0,0046
7,69	185,0	3,036	1,0536	1,0595	0,0059
8,43	189,8	2,955	1,0798	1,0857	0,0059
9,33	194,9	2,869	1,1108	1,1171	0,0063