

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO VALENCIA
MIXTA (IV- V) EN EL SISTEMA H^+ -LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)**

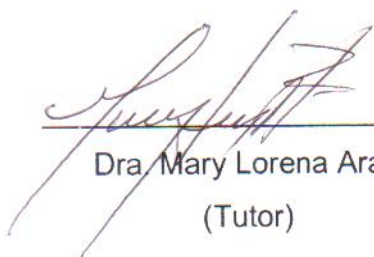
Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Grener Jesús
García Herrera, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo de 2016

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 VANADIO VALENCIA
MIXTA (IV- V) EN SISTEMA H⁺-LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)**

presentado por el Br. Grener Jesús García Herrera, C.I. 18.067.262, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos establecidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



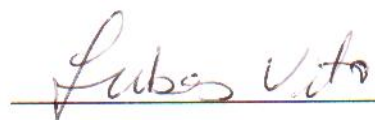
Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)



Dr. José D. Martínez
(Tutor)



Dr. Manuel Caetano
(Jurado)



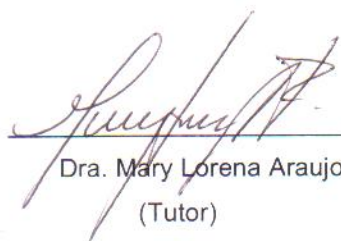
Dr. Vito Lubes
(Jurado)

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

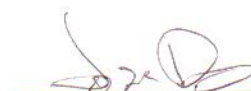
CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO VALENCIA
MIXTA (IV- V) EN SISTEMA H^+ -LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)**

que presenta el Br. Grener Jesús García Herrera, C.I. 18.067.262, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y por ello autorizamos su presentación.



Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)



Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se estudió la formación de los complejos de vanadio valencia mixta (IV, V) con la lisina por medio de medidas de la fuerza electromotriz, en disolución acuosa de KCl 3.0 M a una temperatura constante de 25°C.

El experimento se llevó en dos etapas fundamentalmente, en la primera se estudió el sistema H^+ -HL (HL = lisina), obteniendo como resultado las constantes de acidez en términos del pK_a empleando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, en la siguiente tabla.

Reacción	$pK_a (3\sigma)$
$H_3L^{+2} \rightleftharpoons H_2L^+ + H^+$	2.57(3)
$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$	9.25(6)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	10.86(3)

En la segunda etapa se calcularon las constantes de formación de los complejos para el sistema de valencia mixta H^+ -V(IV,V)-lisina, para las relaciones metal: metal: ligando; 1:1:2, 1:1:4, donde el modelo más ajustado, posterior al tratamiento de los datos experimentales con los programas de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP y LETAGROP/FONDO, sugiere la presencia de las especies presentadas en la siguiente tabla;

Especies	p,q,r,s	$\log \beta_{pqrs} (3s)$
$[H_2(V_2O_3H)L]^{+5}$	3,1,1,1	52.00(5)
$[H_2V_2O_3L]^{+4}$	2,1,1,1	49.97(8)
$[HV_2O_3L]^{+3}$	1,1,1,1	47.91(5)
$[(OH)V_2O_3(HL)]^{+2}$	0,1,1,1	44.0<44.4
$[H_2V_2O_3L_2]^{+3}$	2,1,1,2	69.55(6)
$[HV_2O_3L_2]^{+2}$	1,1,1,2	65.87(5)
$\sigma(\theta_L)$		0.0408

Palabras clave: Equilibrio en solución, Vanadio Valencia mixta lisina, complejos vanadio.

AGRADECIMIENTOS

Primero a Mi Dios que siempre con sus oraciones me ha encaminado por un buen sendero, a mis Santos porque siempre han caminado conmigo, a mi lado sin abandonarme, haciendo que hasta imposible se haya hecho posible, por darme esas esperanzas y fortalezas de no apartarme de este camino que tantas satisfacciones me ha dado.

Un fuerte y profundo agradecimiento emotivo a mis padres que siempre me han dado ese empuje para así no detenerme y ser cada día un mejor hombre con valores, respeto y disciplina para llegar a este gran éxito, a mis hermanos que de una u otra forma siempre me apoyaron y de distintas maneras siempre me han empujado a seguir adelante.

A todos esos grandes profesionalmente universitarios que durante mi formación académica, me brindaron ese aporte científico pero en especial humano y de corazón para así culminar esta fase de mi vida, en especial a mi profesora, tutora y amiga Dr Mary Lorena y a mi amigo Dr. José Daniel Martínez que sin su “ponte las pilas” ese ánimo que siempre me brindaron cuando me vieron decaer.

A todo mis compañeros y amigos universitarios que hicieron vida profesional conmigo en especial a todos los del Centro de equilibrios en solución, sin ustedes este trabajo no tuviera sentido, a mi amiga Natasha Egurrola que siempre está allí, a mi hermana Nancy Vilorio que siempre me escucho así no entendiera, Lic. Nataly, lic. Julián que siempre me apoyaron y me siguen apoyando, muchas gracias a todos que de alguna forma han colaborado en este gran logro.

ÍNDICE

Símbolos	VIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Química del vanadio (IV) y (V)	2
1.2. Complejos del vanadio de valencia mixta (IV, V)	11
1.3. Química de los aminoácidos	14
1.4. Complejos V(IV)- lisina	18
1.5. Complejos V(V)- lisina	21
1.6. Complejos V(IV,V)- lisina	22
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	24
2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad	25
2.2. Medidas de fuerzas electromotrices	28
3.OBJETIVOS	31
3.1. Objetivo general	32
3.2. Objetivos específicos	32
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
4.1. Reactivos y disoluciones a emplear	34
4.1.1. Reactivos	34
4.1.2. Disoluciones	34
4.2. Equipo de medida	35
4.3. Procedimiento de medida	36
4.4. Tratamiento de los datos	36
5. RESULTADOS Y DISCUSION	39
5.1. Sistema H^+ - lisina (HL)	40
5.2. Sistema H^+ - V(IV, V)- lisina (HL)	43
6. CONCLUSIÓN	56
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
8. ANEXOS	68
8.1. Sistema H^+ - lisina (HL)	69
8.2. Sistema H^+ - V(IV, V)- lisina (HL)	72

SÍMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales analíticas de protones, metal V (V), metal V (IV), ligando
h, b, c, ℓ	Concentraciones en equilibrio de protones, metal V (V), metal V (IV), ligando
β_{pqrs}	Constante de estabilidad de un complejo $H_pB_qC_rL_s^{p+q+r-s}$, brevemente (p, q, r,s)
c_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r,s)
$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz
E	Potencial (mV) de la pila REF//S/EV
E_o	Potencial estándar del electrodo (mV)
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte HCl 0.1 M
{OH}	Disolución madre de base fuerte KOH 0.1 M
j	Parámetro relacionado con el potencial de unión líquida de la pila
{mi}	Medio iónico inerte KCl 3.0 M
M, mM	mol/L, milimol/L respectivamente
pH	$-\log h$
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_L	Nº medio de moles de H^+ asociados por mol de ligando lisina
θ_B	Nº medio de protones asociados por mol de V(IV)
θ_C	Nº medio de protones asociados por mol de (V(V)

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del vanadio (IV) y (V)

El vanadio es el elemento químico N° 23, tiene por el símbolo V, este metal gris plateado pertenece a la primera serie de transición de la tabla periódica, su peso atómico es de 50.95 gr/mol. Posee una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ con sus capas internas completas y tiene dos isótopos estables.¹ Un isótopo ^{51}V , que supone el 99.76% del vanadio natural, y el isótopo ^{50}V , radioactivo con un periodo de semi-desintegración de 6.10^{15} años, que supone el 0,24% del vanadio natural.²

El vanadio es un elemento muy disperso que se encuentra en alrededor de 65 minerales, que constituyen aproximadamente 0,014% de la corteza terrestre, es el quinto metal de transición más abundante. Puede ser encontrado en depósitos con minerales de otros metales, en particular con el mineral de magnetita de hierro-titanio y con el mineral de uranio, carnotita. Concentraciones relativamente altas se encuentran en ciertos depósitos de petróleo y carbón, y por lo tanto, presentan un peligro de contaminación significativa cuando se explotan dichos depósitos.³

También se encuentra en concentraciones elevadas en algunas aguas dulces y también se encuentra en las aguas del océano en concentraciones de aproximadamente 30 nmol/ L, un valor que varía considerablemente, dependiendo de la región. El vanadio en estado metálico se utiliza, junto con otros metales, como un aditivo para el hierro para formar diversos aceros inoxidables y es un componente de algunas aleaciones superconductoras. Además, cataliza la desproporción de CO a C y CO₂. El óxido de vanadio, V₂O₅, es un catalizador potente y versátil que se utiliza ampliamente en los procesos industriales, recientemente se ha encontrado aplicación en nanomateriales.³

El vanadio metálico es insoluble en la mayoría de los ácidos no oxidantes y en álcalis. Sin embargo, reacciona rápidamente con ácido nítrico y con disolución de peroxodisulfato.³

Se utiliza ampliamente en los procesos industriales, incluyendo la producción de aleaciones de acero y de hierro colado manufacturándose principalmente una aleación de hierro llamada ferrovanadio, en aleaciones resistentes a la temperatura, en la industria del vidrio, en la fabricación de pigmentos y como catalizador.^{2,4}

Los estados de oxidación más comunes de metal son 2, 3, 4, y 5, aunque los estados de oxidación de 1, 0, -1 y son bien conocidos.³

El vanadio en disolución acuosa posee un amplio intervalo de estados de oxidación que van desde +2 a +5, la química de ellos es de gran importancia por su relevancia en los procesos biológicos e industriales.² En el ser humano, el elemento se encuentra en trazas, en nuestro organismo el vanadio actúa como catalizador en la reducción de nitrógeno.⁵

El vanadio en estado de oxidación (IV) presenta disoluciones de color azul y su química está basada exclusivamente en el ión vanadilo $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, brevemente VO^{2+} , **figura 1**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando especies VOOH^+ , $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$.⁶⁻¹⁰ A $\text{pH} = 4$ precipita el hidróxido gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$, este se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos (IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$, $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$.¹¹

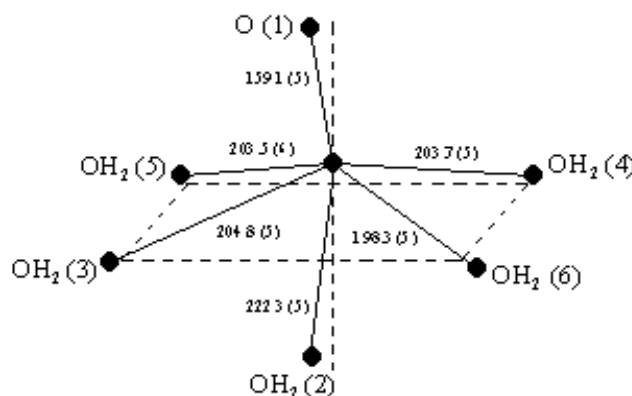


Figura 1. Estructura del ión vanadilo en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.⁹

En los seres vivos, el vanadio(IV) se presenta como el catión oxovanadio o vanadilo, VO^{2+} . Puede formar complejos penta o hexacoordinados. Estudios han encontrado que al distribuirse en el cuerpo humano, el vanadio usa el transporte de hierro en el plasma sanguíneo y se presenta en la forma del complejo transferrina-vanádica o ferritinavanádica.¹²

El vanadio (IV) es estable bajo condiciones ordinarias, las disoluciones acuosas de V(III) son oxidadas por el aire a V(IV) y el V(V) es reducido a V(IV) por agentes reductores suaves. Los compuestos de vanadio (IV) se caracterizan por ser paramagnéticos, presentando a temperatura ambiente valores de $\mu = 1.7 - 1.8$ M.B, como corresponde a un electrón desapareado (d^1).¹³

Los compuestos de vanadio (IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo (VO^{2+}) de configuración electrónica externa d^1 . La química del vanadio (IV) está dominada por la formación de oxo-especies y se conoce un amplio rango de compuestos del ión vanadilo VO^{2+} . Este catión es uno de los iones diatómicos más estables que se conocen, tiene una geometría de bipirámide tetragonal.^{14,15}

Además los complejos del ión VO^{2+} son muy estables, particularmente con ligandos que poseen átomos donadores electronegativos como el F, N y el O.¹⁶ Cuando el ligando es polidentado, el ión VO^{2+} al igual que otros iones metálicos, forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados, debido al efecto quelato.¹⁷ La mayoría de estos complejos son de color azul marino, característico del ión VO^{2+} , presenta como bandas de IR en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace $\text{V}=\text{O}$, este es bastante fuerte y posee carácter parcialmente de triple enlace con la distancia $\text{V}=\text{O}$ muy corta (1.55 – 1.68) Å.^{18,19}

El enlace de vanadio-oxígeno en compuestos de vanadilo es un enlace covalente múltiple que consiste en una donación de electrones por el oxígeno al vanadio tipo $p\pi \rightarrow d\pi$, superpuesta sobre el enlace sigma. La cantidad (o grado)

donación de $p\pi \rightarrow d\pi$, depende tanto de la tendencia de oxígeno a donar y la del vanadio para aceptar electrones.¹⁸

Como fue mencionado anteriormente, el V(IV) se hidroliza en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ formando especies $[\text{VOOH}]^+$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$,⁷⁻¹⁰ la **tabla 1**, muestra las constantes de estabilidad de las hidroxoespecies de vanadio (IV), obtenidas en KCl 3.0 M y a 25°C, según la reacción general [1].

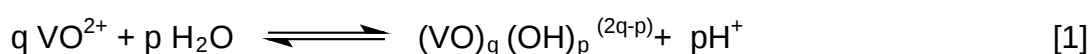


Tabla 1. Constantes de estabilidad reportadas para la hidrólisis del ión VO^{2+} , en KCl 3.0 M y a 25°C por medio de medidas de fuerza electromotriz.¹⁰

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

El vanadio (V) por su parte, tiene una configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el pentóxido de vanadio (V_2O_5) en medio ácido o alcalino, pues este óxido es poco soluble en agua. El catión V^{5+} no existe en disolución acuosa, donde se presenta normalmente como el catión VO_2^+ , aunque en disoluciones de H_2SO_4 muy concentradas se ha detectado el catión $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$.²⁰

En la **figura 2**, se puede observar esquemáticamente las especies del vanadio (V) en términos de la carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH para diferentes valores de concentraciones totales de metal **B**.

Se puede apreciar tres regiones o zonas bien diferenciadas entre sí, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, separadas por una tercera zona de equilibrios lentos entre $0.6 < \zeta < 1.0$ denominada *región de inestabilidad*.²¹⁻²⁴ En medio ácido el ión de color amarillo pálido $VO_2(H_2O)_8^+$ se condensa para formar una serie de decavanadatos $H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso, que sufren una despolimerización lenta para formar en medio alcalino especies incoloras de estructuras tetraédricas y un menor grado de condensación.²⁵

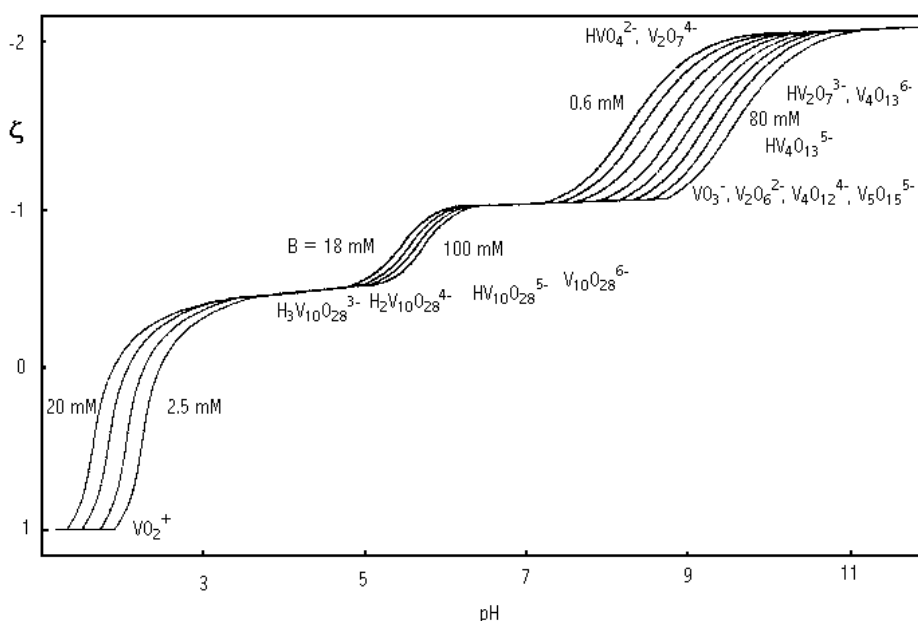


Figura 2. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de V (B).²⁵

En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan, el catión vanadio (V), $VO_2(H_2O)_4^+$ brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$ NaClO₄ a 0.50 M),²⁶ y el ión metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$ NaCl 0.5 M).²⁷ En medio ácido a neutro, se forman

una serie de decavanadatos así como otros vanadatos de diferente nuclearidad dependiendo del *pH* y de la concentración total de vanadio (V) en solución.²⁵

El vanadio (V) tiene esteoquímica flexible, las geometrías de coordinación van desde tetraédricas, octaédricas, pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal termodinámicamente estables.

En la **tabla 2** se muestran las constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ en KCl 3.0 M y a 25 °C reportadas en la bibliografía, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotriz, según la reacción general [2].²⁸

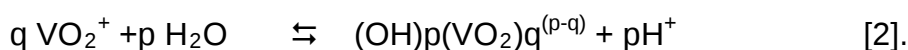


Tabla 2. Constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ (KCl 3.0 M, 25 °C).²⁸

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

Gran parte del reciente impulso, para los estudios de la química del vanadio (V) se deriva del hecho de que hay una marcada diversidad en la actividad bioquímica asociada a este estado de oxidación. Algunos complejos de V(V) inhiben la función de una amplia gama de enzimas y la promoción de la función de otras, al igual que óxidos de vanadio tienen un marcado efecto potenciador insulino mimético

en animales diabéticos. A pesar de la investigación intensiva en la actualidad sobre este tema, no se conoce la función o funciones del metal, que conduce a este comportamiento.³

En el océano habitan unos animales llamados tunicados, nombrados así porque la pared de su cuerpo semeja una túnica constituida por una sustancia celulósica llamada tunicina. El fisiólogo alemán Martin Henze (1911) descubrió que en las células sanguíneas de los tunicados —llamadas vanadocitos —^{29,30} se encuentran en concentraciones de vanadio 100 millones de veces superiores a las del agua de mar, del cual extraen su alimento.^{31,32}

Los tunicados son secuestradores del vanadio(V) proveniente del agua de mar en forma de H_2VO_4^- y lo almacenan en los vanadocitos en forma de vanadio(III). Sin embargo, el vanadio(III) es solamente estable a un *pH* inferior a 2, por lo que una H⁺ATP-asa se encarga de introducir protones a dichas células.³² Se cree que la función del vanadio en estos animales es la de intervenir en la síntesis de la túnica, la cual actúa como repelente de los posibles predadores, ya que cataliza la polimerización de las fibras de la tunicina.^{34,12}

El vanadio(V) es el grupo prostético de las vanadio-haloperoxidasas (VHPO, por sus siglas en inglés) en algas, algunos hongos terrestres (filum Hifomicetes, clase Deuteromicetes) y líquenes.^{35,36} Hans Vilter (1984)³⁵ fue el primero en demostrar la participación del vanadio en las vanadio-haloperoxidasas. Mostró que la bromoperoxidasa aislada de *Ascophyllum nodosum* era inactiva a *pH* 3.8 en un amortiguador de fosfato,³⁵ lo cual fue explicado después al conocer que el vanadato era el grupo prostético de la bromoperoxidasa y que debido a que el ion fosfato es isoestructural e isoelectrónico al vanadato, **figura 3**, puede reemplazarlo en la enzima, inactivándola.³⁸ Las vanadio-cloroperoxidasas fueron detectadas años después en una familia de hongos terrestres^{38,39}. El estado de oxidación del vanadio en la forma nativa de las haloperoxidasas es V(V), que al reducirse conduce al estado V(IV) catalíticamente inactivo.

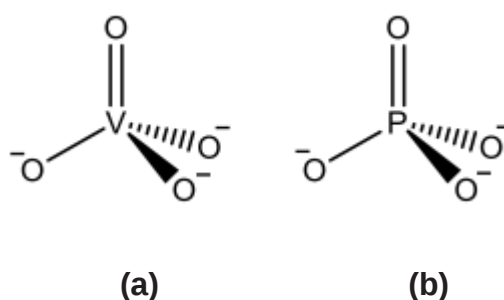


Figura 3. Semejanzas estructural y electrónica entre los aniones vanadato(a) y fosfato (b).

Las haloperoxidasas catalizan la oxidación de los halogenuros Cl^- , Br^- y I^- por el H_2O_2 a los ácidos hipocloroso, hipobromoso e hipoyodoso, respectivamente. Estos ácidos (HOX) son liberados del sitio activo y pueden actuar sobre una variedad de compuestos orgánicos (R-H) que son susceptibles a ataques electrofílicos, con llevando a la formación de una gran diversidad de compuestos halogenados, **figura 4**.

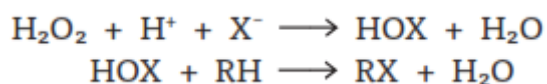


Figura 4. Esquema de reacciones primaria y secundaria llevadas a cabo por la actividad de las haloperoxidasas.⁴⁰

La amavadina es un compuesto de coordinación de vanadio presente en los hongos *Amanita muscaria*.⁴¹ El nombre muscaria proviene del latín musca que significa mosca, y se debe a que este hongo es usado como un insecticida para las moscas. Comúnmente es un simbiote con los pinos y puede serlo con árboles perennes y otras coníferas.⁴² Este hongo puede llegar a presentar un contenido de vanadio 400 veces mayor con respecto a otras especies;⁴³ otros hongos del mismo género también presentan esta característica.⁴⁴⁻⁴⁶

En experimentos separados, Bayer (1987) y Carrondo (1988)^{47,48} determinaron, mediante difracción de rayos X, que la amavadina es un compuesto

de coordinación de V(IV) unido a dos moléculas del ácido N-hidroxiimino-2,2'-diisopropiónico completamente desprotonado. Dicho ligando comporta de forma tetradentada, uniéndose al vanadio través del nitrógeno central y los oxígenos de los grupos hidroxilo, dando origen a un compuesto octacoordinado con geometría de dodecaedro trigonal distorsionado, **figura 5**.

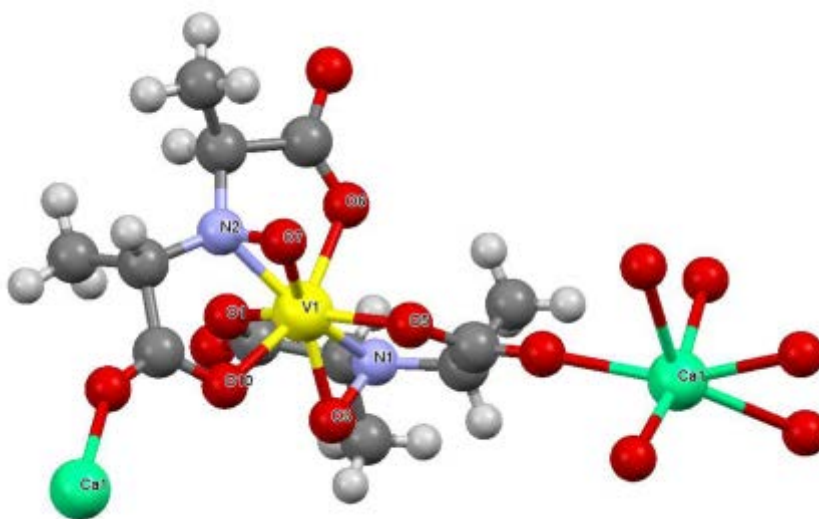


Figura 5. Estructura cristalina de la amavadina. Los iones de calcio se utilizaron para obtener cristales de mejor calidad.⁴⁹

Aunque aún no se ha determinado el papel que desempeña la amavadina en el hongo *A. muscaria*, se ha planteado que podría ser utilizado para la síntesis de un transportador de sales minerales y metabolitos al árbol huésped. Esta hipótesis se sustenta en el hecho de que además de que la parte con mayor concentración del complejo se encuentra en la base, la parte más cerca del compañero simbiótico.^{50,51,52} Además, la amavadina es un complejo muy estable, lo cual permite obtener vanadio incluso en ambientes escasos de este metal.⁵³

1.2 Complejos de vanadio de valencia mixta (IV, V)

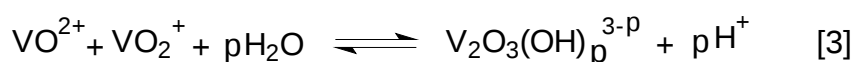
Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, su característica principal son sus estados de oxidación diferentes, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia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

En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico. Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aún más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.⁵⁴

Desde comienzos del siglo XVIII ha sido conocida la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.⁵⁵

Cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio (IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. El modelo que mejor ajustó los datos

experimentales fue el formado por las especies $[V_2O_3]^{3+}$, $[V_2O_3(OH)_2]^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $[V_2O_3(OH)_4]^-$, con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{011} = 10^{1.51(3)}$, $\beta_{-211} = 10^{-2.82(3)}$, $\beta_{-311} = 10^{-7.5(1)}$ y $\beta_{-411} = 10^{-10.5(1)}$, según la reacción general [3].²⁸



El ion $[V_2O_3]^{3+}$ también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.⁵⁶

La asociación de los iones VO^{2+} y VO_2^+ para formar el dímero $[V_2O_3]^{3+}$ tiene una constante de asociación ≈ 32 , la cual se puede comparar con el valor 133 que caracteriza la bien conocida asociación de dos iones $HCrO_4^-$ para formar el dímero $Cr_2O_7^{2-}$ en KCl 3.0 M a 25 °C.⁵⁷

Las características más resaltantes de los complejos de valencia mixta son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.⁵⁸

En la **tabla 3**, se exponen las diferentes especies y constantes de formación, de la hidrólisis del ion $[V_2O_3]^{3+}$, obtenidas en KCl 3.0 M, según el nivel de reacción [3].⁵⁸

Tabla 3. Especies y constantes de la hidrólisis del ión $V_2O_3^{3+}$ (KCl 3.0 M, 25 °C), según el nivel de reacción [3].⁵⁸

Especie	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$[V_2O_3]^{3+}$	-1.48(3)
$[V_2O_3(OH)]^{2+}$	1.6
$[V_2O_3(OH)_2]^+$	2.86(3)
$V_2O_3(OH)_3$	7.1(2)
$[V_2O_3(OH)_4]^-$	10.6(1)
$\sigma (\theta_B)$	10.6(1)

El estudio de la química de vanadio de valencia mixta,⁵⁹ es un área de interés en la investigación contemporánea. Nishizawa et al.⁶⁰ fue el primero en reportar la estructura cristalina de un complejo de valencia mixta $(\text{NH}_4)_3[\text{V}_2\text{O}_3(\text{NTA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La estructura del producto de adición mostro la presencia de un núcleo dioxoμ-oxo con una estructura del tipo anti- lineal como se muestra en la **figura 6**. Desde entonces, muchos otros complejos V(IV, V) se han reportado, mostrando diversas estructuras electrónicas y moleculares, **figura 6**.⁶¹⁻⁶⁸

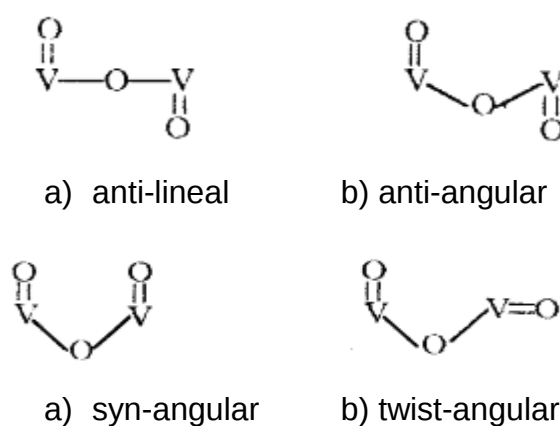


Figura 6. Posibles configuraciones de los puentes terminales de oxígeno en el ión $[\text{V}_2\text{O}_3]^{3+}$.⁵⁹

La mayoría de los complejos V(IV, V), presentan un puente VOV lineal con los grupos oxo terminales en posiciones trans, **figura 6a**, lo que permite un solapamiento significativo de los orbitales d_{xy} del metal a través del puente oxo. Esto genera una situación en la que el electrón impar se deslocaliza de manera eficiente entre los dos centros de vanadio, tal y como se confirmó por cristalografía de rayos X,^{60, 61-63} **figura 7**.

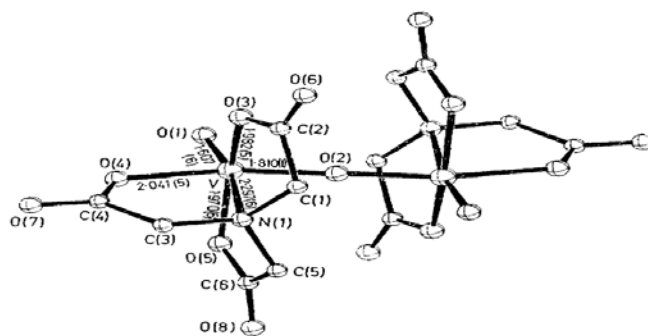


Figura 7. Estructura de rayos X del complejo binuclear $(\text{NH}_4)_3[\text{V}_2\text{O}_3(\text{NTA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.⁶⁰

1.3 Química de los aminoácidos

Un aminoácido es una molécula orgánica que en su estructura contiene un grupo amino (NH_2) y un grupo carboxilo (COOH), **figura 8**. Los aminoácidos son los monómeros a partir de los cuales se forman las proteínas, en cuyo caso pasan a denominarse residuos de aminoácidos debido a la pérdida de los elementos del agua al unirse dos aminoácidos.⁶⁹

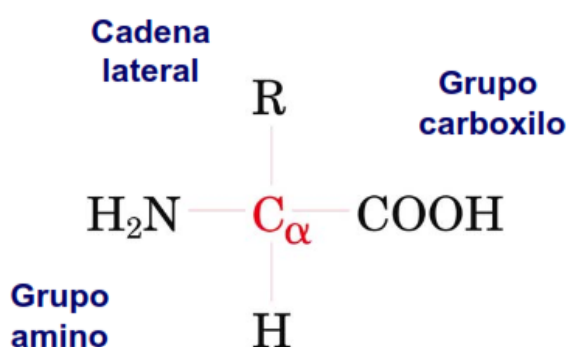


Figura 8. Estructura general de un aminoácido.⁷⁰

Los aminoácidos son los monómeros de las proteínas. Dos aminoácidos se combinan en una reacción de condensación que libera agua formando un enlace. Estos dos restos aminoaciditos forman un dipéptido. Si se une un tercer aminoácido se forma un tripéptido y así, sucesivamente para formar un polipéptido.⁶⁹

En la naturaleza existen más de 300 aminoácidos diferentes, pero solo 20 de ellos se encuentran codificados en el DNA y por tanto son los constituyentes de las proteínas en donde se encuentran contenidos en distintas proporciones.⁶⁹

La unión de varios aminoácidos da lugar a cadenas llamadas polipéptidos o simplemente péptido. Se hablará de proteína cuando la cadena polipeptídica supere los 50 aminoácidos o el peso molecular total supere a los 5000 uma. Existen unos 20 aminoácidos distintos componiendo las proteínas. La unión química entre los aminoácidos en las proteínas se produce mediante un enlace peptídico. Esta

reacción ocurre de manera natural en los ribosomas, tanto del retículo endoplasmático como del citosol.⁶⁹

Todos los 20 aminoácidos encontrados en las proteínas son α -aminoácidos, es decir poseen un grupo amino y un grupo carboxilo unidos a un mismo carbono, que por convención se denomina carbono α , siendo este entonces, el carbono contiguo al grupo carboxilo, **figura 8**. Al carbono alfa se unen otros dos sustituyentes, uno de ellos es un átomo de hidrógeno y el otro es el denominado grupo R, el cual es diferente en cada uno de los aminoácidos y es el responsable de otorgarle las propiedades características a cada uno de ellos. En resumen cualquier aminoácido se encuentra formado por un carbono al cual se unen 4 sustituyentes: un grupo amino, un grupo carboxilo, un hidrógeno y un grupo R, **figura 8**.⁷⁰

Tridimensionalmente el carbono α presenta una configuración tetraédrica en la que el carbono se dispone en el centro y los cuatro elementos que se unen a él ocupan los vértices. Cuando en el vértice superior se dispone el $-\text{COOH}$ y se mira por la cara opuesta al grupo R, según la disposición del grupo amino ($-\text{NH}$) a la izquierda o a la derecha del carbono α se habla de α -L-aminoácidos o de α -D-aminoácidos respectivamente, **figura 9**. En las proteínas sólo se encuentran aminoácidos de configuración L.

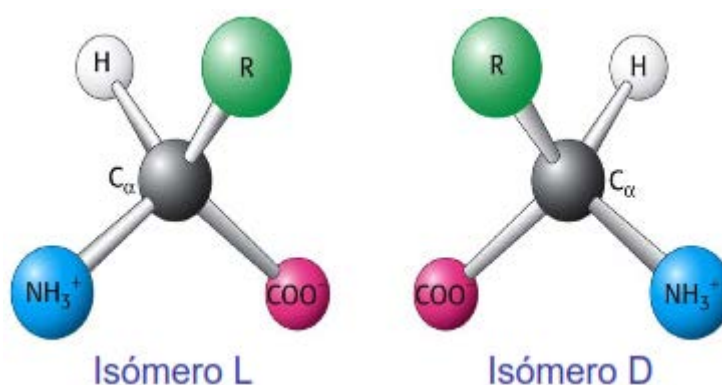


Figura 9. Ejemplos de la configuración de un aminoácido, arreglo del grupo amino respecto al grupo R.⁷¹

Los aminoácidos suelen clasificarse de diversas maneras, una de ellas es según su polaridad, el siguiente esquema muestra su clasificación, **figura 10**.

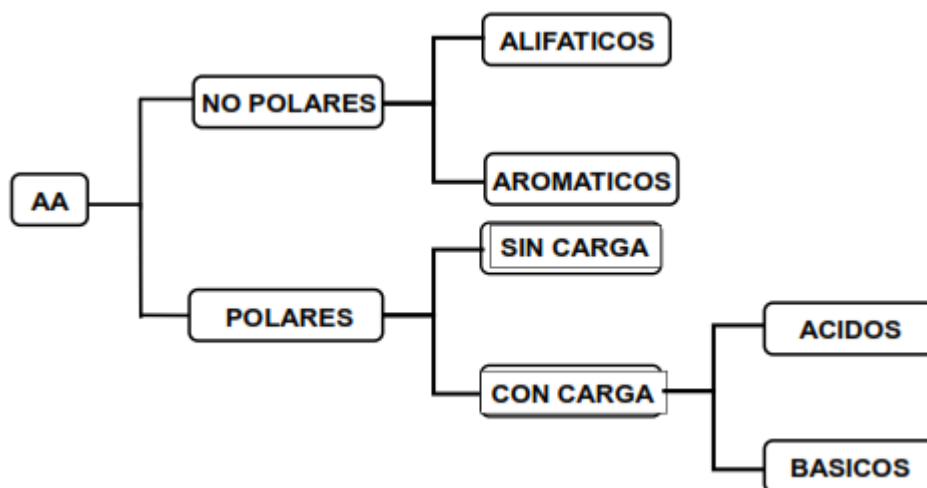


Figura 10. Ejemplos de la configuración de un aminoácido, arreglo del grupo amino respecto al grupo R.⁷¹

También se clasifican en esenciales y no esenciales, **tabla 4**. Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquellos que son sintetizados por el organismo humano, estos son llamados no esenciales mientras que los que no son sintetizados se denominan esenciales, estos últimos son adquiridos en la dieta diaria. Solo se conocen 20 de los 70 aminoácidos conocidos.

Tabla 4. Clasificación de los aminoácidos: esenciales y no esenciales.⁷²

Esenciales	No Esenciales
Valina (Val, V)	Alanina (Ala, A)
Leucina (Leu, L)	Prolina (Pro, P)
Treonina (Thr, T)	Glicina (Gly, G)
Lisina (Lys, K)	Serina (Ser, S)
Triptófano (Trp, W)	Cisteína (Cys, C)
Histidina (His, H)	Asparagina (Asn, N)
Fenilalanina (Phe, F)	Glutamina (Gln, Q)
Isoleucina (Ile, I)	Tirosina (Tyr, Y)
Arginina (Arg, R)	Aspartato (Asp, D)
Metionina (Met, M)	Glutamato (Glu, E)

El comportamiento anfótero se refiere a que, en disolución acuosa, los aminoácidos son capaces de ionizarse, dependiendo del pH , como un ácido (cuando el pH es básico), como una base (cuando el pH es ácido) o como un ácido y una base a la vez (cuando el pH es neutro). En este caso adoptan un estado dipolar iónico conocido como zwitterion, **figura 10**.

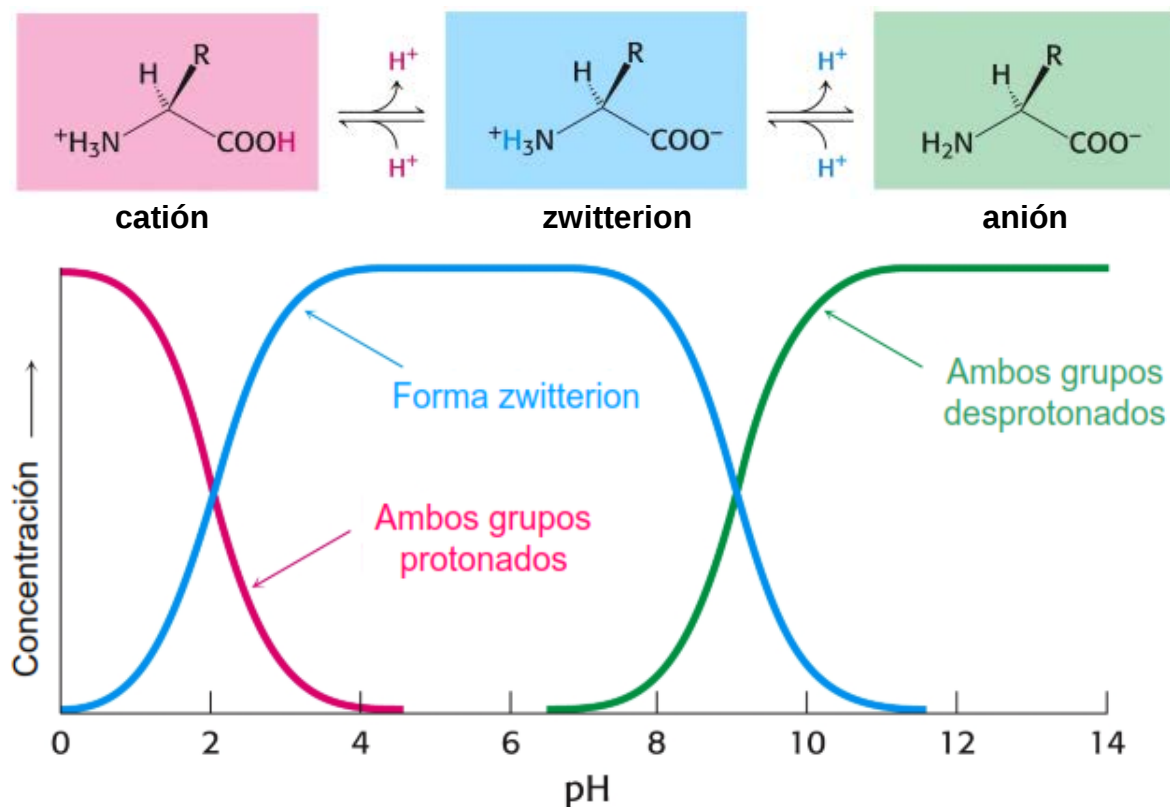


Figura 10. Esquema del equilibrio de un aminoácido.³³

La serie de los 20 aminoácidos más importantes poseen 4 sustituyentes distintos mostrando actividad óptica, lo que significa que puede girar luz polarizada cuando se examinan en un polarímetro. Por esta razón existen estereoisómeros de los aminoácidos, lo que trae como consecuencia que los compuestos que los presentan existen en dos formas llamadas enantiómeros, cuyas estructuras son imagen especular no superponibles, es decir, que son moléculas quirales.^{69,73}

1.4 Química de la lisina

La lisina o ácido 2,6-diaminohexanoico, **figura 11**, es un aminoácido esencial básico que junto con la arginina se encuentra cargado positivamente a *pH* neutro. Su símbolo es K en código de una letra y lys en tres letras. Es un elemento esencial para la construcción de todas las proteínas en el organismo. Desempeña un papel esencial en la absorción del calcio en la construcción de las proteínas musculares, en la recuperación de las intervenciones quirúrgicas o de las lesiones deportivas y, en la producción de hormonas, enzimas y anticuerpos.⁷⁴

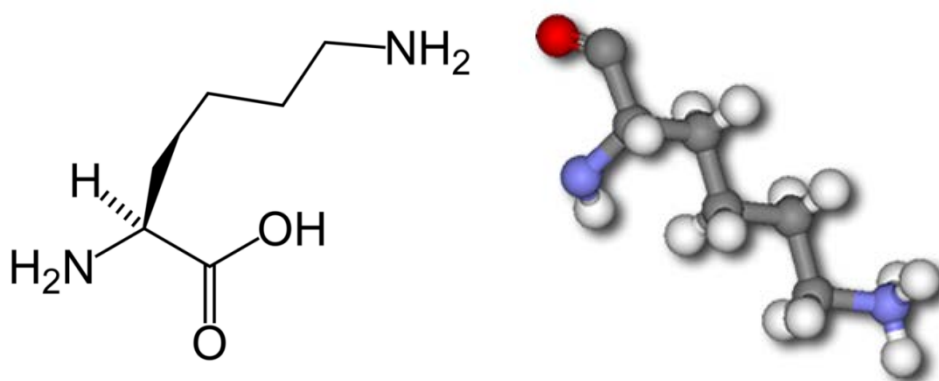


Figura 11. Estructura del aminoácido lisina.⁷⁵

En el caso aminoácidos cargados positivamente, se establecen equilibrios en solución entre cuatro formas iónicas distintas. Dichos equilibrios vienen determinados por las constantes de equilibrio del grupo carboxilo y los grupos amino representado en la **figura 12**, donde se introduce el denominado ion dipolar o zwitterion, que corresponde a la forma del aminoácido en la que el grupo α -carboxilo y los grupos aminos disociados, identificando este punto como el isoelectrico.⁷⁶

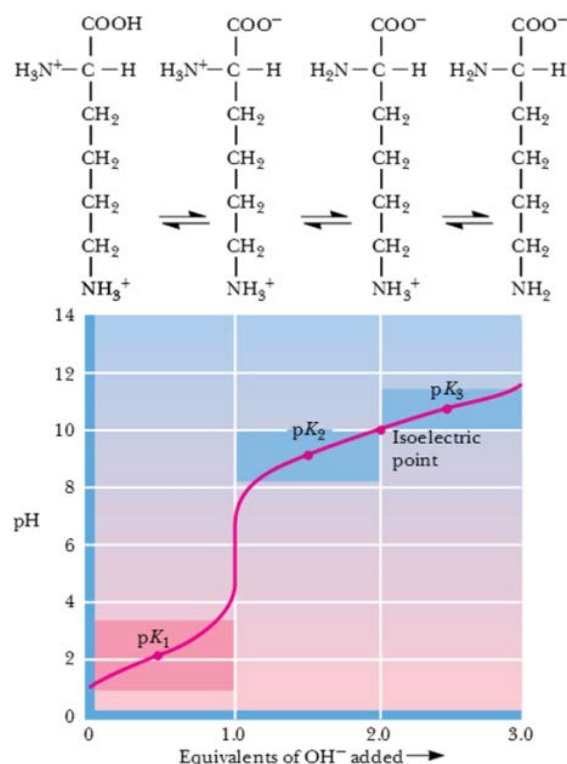


Figura 12. Reacciones de equilibrio del aminoácido lisina y representación gráfica del pH vs equivalentes de OH^- .⁷⁶

La lisina estimula la liberación de la hormona de crecimiento; esto ha hecho que se utilice, sola o combinada con otros aminoácidos, en niños para estimular el crecimiento y en ancianos para retrasar el envejecimiento.⁷⁴

Entre las principales funciones que desempeña la lisina, se encuentra, ayudar a sintetizar junto a la vitamina C, el aminoácido carnitina; mejorar la función inmunitaria, favorecer la producción de anticuerpos, asegura la absorción y distribución del calcio; es fundamental en el desarrollo infantil estimulando en el crecimiento, ayuda al tratamiento del Herpes simple labial; mejorar la función gástrica; minimizar el daño que la glucemia causa en los ojos; colaborar con la reparación celular; participar en el metabolismo de los ácidos grasos; si se mezcla con la L-carnitina ayudará a esta en la disminución notable de los niveles de colesterol en la sangre; junto a la vitamina C puede ayudar a retrasar o impedir las

metástasis cancerosas; participa en la síntesis del colágeno; construcción de todas las proteínas musculares; recuperar de las intervenciones quirúrgicas; ayudar a equilibrar los niveles de nitrógeno.⁷⁴

El déficit de lisina puede provocar, anemia, deficiencia en la capacidad de respuesta inmunitaria, alteraciones de colágeno, alteraciones gástricas, alteraciones en el correcto desarrollo infantil, cambios de humor, falta de concentración, falta de apetito, mala absorción y distribución de calcio, pérdida de peso, trastornos de metabolismo de los lípidos y trastornos de crecimiento.⁷⁴

Son muchos los alimentos que lo contienen, entre los más importantes tenemos los de origen animal, como las carnes rojas, cerdos, aves, pescados (bacalao y sardinas), queso en especial el parmesano, huevos y los de origen vegetal como arroz integral, cereales integrales, espárragos, espinaca, frijol, legumbres, lentejas, levadura de cerveza, nuez de la india, quínoa, soja, vegetales, semillas.⁷⁴

Se realizó una exhaustiva búsqueda, sobre los valores de pK_a del sistema H^+ -lisina en KCl, se encontraron muy pocos trabajos en la bibliografía, **tabla 5**.

Tabla 5. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0.10M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.16	9.19	10.71	79
KCl 0.20M / 25°C (<i>emf</i> (H))	-	9.20	10.66	80
KCl 0.02 M / 25 °C (RMN, EPR)	-	9.27	10.81	81
NaClO ₄ 1.0 M, 25 °C	2.00(7)	9.13(3)	10.68(1)	76
KCl 3.0 M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.71(3)	9.59 (3)	11.10(2)	77
KCl 3.0 M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.71(3)	9.59 (3)	11.10(2)	78

1.5 Complejos de V (IV)-lisina

La **tabla 6**, muestra los trabajos reportados en la literatura sobre las constantes de formación de complejos formados en el sistema H^+ -V(IV)-lisina.

Tabla 6. Valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ reportados en la bibliografía del sistema H^+ -V(IV)-lisina.

Especies	Estequiometria (pqr)	$\log \beta_{pqr}$	Referencia
$[HVOC]^{2+}$	1:1:1	18.23(9)	P. Lagrange, 1998 ⁷⁶ NaClO ₄ 1.0 M, 25 °C
$[H_2VOC]^{3+}$	2:1:1	20.39(2)	
$[H_2VOC]^{3+}$	2:1:1	22.89(7)	N. Nunes, 2014 ⁷⁷ KCl 3.0 M, 25 °C
$[OHVOHC]^+$	0:1:1	13.4(1)	
$(OH)_2VOHC$	-1:1:1	8.2(2)	
$[H_4VOC_2]^{4+}$	4:1:2	45.54(9)	

En este caso se observa que los modelos de especies no son coincidentes, tan solo una especie es igual, y sus valores de las constantes de formación son parecidas.

1.6 Complejos de V (V)-lisina

La **tabla 7**, muestra los trabajos reportados en la literatura sobre las constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ -V(V)-lisina.

Tabla 7. Valores de $\log \beta_{pqr}$ reportados en la bibliografía del sistema H^+ -V(IV)-lisina.

Especies	Estequiometria (pqr)	$\log \beta_{pqr}$	Referencia
$[HVOC]^{3+}$	1:1:1	18.81(4)	P. Lagrange, 1998 ⁷⁶ NaClO ₄ 1 M, 25 °C
$[H_4VO_2C_2]^{3+}$	4:1:2	46.6(2)	
$[H_3VO_2C]^{3+}$	3:1:1	25.68(7)	Y. Mata, 2014 ⁷⁸ KCl 1 M, 25 °C
$[HVO_2C]^+$	1:1:1	21.24(5)	

Al igual que en el caso anterior los modelos de especies no son coincidentes, tan solo una especie es igual, y los valores de las constantes de formación difieren ligeramente.

1.7 Complejos de V (IV,V)-lisina

No existe bibliografía acerca del estudio de formación de complejos de este sistema, sin embargo se han realizado varios trabajos de formación de complejos de V (IV,V) con diversos aminoácidos, la **tabla 8** y **9** reúne los resultados.

Tabla 8. Valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, de los complejos formados en los sistemas tipo $H^+ - V(V) - V(IV) - H_2L$ (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidos empleando medidas de $emf(H)$.

Especies	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$ $H^+ - V(IV,V)$ -ácido aspártico	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$ $H^+ - V(IV,V)$ -ácido glutámico
$[H_2(HV_2O_3)L]^{4+}$	38.21(2)	40.25(5)
$[H_2V_2O_3L]^{3+}$	-	37.0(<37.6)
$[HV_2O_3L]^{2+}$	33.69(2)	35.76(4)
$[(V_2O_3L)]^+$	30.18(9)	32.0(2)
OHV_2O_3L	27.16(4)	28.94(7)
$[(OH)_2V_2O_3L]^-$	22.7(1)	24.89(4)
$[H_2V_2O_3L_2]^+$	45.8(2)	48.2(3)
$[V_2O_3L_2]^-$	38.7(2)	-
$\sigma(\theta_L)$	0.022	0.036
Ref.	82	83

En este caso se observa similitud en el modelo de especies para ambos sistemas y los valores de las constantes de formación para el sistema $H^+ - V(IV,V) - \text{ácido glutámico}$ son mayores que para el sistema $H^+ - V(IV,V) - \text{ácido aspártico}$.

La **tabla 9**, reúne los valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, de los complejos formados en los sistemas tipo $H^+ - V(V) - V(IV) - HL$ (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidos empleando medidas de $emf(H)$.

Tabla 9. Valores de la constantes de equilibrio de los complejos de los sistemas tipo sistema $H^+ - V(V) - V(IV) - HL$ (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidos empleando medidas de $emf(H)$.

Especies	$\log \beta_{pqrs}$ (3 σ) $H^+ - V(IV,V) - \text{glicina}$	$\log \beta_{pqrs}$ (3 σ) $H^+ - V(IV,V) - \alpha\text{-alanina}$	$\log \beta_{pqrs}$ (3 σ) $H^+ - V(IV,V) - \beta\text{-alanina}$	$\log \beta_{pqrs}$ (3 σ) $H^+ - V(IV,V) - \text{valina}$	$\log \beta_{pqrs}$ (3 σ) $H^+ - V(IV,V) - \text{arginina}$	$\log \beta_{pqrs}$ (3 σ) $H^+ - V(IV,V) - \Phi\text{-alanina}$	$\log \beta_{pqrs}$ (3 σ) $H^+ - V(IV,V) - \text{leucina}$
$[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$	-	46.0 (1)	52.59(7)	45,6(2)	-	-	-
$[HV_2O_3L_2]^{2+}$	41,08(2)	-	-	43,30(5)	-	41.67 (5)	43.0(1)
$[H(HV_2O_3L)]^{4+}$	-	35.77 (3)	-	35,62(4)	45.29(3)	34.63 (3)	36.21(2)
$[HV_2O_3L]^{3+}$	32,6(1)	32.5>32.8	39.64(8)	33,1(1)	-	32.0 (1)	33.74(4)
$[V_2O_3L_2]^+$	-	39.9(1)	-	-	-	38.2 (1)	38.8<39.4
$[V_2O_3L]^{2+}$	29,2(3)	30.91 (2)	35.4<35.9	-	40.04(3)	29.72 (4)	31.44(2)
$[(OH)_3V_2O_3L]^-$	-	-	-	18,5(<18,8)	-	-	-
$(OH)_2(V_2O_3)L$	22,6(2)	23.79 (3)	28.30(5)	23,1(<23,3)	32.69(4)	22.65 (7)	24.29(2)
$(OH)V_2O_3L_2$	-	-	-	36,12(1)	-	34.77 (5)	35.9(1)
$[(OH)V_2O_3L]^+$	26,7(1)	-	32.76(6)	27,42(9)	-	26.2 (1)	28.12(3)
$\sigma(\theta_L)$	0,026	0.042	0.031	0,026	0.046	0.022	0.033
Ref.	84	85	86	87	88	89	90

En este caso se observa similitud en el modelo de especies para varios de los sistemas.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad

En 1879, Guldberg y Waage formularon la generalización conocida con el nombre de la ley de acción de masas: la velocidad de reacción es proporcional a las masas activa de las sustancias reaccionantes. Esta ley es la base de muchos principios y procedimientos importantes de diferentes áreas de la química; el conocimiento completo de esta ley y de sus aplicaciones es esencial para el manejo cuantitativo de las reacciones químicas.⁹¹ Por ejemplo, si consideramos un sistema de cuatro componentes en disolución acuosa, formado por los reactivos A, B, C, L que se combinan para formar uno o varios complejos $A_p B_q C_r L_s$, brevemente (p,q,r,s), según el esquema general de reacciones [4], éste equilibrio se puede cuantificara través de la ley de acción de masas [5], donde a, b, c y ℓ son las concentraciones en



$$c_{pqrs} = \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [5]$$

equilibrio de los reactivos A, B, C, L 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.⁹¹

El balance de masas correspondiente para la reacción [4], establece que el número de átomos de un reactivo dado (bien sea A, B, C, L) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.⁷⁸

Para este caso se tienen los balances de masas [6-9]⁵⁸

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [6]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [7]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [8]$$

$$L = l + \sum \sum \sum r \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r l^s \quad [9]$$

Biederman y Sillén⁹² demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico.⁵⁸

Es decir, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [5] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y, análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. Por lo tanto la Ley de acción de masas se reduce a la ecuación [10].⁹¹

$$c_{pqrs} = \beta_{pqrs} a^p b^q c^r l^s \quad [10]$$

Las constantes de formación de complejos en solución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.^{93,78}

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.^{44,78}

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

las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.^{44,78}

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [11].^{78,94}

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

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [12], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.⁵⁸

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

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema.⁷⁸

Como se mencionó anteriormente, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁹³

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.^{78,94}

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor sea su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debe aumentar con la carga del ion 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, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.^{78,94}

2.2 Medidas de fuerzas electromotrices

La medida de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite determinar al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud.⁵⁸

La concentración de iones H^+ en equilibrio, h , se determino mediante la celda [13].

$$\text{REF} // \text{S} / \text{EV} \quad [13]$$

donde:

REF = semicelda de referencia: KCl 3.0 M/KCl 3.0 M, AgCl /Ag⁰

S = disolución problema en equilibrio

EV = electrodo de vidrio.

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst[14],⁹⁵ 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):

$$E = E_o - 59.154 \log h + j h \quad [14]$$

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E_o y j , el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida, ambas son constantes que no pueden ser determinadas de forma independiente y dependen del posible error analítico en la concentración total de protones H .^{95,96} En la actualidad este error se predetermina durante la *primera etapa* del experimento, es decir en la titulación ácido – base que se realiza en todos y cada uno de los experimentos, para determinar los valores corregidos de los parámetros E_o y j , empleando el programa LETAGROP,⁹⁷ minimizando la función [15].⁹¹

$$E - 59.16 \log (H) = E_o + jH \quad [15]$$

La ecuación [15] no es más que un arreglo matemático de la ecuación [14], donde al graficar la función Y frente a H , ecuación [16], del punto de corte y la pendiente se obtienen los valores preliminares de E_o y j , los cuales son posteriormente corregidos empleando el programa LETAGROP^{96,98} minimizando la función [17].

$$Y = E - 59.16 \log (H) \quad [16]$$

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [17]$$

Esta función [17], se deduce de la consideración matemática o también llamado *método de mínimos cuadrados*. 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.⁹⁷ 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.⁹⁷

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos generales

Estudiar la formación de los complejos de vanadio valencia mixta del sistema H^+ -V (IV, V)-lisina, empleando medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.

3.2 Objetivos específicos

- ❖ Determinar las constantes de acidez para el sistema H^+ -lisina empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0M a 25°C.
- ❖ Determinar las constantes de formación de los complejos de valencia mixta, formados en el sistema H^+ -V(IV,V)- lisina, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0M a 25°C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y disoluciones empleados

4.1.1 Reactivos

- HCl 0.1 M, ampolla Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- KOH 0.1 M, ampolla Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- KCl Merck p.a.
- Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich
- V_2O_5 . Merck p.a.
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a.
- N_2 libre de CO_2
- Agua tridestilada
- Lisina.

4.1.2 Disoluciones

- {H} = la disolución de HCl fue preparada por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y adición de una ampolla de HCl y finalmente, aforo a 1.0 L. Esta disolución fue normalizada con KHCO_3 Merck recristalizado y seco.
- {OH} = esta disolución KOH se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada, posteriormente se adicionó una ampolla de KOH y finalmente, fue aforado a 1.0 L. Esta disolución se normalizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.
- {mi} = disolución de medio iónico 3.0 M se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1.0 L.
- V(IV) = fue empleado por pesada directa del $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- $\{\text{VO}_2^+\}$ = esta disolución se preparó a partir del V_2O_5 disuelto en KOH, (KCl 3000 mM), en atmósfera de N_2 , la disolución resultante se normalizó con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1.0 M, la cual a su vez se valorara vs. KMnO_4 0,1 N.
- HL(lisina) = fue empleada por pesada del producto comercial seco.

4.2. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS DE MEDIDA

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

La **figura 13**, muestra el montaje del equipo que fue empleado en este trabajo.⁹⁹

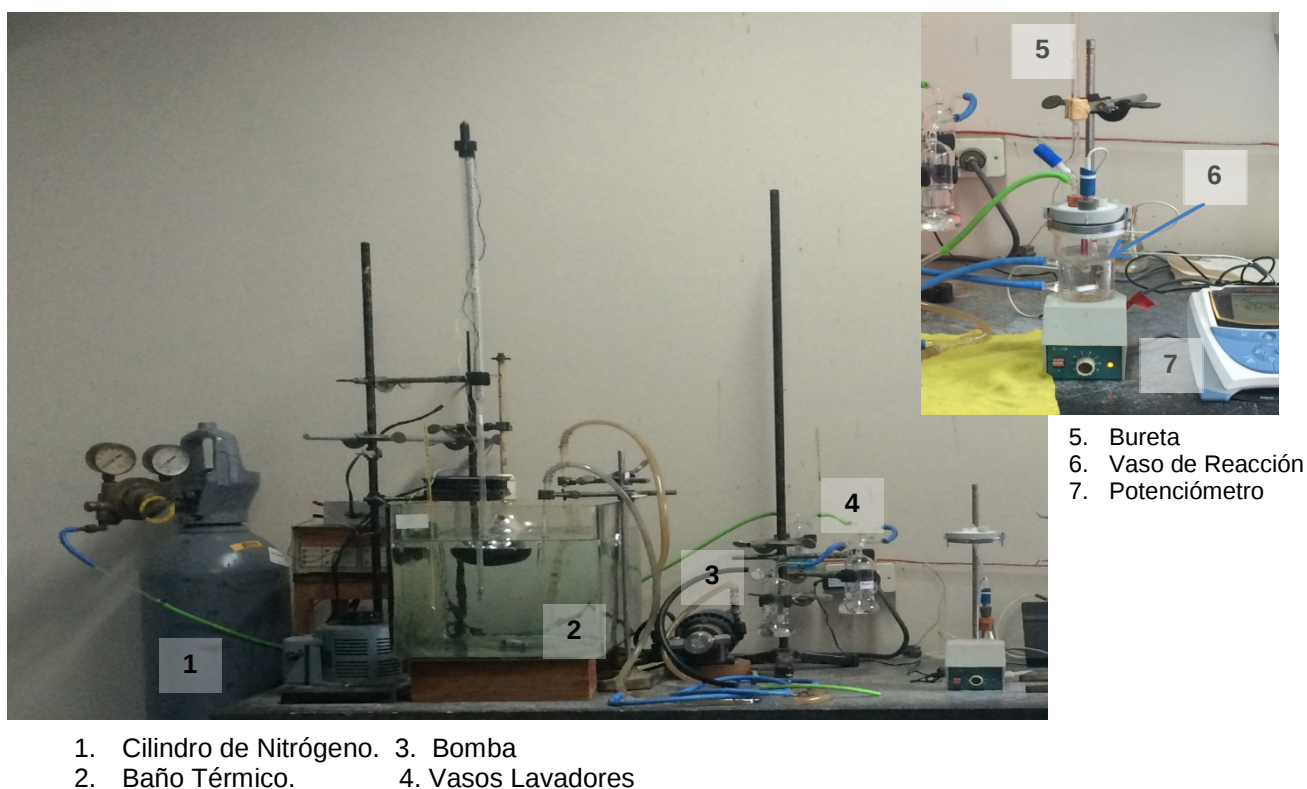


Figura 13. Esquema del equipo que fue empleado.⁹⁹

El equipo está conformado por un reactor cónico de aproximadamente 100 mL de capacidad y paredes dobles (V), el cual posee en su parte superior cinco entradas disponibles para colocar una bureta de 10.0 mL (5), se suministro de N_2 (1), controlado por medio de un manómetro y el electrodo de vidrio conectado a un

pHmetro RADIOMETER pHM 240 (7). La disolución contenida en el reactor se mantuvo en agitación magnética y bajo una atmósfera de N₂ purificado empleando cuatro trampas de gas (4): una disolución de V(II) en medio ácido, HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M para mantener el gas libre de O₂, CO₂ y la presión de vapor, respectivamente. La temperatura del sistema se mantuvo en 25,0 (1) °C haciéndose circular por la parte externa del reactor una corriente de agua proveniente de un baño termostato (2).

4.3. Procedimiento de medida

Se realizaron varios experimentos, estos comprendían dos etapas. La *etapa 1* es una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E₀ y J de la pila [14]. Para el estudio del sistema H⁺ - V(IV, V)- lisina, después de culminada la *etapa 1*, en la *etapa 2* se añadió una cantidad pesada de VOSO₄·5H₂O, seguidamente una alícuota de disolución de {VO₂⁺} y finalmente, una cantidad pesada de lisina seca; al disolverse ésta completamente, se agregaron desde una bureta porciones de la disolución {H} o {OH}, con la finalidad de determinar la estequiometria (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad β_{pqrs} de las especies formadas. Fueron empleadas varias relaciones metal: metal: ligando **R**. 1:1:2 y 1:1:4

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos se analizaron por medio del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁹⁶

Para la primera etapa (titulación ácido-base fuerte) se minimizó la función [17] descrita anteriormente, a fin de obtener los parámetros E₀ y j de la ecuación [14].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [17]$$

Los datos de la segunda etapa (estudio de los sistemas H^+ -lisina y H^+ - V(IV,V)-lisina) y dependiendo del sistema, se analizaron minimizando las funciones [18-22].

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [18]$$

$$\text{donde: } \theta_L = \frac{H - h + a}{L} \quad [19]$$

θ_L representa el número medio de protones asociados por mol de ligando
 h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^-
 H y L concentraciones totales analíticas de protones y ligando (lisina)

Sistema H^+ -V(IV,V)-L

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [18]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [21]$$

$$U_4 = \sum ((\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [22]$$

$$\text{Donde: } \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \quad \theta_C = \frac{H-h+a}{C}$$

θ_B = número medio de protones asociados por mol de V(IV)

θ_C = número medio de protones asociados por mol de V(V)

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}}(\theta_f)$.⁹⁷ 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.⁵⁸

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados B, θ , aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos

cuadrados generalizados LETAGROP⁹⁶ (LETAGROP/FONDO)⁹⁷ a fin de analizar las funciones [21, 22].⁵⁸

$$U_5 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [23]$$

$$U_6 = \sum (\theta_{cf} - \theta_{cf}^*)^2 \quad [24]$$

$$U_7 = \sum ((\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [25]$$

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [23], por ejemplo para un complejo $H_p B_q C_r L_s$

$$\theta_L(pH, H, B, C, L)_{ns} \quad [26]$$

Se puede suponer entonces un modelo [27] de especies más probable:

$$(p, q, r, s, \ell, \beta_{pqrs})_{ns} \quad [27]$$

Cuyos valores calculados del modelo [26] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [28].⁵⁸

$$\theta_L^*(pH, H, B, C, L (p, q, r, s, \ell, \beta_{pqrs}))_{nk} \quad [28]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqrs} . Los errores sistemáticos en E_o, j y en las concentraciones H, B, C y L, los denominaremos nks según la expresión [29].⁵⁸

$$U = U ((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [29]$$

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 [30], donde ns, es el n° de experimentos y (n = ns.np) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.⁵⁸

$$\sigma(\theta)=\sqrt{\frac{U}{((ns-np)-nk)}} \quad [30]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Sistema H^+ - lisina (HL)

Las constantes de acidez para el sistema H^+ - lisina en términos de $\log \beta_{p00r}$, **tabla 10**, fueron calculadas en bajo el esquema de reacciones [31], [32] y [33], el nivel L^- , a partir del análisis de los datos experimentales $\theta_L (pH)$, donde θ_L representa el número medio de moles de protones asociados por mol de lisina, empleando el programa LETAGROP.⁹⁶

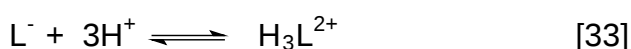
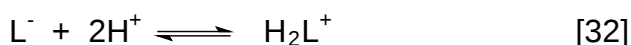


Tabla 10. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{p00r}$, para el sistema H^+ -lisina obtenidas en el nivel L^- , según el nivel de reacciones [31 a 33] en KCl 3M, a 25°C, mediante medidas de $emf(H)$.

Modelo	$\log \beta_{p00r} (3\sigma)$
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	10.86(3)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	20.11(2)
$L^- + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	22.68(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.028

En la **figura 14**, se muestran los datos $\theta_L (pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo

de especies mostrado en la **tabla 10**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

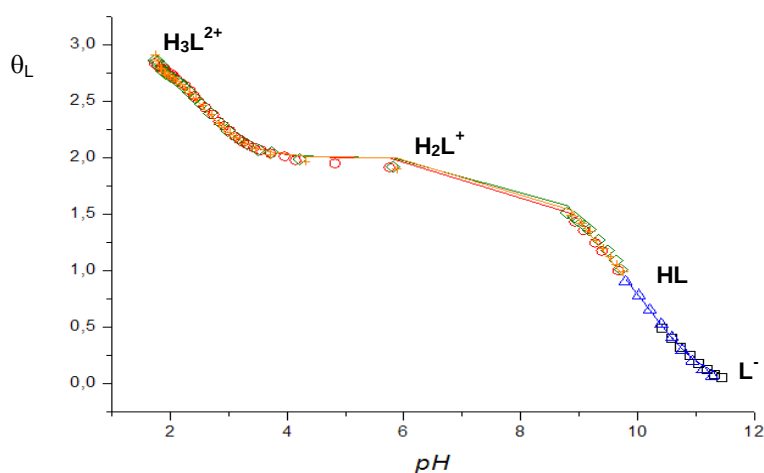


Figura 14. Datos de $\theta_L(pH)$ del sistema H^+ - lisina (KCl 3.0 M, 25 °C).

En la gráfica anterior se observa que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_L = 3$, existe la especie protonada H_3L^{2+} . Para valores de $\theta_L = 2$ está presente el ion H_2L^+ , la cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HL y el ion L^- .

A partir del modelo de especie y de los valores de las constantes de formación obtenidas, **tabla 10**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 15**, donde las intercepciones de las curvas indican los valores de pK_a correspondientes.

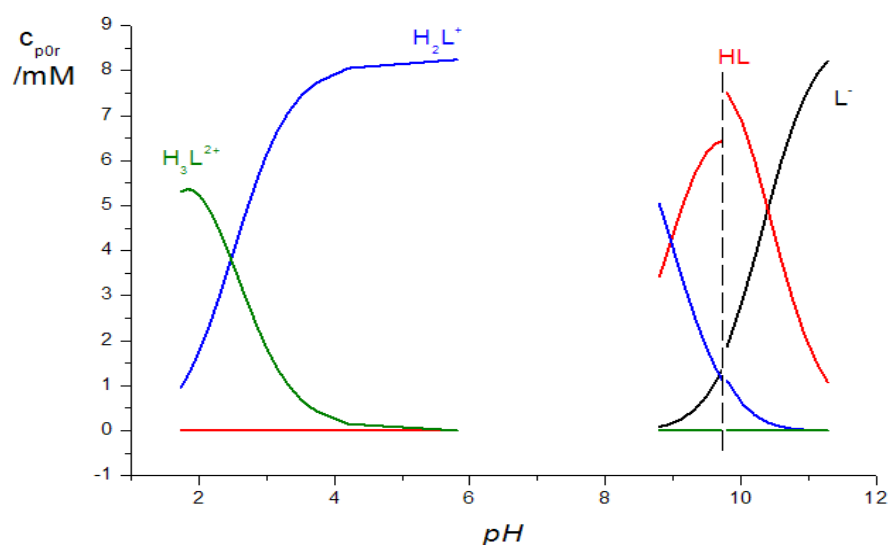


Figura 15. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - lisina, (KCl 3.0 M, a 25 °C, $emf(H)$).

Como se observa en la **figura 15**, la división de las curvas se debe, a que fueron realizados dos tipos de experimentos, unos en la zona ácida y otro grupo de experimentos en la zona alcalina, con el propósito de obtener con mejor ajuste las constantes de protonación de este sistema. Se observa además que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ la especie más abundante es la H_3L^{2+} , mientras que para la zona $3 \leq pH \leq 6$ predomina H_2L^+ , en la zona más alcalina y en el intervalo $9 \leq pH \leq 11$ predomina la especie neutra HL y a $pH > 11$ es abundante la especie L^- .

También fueron calculados los correspondientes valores de pK_a de este sistema, empleando para ello las constantes dadas en la **tabla 10**. La **tabla 11** reúne los valores calculados y a modo comparativo los reportados por otros autores en las mismas condiciones de trabajo empleadas en este trabajo.

Tabla 11. Constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ - lisina y valores comparativos de pK_a reportados por otros autores en similares condiciones de trabajo (KCl 3.0M, 25.0 °C).

Reacción	$pK_a (3\sigma)$		
	(este trabajo)	(ref. 77)	(ref. 78)
$H_3L^{+2} \rightleftharpoons H_2L^+ + H^+$	2.47(3)	2.71(3)	2.71(3)
$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$	8.98(5)	9.59(3)	9.59(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	10.50(3)	11.10(2)	11.10(2)

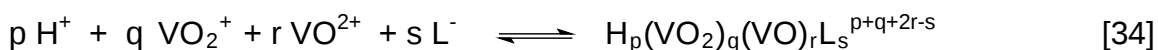
En la tabla anterior se presenta diferencias importantes en los valores de pK_a , debido a esta controversia, se procedió a realizar un nuevo tratamiento de los datos, considerando los reportados en las referencias [77] y [78]. La **tabla 12**, reúne los resultados definitivos de éste análisis de los datos, para el sistema H^+ -HL (lisina) en KCl 3.0 M a 25 °C.

Tabla 12. Valores definitivos de pK_a para el sistema H^+ -HL (lisina) en KCl 3.0 M a 25 °C.

Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.0 M / 25°C (emf(H))	2.57(6)	9.25(6)	10.86(3)	Este trabajo

5.2. Sistema $H^+ - V(V, IV) - L$ ($L = \text{Lisina}$)

Los datos obtenidos para el sistema $H^+ - V(V, IV) - L$, fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁹⁶ y la versión LETAGROP/FONDO,⁹⁷ minimizando las funciones θ_L , θ_B , θ_C , θ_{Lf} , θ_{Bf} y θ_{Cf} , empleando del nivel de reacciones descrito en la ecuación [34] y diversas relaciones R (1:1:2 y 1:1:4.).



El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el considerar la formación de las siguientes especies: $[H_3V_2O_3L]^{+5}$, $[H_2V_2O_3L]^{+4}$, $[HV_2O_3L]^{+3}$, $[(OH)V_2O_3(HL)]^{+2}$, $[H_2V_2O_3L_2]^{+3}$, $[HV_2O_3L_2]^{+2}$. La **tabla 13**, reúne las constantes de formación de cada complejo, para cada una de las funciones analizadas.

Tabla 13. Valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema de valencia mixta $H^+ - V(IV, V) - L$, (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	p,q,r,s	$\log \beta_{pqrs}$ (3s)					
$[H_2(V_2O_3H)L]^{+5}$	3,1,1,1	52.00(5)	52.09(5)	52.09(5)	52.10(4)	52.16(6)	52.18(6)
$[H_2V_2O_3L]^{+4}$	2,1,1,1	49.97(8)	50.0(1)	50.0(1)	50.11(7)	50.1(1)	50.1(1)
$[HV_2O_3L]^{+3}$	1,1,1,1	47.91(5)	48.04(5)	48.04(5)	48.03(5)	48.11(5)	48.12(5)
$[(OH)V_2O_3(HL)]^{+2}$	0,1,1,1	44.0<44.4	44.5<44.7	44.5(3)	44.4(3)	44.5<44.8	44.6(3)
$[H_2V_2O_3L_2]^{+3}$	2,1,1,2	69.55(6)	69.37(6)	69.37(6)	69.47(5)	69.45(6)	69.45(6)

$[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{+2}$	1,1,1,2	65.87(5)	65.85(6)	65.85(6)	65.90(6)	65.92(6)	65.93(6)
$\sigma(\theta_L)$		0.0408					
$\sigma(\theta_B)$			0.12037				
$\sigma(\theta_C)$				0.1178			
$\sigma(\theta_{Lf})$					0.0818		
$\sigma(\theta_{Bf})$						0.12031	
$\sigma(\theta_{Cf})$							0.1202

De la tabla anterior se observa que la dispersión más baja se obtuvo al minimizar la función θ_L . Los valores de $\log \beta_{\text{pqrs}}$ obtenidos para cada función analizada, son similares entre sí. Sólo para el caso de la hidroxoespecie $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3(\text{HL})]^{+2}$, sus constantes fueron obtenidas en un intervalo, probablemente debido a la baja proporción en que se forma a $\text{pH} \geq 4$, donde además están presentes otras especies libres como por ejemplo de $\text{V}(\text{V})$ y que predominan en la región de inestabilidad, compitiendo con ésta.

En las **figuras 16 a la 21** se presentan las funciones θ_L , θ_B , θ_C , θ_{Lf} , θ_{Bf} y θ_{Cf} respectivamente en función del pH para el sistema $\text{H}^+ - \text{V}(\text{V,IV}) - \text{L}$ empleando varias relaciones R (1:1:2 ; 1:1:4). Las curvas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 13** y los puntos representan los datos experimentales.

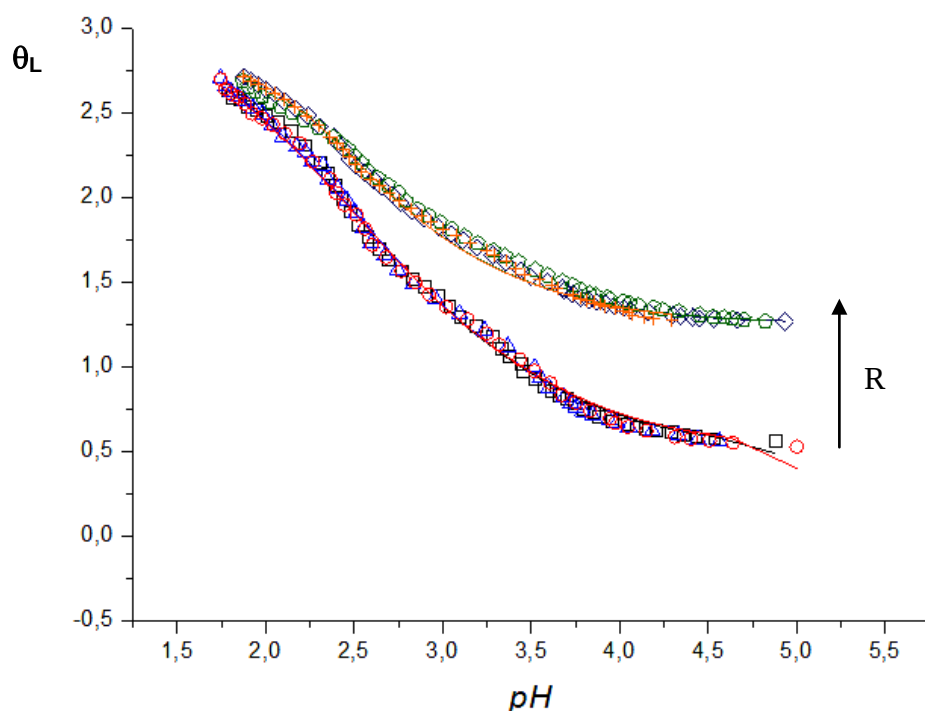


Figura 16. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - lisina (KCl 3.0 M, 25°C), para $R = 1:1:2$ y $1:1:4$.

De la figura anterior se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto. Las curvas tienden a unirse a pH cercanos a 2, lo que sugiere que los complejos formados en esta zona, son independientes de la relación R empleada; luego éstas se separan al aumentar la relación R , probablemente atribuida a la gran cantidad de protones involucrados en la formación de los complejos a $pH \geq 2$.

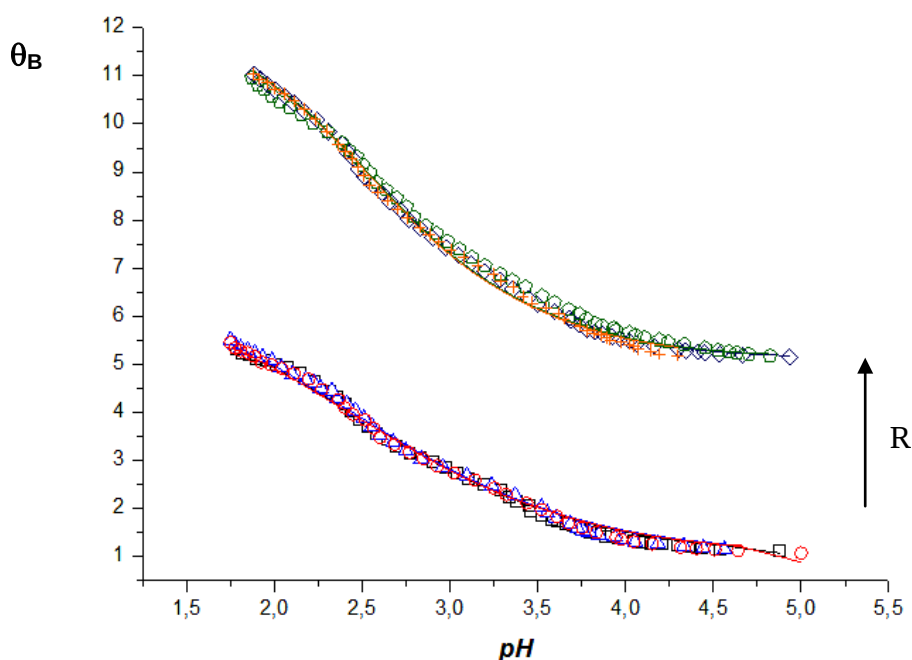


Figura 17. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - lisina (KCl 3.0 M, 25°C), para $R = 1:1:2$ y $1:1:4$.

En el caso de las curvas de la función $\theta_B(pH)$, donde θ_B representa el número medio de protones asociados por mol de V(IV), mostradas en la figura anterior, también se obtuvo un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto. Las curvas se separan marcadamente al aumentar la relación R y se atribuye al igual que en el caso anterior a la gran cantidad de protones involucrados en la formación de los complejos.

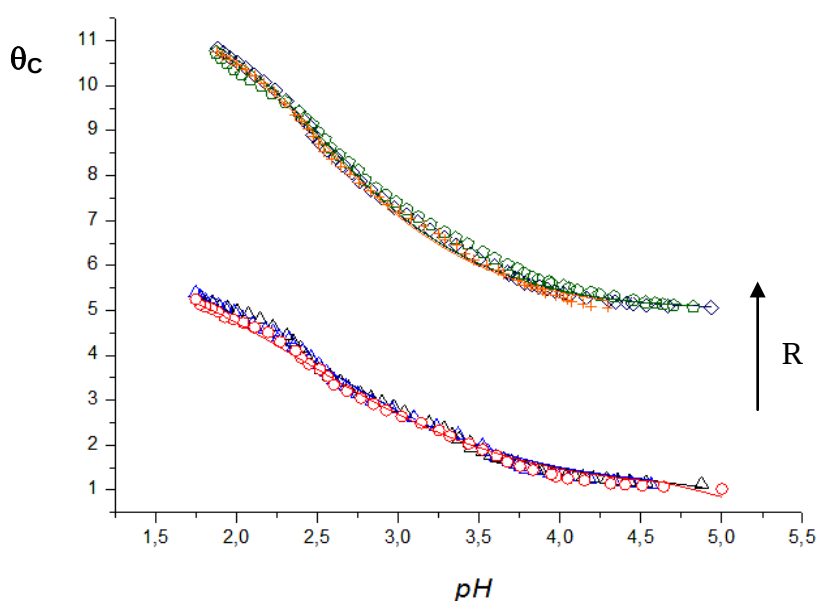


Figura 18. Datos $\theta_C(pH)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - lisina (KCl 3.0 M, 25°C) para $R = 1:1:2$ y $1:1:4$.

Para el caso de la función $\theta_C(pH)$, donde ahora θ_C representa el número medio de protones asociados por mol de V(V), el comportamiento es similar al mostrado por la función $\theta_B(pH)$.

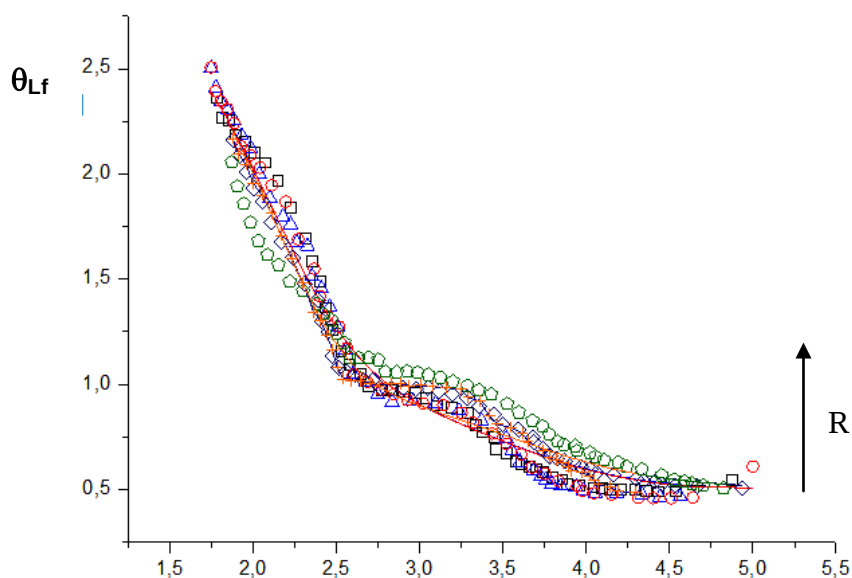


Figura 19. Datos $\theta_{Lf}(pH)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - lisina (KCl 3.0 M, 25°C) para $R = 1:1:2$ y $1:1:4$.

La figura anterior donde se analizaron los datos minimizando la función $\theta_{Lf}(pH)$, la cual descuenta la contribuciones de las reacciones de hidrolisis de los metales y ácido-base del ligando, se observa un muy buen ajuste de los datos con el modelo propuesto, todas las curvas tienden a superponerse indicando la formación de especies estables, en acuerdo a los valores de las constantes obtenidas, **tabla 13**, e independientes de las relaciones R empleadas.

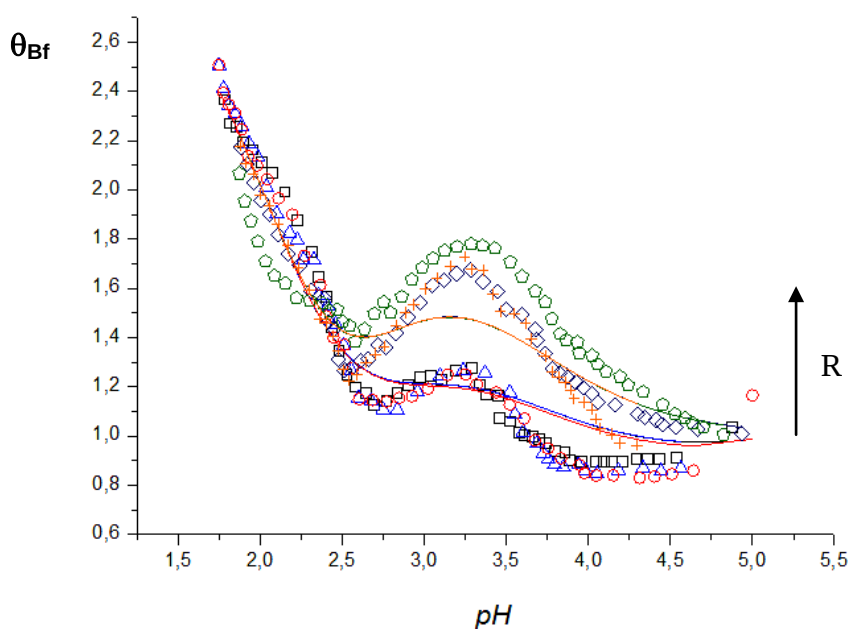


Figura 20. Datos $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - lisina (KCl 3.0 M, 25°C) para $R = 1:1:2$ y $1:1:4$.

En la **figura 20**, la función $\theta_{Bf}(pH)$, las curvas se superponen a $pH \leq 2$ y luego se presenta una ligera dispersión, donde las curvas se separan en esta zona de pH , probablemente se ve afectada por la hidrólisis de V(IV).

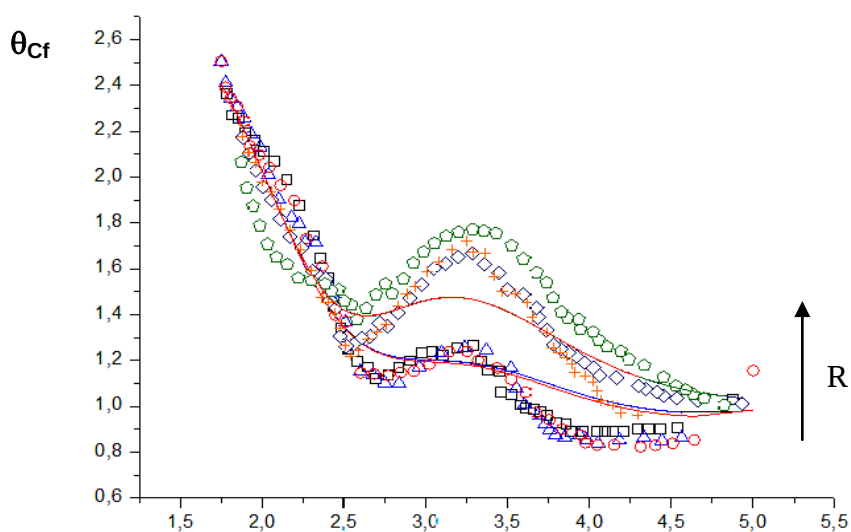


Figura 21. Datos $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema $H^+ - V(V,IV) - \text{lisina}$ (KCl 3.0 M, 25°C) para $R = 1:1:2$ y $1:1:4$.

Finalmente para la función $\theta_{Cf}(pH)$, presenta un comportamiento similar al caso anterior, las curvas se superponen a $pH \leq 2$ y luego se presenta una ligera dispersión, donde las curvas se separan en esta zona de pH , probablemente se ve afectada por la hidrólisis de V(V).

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 13**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, para cada una de las relaciones R empleadas, **figuras 21 y 22**.

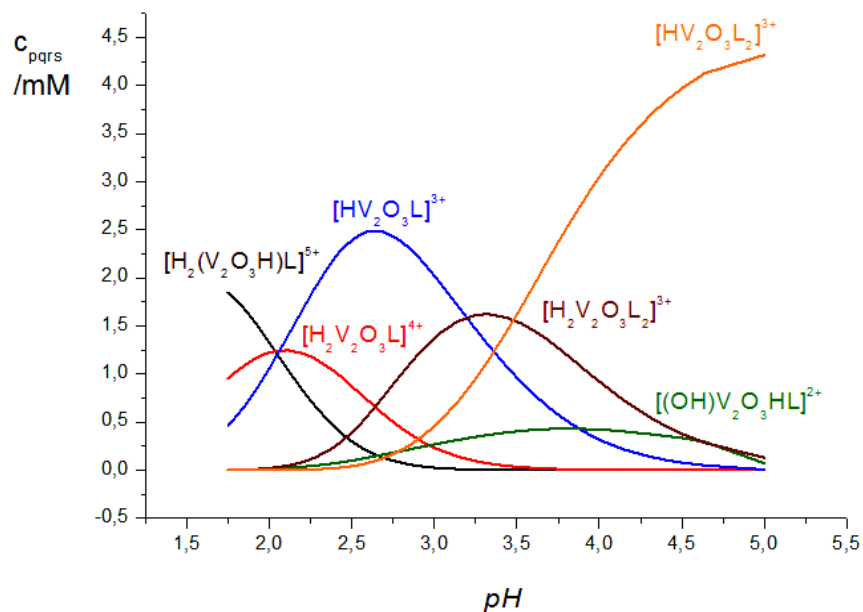


Figura 21.

Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V (V, IV) -lisina para $R = 1:1:2$ (KCl 3.0M, 25°C).

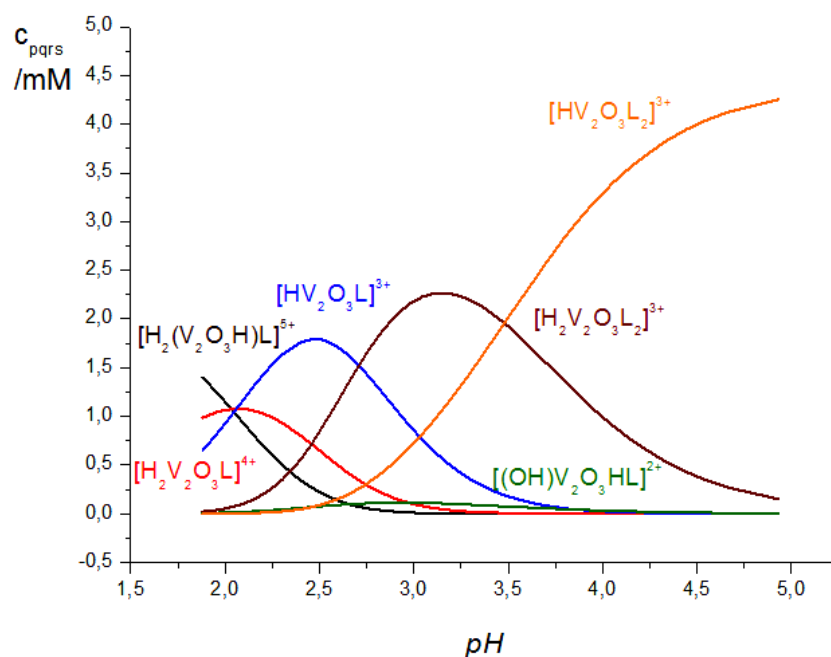


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V (V, IV) -lisina para $R = 1:1:4$ (KCl 3.0M, 25°C).

De las figuras anteriores se observa que en todos los casos para valores de $pH \geq 2$ predomina la especie $[H_2(V_2O_3H)L]^{5+}$, que al aumentar la concentración de

ligando su proporción disminuye ligeramente. Similarmente ocurre con el complejo $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{+4}$, que se forma en la misma región de pH y que no se ve favorecido con un aumento en la concentración de ligando, es decir al pasar de $R = 1:1:2$ a $R = 1:1:4$.

En el intervalo de $2 \leq \text{pH} \leq 5$ predomina la especie $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{+3}$, que disminuye su proporción al aumentar la concentración de ligando. Para el caso del complejo $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{+2}$ éste se forma en el mismo intervalo de pH y caso contrario al anterior, ésta especie se ve favorecida ligeramente al aumentar la relación R . En cuanto al complejo $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{+3}$, es la especie más abundante de este sistema y se forma a $\text{pH} \geq 3$, sin verse afectada su concentración al aumentar la relación R .

Finalmente para el caso de la hidroxoespecie $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3(\text{HL})]^{+2}$ se forma a $\text{pH} \geq 3$ y se observa que al aumentar la relación R disminuye considerablemente su concentración, haciéndose casi despreciable.

A modo de tener una idea de cómo pudieran ser las estructuras de los complejos formados en este sistema, fue empleando el editor de moléculas del programa computacional Gaussian 5.0, el “GaussView 5.0”,¹⁰⁰ para construir las estructuras, **figuras 23 – 28**.

Para todos los casos los elementos se simbolizan de la siguiente manera:

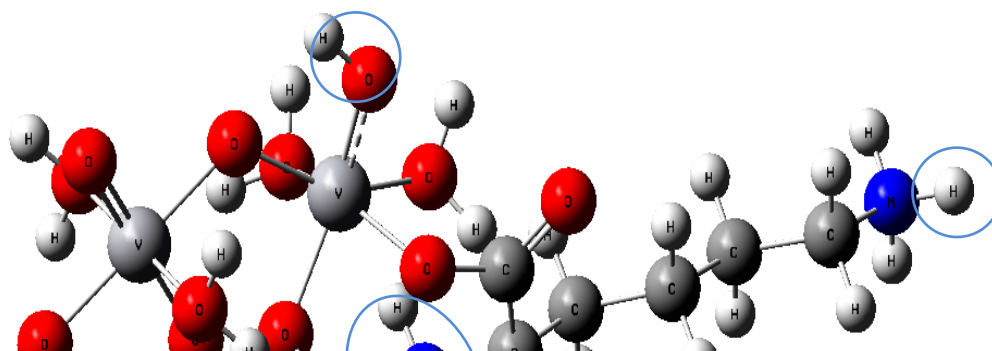
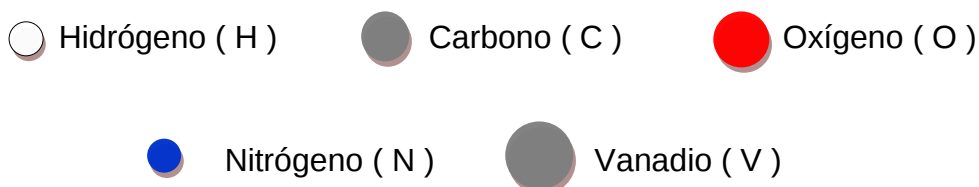




Figura 23. Estructura propuesta para el complejo $[H_2(HV_2O_3)L]^{3+}$, (3,1,1,1).

En este complejo se propone al ligando lisina de forma quelatada, unida a uno de los átomos de vanadio, dos protones se encuentran situados sobre los átomos de nitrógeno del ligando y el otro protón sobre el átomo de oxígeno resaltado en la figura.

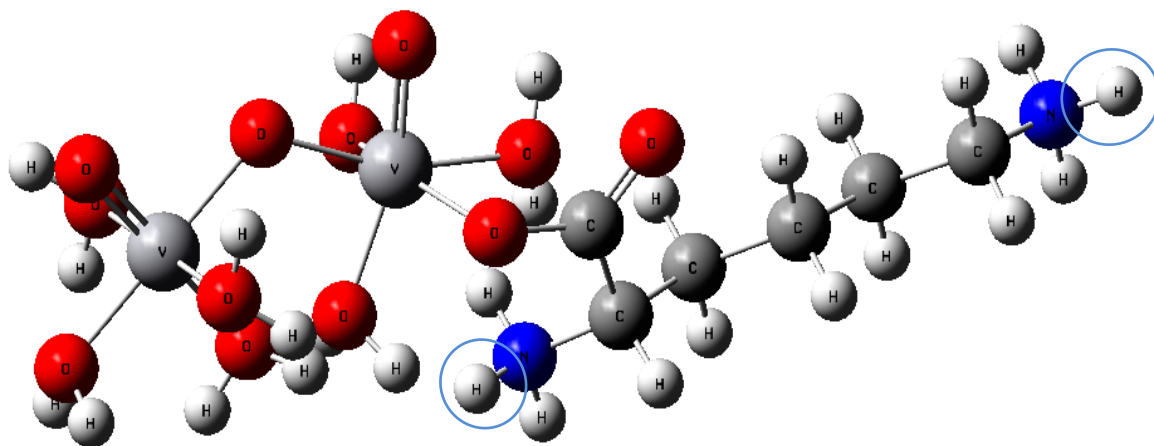


Figura 24. Estructura propuesta para el complejo $[H_2 V_2O_3L]^{3+}$ (2,1,1,1).

Al igual que en la estructura anterior, se propone de nuevo el ligando lisina de forma no quelatada al átomo de vanadio, y los protones situados sobre los átomos de nitrógeno del ligando.

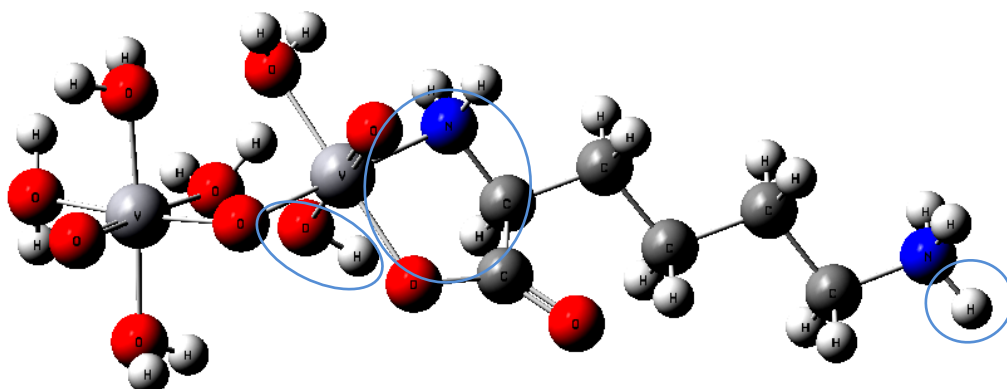


Figura 25. Estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3(\text{HL})]^{2+}$, (0,1,1,1).

Para el caso de la estructura de la hidroxoespecie $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3(\text{HL})]^{2+}$, se sugiere que el ligando lisina este enlazado al átomo de vanadio en forma quelatada, generando un anillo de 5 miembros, que le confiere estabilidad al complejo, el protón se encuentra situado sobre el átomo de nitrógeno del ligando y finalmente el grupo OH esté enlazado al átomo de vanadio.

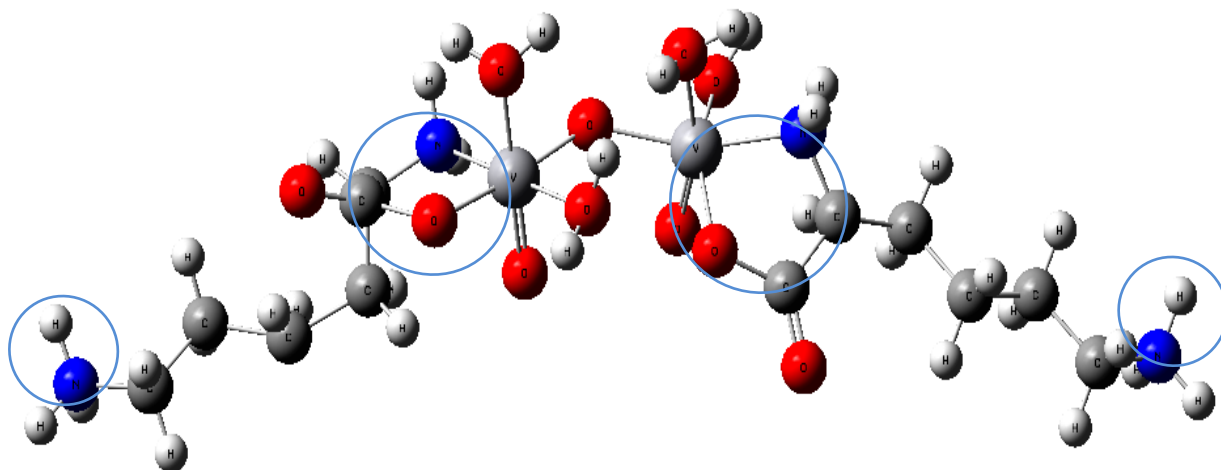


Figura 26. Estructura propuesta para el complejo $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$, (2,1,1,2).

Para el caso de la estructura propuesta del complejo $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$, **figura 26**, se propone dos moléculas de lisina coordinadas, cada una de ellas de manera

bidentada a cada átomo de vanadio, y los dos protones de la estructura, situados sobre cada uno de los átomos de nitrógeno.

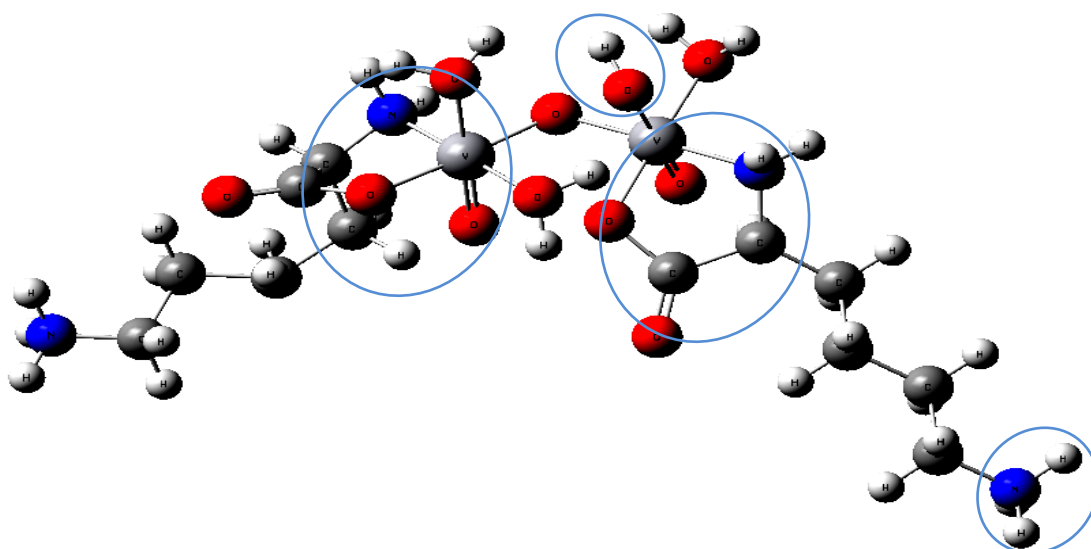


Figura 27. Estructura propuesta para el complejo $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$, (1,1,1,2)

Para el caso del complejo $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+} \equiv [\text{OHV}_2\text{O}_3(\text{HL})_2]^{3+}$ se propone dos moléculas de lisina coordinadas, cada una de ellas de manera bidentada a cada átomo de vanadio, y una molécula de agua pierde un protón.

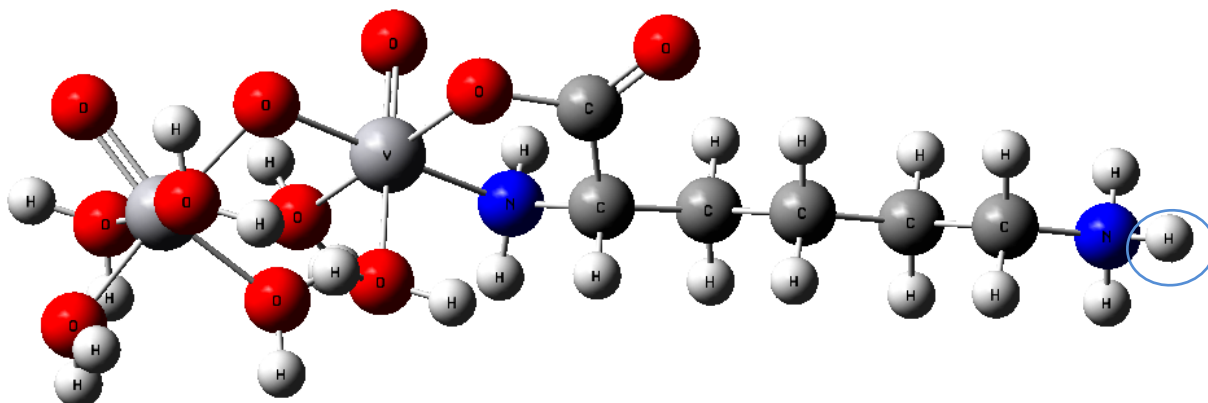


Figura 28. Estructura propuesta para el complejo $[HV_2O_3L]^{3+}$, (1,1,1,1)

Finalmente para el complejo $[HV_2O_3L]^{3+}$ se sugiere que el ligando lisina este enlazado al átomo de vanadio en forma quelatada, y el protón situado sobre átomo de nitrógeno del grupo amino del ligando.

Tabla 14. Tabla comparativa de los complejos y constantes de formación en términos de $\log \beta_{pgrs}$, de los sistemas $H^+-V(IV,V)$ - lisina y $H^+-V(IV,V)$ -Arginina⁸⁸

Especies	$\log \beta_{pgrs} (3\sigma)$	
	$H^+-V_2O_3-L$	
	Arginina	Lisina
$[H(HV_2O_3)L]^{4+} \equiv [H_2V_2O_3L]^{+4}$	45.29(3)	49.97(8)
$[(OH)V_2O_3(HL)]^{+2}$	40.04(3)	44.0<44.4
$(OH)_2(V_2O_3)L$	32.69(4)	-
$[H_2(V_2O_3H)L]^{+5}$	-	52.00(5)
$[HV_2O_3L]^{+3}$	-	47.91(5)
$[H_2V_2O_3L_2]^{+3}$	-	69.55(6)
$[HV_2O_3L_2]^{+2}$	-	65.87(5)

En la **tabla 14**, se muestran comparativamente los sistemas $H^+-V_2O_3$ -Arginina y nuestro sistema, las especies (2,1,1,1) y (0,1,1,1) coinciden para ambos, siendo los valores de las constantes 10^4 veces mayores para el sistema con lisina como ligando, lo que indica claramente que la lisina forma complejos con el ion vanadio

valencia mixta (IV-V) más fuertes que la arginina. Comparando las estructuras de ambos ligandos figura 29, podemos observar que la cadena lateral R de la lisina tiene un átomo de carbono más, lo incrementa la capacidad de la cadena de dar densidad de carga por inducción, esto se confirma con los valores del pK_{a1} para ambos aminoácidos, 2.04 para la arginina⁸⁸ y 2.57 para la lisina.

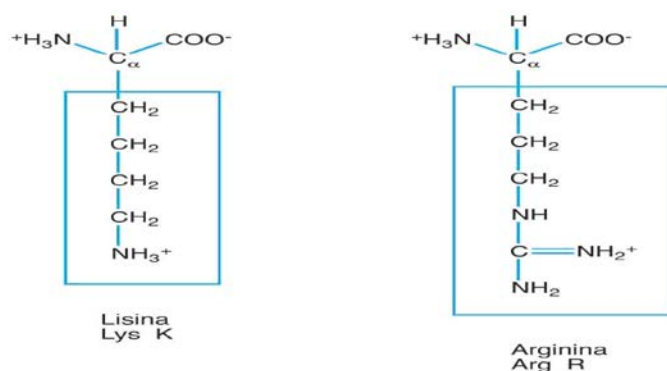


Figura 29. Estructura de los aminoácidos

6. CONCLUSIONES

- Se determinó las constantes de acidez en termino de $\log \beta_{\text{poor}}$ y se calcularon los valores de pK_a para la lisina empleando medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0M a 25°C. Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP⁹⁶ obteniendo los valores de $pK_{a1} = 2.57$ (3), $pK_{a2} = 9.25$ (6) y $pK_{a3} = 10.86$ (3), con una dispersión de $(\theta_L) = 0.048$.
- Mediante medidas de $emf(H)$ en el medio iónico KCl 3.0 M a 25°C para el sistema de valencia mixta $H^+ - V(IV,V) - L$, se calcularon las constantes de formación de los complejos presentes en disolución acuosa, encontrándose las especies, $[H_3V_2O_3L]^{+5}$, $[H_2V_2O_3L]^{+4}$, $[HV_2O_3L]^{+3}$, $[(OH)V_2O_3(HL)]^{+2}$, $[H_2V_2O_3L_2]^{+3}$, $[HV_2O_3L_2]^{+2}$.
- La lisina forma complejos más fuerte que la arginina, con el ion vanadio valencia mixta (IV-V), en KCl 3.0 M a 25 °C

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. J. Huheey, Química Inorgánica Avanzada, Cuarta edición, Ediciones Harla, Mexico, p. 26 (1978).
2. F. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Quinta edición, Interscience, p. 832 (1988).
3. Alan S. Tracey, Gail R. Willsky, Esther S. Takeuchi, Vanadium : Chemistry, Biochemistry, Pharmacology, and Practical Applications, CRC Press, Taylos& Francis Group, 600 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Ratón, FL 33487-2742 (2007).
4. K. Pyrzynska, T. Wierzbicki, *Determination of vanadium species in environmental samples*, Talanta 64, p. 823- 829 (2004).
5. H. Elsi, *Química Bioinorgánica*. Secretaría general de organización de Estados Americanos, Washington (1984).
6. J. Molina, *Estudio de los complejos de V(IV) con la fenilalanina mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl3.0 M a 25 °C)*, TEG, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2005).
7. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem*, 1,111 (1962).
8. S. Mateo y F. Brito, *An.Fís. Quím.* Madrid, 64B, 115 (1968).

9. S. Baes y M. Mesmer, The hydrolisis of Cations, John Willey & Sons, New & Sons, New York, pp. 197- 201 (1976).
10. S. Mateo y F Brito, *An. Quím*, 68,37 (1972).
11. D. Richens, C. chem, The chemistry of Aqua Ions, John Willey and Sons, New York, pp 197- 201, (1976).
12. D. A. Contreras-Cadena, C. Gómez-Pech, M. Rangel-García, A. Ruiz-Hernández, P. Martinez-Bulit, N. Barba-Behrens, *Educ. quím.*, 25(E1), 245-253, (2014).
13. M. Cuenca, *Complejos de oxovanadio (IV) con aroilhidrazonas*, Tesis Doctoral, Fac. de Farmacia, Universidad Computense de Madrid (1994).
14. R. Wilkins, The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. Boston (1974).
15. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).
16. R. Gillard, Mc. Cleverty, Comprehensive Coordination Chemistry, 3 (1987).
17. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 111 (1962).
18. J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
19. J.M. Goncalves, *Termodinámica del sistema vanadio (IV)-acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (1973).
20. L. Kurbatova, D. Kurbatov, *Vanadium(V) complexes in sulfuric acid solutions*, *Russian Journal of inorganic chemistry*, vol 51 N° 5 (2006).
21. L.G. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
22. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *ChemicaScripta*, 22, 1254 (1983).
23. M. Pope, Heteropoly and IsopolyOxometallates, Springer-Verlag, Berlin (1983).
24. K. Tytko, J. Mehmke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 503, 67 (1983).
25. M. Araujo, *Termoquímica del vanadio (V) en disolución*, Tesis Doctoral, CES, Esc. de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas (1991).

26. L. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
27. F. Brito, N. Ingri, *An. Fis. Quim.*, 56B, 165 (1959).
28. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gil, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6, 501-512(2005).
29. M. J., Smith, *Vanadium biochemistry: the unknown role of vanadium-containing cells in ascidians (sea squirts)*, *Experientia*, 45, 452-457 (1989).
30. S. W., Taylor, B., Kammerer, E., Bayer, *New perspectives in the chemistry and biochemistry of the tunichromes and related compounds*, *Chemical Reviews*, 97, 333-346, (1997).
31. I., Batinic-Haberle, M., Birus, M., Pribanic, *Siderophore Chemistry of Vanadium. Kinetics and Equilibrium of Interaction Between Vanadium(IV) and Desferrioxamine B in Aqueous Acidic Solutions*, *Inorganic Chemistry*, 30, 4882-4887, (1991).
32. H., Michibata, N., Yamaguchi, T., Uyama, T., Ueki, *Molecular biological approaches to the accumulation and reduction of vanadium by ascidians*, *Coordination Chemistry Reviews*, 237(1-2), 41-51 (2003).
33. E., Ochiai, *Bioinorganic chemistry*. Oxford, England: Elsevier, (2008).
34. D., Rehder, *The coordination chemistry of vanadium as related to its biological functions*, *Coordination Chemistry Reviews*, 182, 297–322, (1999).
35. H., Vilter, *Peroxidases from phaeophyceae- a vanadium(V) dependent peroxidase from Ascophyllum nodosum*, *Phytochemistry*, 23, 1387–1390, (1984).
36. D., Rehder, *The potentiality of vanadium in medicinal applications*, *Future Medicinal Chemistry*, 4(14), 1823-1837, (2012).
37. R., Wever, H., Plat, E., DeBoer, *Isolation procedure and some properties of the bromoperoxidase from the seaweed Ascophyllum nodosum*, *Biochimica et Biophysica Acta*, 830, 181–186, (1985).
38. J.W.P.M., Van Schijndel, E.G.M., Vollenbroek, R., Wever, *The chloroperoxidase from the fungus Curvularia inaequalis; a novel vanadium enzyme*, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1161, 249–256, (1993).

39. E.G.M., Vollenbroek, L.H., Simons, J., van Schijndel, P., Barnett, M., Balzar, H., Dekker, C., van der Linden, R., Weaver, *Vanadium chloroperoxidases occur widely in nature*, *Biochemical Society Transactions*, 23, 267–271, (1995).
40. H., Michibata, *Vanadium: Biochemical and Molecular Biological Approaches*. Dordrecht: Springer; 228 p. (2012).
41. E., Bayer, E., Koch, G., Anderegg, *Amavadin, an example for selective binding of vanadium in nature: studies of its complexation chemistry and a new structural proposal*, *Angewandte Chemie International Edition*, 26, 545–546, (1987).
42. J., Geml, R. E., Tulloss, G. A., Laursen, N. A., Sazanova, D. L. Taylor, *Evidence for strong inter- and intracontinental phylogeographic structure in Amanita muscaria, a wind-dispersed ectomycorrhizal basidiomycete*, *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 48, 694–701, (2008).
43. D., Bertrand, *The biochemistry of vanadium*. *Bulletin of the American Museum of Natural History*, 94, 403–456, (1950).
44. H-U., Meisch, W., Reinle, J. A., Schmitt, *High vanadium content in mushrooms is not restricted to the fly agaric (Amanita muscaria)*, *Zeitschrift für Naturforschung*, 66, 620–621, (1979).
45. C.M.M., Matoso, A.J.L., Pombeiro, J.J.R., Fraústo da Silva da Silva, J. A. L., Baptista-Ferreira J. L., F. Pinho-Almeida, *A possible role for amavadin in some Amanita fungi*. In: Tracey A. S., Crans, D. C (eds.), *Vanadium compounds— chemistry, biochemistry and therapeutic applications* (pp. 241-247). Washington, DC, EUA, American Chemical Society (1998).
46. E., Koch, H., Kneifel, E., Bayer, *Occurrence of amavadin in mushrooms of the genus Amanita*, *Zeitschrift für Naturforschung C*, 42, 873–878, (1987).
47. E., Bayer, H., Kneifel, *Isolation of amavadin, a vanadium compound occurring in Amanita muscaria*, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 27, 207, (1972).
48. M., Carrondo, M., Duarte, J., Costa Pessoa, J. A. L., da Silva, J. J. R., Fraústo da Silva, M., Vaz, L. F., Vilas-Boas, *Bis-(N-hydroxyiminodiacetate)vanadate(IV), a synthetic model of “amavadin”*, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 17, 1158–1159, (1988).
49. R. E., Berry, E. M., Armstrong, R. L., Beddoes, D., Collinson, S. N., Ertok, M., Helliwell, C. D., Garner, *The structural characterization of Amavadin*, *Angewandte Chemie International Edition*, 38(6), 795-797, (1999).

50. J. J. R., Fraústo da Silva, *Vanadium in biology – the case of the Amanita toadstools*, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1, 139–150, (1989).
51. J., Falandysz, T., Kunito, R., Kubota, K., Lipka, A., Mazur, J. J., Falandysz, S., Tanabe, *Selected elements in fly agaric Amanita muscaria*, *Journal of Environmental Sciences and Health Part A*, 42, 1615–1623, (2007).
52. J. A. L., Da Silva, J. J. R., Fraústo da Silva, A. J. L., Pombeiro, *Amavadin, a vanadium natural complex: its role and applications*, *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2388–2400, (2013).
53. M., Carrondo, M., Duarte, J. A. L., da Silva, J. J. R., Fraústo da Silva, *An X-ray study of the complex anion bis(N-hydroxy-iminodiacetate) vanadate(IV) – a model for vanadium containing biological compound*, *Structural Chemistry*, 3, 113–119, (1992).
54. M. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, T.A., Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (2002).
55. S. Furman y C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1793 (1950).
56. M. Mahrood – Tahir, *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
57. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 21, 3855–3846 (1997).
58. M. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, T.A., Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (2002).
59. S. K. Dutta, P. Burckel, S. Samanta, A. Alan Pinkerton, S. B. Kumar, M. Chaudhury, OcHeeHan, *Inorg. Chem.*, 38, 1982–1988 (1999).
60. M., Nishizawa, K., Hirotsu, S., Ooi, K. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 707 (1979).
61. (a) J.-P., Launay, Y., Jeannin, M. Daoudi, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 1052. (b) F., Babonneau, C., Sanchez, J., Livage, J.-P., Launay, M., Daoudi, Y. Jeannin, *Nouv. J. Chim.*, 6, 353 (1982).
62. R. A., Holwerda, B. R., Whittlesey, M. Nilges, *J. Inorg. Chem.*, 37, 64 (1998).

- 63.M., Mahroof-Tahir, A.D., Keramidas, R. B., Goldfarb, O. P., Anderson, M.M., Miller, D.C. Crans, *Inorg. Chem.*, 36, 1657 (1997).
- 64.(a) A., Kojima. K., Okazaki, S., Ooi, K. Saito, *Inorg. Chem.*, 22, 1168 (1983),
(b) K., Okazaki, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 785 (1982).
- 65.D., Schulz, T., Weyhermu"ller, K., Wieghardt, Nuber, B. *Inorg. Chim. Acta* 240, 217 (1995).
- 66.J. C., Pessoa, J.A.L., Silva, A. L., Vieira, L., Vilas-Boas, P., O'Brien, P. Thornton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1745 (1992).
- 67.S. Mondal, P. Ghosh, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
- 68.S.K. Dutta, S.B. Kumar, S. Bhattacharyya, E.R.T. Tiekink, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.*, 36, 4954 (1997).
- 69.A.L. Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983) y *Bioquímica las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular*. Ed. Omega Casanova Barcelona (1973).
- 70.C. Mathews, K. van Holde, K. Ahern, *Bioquímica*, 3a Edición, Pearson Educación; Madrid, España (2003).
- 71.Jeremy M., John L. Tymoczko, Lubert Stryer, *Biochemistry*, 5th ed., W.H.Freeman & Co Ltd (2002).
- 72.Paginaweb:http://sevuprimero.weebly.com/uploads/9/8/6/3/9863937/estructura_y_propiedades_de_pptidos_y_aminocidos_fabin_rodriguez.pdf.consultada 15/06/2015
- 73.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).
- 74.Página web: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:L-lysine-skeletal.png>.consultada mayo (2015).
- 75.R.H. Garret, Ch.M. Grisham, *Biochemistry*, publishing house. Abebooks, 5th CENGAGE Learning (2013).
- 76.P. Lagrange "Complexes of oxovanadium(IV), dioxovanadium(V) and dioxouranium(VI) with aminoacids in aqueous solution". *J Chim. Phys.* vol. 95, 2280-2299 (1998).

77. N. Nunes, Estudio de la formación de Complejos de V (IV). *Sistemas VO_2^+ - lisina (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2014)
78. Y. Mata, Estudio de la formación de Complejos de vanadio V (V). *Sistemas VO_2^+ - lisina (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2014).
79. Y.O Yamauchi, A. Odani, *Pure & Applied Chem.*, 68, 469 (1996).
80. A Gergely, E. Farkas, I. Nagypal, E. Kas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 1709 (1978).
81. D. Rabenstein, T. Sayer, *Anal. Chem. (USA)*, 48, 1141 (1976).
82. Douglas A. Cannegieter, *Estudio de los complejos de valencia mixta de V(IV, V) con el ácido aspartico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3.0 M)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
83. Ana C. Espinoza G, *Estudio de los complejos de valencia mixta de V(IV, V) con el ácido glutámico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3.0 M)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2011).
84. Jandry Velásquez, *Estudio de los Complejos de vanadio de valencia mixta (IV, V) y la Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
85. Herliana D. Flores A., *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta (IV, V) con la α -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M, 25°C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2014).
86. Mildred del C. Pérez U., *Estudio de formación de complejos de valencia mixta de V(IV, V) con el aminoácido β -alanina* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2011).
87. Ana Carina Palma González, *Estudio de los complejos de vanadio (IV, V) valencia mixta con aminoácidos. Sistema H^+ - V(IV, V) - valina (KCl 3,0 M, 25 °C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
88. Gabriel Coreia, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta de vanadio (IV, V) con arginina empleando de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2012).
89. J. Davila; *“Estudio de los complejos de valencia mixta V(IV, V) sistema $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ - fenilalanina (KCl 3.0 M, 25°C)”*, TEG, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).

90. Angel Acevedo, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta V(IV,V) con la leucina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M, 25° C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2014).
91. J. D. Martínez, "Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos" Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
92. G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
93. F. Basolo y R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
94. W.H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie N. F.* **31**, 760 – 789 (1887).
95. N. Ingrid, L.G. Sillén, *ArkivKemi*, 23, 47 (1964).
96. L. Sillen, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *ArkivKemi*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).
97. F. Brito, J Gonçalves Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–1993).
98. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén, *ArkivKemi*, 23, 47 (1964).
99. Julian Jaramillo, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices. Sistema H⁺-Mo(VI)-lisina (NaCl 1,0 M / 25 °C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2015).
100. GaussView 5.0. for windows, Gaussian. Inc, Wallingford, USA (2008)

8. ANEXOS

8.1. Datos obtenidos para el sistema H^+ - Lisina (LYS)

EXPERIMENTO. N° 1

$H_s = 0.0383$, $C_s = 0.00655$, $H_t = -0.09879$, $V_i = 42.80$, $E_0 = 409.723$, $J_H = 32.74$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	295.7	1.929	2.8584	2.8951	0.0367
0.48	292.9	1.985	2.8751	2.8824	0.0072
0.98	289.7	2.046	2.8792	2.8669	-0.0123
1.48	286.3	2.110	2.8688	2.8489	-0.0198
1.98	282.1	2.188	2.8687	2.8244	-0.0442
2.48	278.2	2.259	2.8286	2.7994	-0.0292
2.98	273.5	2.344	2.7912	2.7662	-0.0249
3.48	268.4	2.435	2.7384	2.7267	-0.0117
3.98	262.6	2.538	2.6760	2.6772	0.0012
4.48	255.4	2.663	2.6088	2.6111	0.0023
4.78	251.1	2.738	2.5547	2.5696	0.0150
4.98	247.6	2.798	2.5205	2.5352	0.0148
5.28	241.3	2.907	2.4691	2.4729	0.0039
5.48	237.2	2.977	2.4272	2.4328	0.0056
5.68	230.2	3.097	2.3969	2.3668	-0.0301
5.98	224.6	3.192	2.3154	2.3174	0.0020
6.08	221.3	3.249	2.2924	2.2900	-0.0024

6.18	217.5	3.313	2.2696	2.2603	-0.0092
6.28	213.2	3.386	2.2463	2.2293	-0.0171
6.48	204.5	3.534	2.1946	2.1747	-0.0199
6.63	196.2	3.675	2.1546	2.1328	-0.0219
6.78	181.9	3.918	2.1163	2.0805	-0.0359
6.88	166.8	4.173	2.0898	2.0464	-0.0434
6.93	153.8	4.393	2.0764	2.0285	-0.0480
6.98	128.5	4.820	2.0629	2.0108	-0.0521
7.08	-39.0	7.652	2.0300	1.9951	-0.0349
7.18	-89.3	8.502	1.9950	1.9659	-0.0290
7.28	-107.3	8.807	1.9601	1.9336	-0.0265
7.38	-119.0	9.004	1.9253	1.8990	-0.0262
7.48	-126.1	9.124	1.8903	1.8709	-0.0194
7.58	-133.1	9.243	1.8556	1.8369	-0.0187
7.68	-138.2	9.329	1.8209	1.8077	-0.0131
7.78	-143.3	9.415	1.7863	1.7747	-0.0116
7.88	-148.1	9.496	1.7518	1.7400	-0.0118
7.98	-151.6	9.555	1.7172	1.7125	-0.0046
8.18	-158.9	9.679	1.6485	1.6498	0.0013
8.38	-165.9	9.797	1.5805	1.5838	0.0033
8.58	-172.0	9.900	1.5130	1.5230	0.0100
8.78	-178.1	10.003	1.4464	1.4604	0.0141
8.98	-183.1	10.088	1.3799	1.4090	0.0291
9.18	-189.3	10.193	1.3159	1.3462	0.0303
9.38	-194.9	10.287	1.2530	1.2914	0.0384
9.58	-201.2	10.394	1.1935	1.2326	0.0391
9.78	-206.5	10.484	1.1347	1.1857	0.0510
9.98	-211.5	10.568	1.0779	1.1437	0.0658
10.18	-218.0	10.678	1.0301	1.0919	0.0618
10.38	-223.3	10.768	0.9830	1.0514	0.0684
10.58	-229.0	10.864	0.9440	1.0088	0.0648
10.78	-234.3	10.953	0.9101	0.9693	0.0592
10.98	-238.8	11.030	0.8775	0.9355	0.0580
11.18	-243.5	11.109	0.8546	0.8992	0.0446
11.38	-247.6	11.178	0.8337	0.8665	0.0328
11.58	-251.3	11.241	0.8157	0.8360	0.0203
11.78	-255.0	11.303	0.8062	0.8044	-0.0018
12.18	-262.3	11.427	0.8157	0.7386	-0.0772
12.48	-265.6	11.483	0.7952	0.7073	-0.0879

EXPERIMENTO. N° 2

$H_s = 0.0483$, $C_s = 0.01242$, $H_t = -0.09879$, $V_i = 44.80$, $E_0 = 409.240$, $J_H = 31.65$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	293.6	2.033	2.9590	2.8702	-0.0888
0.48	291.2	2.074	2.9340	2.8593	-0.0746

0.98	288.3	2.123	2.9119	2.8451	-0.0667
1.48	285.7	2.167	2.8768	2.8314	-0.0454
1.98	282.6	2.219	2.8471	2.8138	-0.0333
2.48	279.6	2.270	2.8096	2.7955	-0.0142
2.98	276.2	2.327	2.7733	2.7731	-0.0003
3.53	272.1	2.397	2.7315	2.7439	0.0124
3.98	268.5	2.458	2.6945	2.7163	0.0218
4.48	264.4	2.527	2.6482	2.6828	0.0345
4.98	259.7	2.606	2.6014	2.6419	0.0405
5.48	254.8	2.689	2.5494	2.5970	0.0476
5.98	249.3	2.782	2.4949	2.5446	0.0497
6.28	245.8	2.841	2.4601	2.5106	0.0505
6.48	243.5	2.880	2.4355	2.4882	0.0527
6.78	239.6	2.946	2.3988	2.4505	0.0516
6.98	237.0	2.990	2.3731	2.4255	0.0524
7.28	232.2	3.071	2.3357	2.3806	0.0449
7.48	229.0	3.125	2.3093	2.3517	0.0425
7.78	223.8	3.213	2.2687	2.3071	0.0384
7.98	219.8	3.281	2.2413	2.2750	0.0336
8.28	213.2	3.392	2.1992	2.2268	0.0276
8.48	207.2	3.494	2.1717	2.1885	0.0168
8.68	200.3	3.610	2.1434	2.1508	0.0074
8.78	197.1	3.665	2.1284	2.1355	0.0071
8.98	187.4	3.829	2.0994	2.0970	-0.0024
9.03	184.2	3.883	2.0922	2.0866	-0.0056
9.08	180.6	3.943	2.0850	2.0762	-0.0088
9.13	176.6	4.011	2.0777	2.0659	-0.0118
9.18	171.9	4.091	2.0704	2.0555	-0.0149
9.23	166.2	4.187	2.0631	2.0450	-0.0181
9.28	158.8	4.312	2.0558	2.0341	-0.0217
9.38	150.6	4.451	2.0394	2.0250	-0.0144
9.48	110.4	5.130	2.0244	2.0053	-0.0191
9.53	18.7	6.680	2.0162	1.9996	-0.0166
9.58	-45.2	7.761	2.0074	1.9937	-0.0138
9.63	-67.5	8.138	1.9987	1.9850	-0.0137
9.73	-79.6	8.342	1.9810	1.9762	-0.0048
9.78	-92.4	8.558	1.9723	1.9614	-0.0109
9.83	-97.8	8.650	1.9636	1.9528	-0.0108
9.88	-102.9	8.736	1.9548	1.9430	-0.0118
9.93	-107.6	8.815	1.9461	1.9323	-0.0138
9.98	-111.0	8.873	1.9373	1.9235	-0.0139
10.03	-113.8	8.920	1.9286	1.9154	-0.0132
10.08	-116.7	8.969	1.9198	1.9062	-0.0137
10.18	-122.1	9.061	1.9024	1.8866	-0.0157
10.28	-126.7	9.138	1.8849	1.8673	-0.0176
10.38	-130.7	9.206	1.8675	1.8482	-0.0193

10.48	-134.7	9.274	1.8501	1.8269	-0.0232
10.58	-136.3	9.301	1.8325	1.8177	-0.0147
10.68	-140.3	9.368	1.8151	1.7932	-0.0220
10.78	-143.0	9.414	1.7977	1.7752	-0.0225
10.93	-146.6	9.475	1.7716	1.7496	-0.0221
11.08	-149.0	9.515	1.7454	1.7314	-0.0140
11.28	-153.8	9.596	1.7108	1.6925	-0.0182
11.48	-158.2	9.671	1.6762	1.6541	-0.0221
11.68	-161.6	9.728	1.6416	1.6229	-0.0187
11.88	-165.3	9.791	1.6072	1.5875	-0.0197
12.08	-168.3	9.842	1.5727	1.5579	-0.0147
12.28	-172.2	9.907	1.5386	1.5187	-0.0200
12.48	-174.9	9.953	1.5043	1.4911	-0.0133
12.68	-178.4	10.012	1.4705	1.4550	-0.0155
12.88	-181.8	10.070	1.4369	1.4200	-0.0169

EXPERIMENTO. N° 3

$H_s = 0.0463$, $C_s = 0.06242$, $H_t = -0.09879$, $V_i = 44.600$, $E_0 = 412.240$, $J_H = 32.65$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	295.7	1.929	2.8584	2.8951	0.0367
0.48	292.9	1.985	2.8751	2.8824	0.0072
0.98	289.7	2.046	2.8792	2.8669	-0.0123
1.48	286.3	2.110	2.8688	2.8489	-0.0198
1.98	282.1	2.188	2.8687	2.8244	-0.0442
2.48	278.2	2.259	2.8286	2.7994	-0.0292
2.98	273.5	2.344	2.7912	2.7662	-0.0249
3.48	268.4	2.435	2.7384	2.7267	-0.0117
3.98	262.6	2.538	2.6760	2.6772	0.0012
4.48	255.4	2.663	2.6088	2.6111	0.0023
4.78	251.1	2.738	2.5547	2.5696	0.0150
4.98	247.6	2.798	2.5205	2.5352	0.0148
5.28	241.3	2.907	2.4691	2.4729	0.0039
5.48	237.2	2.977	2.4272	2.4328	0.0056
5.68	230.2	3.097	2.3969	2.3668	-0.0301
5.98	224.6	3.192	2.3154	2.3174	0.0020
6.08	221.3	3.249	2.2924	2.2900	-0.0024
6.18	217.5	3.313	2.2696	2.2603	-0.0092
6.28	213.2	3.386	2.2463	2.2293	-0.0171

6.48	204.5	3.534	2.1946	2.1747	-0.0199
6.63	196.2	3.675	2.1546	2.1328	-0.0219
6.78	181.9	3.918	2.1163	2.0805	-0.0359
6.88	166.8	4.173	2.0898	2.0464	-0.0434
6.93	153.8	4.393	2.0764	2.0285	-0.0480
6.98	128.5	4.820	2.0629	2.0108	-0.0521
7.08	-39.0	7.652	2.0300	1.9951	-0.0349
7.18	-89.3	8.502	1.9950	1.9659	-0.0290
7.28	-107.3	8.807	1.9601	1.9336	-0.0265
7.38	-119.0	9.004	1.9253	1.8990	-0.0262
7.48	-126.1	9.124	1.8903	1.8709	-0.0194
7.58	-133.1	9.243	1.8556	1.8369	-0.0187
7.68	-138.2	9.329	1.8209	1.8077	-0.0131
7.78	-143.3	9.415	1.7863	1.7747	-0.0116
7.88	-148.1	9.496	1.7518	1.7400	-0.0118
7.98	-151.6	9.555	1.7172	1.7125	-0.0046
8.18	-158.9	9.679	1.6485	1.6498	0.0013
8.38	-165.9	9.797	1.5805	1.5838	0.0033
8.58	-172.0	9.900	1.5130	1.5230	0.0100
8.78	-178.1	10.003	1.4464	1.4604	0.0141
8.98	-183.1	10.088	1.3799	1.4090	0.0291
9.18	-189.3	10.193	1.3159	1.3462	0.0303
9.38	-194.9	10.287	1.2530	1.2914	0.0384
9.58	-201.2	10.394	1.1935	1.2326	0.0391
9.78	-206.5	10.484	1.1347	1.1857	0.0510
9.98	-211.5	10.568	1.0779	1.1437	0.0658
10.18	-218.0	10.678	1.0301	1.0919	0.0618
10.38	-223.3	10.768	0.9830	1.0514	0.0684
10.58	-229.0	10.864	0.9440	1.0088	0.0648
10.78	-234.3	10.953	0.9101	0.9693	0.0592
10.98	-238.8	11.030	0.8775	0.9355	0.0580
11.18	-243.5	11.109	0.8546	0.8992	0.0446
11.38	-247.6	11.178	0.8337	0.8665	0.0328
11.58	-251.3	11.241	0.8157	0.8360	0.0203
11.78	-255.0	11.303	0.8062	0.8044	-0.0018
12.18	-262.3	11.427	0.8157	0.7386	-0.0772
12.48	-265.6	11.483	0.7952	0.7073	-0.0879

8.2. Datos obtenidos para el sistema H^+ - V(IV, V)- Lisina (LYS).

Relación 1:1:2

EXPERIMENTO. N° 1

$H_s = 0.00551$, $B_s = 0.00479$, $C_s = 0.0483$, $H_t = 0.10188$, $V_i = 41.79$, $E_0 = 408.08$,
 $J_H = 29.090$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	119.6	4.876	0.5522	0.4996	-0.0525
0.08	139.9	4.533	0.5697	0.5794	0.0096

0.13	146.0	4.430	0.5815	0.5943	0.0128
0.18	150.3	4.357	0.5934	0.6064	0.0130
0.23	154.3	4.290	0.6053	0.6191	0.0138
0.28	159.3	4.205	0.6167	0.6372	0.0205
0.33	163.0	4.142	0.6283	0.6525	0.0242
0.38	166.0	4.092	0.6400	0.6663	0.0262
0.43	168.9	4.043	0.6516	0.6807	0.0291
0.53	174.1	3.955	0.6747	0.7096	0.0349
0.63	178.5	3.880	0.6977	0.7375	0.0397
0.73	180.1	3.853	0.7221	0.7485	0.0264
0.83	183.7	3.793	0.7450	0.7746	0.0296
0.98	186.8	3.740	0.7806	0.7991	0.0185
1.08	189.2	3.700	0.8039	0.8192	0.0153
1.18	191.8	3.656	0.8269	0.8422	0.0153
1.28	194.5	3.610	0.8494	0.8673	0.0179
1.38	196.7	3.573	0.8723	0.8889	0.0166
1.58	199.7	3.522	0.9191	0.9198	0.0008
1.78	203.9	3.451	0.9636	0.9659	0.0023
1.98	204.3	3.444	1.0133	0.9709	-0.0424
2.18	208.4	3.375	1.0569	1.0195	-0.0373
2.38	210.9	3.333	1.1024	1.0510	-0.0514
2.68	213.9	3.282	1.1714	1.0905	-0.0809
2.98	219.3	3.191	1.2332	1.1656	-0.0676
3.28	224.8	3.098	1.2913	1.2481	-0.0432
3.58	228.4	3.037	1.3529	1.3057	-0.0472
3.88	232.3	2.971	1.4109	1.3710	-0.0399
4.18	236.6	2.898	1.4636	1.4462	-0.0174
4.48	240.6	2.831	1.5140	1.5191	0.0050
4.78	244.5	2.766	1.5611	1.5913	0.0302
5.18	248.9	2.691	1.6232	1.6758	0.0526
5.58	251.8	2.642	1.6936	1.7325	0.0389
6.03	255.7	2.577	1.7606	1.8088	0.0483
6.48	258.9	2.523	1.8293	1.8715	0.0423
6.98	261.7	2.476	1.9102	1.9263	0.0161
7.48	264.4	2.430	1.9872	1.9788	-0.0084
7.98	266.5	2.395	2.0700	2.0195	-0.0505
8.48	269.2	2.349	2.1359	2.0711	-0.0648
8.98	271.5	2.311	2.2041	2.1148	-0.0893
9.98	276.7	2.223	2.3047	2.2121	-0.0926
10.98	281.4	2.145	2.3867	2.2983	-0.0884
11.98	285.8	2.071	2.4446	2.3767	-0.0680
12.98	289.9	2.002	2.4788	2.4469	-0.0319
13.98	293.3	1.945	2.5146	2.5025	-0.0121
14.98	296.4	1.894	2.5374	2.5506	0.0132
15.98	298.9	1.852	2.5744	2.5874	0.0130
16.98	301.4	1.811	2.5866	2.6222	0.0356

17.98 303.2 1.781 2.6376 2.6460 0.0083

EXPERIMENTO. N° 2

$H_s = 0.00539$, $B_s = 0.00489$, $C_s = 0.0488$, $H_t = 0.10188$, $V_i = 41.88$, $E_0 = 409.08$,
 $J_H = 25.090$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	99.2	5.235	0.5172	0.2761	-0.2411
0.13	138.8	4.565	0.5466	0.5850	0.0384
0.18	146.0	4.444	0.5582	0.6022	0.0440
0.28	152.5	4.334	0.5822	0.6205	0.0382
0.38	161.3	4.185	0.6053	0.6516	0.0463
0.48	169.1	4.053	0.6279	0.6869	0.0590
0.58	173.1	3.986	0.6514	0.7084	0.0569
0.68	175.8	3.940	0.6752	0.7242	0.0490
0.78	181.2	3.849	0.6975	0.7594	0.0619
0.88	184.4	3.795	0.7205	0.7825	0.0620
0.98	186.6	3.757	0.7440	0.7996	0.0555
1.08	188.4	3.727	0.7677	0.8142	0.0465
1.23	190.8	3.686	0.8033	0.8346	0.0313
1.48	195.7	3.604	0.8612	0.8794	0.0182
1.73	198.7	3.553	0.9204	0.9093	-0.0111
1.98	200.6	3.521	0.9805	0.9293	-0.0512
2.53	209.5	3.370	1.1043	1.0309	-0.0734
2.98	217.4	3.237	1.1997	1.1340	-0.0657
3.48	225.7	3.096	1.2996	1.2557	-0.0439
3.98	233.8	2.959	1.3904	1.3878	-0.0026
4.48	241.1	2.836	1.4732	1.5173	0.0441
4.98	246.3	2.748	1.5590	1.6148	0.0558
5.48	250.6	2.676	1.6447	1.6966	0.0518
5.98	255.2	2.599	1.7189	1.7858	0.0668
6.48	257.8	2.555	1.8093	1.8368	0.0274
6.98	260.5	2.509	1.8942	1.8894	-0.0048
7.48	263.4	2.461	1.9709	1.9456	-0.0254
7.98	266.4	2.410	2.0396	2.0031	-0.0364
8.48	269.8	2.353	2.0922	2.0677	-0.0245
8.98	271.4	2.326	2.1766	2.0981	-0.0784
9.48	275.1	2.264	2.2041	2.1672	-0.0370
9.98	277.4	2.225	2.2580	2.2098	-0.0482
10.48	280.2	2.178	2.2882	2.2610	-0.0272
11.48	284.9	2.099	2.3490	2.3454	-0.0036
12.48	288.6	2.037	2.4166	2.4097	-0.0070
13.48	291.7	1.985	2.4859	2.4616	-0.0243
14.48	294.9	1.932	2.5230	2.5130	-0.0100
15.48	297.6	1.886	2.5641	2.5542	-0.0099
16.48	300.1	1.845	2.5950	2.5904	-0.0045
17.48	302.4	1.806	2.6180	2.6220	0.0041
18.48	304.3	1.775	2.6552	2.6468	-0.0084

19.48 305.9 1.748 2.7045 2.6668 -0.0378

EXPERIMENTO. N° 3

$H_s = 0.00552$, $B_s = 0.00479$, $C_s = 0.0498$, $H_t = 0.10188$, $V_i = 41.79$, $E_0 = 408.34$,
 $J_H = 22.670$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	86.8	5.434	0.4872	-0.0466	-0.5338
0.08	112.4	5.001	0.5058	0.4195	-0.0863
0.18	133.7	4.641	0.5297	0.5710	0.0413
0.23	141.5	4.509	0.5414	0.5918	0.0504
0.28	147.8	4.403	0.5531	0.6082	0.0551
0.33	153.1	4.313	0.5648	0.6241	0.0593
0.48	162.6	4.152	0.6003	0.6597	0.0594
0.58	168.8	4.048	0.6235	0.6889	0.0654
0.68	173.1	3.975	0.6470	0.7123	0.0653
0.78	174.8	3.946	0.6714	0.7224	0.0510
0.98	181.5	3.833	0.7182	0.7665	0.0483
1.18	186.2	3.753	0.7654	0.8020	0.0366
1.38	190.9	3.674	0.8119	0.8415	0.0295
1.68	194.8	3.608	0.8837	0.8774	-0.0063
1.98	200.0	3.520	0.9531	0.9296	-0.0235
2.28	204.9	3.437	1.0216	0.9835	-0.0382
2.68	211.9	3.319	1.1095	1.0682	-0.0413
2.98	215.9	3.251	1.1759	1.1211	-0.0548
3.38	222.4	3.141	1.2581	1.2134	-0.0447
3.78	229.5	3.021	1.3323	1.3237	-0.0086
4.18	235.2	2.925	1.4053	1.4195	0.0142
4.58	239.9	2.846	1.4776	1.5029	0.0253
4.98	244.5	2.768	1.5447	1.5876	0.0430
5.48	249.5	2.683	1.6257	1.6824	0.0566
5.98	254.4	2.602	1.6984	1.7754	0.0770
6.48	256.7	2.563	1.7934	1.8203	0.0268
6.98	259.6	2.514	1.8767	1.8763	-0.0005
7.48	263.6	2.446	1.9363	1.9527	0.0164
7.98	266.4	2.399	2.0073	2.0060	-0.0013
8.48	268.4	2.366	2.0885	2.0440	-0.0444
9.48	274.2	2.268	2.1921	2.1524	-0.0397
10.48	278.6	2.194	2.3012	2.2334	-0.0678
11.48	283.6	2.110	2.3575	2.3234	-0.0341
12.48	287.7	2.041	2.4115	2.3950	-0.0165
13.48	291.4	1.979	2.4502	2.4570	0.0069
14.48	294.7	1.924	2.4782	2.5098	0.0316
15.48	297.1	1.884	2.5374	2.5463	0.0089
16.48	299.5	1.844	2.5750	2.5812	0.0062
17.48	301.8	1.805	2.5976	2.6129	0.0153
18.48	303.8	1.772	2.6248	2.6390	0.0142
19.48	305.3	1.747	2.6835	2.6577	-0.0257

Relación 1:1:4

EXPERIMENTO. N° 1

$H_s = 0.02195$, $B_s = 0.00441$, $C_s = 0.00449$, $H_t = 0.10188$, $V_i = 45.27$, $E_0 = 409.18$,
 $J_H = 20.260$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	117.9	4.935	1.2638	1.2717	0.0080
0.08	133.8	4.666	1.2728	1.2809	0.0081
0.13	141.5	4.536	1.2787	1.2876	0.0090
0.18	146.5	4.451	1.2846	1.2931	0.0085
0.23	148.7	4.414	1.2907	1.2959	0.0052
0.28	152.8	4.345	1.2966	1.3016	0.0050
0.33	155.4	4.301	1.3026	1.3056	0.0030
0.48	163.5	4.164	1.3204	1.3208	0.0004
0.58	169.6	4.061	1.3319	1.3352	0.0033
0.68	171.8	4.023	1.3440	1.3412	-0.0028
0.78	174.9	3.971	1.3559	1.3503	-0.0056
0.88	177.7	3.924	1.3677	1.3592	-0.0085
0.98	180.7	3.873	1.3794	1.3697	-0.0097
1.08	183.6	3.824	1.3911	1.3807	-0.0103
1.18	186.1	3.782	1.4027	1.3910	-0.0117
1.38	188.8	3.736	1.4267	1.4030	-0.0238
1.58	191.7	3.687	1.4506	1.4168	-0.0338
1.68	192.2	3.679	1.4629	1.4193	-0.0436
1.98	197.2	3.594	1.4978	1.4461	-0.0517
2.28	202.9	3.498	1.5317	1.4810	-0.0507
2.58	205.9	3.447	1.5670	1.5015	-0.0654
2.98	211.2	3.357	1.6122	1.5414	-0.0708
3.38	215.5	3.285	1.6574	1.5776	-0.0798
3.78	220.7	3.197	1.7003	1.6261	-0.0742
4.18	225.4	3.117	1.7425	1.6750	-0.0675
4.58	229.4	3.050	1.7844	1.7207	-0.0637
4.98	233.8	2.975	1.8239	1.7754	-0.0485
5.48	238.3	2.899	1.8734	1.8364	-0.0370
5.98	242.5	2.828	1.9213	1.8978	-0.0234
6.48	246.3	2.764	1.9680	1.9569	-0.0111
6.98	249.1	2.717	2.0170	2.0025	-0.0145
7.48	252.6	2.658	2.0604	2.0610	0.0006
7.98	255.5	2.609	2.1046	2.1106	0.0060
8.48	258.5	2.559	2.1460	2.1614	0.0154
8.98	261.3	2.512	2.1859	2.2097	0.0238
9.48	263.5	2.474	2.2283	2.2476	0.0194
9.98	264.8	2.453	2.2772	2.2701	-0.0071
10.48	267.1	2.414	2.3151	2.3087	-0.0064
10.98	268.7	2.387	2.3584	2.3353	-0.0231
11.98	273.5	2.306	2.4196	2.4117	-0.0079

12.98	277.4	2.240	2.4812	2.4704	-0.0108
13.98	281.6	2.170	2.5254	2.5297	0.0043
14.98	285.2	2.109	2.5675	2.5772	0.0097
15.98	288.4	2.055	2.6061	2.6169	0.0109
16.98	291.5	2.003	2.6348	2.6530	0.0182
17.98	294.2	1.958	2.6631	2.6826	0.0195
18.98	296.6	1.918	2.6905	2.7074	0.0169
19.98	298.8	1.881	2.7151	2.7288	0.0137

EXPERIMENTO. N° 2

$H_s = 0.02234$, $B_s = 0.00439$, $C_s = 0.00448$, $H_t = 0.10188$, $V_i = 45.27$, $E_0 = 408.08$,
 $J_H = 27.210$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	124.4	4.819	1.2590	1.2772	0.0182
0.08	131.6	4.697	1.2683	1.2817	0.0134
0.13	135.5	4.631	1.2743	1.2846	0.0103
0.18	138.3	4.584	1.2804	1.2870	0.0066
0.23	141.9	4.523	1.2865	1.2905	0.0040
0.33	146.3	4.448	1.2987	1.2954	-0.0033
0.48	153.3	4.330	1.3169	1.3049	-0.0119
0.58	158.8	4.237	1.3288	1.3142	-0.0146
0.68	161.7	4.188	1.3409	1.3199	-0.0210
0.78	166.8	4.102	1.3526	1.3312	-0.0214
0.88	169.8	4.051	1.3646	1.3388	-0.0258
0.98	171.8	4.017	1.3767	1.3443	-0.0325
1.08	176.4	3.940	1.3882	1.3582	-0.0300
1.18	177.1	3.928	1.4005	1.3605	-0.0400
1.28	181.1	3.860	1.4119	1.3746	-0.0373
1.38	183.3	3.823	1.4237	1.3830	-0.0407
1.58	186.3	3.772	1.4477	1.3955	-0.0522
1.78	188.7	3.732	1.4717	1.4062	-0.0655
1.98	192.2	3.672	1.4952	1.4231	-0.0720
2.28	197.1	3.590	1.5301	1.4496	-0.0805
2.58	201.3	3.519	1.5649	1.4751	-0.0898
2.98	206.9	3.424	1.6105	1.5134	-0.0972
3.28	211.4	3.348	1.6437	1.5479	-0.0957
3.58	215.4	3.280	1.6765	1.5818	-0.0947
3.98	220.5	3.194	1.7194	1.6297	-0.0897
4.38	225.0	3.118	1.7617	1.6766	-0.0851
4.78	229.2	3.047	1.8032	1.7246	-0.0785
5.18	233.1	2.981	1.8437	1.7731	-0.0706
5.58	236.8	2.919	1.8832	1.8225	-0.0607
5.98	240.5	2.856	1.9209	1.8753	-0.0456
6.48	244.5	2.788	1.9677	1.9360	-0.0317
6.98	247.0	2.746	2.0187	1.9761	-0.0426
7.48	250.5	2.688	2.0635	2.0326	-0.0308
7.98	254.0	2.629	2.1053	2.0916	-0.0137

8.48	257.3	2.573	2.1452	2.1481	0.0029
8.98	259.3	2.539	2.1918	2.1828	-0.0090
9.48	261.8	2.497	2.2328	2.2258	-0.0070
9.98	263.9	2.462	2.2751	2.2617	-0.0134
10.48	266.6	2.417	2.3094	2.3069	-0.0026
10.98	268.9	2.378	2.3449	2.3447	-0.0003
11.98	273.9	2.294	2.4019	2.4233	0.0215
12.98	278.7	2.213	2.4463	2.4940	0.0476
13.98	282.7	2.146	2.4893	2.5489	0.0596
14.98	286.6	2.081	2.5195	2.5988	0.0793
15.98	289.9	2.025	2.5494	2.6382	0.0888
16.98	282.7	2.146	2.8390	2.5502	-0.2888
17.98	295.2	1.937	2.6102	2.6960	0.0857
18.98	297.5	1.898	2.6366	2.7189	0.0823
19.98	299.4	1.867	2.6694	2.7369	0.0675

EXPERIMENTO. N° 3

$H_s = 0.0221$, $B_s = 0.00442$, $C_s = 0.00453$, $H_t = 0.10188$, $V_i = 45.22$, $E_0 = 407.13$, $J_H = 31.740$

V	E	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0.00	153.4	4.297	1.2705	1.3058	0.0353
0.08	159.5	4.194	1.2793	1.3170	0.0376
0.18	162.5	4.144	1.2914	1.3233	0.0319
0.28	166.6	4.074	1.3033	1.3330	0.0298
0.38	168.0	4.051	1.3156	1.3367	0.0211
0.48	169.7	4.022	1.3278	1.3413	0.0135
0.58	172.4	3.976	1.3397	1.3492	0.0095
0.68	176.1	3.914	1.3513	1.3611	0.0097
0.78	177.4	3.892	1.3635	1.3656	0.0021
0.88	179.3	3.860	1.3755	1.3725	-0.0030
0.98	181.8	3.817	1.3872	1.3821	-0.0051
1.08	184.1	3.778	1.3990	1.3916	-0.0073
1.28	186.5	3.738	1.4231	1.4023	-0.0208
1.58	191.7	3.650	1.4583	1.4277	-0.0306
1.78	193.6	3.618	1.4824	1.4379	-0.0445
2.03	197.7	3.548	1.5113	1.4617	-0.0496
2.28	202.5	3.467	1.5392	1.4927	-0.0465
2.58	205.5	3.417	1.5743	1.5141	-0.0602
2.98	208.8	3.361	1.6212	1.5394	-0.0818
3.28	212.9	3.292	1.6542	1.5735	-0.0807
3.58	215.5	3.248	1.6884	1.5969	-0.0915
3.98	220.8	3.158	1.7305	1.6489	-0.0816
4.38	225.6	3.077	1.7717	1.7013	-0.0703
4.78	229.8	3.006	1.8123	1.7517	-0.0606
5.18	233.8	2.938	1.8517	1.8038	-0.0479
5.58	237.1	2.882	1.8915	1.8498	-0.0417

5.98	240.4	2.827	1.9297	1.8985	-0.0313
6.48	244.6	2.757	1.9750	1.9629	-0.0120
6.98	247.9	2.701	2.0213	2.0167	-0.0046
7.48	251.1	2.647	2.0657	2.0704	0.0046
7.98	254.4	2.591	2.1069	2.1267	0.0198
8.48	257.4	2.541	2.1472	2.1783	0.0311
8.98	259.6	2.504	2.1911	2.2164	0.0253
9.48	261.4	2.473	2.2367	2.2474	0.0107
9.98	263.4	2.440	2.2790	2.2814	0.0024
10.48	265.5	2.404	2.3184	2.3165	-0.0019
10.98	267.9	2.364	2.3522	2.3556	0.0034
11.98	271.8	2.299	2.4227	2.4171	-0.0057
12.98	275.8	2.231	2.4818	2.4767	-0.0051
13.98	279.6	2.168	2.5324	2.5299	-0.0026
14.98	283.1	2.109	2.5767	2.5759	-0.0009
15.98	286.4	2.054	2.6132	2.6166	0.0034
16.98	289.6	2.000	2.6392	2.6536	0.0144
17.98	292.2	1.957	2.6707	2.6818	0.0111
18.98	294.8	1.914	2.6910	2.7084	0.0174
19.98	297.0	1.877	2.7154	2.7296	0.0142