

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



ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON
AMINOÁCIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.

SISTEMA H^+ -Mo (VI)-VALINA (NaCl 1.0M / 25 °C)

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

Caracas, Septiembre 2014

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

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOÁCIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.

SISTEMA H^+ -Mo (VI)-VALINA (NaCl 1.0M / 25 °C)

Presentado por el Br Delgado M. Keyver A., C.I. 19.565.906, cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Martínez
(Tutor)

Dra. Marisol Ortega
(Jurado)

Dr. Alberto Fernández
(Jurado)

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

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOÁCIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.

SISTEMA H^+ -Mo (VI)-VALINA (NaCl 1.0M / 25 °C)

Que presenta el Br. Delgado M. Keyver A., C.I. 19.565.906, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Martínez

(Tutor)

RESUMEN

El presente trabajo, fue llevado a cabo empleando medidas de fuerzas electromotrices, a 25°C y empleando como medio iónico inerte NaCl 1.0M. Fueron estudiados los sistemas H⁺-valina, H⁺-Mo(VI)-valina.

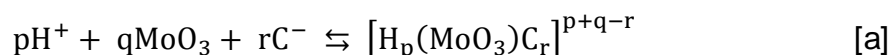
Los datos experimentales de los sistemas bajo estudio, se analizaron a través del programa computarizado de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniendo como resultado los valores de las constantes de acidez en términos de log β_{pqr} (a partir de las cuales fueron calculados los pK_a) para el ligando estudiado y las constantes de estabilidad β_{pqr} para los complejos (p, q, r) formados en el sistema H⁺ - Mo (VI) – valina.

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

Tabla I. Constantes de acidez del sistema H⁺ - valina en términos de log β_{p0r} y los valores de pK_a, obtenidos en NaCl 1.0M / 25°C.

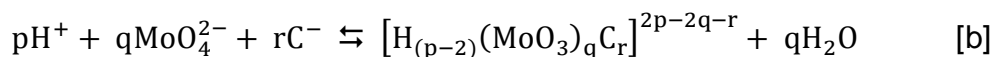
Reacción	log β _{p0r} (3σ)
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	9.53 (1)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	11.69 (2)
σ (θ _C)	0.02
Reacción	pK _a
$H_2C^+ \rightleftharpoons H^+ + HC$	2.16 (3)
$HC \rightleftharpoons H^+ + C^-$	9.53 (1)

Tabla II. Complejos obtenidos y sus constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina a $pH \leq 5$, en el nivel de reacciones [a] obtenidos en NaCl 1.0M / 25°C.



Especie	β_{pqr}	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$		
$[HMoO_3C]$	1,1,1	11.6 (2)	11.84 (9)	~ 11.5
$[MoO_3C]^-$	0,1,1	8.3 (> 8.5)	8.5 (1)	8.0 (2)
$[OHMoO_3C]^{2-}$	-1,1,1	4.49 (2)	4.50 (3)	4.35 (3)
$[HMoO_3C_2]^-$	1,1,2	19.8 (1)	19.6 (1)	19.1 (2)
$\sigma(\theta_c)$		0.02		
$\sigma(\theta_B)$			0.08	
$\sigma(E)$				3.93

Tabla III. Complejos obtenidos y sus constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina en el intervalo $2 \leq pH \leq 11$, en el nivel de reacciones [b] obtenidos en NaCl 1.0M / 25°C.



Especie	β_{pqr}	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$[HMoO_3C]$	3,1,1	11.6 (> 11.9)
$[MoO_3C]^-$	2,1,1	~ 8.3
$[OHMoO_3C]^{2-}$	1,1,1	4.42 (4)
$[HMoO_3C_2]^-$	3,1,2	19.8 (2)
$\sigma(\theta_c)$		0.03

La siguiente tabla resume los valores de las constantes de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Mo(VI)-valina, en los niveles MoO_4^{2-} y MoO_3 (NaCl 1.0M / 25°C).

Tabla IV. Complejos obtenidos y sus constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina a $\text{pH} \leq 5$, en los niveles MoO_4^{2-} y MoO_3 (NaCl 1.0M / 25°C).

Especie	$\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$ (MoO_4^{2-})	$\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$ (MoO_3)
$[\text{HMoO}_3\text{C}]$	18.6 (> 18.9)	11.4 (< 11.7)
$[\text{MoO}_3\text{C}]^-$	15.9 (1)	8.7 (1)
$[\text{OHMoO}_3\text{C}]^{2-}$	11.06 (8)	3.85 (8)
$[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$	~ 26.5	~ 19.3
$\sigma(\theta_c)$	0.02	0.02

SÍMBOLOS	9
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Generalidades del Molibdeno	11
1.2. Química del molibdeno (VI)	17
1.3. Aminoácidos	19
1.3.1. Valina	22
1.4. Complejos de Mo(VI) con la valina	25
1.4.1 Sistema H^+ - MoO_4^{2-} -val	25
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivo general	27
2.2. Objetivos específicos	27
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	28
3.1. Constantes de estabilidad	29
3.2. Ley de acción de masas	30
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
4.1. Reactivos y disoluciones	33
4.2. Instrumentos de medida	34
4.3. Procedimiento de medida	35
4.4. Método de medida	36
4.5. Tratamiento de datos	36
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
5.1. Sistema H^+ -Valina	40
5.2. Sistema H^+ -Mo(VI)-Valina	43
6. CONCLUSIONES	58
7. BIBLIOGRAFÍA	60
8. ÁPENDICE	65

Símbolos

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

1. Introducción

1.1. Generalidades del Molibdeno

A finales del siglo XIX, el disulfuro de molibdeno (molibdenita) un mineral de color negro, era confundido con el grafito debido a que ambos se asemejaban, por lo que fueron llamados Molybdän o Molibdeno, considerado también a veces como un mineral de plomo.¹

En 1778 el químico farmacéutico sueco Carl Wilhelm Scheele, analizando molibdenita por evaporación con ácido nítrico obtuvo un óxido ácido, que Torbern Bergman un químico sueco, sugirió que podría ser el óxido de un metal nuevo. El también químico, Peter Jacob Hjelm obtuvo el metal por reducción del óxido. Justus C.H. Heyer un científico forestal alemán también obtiene molibdeno mediante la reducción del óxido (1787), como lo había hecho Scheele. En 1785 B. Pelletier mostró que el mineral que había sido llamado "molibdeno" era un sulfuro de metal.¹

Una enorme cantidad de trabajos sobre compuestos de molibdeno se llevó a cabo en el siglo XIX, alrededor de 1817 y la primera parte del siglo XX, gran parte de estos trabajos no se han repetido y confirmado por métodos modernos. Recientemente, el interés en compuestos de molibdeno ha ido en aumento, con el resultado de que muchos trabajos han ido apareciendo como, informes de síntesis, espectros, estructuras y la actividad biológica de los compuestos de molibdeno.¹

El molibdeno es un elemento químico, de símbolo Mo, es uno de los metales de transición, se ubica en el grupo 6 y periodo 5 de la tabla periódica, tiene un peso atómico de 95.94 g/mol y número atómico 42, es un metal plateado de configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$, el molibdeno se ubica en el quincuagésimo tercer orden de abundancia de los elementos en la corteza terrestre² (1.5 ppm), algunas de las propiedades del molibdeno se muestran a continuación, **tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades del Molibdeno. ¹

Información general	
Símbolo y número atómico	Mo, 42
Grupo, periodo, bloque	6 ,5, d
Configuración electrónica	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
Masa atómica	95.94 g/mol
Propiedades físicas	
Densidad	10.28 g/cm ³ (20°C)
Punto de fusión	(2620 ± 10) °C
Punto de ebullición	4825 °C
Entalpia de vaporización	128,42 Kcal/mol
Entalpia de sublimación	158,7 Kcal/mol (25°C)
Estado físico, color	Sólido, plata metálico
Presión de vapor	3.36x10 ⁻⁶ mmHg (1378°C)
Propiedades atómicas	
Radio atómico	1,40 Å
Energía de ionización	1 ^{ra} : 7.131 eV 4 ^{ta} : 46.4 eV 2 ^{da} : 15.75 eV 5 ^{ta} : 61.2 eV 3 ^{ra} : 29.6 eV 6 ^{ta} : 67 eV
Estados de oxidación	-2, 0, 2, 3,4 ,5 ,6
Propiedades Varias	
Estructura cristalina	Cubica centrada en el cuerpo
Afinidad electrónica	1,8 eV
Capacidad calorífica	Mo _(s) : 5.61 cal/mol °C (25°C) Mo _(g) : 4.968 cal/mol °C (25°C)

El molibdeno es un oligoelemento con una concentración media de 1-2 ppm en la corteza terrestre.² Las concentraciones Mo soluble en agua en suelos no contaminados son generalmente < 0,1 ppm.³

La molibdenita (MoS_2), es el único mineral de molibdeno de gran importancia comercial. El yacimiento más importante se encuentra en Climax, Colorado E.E.U.U. El mineral es un granito alterado que contiene varios otros minerales como molybdite (forma, mineral natural de MoO_3) y wolframita. Existen otras clases de minerales de molibdeno como lo son; wulfenite (mineral de molibdato de plomo; PbMoO_4); molybdite o molibdeno ocre, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (composición varía); powellita (mineral de molibdato de calcio; CaMoO_4).¹

Actualmente el molibdeno es utilizado para la fabricación de piezas eléctricas y electrónicas tales como calentadores de tubos de vacío, los soportes y ganchos para los filamentos de las lámparas, como un agente inhibidor de la corrosión. En este último caso el molibdeno se deposita (por un proceso de oxi-acetileno) en capas delgadas sobre otros metales tales como aluminio y acero. La superficie que se forma posee una extraordinaria resistencia a la fricción y al desgaste, como es requerido por las superficies de apoyo de máquinas-herramientas, tales como camas de torno.¹

Históricamente, los cromatos han protegido eficazmente metales y sus aleaciones, en condiciones extremas, mejor que cualquier otros inhibidores de la corrosión comerciales. Pero, debido a su toxicidad ambiental y el riesgo que representa para la salud humana, los cromatos están siendo reemplazados por inhibidores menos tóxicos. De éstos, molibdatos están siendo utilizados como inhibidores para una variedad de metales, debido a su baja toxicidad.⁴ Augustynski⁵, sugiere que la naturaleza inhibidora de los aniones de molibdato podría ser debido a la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} durante la formación de la película. A pesar de varios estudios, el mecanismo por el cual Mo controla el comportamiento de pasivación es todavía un tema de debate.⁴

El molibdeno tiene entre sus aplicaciones más importantes, que se desempeña como un elemento de aleación en los aceros. Da fuerza a tales aceros, la dureza y la resistencia al desgaste. Algunos aceros de molibdeno se caracterizan

por su alta y buena resistencia a la corrosión a altas temperaturas; y son por lo tanto particularmente útil para la fabricación de partes de vapor y turbinas de gas. Además de suministrar resistencia adicional a la corrosión a los aceros inoxidable.¹

Este metal también es utilizado en la industria del vidrio, en la fabricación de lentes, destacándose los que contienen iones de molibdeno ya que presentan propiedades ópticas y eléctricas interesantes en función del tipo y la composición de vidrio y los diferentes estados de valencia de los iones de molibdeno. La fabricación de vasos conductores iónicos electrónicos se ha convertido en un tema de interés principalmente por sus muchas aplicaciones industriales, tales como las células electroquímicas, memorias de alta densidad, ventanas inteligentes, dispositivos electro-ópticos y electrocrómicos.⁶

Otro campo importante en donde el molibdeno desempeña un rol primordial es el área de los sistemas biológicos. El molibdeno es un elemento esencial del metabolismo vegetal y animal. Es un componente de varias enzimas flavoproteínas tales como Xantina oxidasa de la leche y tejidos animales (que también contienen hierro) y aldehído oxidasa. También es un constituyente de la nitrato reductasa de plantas y microorganismos, esencial para el crecimiento de plantas. Asimismo está implicado en la función de la enzima nitrogenasa que fijan el nitrógeno y en una hidrogenasa de origen bacteriano.¹

El papel enzimático que presenta el molibdeno en las reacciones bioquímicas, especialmente en la oxidación de aldehídos, purinas y sulfuros, indujo a los químicos a utilizar los complejos de molibdeno como catalizadores biomiméticos en la oxigenación de los compuestos orgánicos. En este sentido, los dioxo-complejos de molibdeno (VI) han sido muy investigados, en particular con respecto a la función catalizadora de las enzimas Transferasa como la Nitrato Reductasa en el que sus sitios activos consisten en complejos dioxo cis-molibdeno. El molibdeno posee la capacidad de formar complejos estables con ligandos que contienen oxígeno, nitrógeno y sulfuro, esto condujo al desarrollo de Base de Schiff de Molibdeno.⁷

El molibdeno llega a ser venenoso bajo ciertas circunstancias. En este sentido, el ganado que ingiere cantidades excesivas de molibdeno padece de una enfermedad ("TeArt") caracterizada por una diarrea severa. El molibdeno en la dieta de los rumiantes afecta el metabolismo del cobre. Ingerir una cantidad anormalmente baja de molibdeno ocasiona la acumulación de concentraciones tóxicas de cobre en el hígado. Por otro lado, un exceso de molibdeno causa un agotamiento de las reservas de cobre y resulta en la deficiencia de cobre. En vista de los efectos recíprocos de Mo y Cu, hay un cuestionamiento de si existe un antagonismo similar en el hombre, y específicamente si el molibdeno puede estar implicado en la enfermedad de Wilson. Enfermedad hereditaria caracterizada por cambios patológicos del hígado, los riñones y el sistema nervioso central, lo que refleja la absorción excesiva de cobre desde el intestino, aumento de la excreción de cobre en la orina y los bajos niveles de cobre de plasma en combinación con la ceruloplasmina proteína. Se ha demostrado que la excreción urinaria de molibdeno está disminuida en los pacientes que tienen la enfermedad de Wilson. La eliminación de molibdeno es más o menos proporcional a la de cobre en estos individuos e individuos normales, pero las tasas son totalmente diferentes, es mucho mayor con los pacientes con la enfermedad de Wilson.¹

El molibdeno también ha llamado la atención de varios investigadores, debido a que posee una química extensa, producida por sus diversos estados de oxidación, geometrías y números de coordinación, además de ser el único metal de la segunda serie de transición esencial para los procesos de la vida, desde las bacterias hasta los seres humanos.⁸

En disolución acuosa el molibdeno presenta un comportamiento muy diverso dependiendo del estado de oxidación en el que se encuentre, la **tabla 2** muestra las características de las hidroxoespecies según el estado de oxidación del molibdeno.

Tabla 2. Molibdeno y sus estados de oxidación en disolución.⁹

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

El molibdeno puro puede ser obtenido por la reducción del trióxido de molibdeno (MoO_3) puro, la técnica se basa en la disolución del trióxido de molibdeno en un exceso de hidróxido de amonio (NH_4OH), para precipitar la sílica y óxidos de hierro, el filtrado se evapora y cristaliza el paramolibdato de amonio, cuando este se enciende en una atmosfera oxidante a 500°C , el trióxido de molibdeno puro es obtenido. Entonces el trióxido de molibdeno puro es reducido con hidrogeno.¹

1.2. Química del molibdeno (VI)

El molibdeno (VI) tiene una pronunciada tendencia a formar complejos oxo, especialmente del tipo dioxo. Esto de acuerdo con los espectros de vibración de la inmensa mayoría de estos grupos que tienen MoO₂ no lineales, es decir, los átomos de O ocupan la posiciones-cis en los conjuntos de ligandos octaédricos, como por ejemplo ([MoO₂F₄]²⁻), ([MoO₂Cl₄]²⁻), ([MoO₂(Acac)₂]). El Mo(VI) es capaz de formar oxoespecies binucleares cuya característica principal es que tienen enlaces Mo=O y Mo-O-Mo.¹⁰

Casi todos los molibdatos son insolubles en agua, excepto los de amonio, de metal alcalino, magnesio, y los iones de talio. Los molibdatos se reducen fácilmente pero no son potentes agentes oxidantes como el CrO₄²⁻, en la acidificación de soluciones de molibdato, la polimerización se produce con la formación de isopolimolibdatos.¹

La oxidación del ion (Mo₂O₄²⁺) da como resultado el molibdeno (VI), sin existir evidencia de la formación del ion de valencia mixta Mo (V, VI), el molibdeno (VI) es el estado de oxidación más estable del metal. A *pH* >7 predomina la especie MoO₄²⁻. A *pH* menores y con la presencia de suficiente molibdeno en el medio, se produce la polimerización, generándose las especies octaédricas ([Mo₇O₂₄]⁶⁻) y ([Mo₈O₂₆]⁴⁻). Los monómeros y dímeros del ion acuoso Mo(VI) ([Mo(OH)₅H₂O]⁺) y ([Mo₂O(OH)_{9-n}(H₂O)_{1+n}]¹⁺ⁿ) se encuentran presentes en equilibrio a una acidez mayor a 0.2 M. La dimerización del monómero ([Mo(OH)₅H₂O]⁺) a ([Mo₂O(OH)₉(H₂O)]⁺) se ha investigado mediante la técnica de UV-Vis en disoluciones de HClO₄ 6M, donde aparentemente existen tres especies dimericas.¹¹⁻¹³

Cuando soluciones de molibdatos son acidificadas, se produce la polimerización con la formación de isopolianiones, aunque existe incertidumbre con respecto a las reacciones que se producen en las soluciones acidificadas de molibdatos, las siguientes afirmaciones parecen ser válida. Bajo pH 4-5 y con concentraciones de molibdeno de hasta 0.25 M, el sistema parece estar representado mejor por un equilibrio entre molibdato, MoO_4^{2-} , y el heptamolibdato, $Mo_7O_{24}^{6-}$. Cuando el pH disminuye aún más la especie predominante es el octamolibdato $Mo_8O_{26}^{4-}$. Con más de 1.5 protones unidos por átomo de molibdeno, se forman especies de mayor grado de agregación y las velocidades de las reacciones se vuelven muy bajas.¹

En la **tabla 3** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli¹¹, en términos de $\log \beta_{pq}$ obtenidas en NaCl 1.0 M, 25°C, del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$.

Tabla 3. Constantes de formación en términos de β_{pq} para el sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ reportadas en la bibliografía en NaCl 1.0 M a 25°C.¹¹

Reacciones	$\log \beta_{pq} (3\sigma)$
$MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$	3.47(4)
$MoO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2MoO_4$	7.22(1)
$7 MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-}$	52.85(2)
$7 MoO_4^{2-} + 9H^+ \rightleftharpoons HMo_7O_{24}^{5-}$	57.61(2)
$7 MoO_4^{2-} + 10H^+ \rightleftharpoons H_2Mo_7O_{24}^{4-}$	61.15(3)
$7 MoO_4^{2-} + 11H^+ \rightleftharpoons H_3Mo_7O_{24}^{3-}$	63.95(3)
$\sigma(\theta)$	0.006

1.3. Aminoácidos

Los aminoácidos son los monómeros de proteína que encuentran un gran número de aplicaciones en diferentes procesos bioquímicos tales como la nutrición, el metabolismo,¹⁴ componentes estructurales, biocatalizadores, hormonas, receptores o reservorios de la información genética, dentro de estas macromoléculas encontramos a las proteínas que son polímeros constituidos por unidades monoméricas como los son los α -aminoácidos.¹⁵ Todos los aminoácidos, en condiciones estándar, existen en el estado sólido.¹⁶

Los α -aminoácidos son moléculas que se encuentran constituidas por un grupo amino ($-\text{NH}_2$) que está unido al carbono α , el carbono contiguo al grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), de aquí proviene el nombre α -aminoácido; a este carbono también está unido un átomo de hidrogeno ($-\text{H}$) y una cadena lateral (R), **figura 1**, y la variación de esta cadena lateral es la responsable de originar cientos de aminoácidos, aunque solo 20 de ellos son fundamentales.¹⁷

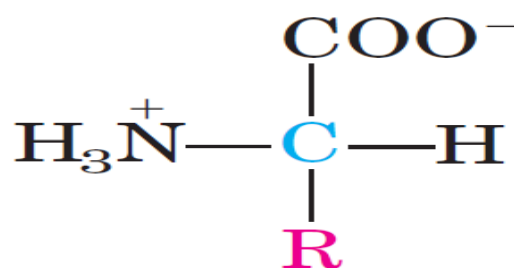


Figura 1. Estructura general de un aminoácido. ¹⁸

Los aminoácidos se diferencian entre sí debido a la variación de sus cadenas laterales o grupos R, en cuanto a su estructura, tamaño, carga eléctrica, lo que influye en la solubilidad de los aminoácidos en agua, es por ello que uno de los criterios para clasificar a los aminoácidos se basa en la naturaleza polar o no polar de su cadena lateral.¹⁷

Como ya se mencionó los aminoácidos pueden ser clasificados de acuerdo a la estructura de sus cadenas laterales o grupos R, específicamente basándose en la polaridad de estos grupos R, en base a esto tenemos.

1. **Aminoácidos con grupos R no polar:** Los grupos R en esta clase de aminoácidos son no polares e hidrofóbicas, estos son grupos R alifáticos (alanina, **valina**, leucina, isoleucina y prolina), una que contiene azufre (metionina); y tres con anillos aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptófano), estos últimos relativamente no polar.

2. **Aminoácidos con grupos R polares:** son más solubles en agua que el grupo anterior, debido a que sus grupos R presentan grupos funcionales sin carga (neutros) capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua, estos incluyen a (serina, treonina, cisteína, asparagina y la glutamina).
3. **Aminoácidos cargados positivamente (básicos):** son los que presentan grupos R más hidrófilos, poseen carga positiva neta a pH 7 y están constituidos por (lisina, arginina, e histidina).
4. **Aminoácidos cargados negativamente (ácidos):** también poseen grupos R hidrófilos pero con una carga neta negativa a pH 7,0 son aspartato y glutamato, cada uno de los cuales tiene un segundo grupo carboxilo.

Los aminoácidos son moléculas con la capacidad de poder actuar como un ácido (donador de protones) o como una base (aceptor de protones) cuando se encuentran como un ion dipolar o zwitterion, a esta clase de sustancia se le conoce como anfóteros.¹⁸

Otra propiedad que presentan los aminoácidos es que los átomos de $C\alpha$ tienen cuatro clases de grupos enlazados a ellos (excepto la glicina), es decir este $C\alpha$ es un carbono asimétrico, por lo que estas moléculas existen como dos estereoisómeros distinguibles, estos se denominan enantiómeros *L* y *D*. Los aminoácidos que se incorporan a las proteínas son L-aminoácidos.¹⁷

En los genes de todos los organismos están codificados 20 aminoácidos diferentes, **tabla 4**.

Tabla 4. Aminoácidos comunes constituyentes de las proteínas.¹⁸

Nombre	Abreviaturas	pK_a del grupo $\alpha - COOH$	pK_a del grupo $\alpha - NH_3^+$
Alanina	A, Ala	2.34	9.69
Arginina	R, Arg	2.17	9.04
Asparagina	N, Asn	2.02	8.80
Aspartato	D, Asp	1.88	9.60
Cisteína	C, Cys	1.96	10.28
Glutamina	Q, Gln	2.17	9.13
Glutamato	E, Glu	2.19	9.67
Glicina	G, Gly	2.34	9.60
Histidina	H, His	1.82	9.17
Isoleucina	I, Ile	2.36	9.68
Leucina	L, Leu	2.36	9.60
Lisina	K, Lys	2.18	8.95
Metionina	M, Met	2.28	9.21
Fenilalanina	F, Phe	1.83	9.13
Prolina	P, Pro	1.99	10.96
Serina	S, Ser	2.21	9.15
Treonina	T, Thr	2.11	9.62
Triptófano	W, Trp	2.38	9.39
Tirosina	Y, Tyr	2.20	9.11
Valina	V, Val	2.32	9.62

1.3.1. Valina

La valina es un aminoácido también conocido como ácido α -aminoisovaleriánico, o ácido 2-amino-3metilbutanóico, **figura 2**, posee un grupo R

alifático no polar. Entre sus propiedades esta, que es un sólido cristalino de coloración blanca que es soluble en agua; muy ligeramente soluble en alcohol e insoluble en éter.¹⁹

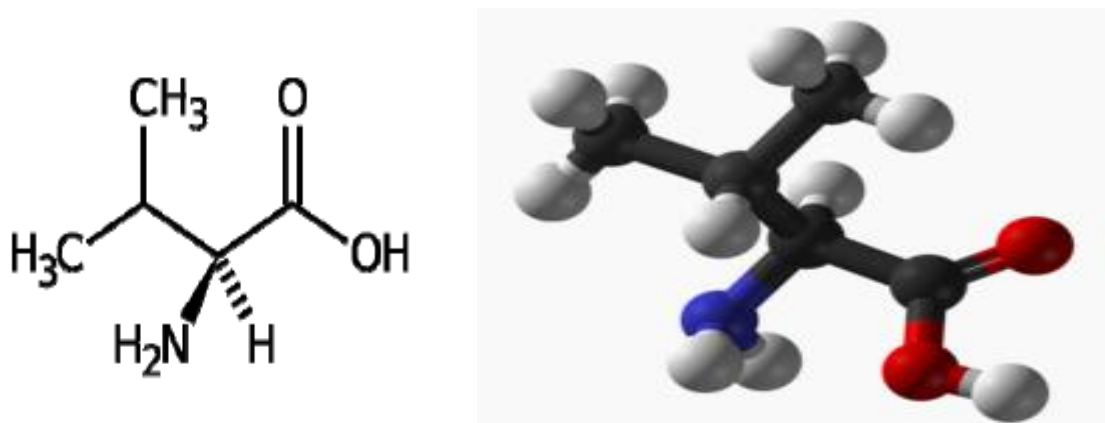


Figura 2. Estructura representativa de la valina.

La valina ($\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}$) es un aminoácido encontrado en la mayoría de las proteínas y es esencial en la dieta humana. La valina, junto con la alanina, isoleucina y isovalina, aunque no interactúan bien con el agua, interactúan entre sí y forman una estructura en la que la molécula de ADN se ensambla.¹⁶

La valina se obtiene mediante la hidrólisis de proteínas, aunque también puede ser sintetizada por la reacción de amoníaco con ácido alfa-cloroisovaleriánico. Se presenta comercialmente como D-valina, L-valina y DL-valina.²⁰

La valina al ser uno de los aminoácidos esenciales no puede ser producido por el cuerpo y es por ello que debe obtenerse a través de la dieta o mediante suplementos. Es de vital importancia la presencia de la valina en el organismo debido a que contribuye al mantenimiento de los músculos, así como a la regulación del sistema inmune. Entre sus beneficios presenta una contribución a mejorar el

insomnio y nerviosismo, así como permite la recuperación del tejido y el metabolismo muscular.²¹

En la revisión bibliográfica acerca de la determinación de las constantes de acidez de la valina. Se encontró que diversos investigadores han utilizado varios medios iónicos y diferentes temperaturas para obtenerlas. En la **tabla 5** se presentan algunos de estos valores.

Tabla 5. Valores de pK_a de la valina reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades y empleando medidas de $emf(H)$.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
KCl 0.1M / 25	2.28	9.54	22
KCl 0.1M / 25	2.24	9.65	23
KNO ₃ 0.5M / 20	2.74	9.80	24
KNO ₃ 0.1M / 25	2.64	9.60	25
NaNO ₃ 0.1M / 25	2.21	9.64	26
NaNO ₃ 0.1M / 25	2.32	9.71	27
KCl 3.0M / 25	2.69	9.95	28
KCl 3.0M / 25	2.71	9.97	19
KCl 3.0M / 25	2.75	10.06	29

Se observa que ambos pK_a presentan valores en el mismo orden, a pesar de que los valores fueron determinados en escalas de actividades diferentes.

1.4. Complejos de Mo (VI) con la valina

1.4.1 Sistema $H^+ - MoO_4^{2-} - val$

En la bibliografía consultada no se encontraron datos acerca de la formación de complejos del sistema $H^+ - MoO_4^{2-} - val$.

Recientemente fueron estudiados sistemas en equilibrio, análogos, la **tabla 6** muestra los resultados en forma comparativa, a pesar que estructuralmente estos ligandos no son iguales al que será empleado en este trabajo.

Tabla 6. Tabla comparativa de las constantes de equilibrio em términos de $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas $H^+ - Mo(VI) - ligandos (C^{2-})$ (NaCl 1.0 M, 25°C).

Complejos (p,q,r)	$H^+ - Mo(VI) - \alpha\text{-alanina}$ (p,q,r)	$H^+ - Mo(VI) - \text{aspártico}$ (p,q,r)	$H^+ - Mo(VI) - \text{glutámico}$ (p,q,r)
	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$		
0,1,1	2.81(6)	3.38(7)	3.17(5)
1,1,1	11.5(2)	12.12(5)	11.37(9)
2,1,1	16.6(1)	16.5(2)	
1,1,2	-		14.7(2)
2,1,2	-	23.8(1)	23.14(8)
-1,1,1	-7.96(8)	-7.33(9)	-6.90(4)
4,1,2	32.0(1)	33.07(7)	32.28(9)
3,1,2	28.5(1)		
2,1,2	23.79(8)		
$\sigma(\theta_c)$	0.033	0.049	0.046
Referencia	31	32	33

Se observa que para todos los sistemas hay coincidencia en algunas de las especies, como también de los valores de las constantes de formación de las mismas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Determinar la especiación y las correspondientes constantes de estabilidad, para los complejos formados en el sistema H^+ - Mo (VI) - valina, mediante medidas de fuerza electromotriz *emf* (H) en NaCl 1.0 M a 25°C.

2.2. Objetivos específicos

1.- Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ - valina a través de medidas de *emf* (H) en NaCl 1.0 M a 25°C.

2.- Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ - Mo (VI) - Valina, empleando medidas de *emf*(H) en NaCl 1.0 M a 25°C.

3. Fundamento teórico

3.1. Constantes de estabilidad

Las constantes de equilibrio involucradas en la formación de complejos en solución a una temperatura dada, generalmente se reportan ya sea como cocientes de actividad (constantes de estabilidad termodinámica), que debe ser independiente del medio iónico, o como cocientes de concentración (constantes de estabilidad estequiométricas), que son válidas únicamente en una solución de una composición particular.³⁴

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 . Con mayor frecuencia se emplea una 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 $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.³⁵

Un complejo se puede definir como una especie formada por la asociación de dos o más especies simples cada una capaz de existir independiente. Por supuesto la formación de complejos no está limitada a la asociación entre dos iones de carga opuesta; un protón, un catión metálico, u otra especie cargada positivamente puede reaccionar con un donador de electrones, si está cargado negativamente, es neutro o incluso con carga positiva.³⁴

La estabilidad de muchos complejos se describe a través un simple modelo electrostático, que permite predecir el calor de reacción generado durante la formación de un complejo. Debido que las partículas con cargas opuestas se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo más intensas cuanto menor es la distancia, es de esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos

sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; entonces, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos 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.³⁶

3.2. Ley de acción de masas

Los químicos noruegos Cato M. Guldberg y Peter Waage, sugieren que la velocidad de una reacción depende tanto del número de moléculas implicadas y de las “masas activas” de los reactivos, por ello, si las “masas activas” se sustituyen por actividades la velocidad de la reacción de un solo paso está dado por [2]:



$$v = k [P]^p [Q]^q \quad [2]$$

donde K es la constante de velocidad. Similarmente, la velocidad de reacción inversa está relacionada con la actividad de los productos mediante la expresión [3]:

$$v' = k' [R]^r [S]^s \quad [3]$$

En equilibrio, las velocidades de formación y reacción inversa expresadas por [2] y [3] respectivamente, son iguales

$$k [P]^p [Q]^q = k' [R]^r [S]^s \quad [4]$$

por lo tanto,

$$K_{eq} = \frac{[R]^r[S]^s}{[P]^p[Q]^q} \quad [5]$$

donde K_{eq} , es la constante de equilibrio. La ecuación [5] que se ha convertido en la conocida Ley de acción de masas.³⁴

De manera general en una disolución acuosa, con la participación de diversos reactivos H, B, C (donde, H= H^+ , B= metal, C= ligando) que interaccionan entre sí para formar uno o más complejos de la forma $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), formado por el esquema general de reacciones [6].



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

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

donde h, b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H^+ , metal, ligando, c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.³⁷

Los balances de masas generales correspondientes, para la reacción [6], pueden ser descritos a través de [8], [9] y [10].³⁷

$$H = h + \sum \sum \sum p \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [8]$$

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

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

4. Metodología experimental

4.1. Reactivos y disoluciones

En la **tabla 7**, muestra los reactivos y disoluciones empleadas en este trabajo.

Tabla 7. Reactivos y disoluciones empleados en este trabajo.

Reactivo	Disolución	Método preparación de las disoluciones
NaCl suprapuro Merck	medio iónico {mi}	Disolución medio iónico 1.0 M; se preparó por pesada del producto comercial seco, disolución en agua tridestilada y aforo en atmósfera de N ₂ .
HCl Solución madre	Acido fuerte {H}	Disolución de (NaCl 1.0M), (HCl 100mM); se empleó una alícuota de solución madre de HCl, previa adición de NaCl seco y aforo a 1 L con agua tridestilada en atmósfera de N ₂ . Posteriormente se normalizo frente a la disolución de base {OH}.
NaOH ampolla Merck 0.100M	Base fuerte {OH}	Disolución de (NaCl 1.0M), (NaOH 100mM); Se empleó una ampolla de NaOH, previa adición de NaCl seco y aforo a 1 L con agua hervida en atmósfera de N ₂ . Posteriormente se normalizo frente a ftalato ácido de potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄) y en atmósfera de N ₂ .
Na ₂ MoO ₄ ·H ₂ O Fluka p.a.	Mo(VI)	El Mo (VI) se empleó por pesada directa del producto comercial seco.
Valina Merck p.a	Ligando	La valina se empleó directamente por pesada del producto comercial seco.
Ftalato acido de potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄)	-	Se empleó directamente del producto comercial seco.
Fenolftaleina	-	-
Agua tridestilada	-	-
N ₂ Libre de O ₂ y CO ₂	-	-

4.2. Instrumentos de medida

- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- Potenciómetro Orión 720 A+.
- Baño - termostato de agua fabricado en el CES.
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- Material volumétrico calibrado.
- Balanza analítica.
- Sistema de agitación.
- Vasos lavadores de N₂.
- Bombona de N₂.

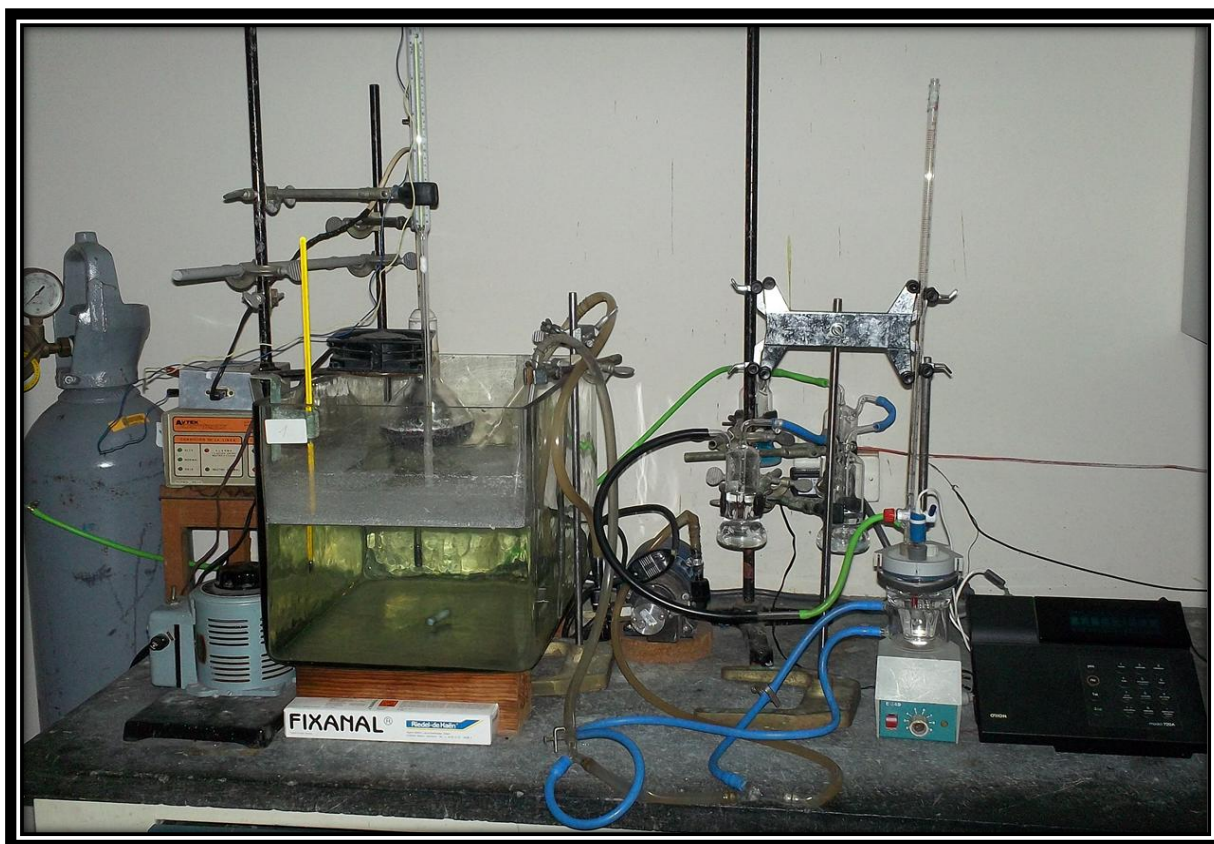


Figura 3. Equipo empleado en este trabajo.

4.3. Procedimiento de medida

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

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V (II) en medio ácido y en presencia de Zn (Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y NaCl 1.0 M, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostaticado a 25.0 (1) °C.

Se realizaron una serie de experimentos, cada uno de los cuales comprendió 2 etapas. La primera etapa, Titulación ácido-base fuerte, que permitió conocer los parámetros E₀ y J de la pila [11] y la segunda etapa correspondió a el experimento propiamente dicho, para ello y dependiendo del sistema, se añadió al reactor un peso de valina, una vez disuelta se valoró con la disolución de {H} y {OH}, se determinó las constantes ácidas de éste ligando. Para el caso del sistema H⁺ - Mo(VI) - valina, finalizada la primera etapa, se añadió al reactor un peso de Mo (VI) posterior a su disolución se agregó un peso de valina, de manera de obtener las siguientes relaciones ligando-metal **R** = 2:1, 4:1, 8:1 y seguidamente esta mezcla se valoró con una bureta empleando la disolución {OH} y {H}, para determinar la estequiometría (p,q,r) y las correspondientes constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

4.4. Método de Medida

La medida de fuerzas electromotrices, es un procedimiento adecuado en la determinación de las constantes de estabilidad porque permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en la disolución con gran exactitud y sin suposiciones.³⁷ La concentración de los iones H^+ en equilibrio h , en este trabajo se determinó mediante la pila [11], donde REF= NaCl 1.0M / NaCl 1.0M, Hg_2Cl_2 / Hg , Pt.



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

El potencial (mV) de la pila [11], a 25°C viene expresado mediante la ecuación [12], donde E_0 representa el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.³⁷

$$E = E_0 + Jh + 59.16 \log h \quad [12]$$

4.5. Tratamiento de Datos

Los datos experimentales obtenidos $[H, B, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ (ns = número de experimentos, np = número de puntos de cada experimento) se analizaron mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP³⁷, en dos etapas.

En la etapa 1, se minimizó la función [13] para de esta manera obtener los valores finales de E_0 y J de la pila [11].

$$U_1 = \sum(h - H)^2 \quad [13]$$

Para la etapa 2, los datos fueron analizados minimizando la función [14] para el sistema H^+ - valina, mientras que para el sistema H^+ - Mo(VI) - valina se minimizaron las funciones [14], [15] y [16], donde C = valina, B = Mo(VI) y E = potencial medido a través de *emf* (H).

$$U_2 = \sum(\theta_C^* - \theta_C)^2 \quad [14]$$

$$U_3 = \sum(\theta_B^* - \theta_B)^2 \quad [15]$$

$$U_4 = \sum(E^* - E)^2 \quad [16]$$

Donde, θ_C y θ_B representan el número medio de mol de protones asociados por mol de ligando y metal, respectivamente, y se determina según las ecuaciones [17] y [18].

$$\theta_C = (H - h)/C \quad [17]$$

$$\theta_B = (H - h)/B \quad [18]$$

Por su parte las funciones θ_C^* , θ_B^* y E^* representa los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies $(p, r, \beta_{pr})_{nk}$ y $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ en cada caso. Debido a que la suma de mínimos cuadrados [14], [15], [16] pueden considerarse como una función [19] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores cometidos durante la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación [13], o quizás en las concentraciones totales H , B , C de los reactivos empleados, variando sistemáticamente de nk especies y nks errores, se podrá hallar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que involucre todas la especies racionalmente posible, para

lograr alcanzar un mínimo para [14], o para la desviación típica [20], donde $n = ns^*np$ es el número de puntos experimentales.

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [19]$$

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{(ns-np)-nk}} \quad [20]$$

5. Discusión de resultados

5.1. Sistema H^+ - valina

Los datos experimentales obtenidos de este sistema se analizaron mediante el programa computacional LETAGROP,³⁷ con el cual se minimizó la función $\theta_C(pH)$, donde θ_C , representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando (valina); y mediante las reacciones [21] y [22] en el nivel C^- , se determinaron para este sistema las correspondientes constantes de acidez.



En la **figura 4**, se aprecia los valores de $\theta_C(pH)$, obtenidos experimentalmente y los calculados a partir del modelo de especie propuesto. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo propuesto, el cual se resume en la **tabla 8**, se observa un buen ajuste del modelo con los datos.

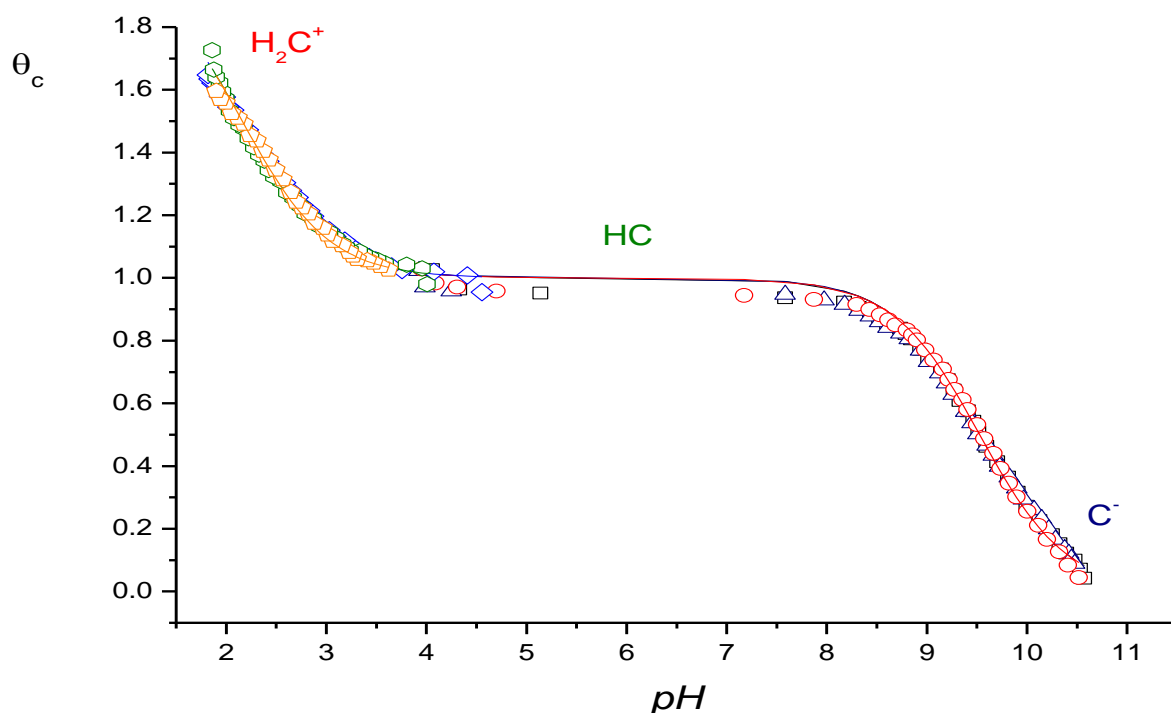


Figura 4. Curva de $\theta_C(pH)$ para el sistema H^+ - valina, obtenida en NaCl 1.0 M como medio iónico inerte a 25°C, mediante *emf* (H).

En la figura anterior se observa que la curva tiende a valores de θ_C cercanos a 2, para $pH < 2$, lo que indica la presencia de la especie doblemente protonada H_2C^+ , para valores de $\theta_C = 1.0$, en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 8, se tiene presente la especie neutra HC (Zwitterión). Por último a valores de $\theta_C \sim 0.0$ y $pH \geq 8$, se encuentra el ligando en su forma aniónica C^- .

Tabla 8. Valores de los $\log \beta_{por} (3\sigma)$ para las reacciones de protonación y constantes de acidez pK_a del sistema H^+ -valina (NaCl 1.0 M / 25°C).

Reacción	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	9.53(1)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	11.69(2)
$\sigma (\theta_C)$	0.02
Reacción	pK_a
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	2.16(3)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	9.53(1)

En la **tablas 8**, el valor pK_{a1} corresponde a la disociación del protón del grupo carboxílico y el pK_{a2} a la disociación del protón del grupo amino.

A partir de los valores de las constantes de la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 5**.

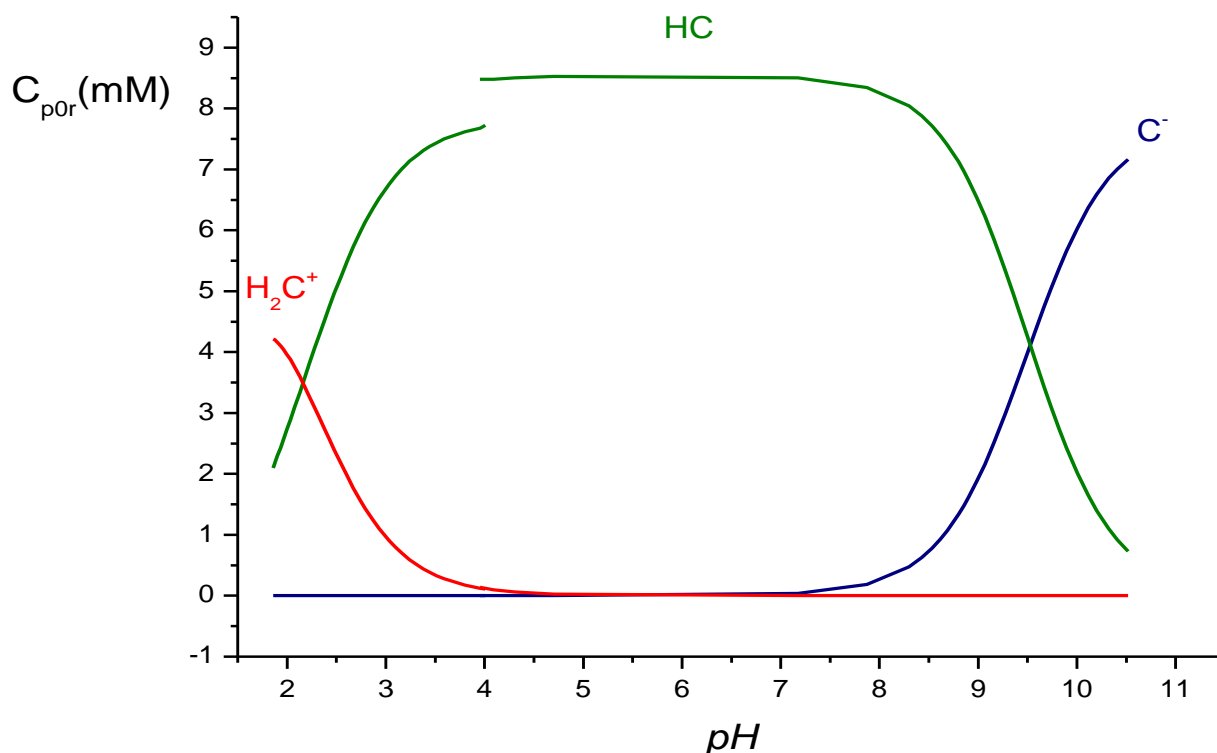


Figura 5. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - valina (NaCl 1.0 M / 25°C).

En este diagrama se aprecia la presencia de tres especies, que mayoritariamente se encuentran en los siguientes intervalos de pH , una con carga negativa C^- a $pH > 9.53$, la especie neutra HC en un intervalo comprendido entre 2.16 y 9.53, y una especie con carga positiva H_2C^+ a $pH < 2.16$.

A manera comparativa, en la **tabla 9** se ilustran los valores de pK_a reportados en la bibliografía por diversos autores empleando condiciones diferentes a las empleadas en este trabajo.

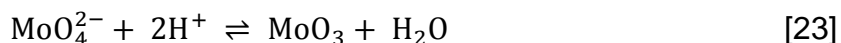
Tabla 9. Valores comparativos de pK_a de la valina reportados en la bibliografía y obtenidos en este trabajo.

Medio iónico / °C	pK_{a1} (3σ)	pK_{a2} (3σ)	$\sigma(\theta_c)$	Referencias
KCl 3.0 M / 25	2.71 (4)	9.97 (5)	(0.04 ₂)	19
KCl 3.0 M / 25	2.69 (1)	9.95 (1)	(0.01 ₁)	28
KCl 3.0 M / 25	2.75 (2)	10.06 (2)	(0.017 ₃)	29
NaCl 1.0 M / 25	2.16 (3)	9.53 (1)	(0.02)	Este trabajo

Se puede apreciar en la **tabla 9**, que los valores de pK_a se encuentran en un mismo orden de magnitud, las pequeñas diferencias son atribuidas a las diferentes escalas de actividades empleadas.

5.2. Sistema H^+ - Mo (VI) – valina

Los datos del sistema H^+ - Mo (VI) – valina, se estudiaron a $pH \leq 5$ y también en el intervalo de $2 \leq pH \leq 11$, empleando el nivel de reacción [24], mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.³⁷ Para el cambio de nivel se utilizó la constante de formación ($\log \beta_{210} = 7.22$ (2)) reportada por D'Ascoli en el 2002¹¹ correspondiente a la reacción [23]. Fueron empleadas las relaciones ligando:metal, $R = 2:1, 4:1, 8:1$.



El modelo teórico que presentó mejor ajuste con los datos experimentales fue el conformado por las especies $[HMoO_3C]$, $[MoO_3C]^-$, $[OHMoO_3C]^{2-}$ y $[HMoO_3C_2]^-$, los valores de las constantes de formación obtenidas, en el análisis de los datos de

las funciones de formación $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $E(pH)$, en la región ácida de $pH \leq 5$ se resumen en la **tabla 10**, se observa que la función θ_C , es la que presenta la dispersión más baja entre las funciones analizadas. La **tabla 11** muestra los valores de las constantes de formación obtenidas, empleando en este caso solo la función de formación $\theta_C(pH)$ en el intervalo $2 \leq pH \leq 11$.

Tabla 10. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina a $pH \leq 5$, en el nivel de reacciones [24] (NaCl 1.0 M / 25°C).

Especie	β_{pqr}	log β_{pqr} (3σ)		
[HMoO ₃ C]	1,1,1	11.6 (2)	11.84 (9)	~ 11.5
[MoO ₃ C] ⁻	0,1,1	8.3 (> 8.5)	8.5 (1)	8.0 (2)
[OHMoO ₃ C] ²⁻	-1,1,1	4.49 (2)	4.50 (3)	4.35 (3)
[HMoO ₃ C ₂] ⁻	1,1,2	19.8 (1)	19.6 (1)	19.1 (2)
$\sigma(\theta_C)$		0.02		
$\sigma(\theta_B)$			0.08	
$\sigma(E)$				3.93

Tabla 11. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina obtenidos en el intervalo $2 \leq pH \leq 11$, empleando el nivel de reacciones [24] (NaCl 1.0 M / 25°C).

Especie	β_{pqr}	log β_{pqr} (3σ)
[HMoO ₃ C]	1,1,1	11.6 (< 11.9)
[MoO ₃ C] ⁻	0,1,1	~ 8.3
[OHMoO ₃ C] ²⁻	-1,1,1	4.42 (4)
[HMoO ₃ C ₂] ⁻	1,1,2	19.8 (2)
$\sigma(\theta_C)$		0.03

De las **tablas 10 y 11**, se puede apreciar que para la función de formación $\theta_C(pH)$ tanto en la región ácida de pH como en el intervalo de $2 \leq pH \leq 11$, los

valores de las constantes de formación obtenidas están en el mismo orden de magnitud y para el caso particular de la especie $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$ se obtuvo el mismo valor.

Los datos experimentales también fueron analizados empleando el nivel de reacciones [25], para $pH \leq 5$. En la **tabla 12**, se resume los resultados obtenidos del modelo de especies y los valores de las constantes, en los niveles de reacciones [24] y [25].

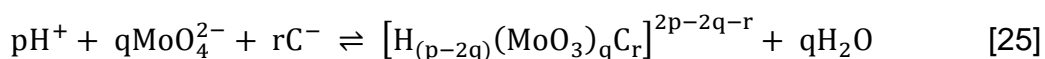


Tabla 12. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina a $pH \leq 5$, en los niveles de reacciones [24] y [25] (NaCl 1.0 M / 25°C).

Especie	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$ (MoO_4^{2-})	$\log \beta_{Pqr} (3\sigma)$ (MoO_3)	
$[\text{HMoO}_3\text{C}]$	18.6 (> 18.9)	11.4 (> 11.7)	11.6 (2)
$[\text{MoO}_3\text{C}]^-$	15.9 (1)	8.7 (1)	8.3 (> 8.5)
$[\text{OHMoO}_3\text{C}]^{2-}$	11.06 (8)	3.85 (8)	4.49 (2)
$[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$	~ 26.5	~ 19.3	19.8 (1)
$\sigma(\theta_c)$	0.02	0.02	0.02
Origen	Obtenidos en el nivel (MoO_4^{2-})	Cambio de nivel de MoO_4^{2-} a MoO_3	Obtenidos en el nivel MoO_3

En las **figuras 6-10**, se muestran las gráficas de las funciones $\theta_c(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $E(pH)$, a $pH \leq 5$ y en el intervalo de $2 \leq pH \leq 11$, para las relaciones ligando-metal, $R = 2:1, 4:1, 8:1$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo propuesto calculado suponiendo las especies formadas y constantes de estabilidad dadas en las **tablas 10-11**.

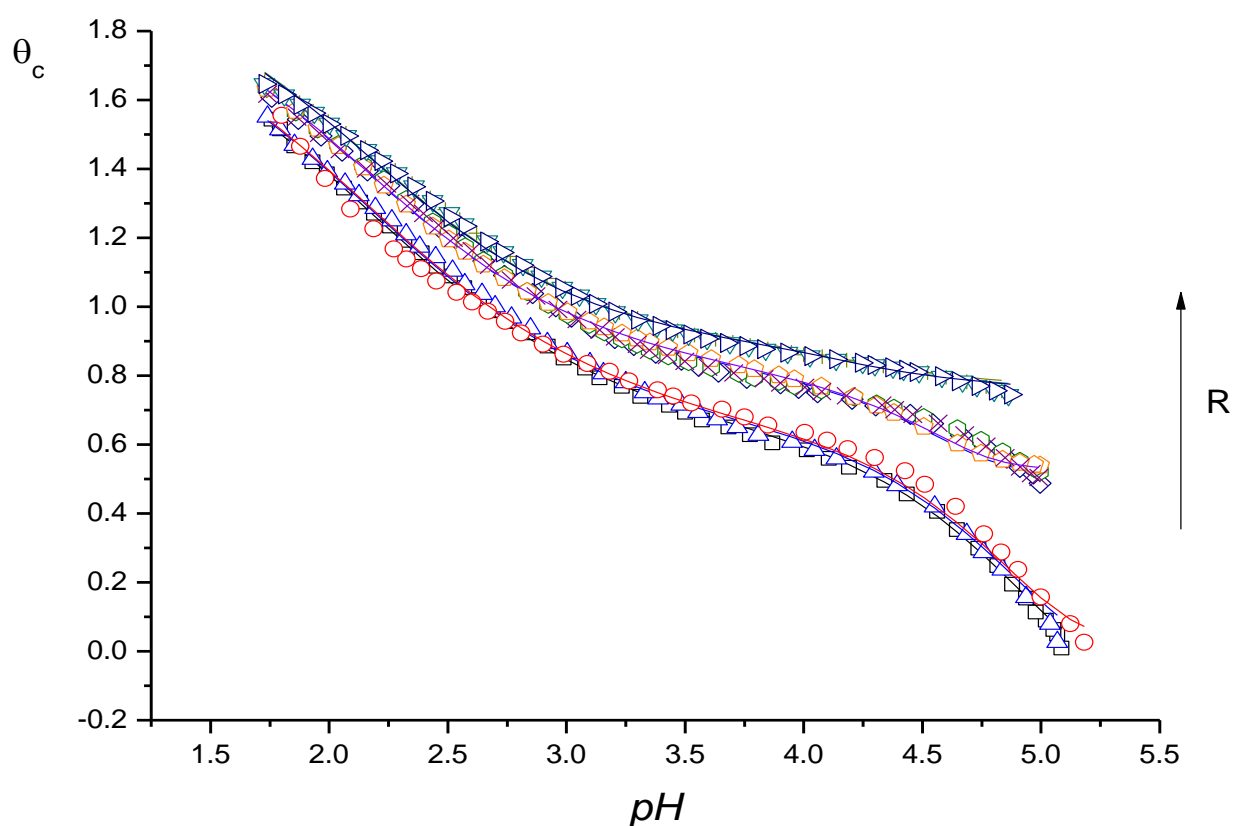


Figura 6. Valores de $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina a $pH \leq 5$, empleando el nivel de reacciones [24] (MoO_3) (NaCl 1.0M / 25°C), $R = 2:1, 4:1, 8:1$.

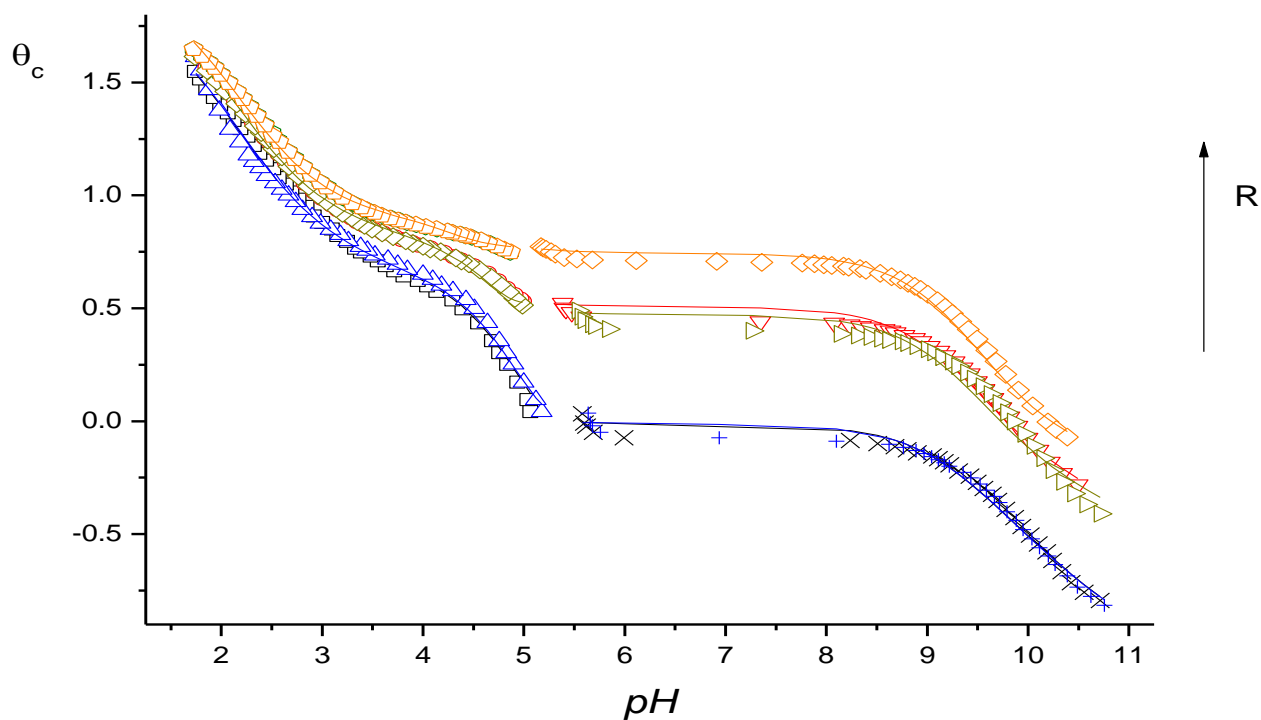


Figura 7. Valores de $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina en el intervalo $2 \leq pH \leq 11$, empleando el nivel de reacciones [24] (MoO_3) (NaCl 1.0 M / 25 °C), $R = 2:1, 4:1, 8:1$.

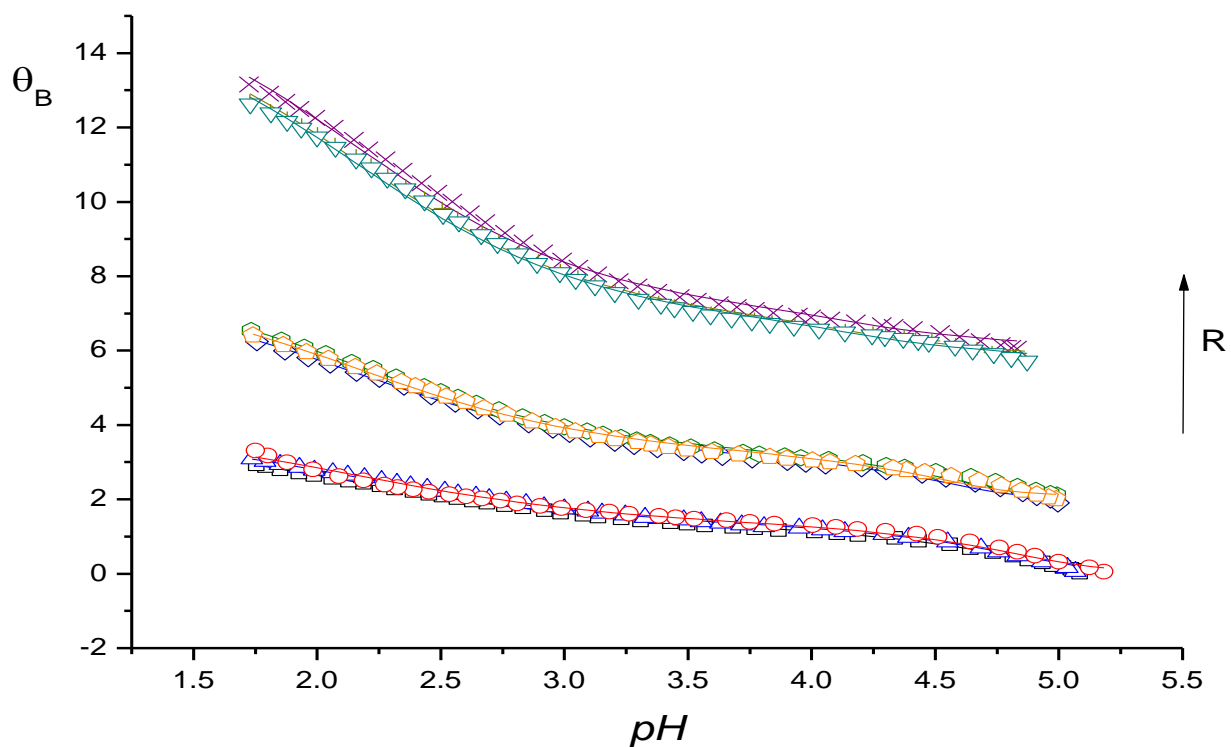


Figura 8. Valores de $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina a $pH \leq 5$, empleando el nivel de reacciones [24] (MoO_3) (NaCl 1.0M / 25°C), $R = 2:1, 4:1, 8:1$.

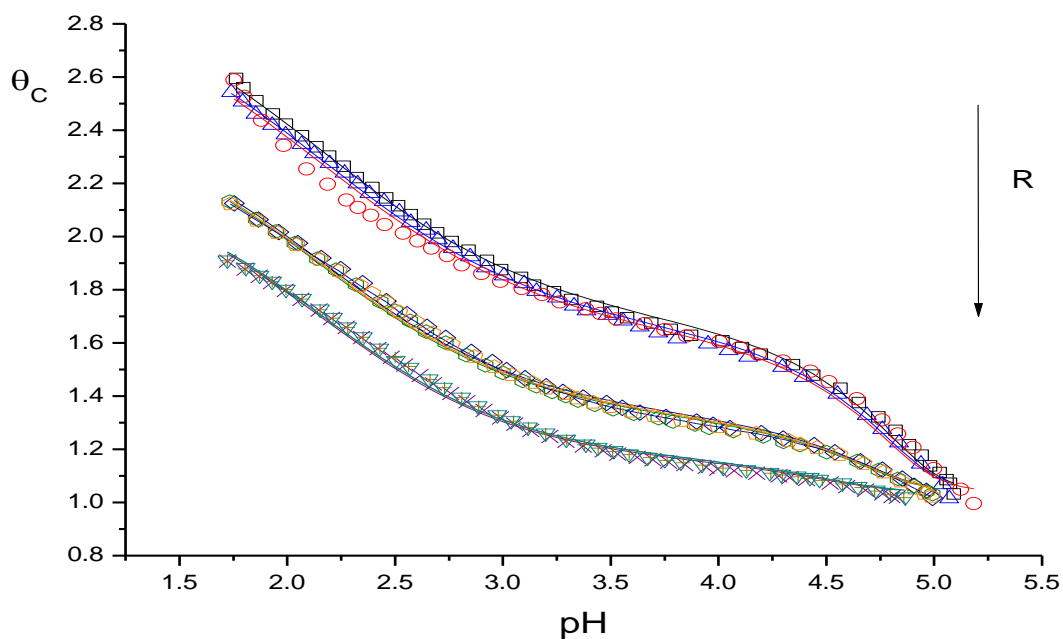


Figura 9. Valores de $\theta_C(pH)$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina a $pH \leq 5$, el nivel de reacciones [25] (MoO_4^{2-}) (NaCl 1.0M / 25°C), $R = 2:1, 4:1, 8:1$.

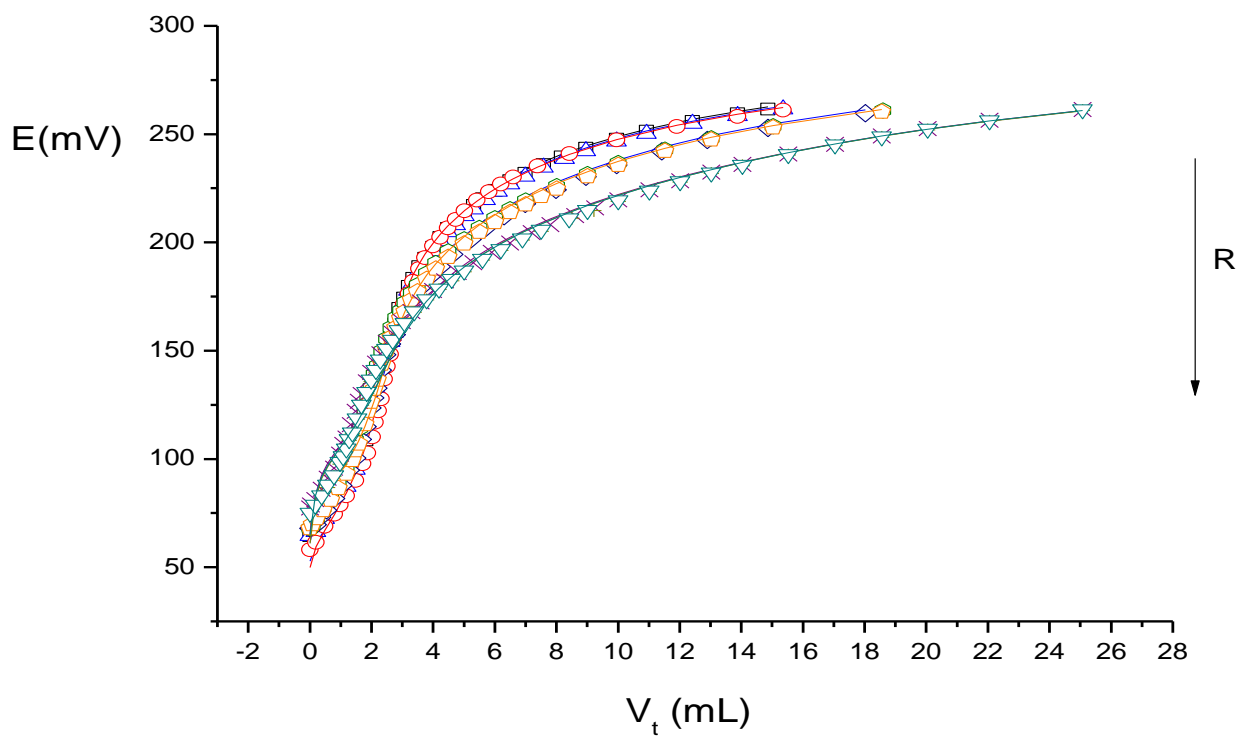


Figura10. Valores de $E(V)$ para el sistema H^+ - Mo (VI) – valina empleando el nivel de reacciones [24] (MoO_3) (NaCl 1.0M / 25°C), $R = 2:1, 4:1, 8:1$.

De las **figuras 6-10**, se aprecia el buen ajuste del modelo de especies propuesto con los datos, para todas las funciones de formación evaluadas y para las diferentes relaciones ligando-metal estudiadas.

En la **figura 6**, se puede apreciar que a $pH \leq 3.5$ las curvas tienden a superponerse para las relaciones más altas $R = 4:1, 8:1$; lo que indica que el sistema en esta región la formación de los complejos se hace independiente de la concentración de ligando utilizada. En el caso de la **figura 7**, se observa, que a $pH \geq 5$, las curvas se separan, atribuible a la cantidad de protones involucradas en el medio, tanto en la formación del complejo ácido, como los protones producto de reacciones de competencia (acido-base del ligando).

Las **figuras 8 y 9**, se observa una separación entre las curvas, que se incrementa conforme aumenta la relación ligando-metal estudiada R , esta separación puede ser atribuida a un efecto matemático en el cálculo de la función θ_B y θ_C . Se observa muy buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

La **figura 10**, finalmente fue minimizada la $E(V)$, se obtuvo un excelente ajuste de los valores de potencial medidos con los calculados, suponiendo el modelo de especies correspondiente.

A partir de las constantes de estabilidad β_{pqr} dadas en las **tablas 10 y 11**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 11-13** obtenidos con los datos de $pH \leq 5$ estudiadas y las **figuras 14-16**, los correspondientes datos del intervalo $2 \leq pH \leq 11$, para las diferentes relaciones R .

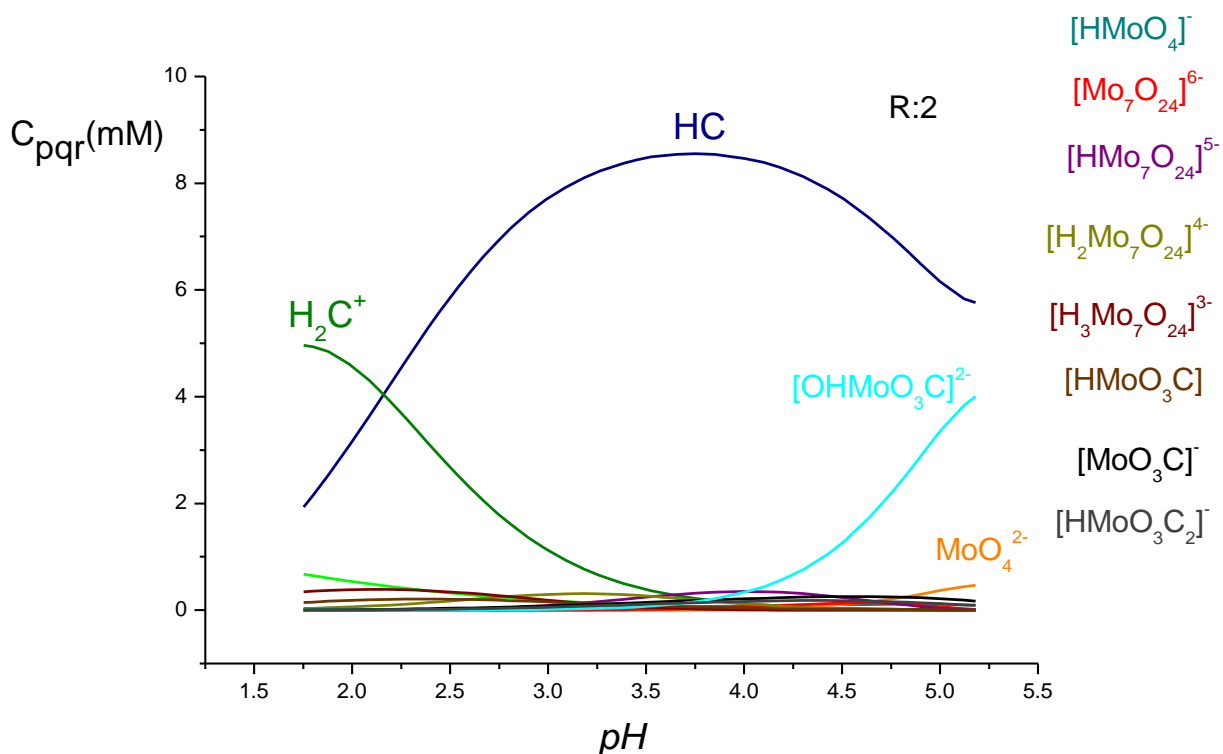


Figura 11. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - Mo (VI) - valina a $pH \leq 5$, para $R = 2:1$ (NaCl 1.0M / 25°C).

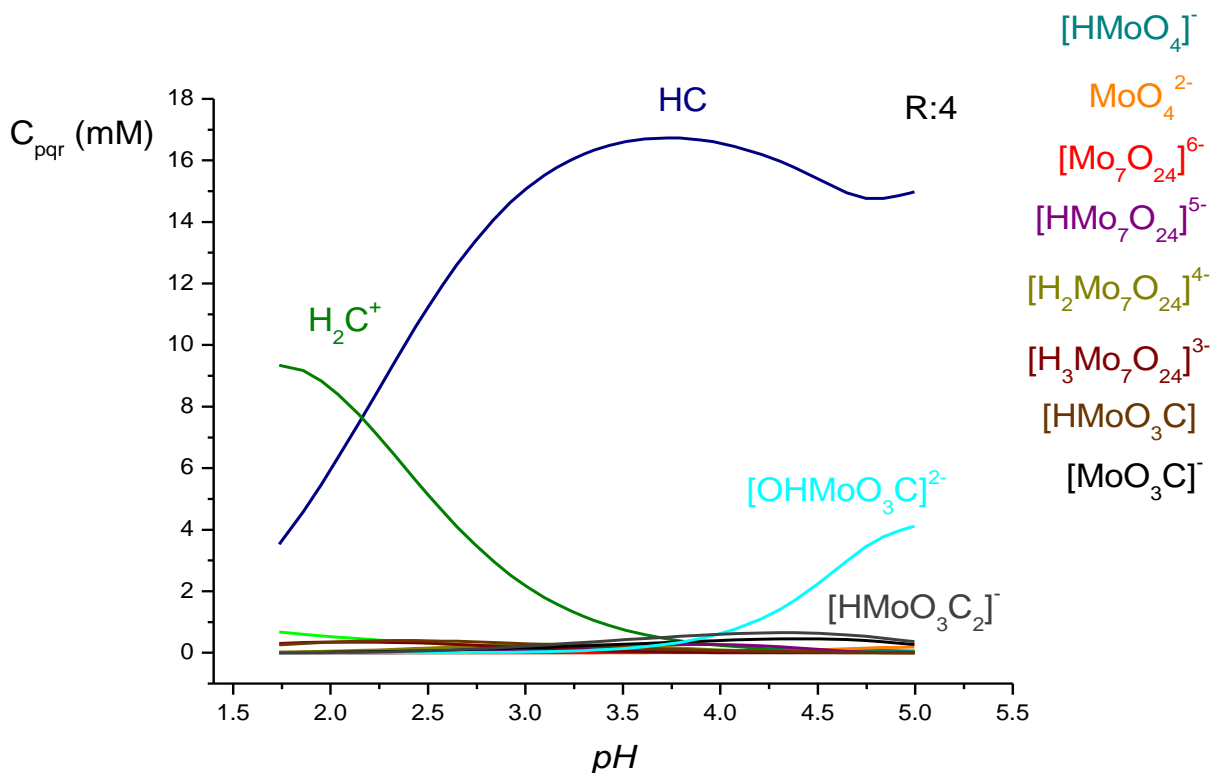


Figura 12. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - Mo (VI) - valina a $pH \leq 5$, para $R = 4:1$ (NaCl 1.0M / 25°C).

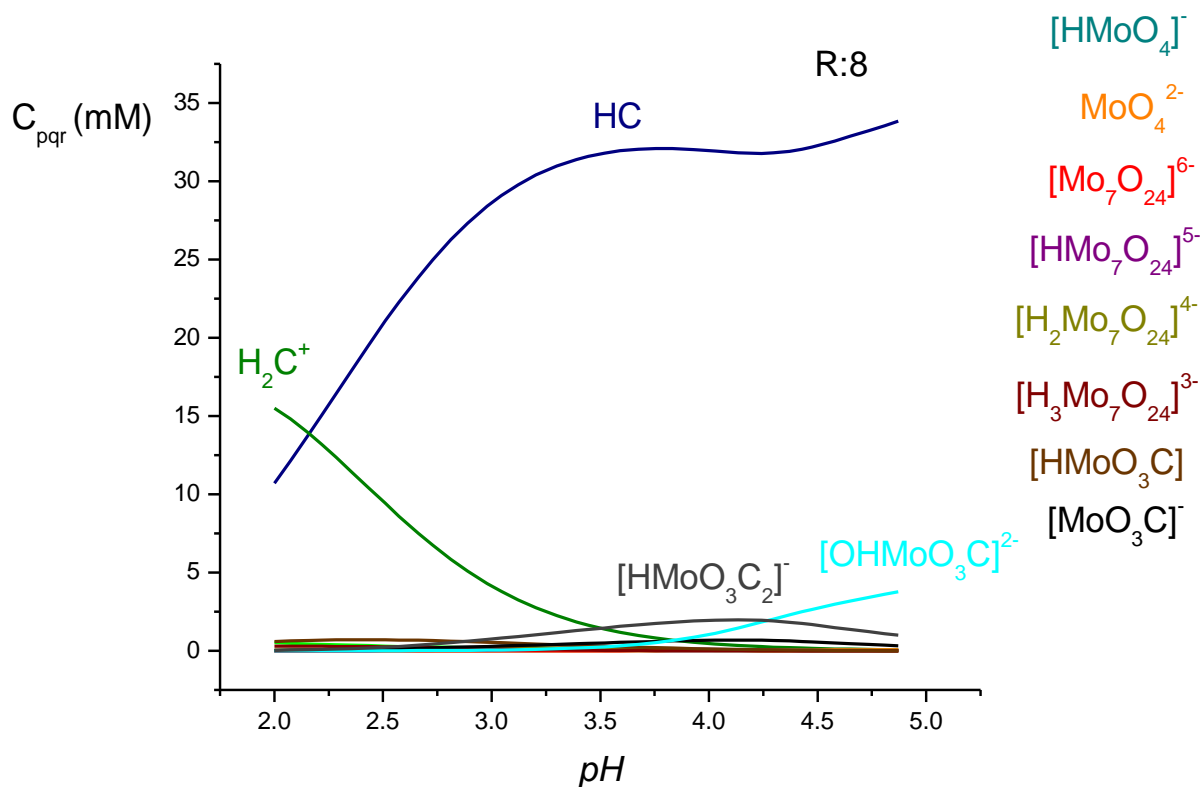


Figura 13. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - Mo (VI) - valina a $\text{pH} \leq 5$, para $R = 8:1$ (NaCl 1.0M / 25°C).

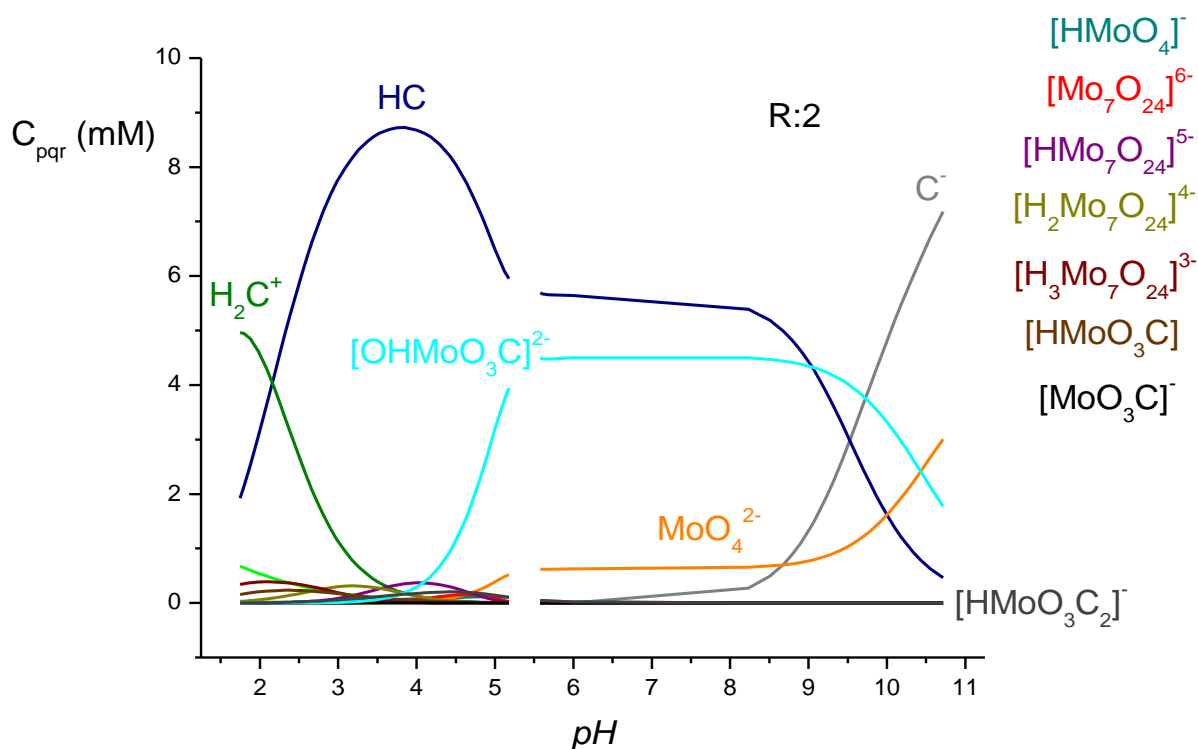


Figura 14. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - Mo (VI) - valina en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 11$, para $R = 2:1$ (NaCl 1.0M / 25°C).

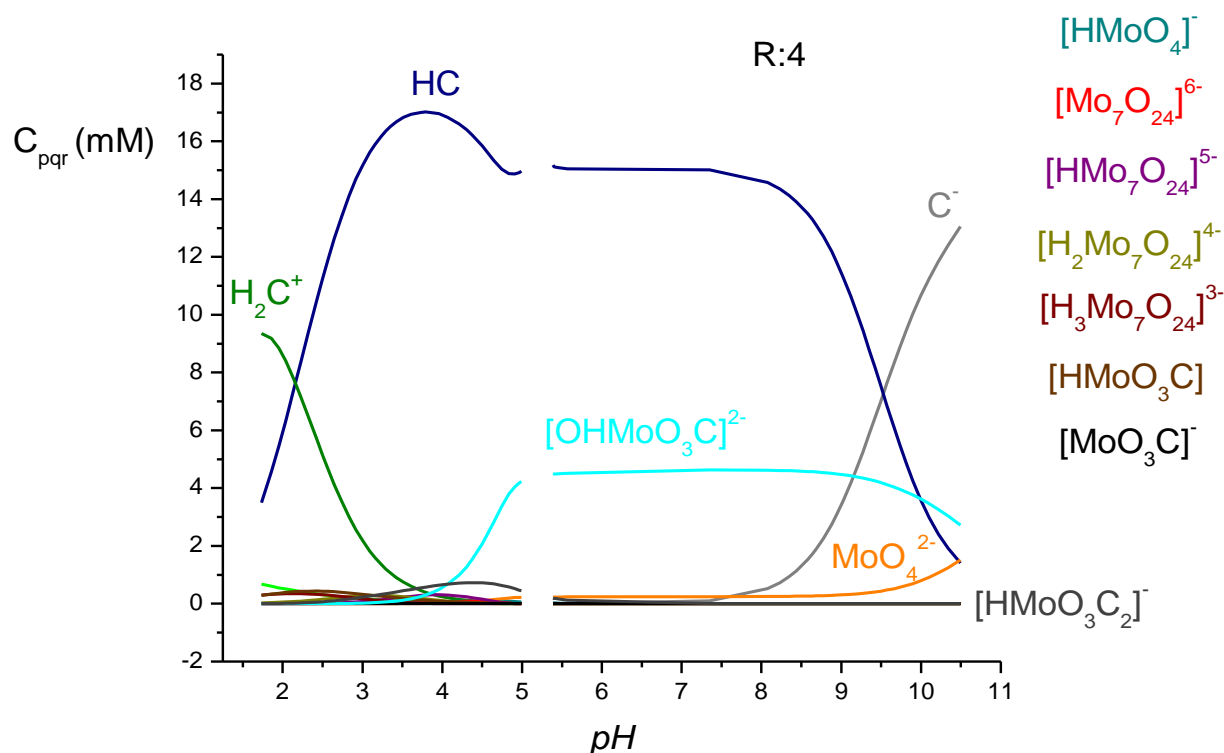


Figura 15. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - Mo (VI) - valina en el intervalo $2 \leq pH \leq 11$, para $R = 4:1$ (NaCl 1.0M / 25°C).

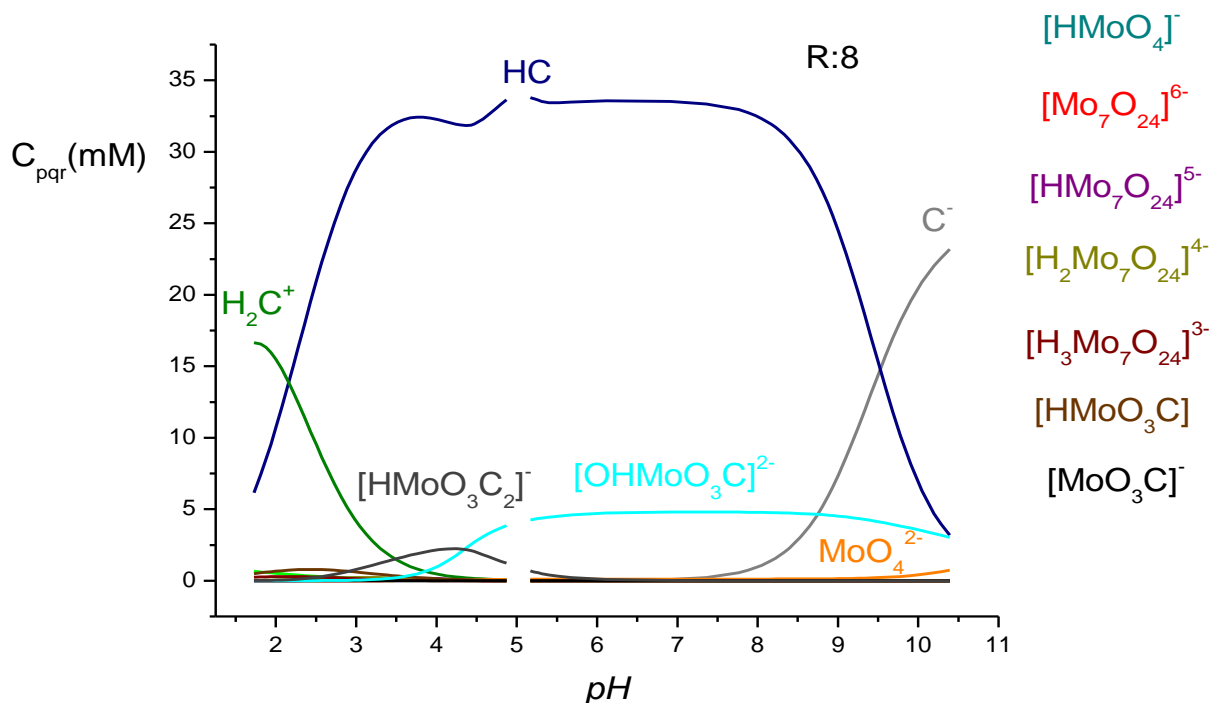


Figura 16. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - Mo (VI) - valina en el intervalo $2 \leq pH \leq 11$, para $R = 8:1$ (NaCl 1.0M / 25°C).

De las **figuras 11-13**, se observa que la proporción de los complejos es muy baja, prácticamente en esta zona de pH los complejos Mo(VI)-valina están poco favorecidos y hay una gran cantidad de ligando libre. La hidroxoespecie $[OHMoO_3C]^{2-}$, está presente en buena proporción, mientras que el complejo $[HMoO_3C]$ aumenta ligeramente su proporción, al aumentar la relación **R**.

De las **figuras 14 - 16**, se observa que para el intervalo $2 \leq pH \leq 11$, la hidroxoespecie $[OHMoO_3C]^{2-}$ se encuentra en buena proporción a $pH > 5$. Observándose una alta concentración del ligando libre.

La presencia en baja proporciones de especies octaédricas de heptamolibdatos a pH ácidos, está en acuerdo a lo sugerido por D'Ascoli ¹¹, R. Cayley ¹² y J. Cruywagen, ¹³ donde, a $pH > 7$ predomina solamente la especie MoO_4^{2-} . A pH menores y con la presencia de suficiente molibdeno en el medio, se produce la polimerización, generándose especies octaédricas.

A modo comparativo en la **tabla 13**, se presenta los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} obtenidas por A.J. Da Silva, ³¹ para el sistema H^+ -Mo(VI)- α -alanina, y las obtenidas en este trabajo para el nivel de reacciones [25] (MoO_4^{2-}) solo para las especies coincidentes. Esta comparación se hace debido a la semejanza estructural de ambos ligandos.

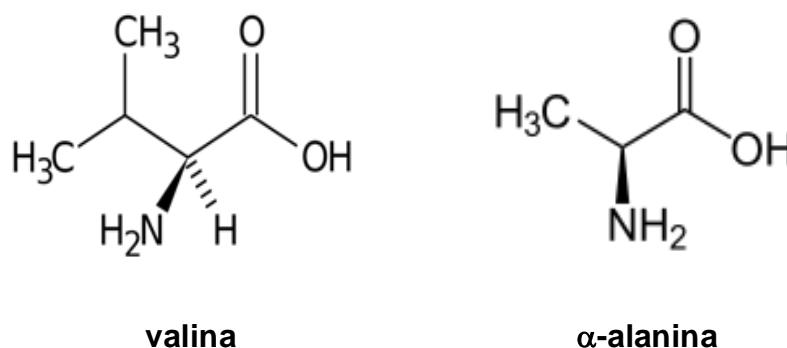


Tabla 13. Valores comparativos para las especies coincidentes de las constantes de estabilidad β_{pqr} obtenidas para los sistemas H^+ - Mo (VI) - α -alanina y H^+ - Mo (VI) - valina, en el nivel de reacciones [25] (MoO_4^{2-}) (NaCl 1.0M / 25°C).

Especies	log β_{pqr} (3σ)	
	H^+ -Mo(VI)- α -alanina (p,q,r)	H^+ - Mo (VI) – Valina (p,q,r)
$[MoO_3C]$	16.6(1)	15.9 (1)
$[HMoO_3C]$	-	18.6 (> 18.9)
$[OHMoO_3C]^{2-}$	11.5(2)	11.06 (8)
$[HMoO_3C_2]^-$	28.5(1)	~ 26.5
$\sigma(\theta_c)$	0.033	0.02
Referencia	31	Este Trabajo

Se observa similitud en los valores de los log β_{pqr} , de las especies coincidentes en los dos sistemas, siendo las de α -alanina siempre mayores, lo que nos indica que el menor efecto estérico del metilo frente al isopropilo, estabiliza los complejos.

A continuación en las **figuras 17-20**, se presentan las posibles estructuras de de los complejos propuestos usado el programa HYPERCHEM.

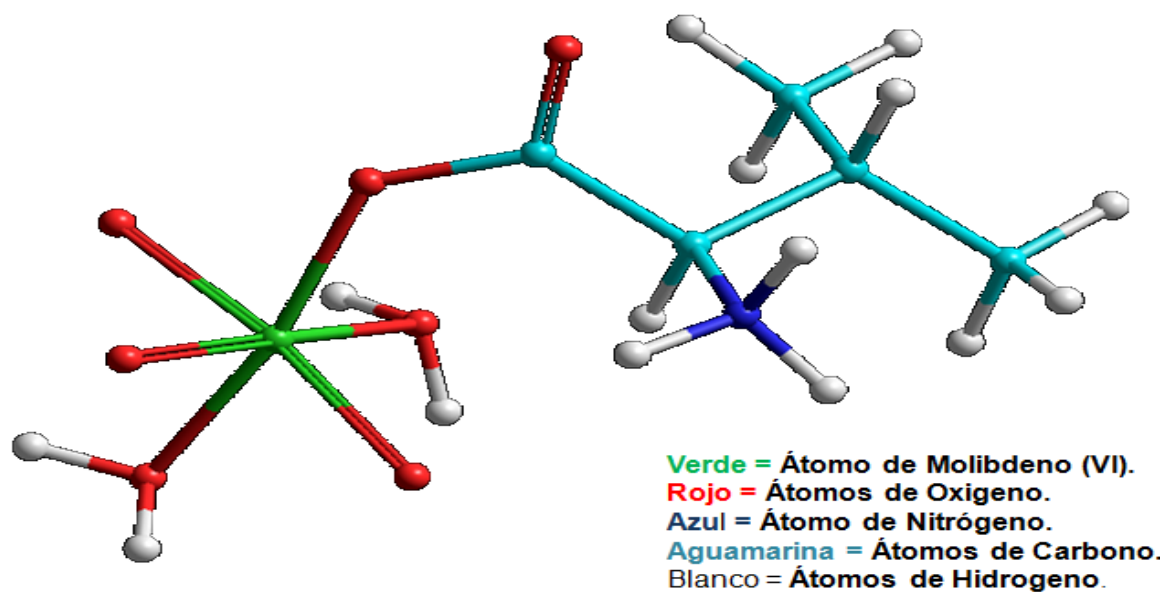


Figura 17. Estructura posible del complejo $[\text{HMoO}_3\text{C}]$.

En la figura anterior, el ligando valina se encuentra de forma monodentada al Mo(VI) y el protón de la estructura está ligado al átomo de nitrógeno.

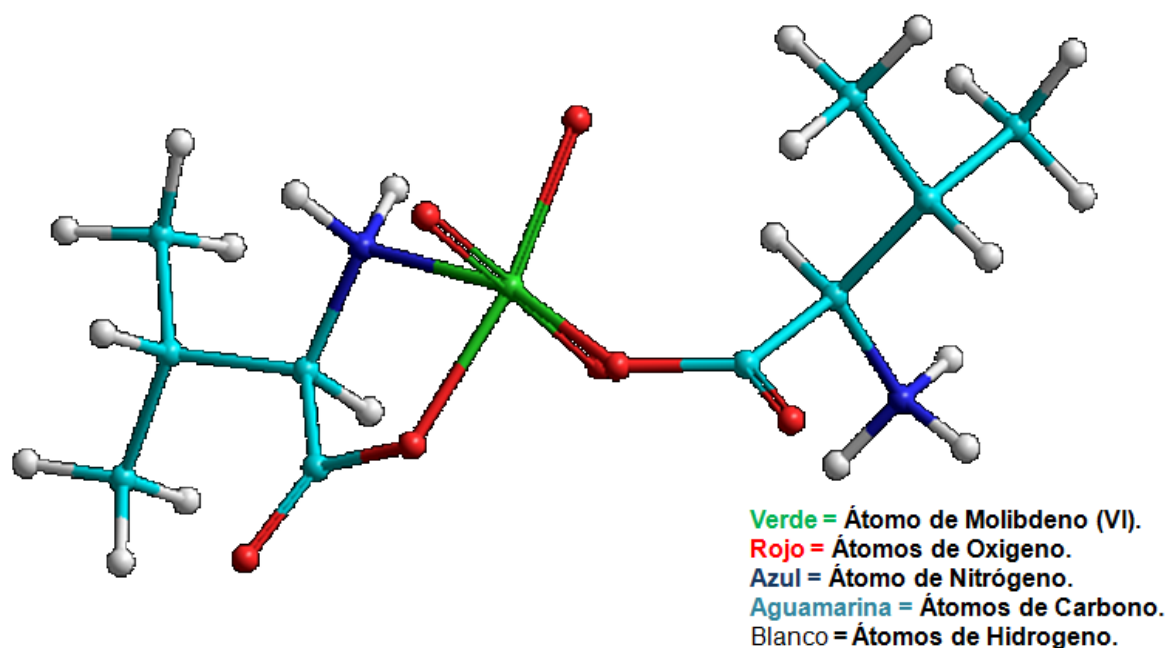


Figura 18. Estructura posible del complejo $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$.

En el caso del complejo $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$, una de las valinas se encuentra de forma bidentada, formando un anillo quelato de cinco miembros al Mo(VI), y la otra molécula está enlazada en forma monodentada y el protón está enlazado al átomo de nitrógeno de la misma.

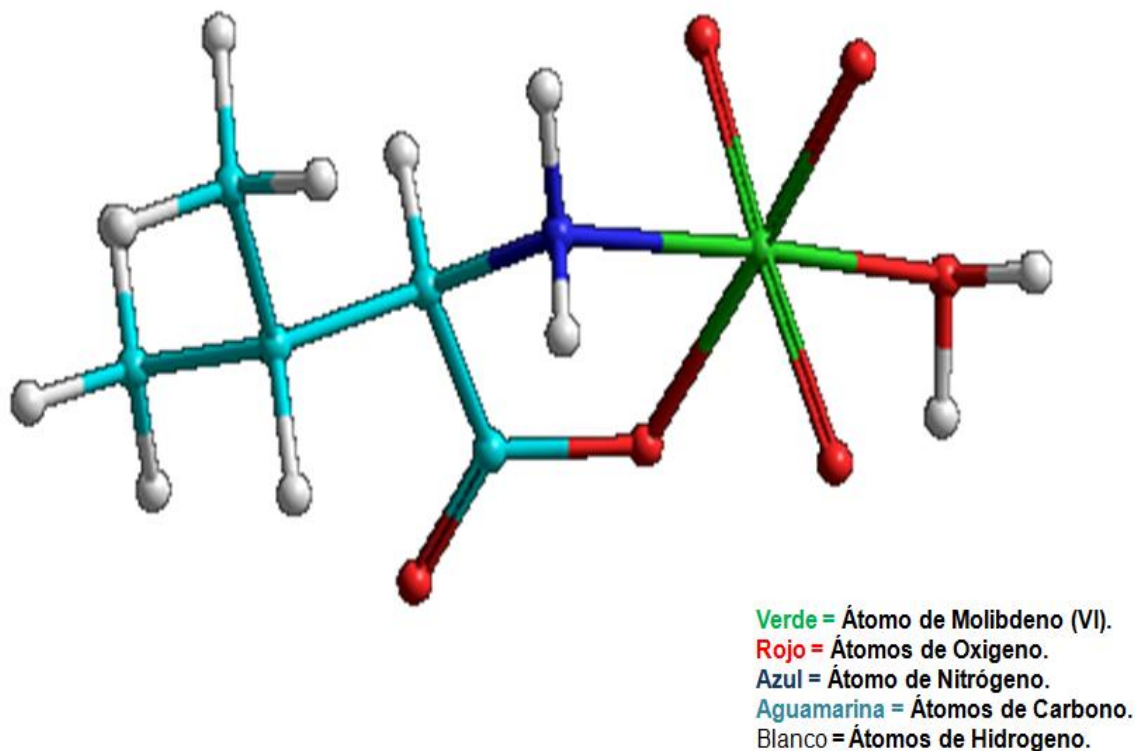


Figura 19. Estructura posible del complejo $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$.

En este caso, **figura 19**, la molécula de valina se encuentra junto al Mo(VI) formando un anillo quelato de cinco miembros.

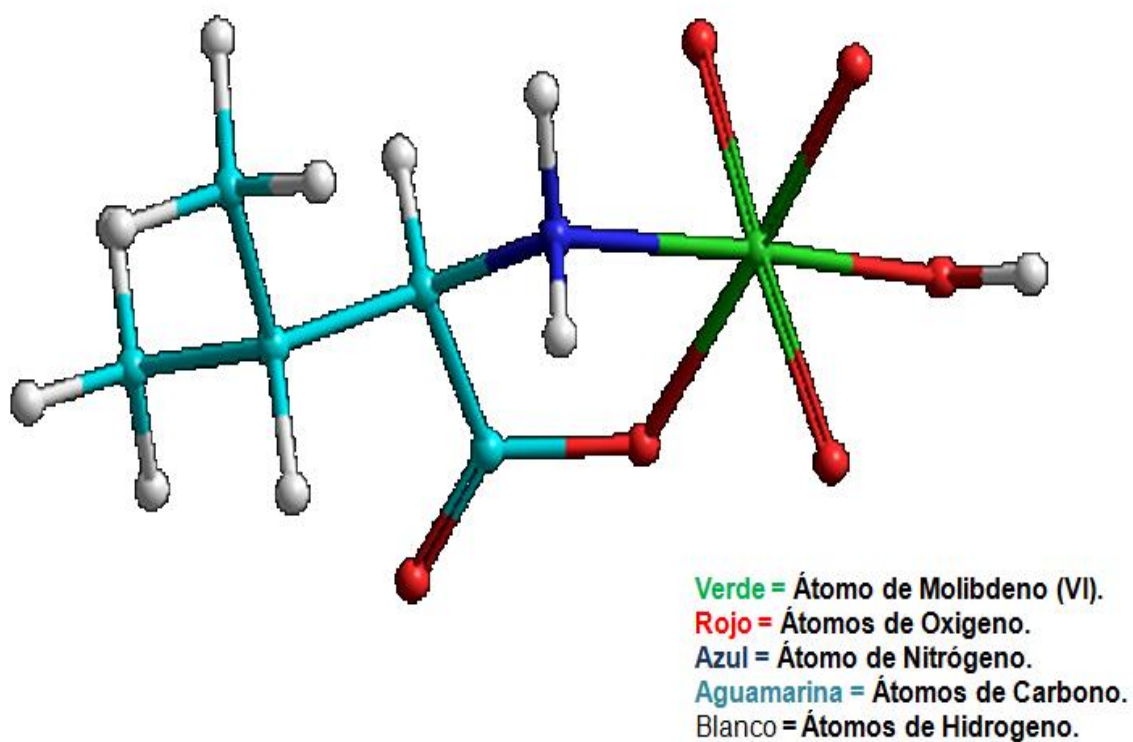


Figura 20. Estructura posible del complejo $[\text{OHMoO}_3\text{C}]^{2-}$.

Finalmente en la hidroxoespecie $[\text{OHMoO}_3\text{C}]^{2-}$, la valina esta en forma bidentada y el OH, se encuentra directamente asociado al átomo de molibdeno.

6. Conclusiones

1. Se determinaron las constantes de acidez para el sistema H^+ -valina, mediante medidas de fuerzas electromotrices, empleando como medio iónico inerte NaCl 1.0M a 25°C. Los datos obtenidos de este sistema, fueron analizados y a través de programa computarizado de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniendo los siguientes valores de pK_a : $pK_{a1} = 2.16$ (1), $pK_{a2} = 9.53$ (2).
2. El sistema H^+ - Mo (VI) – valina fue estudiado empleando como medio iónico inerte NaCl 1.0M a 25°C mediante medidas *emf* (H), y las constantes de formación β_{pqr} de los complejos fueron obtenidas a partir del análisis de los datos con el empleo del programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniendo el siguiente modelo de especies, con sus respectivas constantes de formación para el nivel MoO_3 : $[HMoO_3C] \log \beta_{pqr} = 11.6$ (2), $[MoO_3C]^- \log \beta_{pqr} = 8.3$ (máx = 8.5), $[OHMoO_3C]^{2-} \log \beta_{pqr} = 4.49$ (2), $[HMoO_3C_2]^- \log \beta_{pqr} = 19.8$ (1) y con un $\sigma(\theta_c) = 0.02$.
3. La proporción de los complejos del sistema H^+ -Mo(VI)-valina es muy pequeña y poco favorecida al aumentar la relación ligando:metal **R**.
4. El ligando valina tiene un bajo comportamiento coordinante, frente al Mo(VI).
5. Al comparar en sistema H^+ -Mo(VI)-valina, con el sistema H^+ -Mo(VI)- α -alanina se observa similitud de algunas de las especies de ambos sistemas, y para las especies coincidentes las constantes son mayores para el sistema H^+ -Mo(VI)- α -alanina.

7. Bibliografía

1. J.E. Bailar, H.J., Emeleus, A.F., Trotman-Dieckenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Editorial Board, 1^{era} Edición. vol, 3, pág. 700-707, 738,739. (1973).
2. S. Taylor, S. McLennan, *The Continental Crust, Its Composition and Evolution*. Blackwell, Boston (1985).
3. R. Brennan. R. Bruce, *Molybdenum*. In: K.I., Peverill, L.A., Sparrow, D.J. Reuter, (Eds.), *Soil Analysis an Interpretation Manual*. CSIRO publishing, Australia, pág. 303–306. (1999).
4. K.C. Emregül, A.A., Aksüt., *The effect of Sodium Molybdate on the pitting corrosion of Aluminium*. *Corrosion Science*, vol, 45, Issue 11, pág. 2415-2433. Noviembre (2003).
5. J. Augustynski, in: R.P. Frankenthal, J. Kruger (Eds.), *Passivity of Metals*, Electrochemical Society, Remington, pág. 989. New Jersey, (1978).
6. M., Rada, L. Bolondut, M. Pica. M. Zagrai, *Mixed ionic–electronic conduction and electrochemical behavior of the lead and molybdenum ions in the lead–molybdate–germanate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol, 365. pág. 105. Abril (2003).
7. Aziz Ahmed, Lal Ram A., *Synthesis and electrochemical characterisation of Molybdenum(VI) complexes of disalicylaldehyde malonoyl-dihydrazone*. *Journal of Molecular Structure*, vol, 1048. pág. 321-330. Septiembre (2013).
8. Raúl. Colorado-Peralta, Irán F., S.A. Hernández-Ahuactz, *Structural study of molybdenum(VI) complexes containing bidentate ligands: Synthesis, characterization and DFT calculations*. *Polyhedron*. pág. 72. Septiembre (2013).
9. D. Richens, A.G. Sykes, *Comments Inorg. Chem.*, 1, 141 (1981).
10. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, 3rd Edition, pág. 967. USA (1972).

11. A. D'Ascoli., *Aportación al Estudio de los Complejos de Molibdeno (VI) y algunos Acidos Aminopolicarboxilicos*. Tesis Doctoral, CES. Postgrado en Química. Facultad de Ciencias, UCV. Mayo (2002).
12. R. Cayley, R. Taylor, A.G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 16, 1377 (1977).
13. J. Cruywagen, J. Heyns, E. Rohwer, *Inorg Nucl. Chem.*, 40, 53 (1978).
14. R.K. Murray, D.K. Granner, P.A. Mayes, *Bioquímica de Harper. Editorial: El manual moderno, S.A., 11^{va} Edición. pág. 12-22. Mexico, D.F (1988)*.
15. A. Sheikh, R.F.M. Al-Nowaiser, A. M., Maqsood, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, vol 366, Issue 1-3, Pag 129. Agosto (2010).
16. Á. Miranda da Silva, A. Mocellin, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena., Supplement*, vol, 189, pág. 56. Agosto (2013).
17. K. Christopher, M.K.E., Van Holde, *Bioquímica. Editorial: Pearson Educación, S.A, 3^a Edición. pág. 141-153. Madrid (2002)*.
18. L. David, N.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry. 4th Edition. pág. 73-84. (2005)*
19. Y. Márquez, *Estudio de los complejos de Vanadio (V) con la Valina, empleando medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3.0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV, Abril (2009).
20. *Diccionario de Química y Productos Químicos*, Ediciones Omega, S.A. 1^o Edición, pág. 871-872. Barcelona, España, (1975).
21. Consulta fuente electrónica: <http://www.aminoacidsguide.com/Val.html> (25-01-2014).
22. I., Sovago, T. kiss, A. Gergely, *Pure & Appl. Chem*, 65, 1029 (1993).
23. R. Gillard, H Irving, R. Parkins, L. Petit, *J. Chem., Soc (A)*, 1159 (1966).

24. J. Kollmann, E. Hoyer, *J. Prakt Chem.*, 316, 119 (1974).
25. M. Nourmand, N. Meissami, *Polyhedron*, 1, 537 (1982).
26. R. M'Boungou, M. Petit, G. Thomas-David, *Can. J. Chem*, 67, 973 (1989).
27. D. Muller, J. Jozefonovicz, H. Petit, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1665 (1980).
28. J. Matos, *Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO²⁺-valina (KCl 3.0M; 25°C)*. TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
29. A. Palma, *Estudio de los Complejos de Vanadio (IV,V) Valencia mixta con Aminoácidos. Sistema H⁺-V(IV,V)-Valina (KCl 3.0M / 25°C)*. Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
30. J., Dávila, *Estudio de los complejos de valencia mixta V(IV,V) sistema V₂O₃³⁺-fenilalanina (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
31. A.J. Da Silva, *Estudio de la formación de complejos para el sistema H⁺-Mo(VI)- α -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (NaCl 1.0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
32. D.J. Caballero, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido aspártico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
33. N. Meza Ayola, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido glutámico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
34. Rossotti and Rossotti, *The Determination of Stability Constant*. Ed. Mcgraw-Hill. 1st edition. pág.1, 5,17. (1961)
35. L. Brian, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con el ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV Octubre (2012).

36. F. Basolo, R. Johnson, "*Química de los Compuestos de Coordinación*", Editorial Reverté (1976).
37. José D., Martínez. *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*, Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV Julio (2010).

8.1. Datos para el sistema H^+ - Valina

Experimento 1

$$E_0 = 365.70, \quad J_H = 6.91, \quad H'_s = 0.00839, \quad C = 0.00830 \text{ M}$$

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	127.2	4.032	1.0002	1.0144	0.0142
0.20	111.2	4.302	0.9380	1.0078	0.0698
0.25	63.1	5.115	0.9263	1.0012	0.0749
0.30	-81.5	7.560	0.9104	0.9876	0.0772
0.34	-116.3	8.148	0.8971	0.9536	0.0565
0.39	-125.0	8.295	0.8803	0.9361	0.0558
0.44	-131.7	8.408	0.8635	0.9186	0.0551
0.49	-137.2	8.501	0.8468	0.9011	0.0543
0.54	-141.9	8.581	0.8300	0.8835	0.0536
0.59	-149.4	8.708	0.8133	0.8500	0.0367
0.64	-152.8	8.765	0.7965	0.8323	0.0358
0.69	-155.9	8.818	0.7798	0.8148	0.0350
0.79	-161.3	8.909	0.7463	0.7810	0.0347
0.89	-166.1	8.990	0.7128	0.7473	0.0345
0.98	-173.8	9.120	0.6829	0.6867	0.0038
1.08	-177.6	9.184	0.6495	0.6540	0.0045
1.18	-181.2	9.245	0.6161	0.6217	0.0056
1.28	-184.7	9.304	0.5827	0.5891	0.0064
1.38	-189.5	9.386	0.5496	0.5433	-0.0063
1.48	-192.7	9.440	0.5163	0.5123	-0.0040
1.58	-195.8	9.492	0.4831	0.4821	-0.0010
1.72	-200.5	9.571	0.4367	0.4367	0.0000
1.87	-206.9	9.680	0.3875	0.3767	-0.0108
2.02	-213.3	9.788	0.3387	0.3202	-0.0185
2.17	-218.9	9.883	0.2901	0.2747	-0.0154
2.31	-224.2	9.972	0.2453	0.2356	-0.0097
2.46	-231.8	10.101	0.1989	0.1865	-0.0124
2.61	-239.3	10.227	0.1540	0.1462	-0.0078
2.71	-243.6	10.300	0.1244	0.1265	0.0022
2.81	-247.6	10.368	0.0951	0.1103	0.0152
2.90	-252.6	10.452	0.0714	0.0926	0.0212
3.00	-255.7	10.505	0.0426	0.0829	0.0404
3.10	-258.3	10.549	0.0134	0.0755	0.0621

Experimento 2

$$E_0 = 365.35, \quad J_H = 5.60, \quad H'_s = 0.00774, \quad C = 0.00764 \text{ M}$$

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	128.8	3.999	0.9993	1.0155	0.0162
0.15	125.3	4.058	0.9461	1.0136	0.0675
0.20	109.6	4.323	0.9330	1.0074	0.0744
0.25	-87.5	7.655	0.9210	0.9846	0.0635
0.30	-110.5	8.044	0.9028	0.9631	0.0603
0.34	-122.7	8.250	0.8883	0.9420	0.0537
0.39	-131.4	8.397	0.8701	0.9205	0.0504
0.44	-138.0	8.509	0.8519	0.8995	0.0476
0.49	-143.5	8.602	0.8337	0.8784	0.0447
0.54	-148.3	8.683	0.8155	0.8570	0.0415
0.59	-156.1	8.815	0.7975	0.8157	0.0182
0.64	-161.0	8.898	0.7794	0.7853	0.0059
0.74	-167.6	9.009	0.7431	0.7388	-0.0043
0.84	-172.4	9.091	0.7068	0.7012	-0.0056
0.94	-179.0	9.202	0.6707	0.6447	-0.0260
1.03	-183.1	9.271	0.6381	0.6074	-0.0307
1.13	-187.0	9.337	0.6020	0.5707	-0.0313
1.28	-194.4	9.462	0.5481	0.4991	-0.0490
1.38	-198.0	9.523	0.5121	0.4641	-0.0479
1.48	-201.5	9.582	0.4762	0.4305	-0.0457
1.58	-206.9	9.674	0.4408	0.3799	-0.0610
1.67	-210.6	9.736	0.4089	0.3466	-0.0623
1.77	-214.3	9.799	0.3735	0.3147	-0.0588
1.87	-220.1	9.897	0.3392	0.2682	-0.0710
1.97	-224.4	9.970	0.3046	0.2366	-0.0680
2.07	-228.4	10.037	0.2702	0.2097	-0.0605
2.17	-234.7	10.144	0.2379	0.1719	-0.0660
2.26	-239.2	10.220	0.2087	0.1484	-0.0603
2.36	-243.3	10.289	0.1762	0.1293	-0.0469
2.46	-247.4	10.358	0.1444	0.1124	-0.0320
2.56	-252.6	10.446	0.1151	0.0937	-0.0213
2.61	-255.1	10.489	0.1008	0.0858	-0.0151
2.66	-256.7	10.516	0.0854	0.0810	-0.0044

Experimento 3

$$E_0 = 365.21, \quad J_H = -3.55, \quad H'_s = 0.00871, \quad C = 0.00861 \text{ M}$$

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	136.8	3.861	0.9950	1.0212	0.0262
0.15	128.7	3.998	0.9506	1.0156	0.0649
0.20	115.8	4.216	0.9390	1.0095	0.0704
0.25	92.4	4.612	0.9270	1.0038	0.0768
0.30	-53.8	7.083	0.9137	0.9958	0.0822
0.34	-95.2	7.783	0.9008	0.9794	0.0787
0.39	-120.2	8.206	0.8846	0.9474	0.0627
0.44	-128.1	8.339	0.8685	0.9297	0.0612
0.49	-134.1	8.441	0.8523	0.9129	0.0605
0.54	-139.1	8.525	0.8362	0.8961	0.0599
0.59	-143.3	8.596	0.8200	0.8798	0.0598
0.64	-149.9	8.708	0.8039	0.8499	0.0460
0.69	-153.1	8.762	0.7878	0.8333	0.0456
0.74	-155.9	8.809	0.7716	0.8177	0.0460
0.84	-160.9	8.894	0.7393	0.7868	0.0475
0.94	-165.7	8.975	0.7071	0.7538	0.0467
1.03	-171.3	9.070	0.6782	0.7112	0.0330
1.13	-174.8	9.129	0.6459	0.6824	0.0365
1.23	-178.2	9.186	0.6137	0.6531	0.0394
1.33	-182.9	9.266	0.5816	0.6105	0.0289
1.43	-185.9	9.316	0.5494	0.5824	0.0330
1.58	-191.5	9.411	0.5014	0.5287	0.0273
1.72	-195.7	9.482	0.4565	0.4878	0.0313
1.87	-201.2	9.575	0.4087	0.4347	0.0259
2.02	-205.4	9.646	0.3609	0.3950	0.0341
2.17	-210.3	9.729	0.3134	0.3505	0.0371
2.31	-214.8	9.805	0.2692	0.3117	0.0425
2.46	-221.1	9.911	0.2228	0.2617	0.0389
2.61	-227.6	10.021	0.1771	0.2158	0.0387
2.76	-232.9	10.111	0.1315	0.1829	0.0514
2.90	-240.0	10.231	0.0913	0.1452	0.0539
3.05	-245.1	10.317	0.0474	0.1222	0.0748
3.20	-251.6	10.427	0.0064	0.0976	0.0912

Experimento 4

$$E_0 = 363.25, \quad J_H = 7.41, \quad H'_s = 0.00761, \quad C = 0.00752 \text{ M}$$

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	95.6	4.525	1.0087	1.0047	-0.0040
0.15	104.3	4.377	1.0611	1.0065	-0.0545
0.20	123.9	4.046	1.0726	1.0140	-0.0587
0.25	142.7	3.728	1.0776	1.0286	-0.0491
0.30	149.0	3.622	1.0887	1.0362	-0.0524
0.34	154.1	3.536	1.0.960	1.0439	-0.0521
0.39	158.4	3.463	1.1.068	1.0514	-0.0554
0.44	162.3	3.397	1.1171	1.0594	-0.0578
0.49	166.2	3.331	1.1262	1.0684	-0.0578
0.54	169.1	3.282	1.1366	1.0760	-0.0606
0.59	171.8	3.236	1.1467	1.0837	-0.0630
0.69	176.6	3.155	1.1.663	1.0992	-0.0671
0.79	182.4	3.057	1.1780	1.1213	-0.0567
0.89	185.8	3.000	1.1968	1.1361	-0.0607
1.03	191.6	2.902	1.2120	1.1649	-0.0471
1.18	195.5	2.836	1.2370	1.1869	-0.0502
1.28	197.8	2.797	1.2537	1.2008	-0.0528
1.43	201.9	2.728	1.2685	1.2277	-0.0409
1.58	204.7	2.680	1.2915	1.2474	-0.0441
1.77	208.6	2.614	1.3107	1.2767	-0.0339
1.97	212.1	2.555	1.3310	1.3048	-0.0262
2.17	215.5	2.498	1.3453	1.3336	-0.0117
2.41	218.6	2.445	1.3709	1.3609	-0.0100
2.66	221.9	2.389	1.3872	1.3910	0.0038
2.95	225.3	2.332	1.4040	1.4230	0.0190
3.25	228.4	2.280	1.4200	1.4527	0.0327
3.54	230.9	2.237	1.4400	1.4769	0.0368
3.94	234.1	2.183	1.4617	1.5080	0.0462
4.33	237.3	2.130	1.4649	1.5385	0.0736
4.73	239.9	2.086	1.4789	1.5635	0.0846
5.22	242.7	2.039	1.4963	1.5900	0.0937
5.71	245.5	1.992	1.4935	1.6160	0.1225
6.20	247.6	1.956	1.5157	1.6351	0.1194
6.79	250.4	1.909	1.5021	1.6599	0.1578
7.39	252.5	1.874	1.5219	1.6.779	0.1561
8.03	254.8	1.835	1.5162	1.6971	0.1809
8.57	256.5	1.807	1.5160	1.7108	0.1948

8.96	257.6	1.788	1.5199	1.7195	0.1996
------	-------	-------	--------	--------	--------

Experimento 5

$$E_0 = 365.61, \quad J_H = 3.07, \quad H'_s = 0.00793, \quad C = 0.00784 \text{ M}$$

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	129.4	3.993	0.9993	1.0157	0.0165
0.15	132.4	3.942	1.0495	1.0177	-0.0318
0.20	141.6	3.787	1.0604	1.0251	-0.0353
0.25	154.0	3.577	1.0646	1.0400	-0.0246
0.30	158.6	3.499	1.0752	1.0475	-0.0277
0.34	162.7	3.430	1.0819	1.0552	-0.0267
0.39	166.4	3.368	1.0917	1.0633	-0.0284
0.44	169.5	3.315	1.1018	1.0708	-0.0310
0.49	174.8	3.226	1.1047	1.0856	-0.0190
0.54	177.1	3.187	1.1146	1.0929	-0.0217
0.59	179.3	3.150	1.1242	1.1004	-0.0238
0.69	183.3	3.082	1.1430	1.1153	-0.0277
0.79	186.9	3.021	1.1610	1.1304	-0.0306
0.94	192.9	2.920	1.1795	1.1593	-0.0202
1.08	196.6	2.857	1.2027	1.1795	-0.0232
1.23	201.2	2.779	1.2178	1.2074	-0.0104
1.38	204.2	2.729	1.2415	1.2273	-0.0142
1.58	208.4	2.658	1.2650	1.2573	-0.0077
1.77	212.3	2.592	1.2808	1.2873	0.0065
2.02	215.8	2.532	1.3144	1.3160	0.0015
2.26	219.8	2.465	1.3277	1.3506	0.0229
2.51	223.1	2.409	1.3467	1.3803	0.0336
2.76	225.6	2.367	1.3747	1.4035	0.0288
3.05	228.8	2.313	1.3914	1.4338	0.0425
3.35	231.6	2.265	1.4114	1.4608	0.0494
3.74	234.8	2.211	1.4368	1.4918	0.0550
4.14	237.6	2.164	1.4651	1.5191	0.0539
4.53	240.5	2.115	1.4722	1.5472	0.0750
5.02	243.5	2.064	1.4892	1.5759	0.0867
5.51	246.1	2.020	1.5075	1.6004	0.0929
6.01	248.2	1.985	1.5415	1.6198	0.0784
6.50	250.3	1.949	1.5590	1.6389	0.0800
6.99	252.1	1.919	1.5834	1.6549	0.0715
7.48	253.9	1.888	1.5959	1.6706	0.0747

7.98	255.5	1.861	1.6150	1.6842	0.0692
8.47	256.5	1.844	1.6733	1.6925	0.0192

Experimento 6

$$E_0 = 366.03, \quad J_H = 3.13, \quad H'_S = 0.00759, \quad C = 0.00750 \text{ M}$$

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.20	149.5	3.660	1.0558	1.0333	-0.0225
0.25	154.2	3.581	1.0679	1.0397	-0.0282
0.30	158.5	3.508	1.0795	1.0466	-0.0329
0.34	162.1	3.447	1.0876	1.0532	-0.0344
0.39	168.0	3.348	1.0932	1.0660	-0.0271
0.44	170.6	3.304	1.1047	1.0726	-0.0321
0.49	172.9	3.265	1.1164	1.0788	-0.0375
0.59	177.1	3.194	1.1392	1.0915	-0.0477
0.69	182.5	3.103	1.1547	1.1106	-0.0441
0.79	185.6	3.050	1.1767	1.1230	-0.0537
0.89	188.4	3.003	1.1985	1.1353	-0.0632
1.03	193.6	2.915	1.2180	1.1607	-0.0572
1.18	196.8	2.861	1.2492	1.1783	-0.0710
1.33	200.7	2.795	1.2714	1.2016	-0.0698
1.48	204.1	2.737	1.2931	1.2237	-0.0694
1.67	207.3	2.683	1.3265	1.2461	-0.0804
1.97	212.1	2.602	1.3725	1.2824	-0.0901
2.26	216.4	2.529	1.4099	1.3175	-0.0924
2.56	220.2	2.465	1.4475	1.3504	-0.0971
2.86	223.6	2.408	1.4820	1.3811	-0.1010
3.25	227.5	2.342	1.5237	1.4175	-0.1062
3.64	231.3	2.278	1.5510	1.4538	-0.0972
4.14	235.0	2.215	1.5997	1.4897	-0.1100
4.63	238.5	2.156	1.6311	1.5237	-0.1074
5.22	242.2	2.093	1.6628	1.5595	-0.1033
5.91	245.6	2.036	1.7130	1.5918	-0.1212
6.60	248.8	1.982	1.7446	1.6215	-0.1231
7.29	251.4	1.938	1.7875	1.6450	-0.1425

8.2. Datos para el sistema H^+ - Mo (VI) – Valina

8.2.1. Relación 2:1

Experimento 1

$E_0 = 365.16$, $J_H = 3.13$, $H'_s = 0.01014$, $B = 0.00523$ M, $C = 0.01005$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	64.5	5.087	0.0090	0.0646	0.0556
0.15	65.6	5.069	0.0494	0.0751	0.0257
0.20	66.6	5.052	0.0628	0.0851	0.0223
0.30	68.5	5.020	0.0897	0.1050	0.0153
0.39	71.0	4.977	0.1139	0.1324	0.0185
0.54	73.4	4.937	0.1542	0.1595	0.0053
0.69	76.9	4.878	0.1944	0.1994	0.0050
0.89	80.5	4.817	0.2481	0.2401	-0.0081
1.08	85.3	4.736	0.2990	0.2923	-0.0067
1.28	90.6	4.646	0.3524	0.3460	-0.0065
1.48	95.6	4.562	0.4058	0.3921	-0.0138
1.67	103.1	4.435	0.4560	0.4524	-0.0036
1.82	108.7	4.340	0.4955	0.4909	-0.0046
1.97	117.5	4.191	0.5340	0.5416	0.0076
2.07	122.6	4.105	0.5594	0.5665	0.0071
2.17	128.0	4.014	0.5844	0.5902	0.0058
2.26	136.6	3.868	0.6045	0.6240	0.0194
2.36	142.2	3.774	0.6279	0.6445	0.0166
2.46	147.5	3.684	0.6507	0.6636	0.0129
2.56	154.2	3.571	0.6711	0.6881	0.0171
2.66	158.4	3.500	0.6928	0.7040	0.0112
2.76	162.4	3.432	0.7140	0.7198	0.0059
2.90	169.5	3.312	0.7389	0.7499	0.0111
3.05	174.2	3.233	0.7685	0.7716	0.0031
3.20	179.7	3.140	0.7935	0.7993	0.0057
3.35	183.3	3.079	0.8218	0.8188	-0.0029
3.54	188.7	2.988	0.8511	0.8505	-0.0006
3.74	192.6	2.922	0.8859	0.8754	-0.0105
3.99	197.7	2.836	0.9233	0.9105	-0.0128
4.23	202.2	2.760	0.9558	0.9441	-0.0117
4.48	206.3	2.690	0.9882	0.9769	-0.0113

4.73	209.8	2.631	10.205	10.064	-0.0140
5.02	213.5	2.569	10.555	10.393	-0.0162
5.32	217.0	2.509	10.889	10.718	-0.0171
5.61	220.2	2.455	11.171	11.026	-0.0145
6.01	224.0	2.391	11.558	11.404	-0.0154
6.50	228.4	2.317	11.926	11.854	-0.0072
6.99	231.9	2.257	12.340	12.220	-0.0120
7.58	235.9	2.190	12.710	12.643	-0.0068
8.17	239.4	2.131	13.036	13.013	-0.0022
8.96	243.4	2.063	13.441	13.435	-0.0006
9.95	247.7	1.990	13.854	13.881	0.0028
10.93	251.3	1.930	14.203	14.247	0.0043
12.41	255.8	1.853	14.665	14.689	0.0024
13.88	259.4	1.793	15.159	15.026	-0.0132
14.87	261.5	1.758	15.437	15.219	-0.0218

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	64.5	5.084	0.0251	0.1324	0.1073
0.15	65.6	5.066	0.1027	0.1519	0.0492
0.20	66.6	5.049	0.1285	0.1705	0.0420
0.30	68.5	5.017	0.1802	0.2076	0.0274
0.39	71.0	4.975	0.2266	0.2589	0.0323
0.54	73.4	4.934	0.3041	0.3098	0.0057
0.69	76.9	4.875	0.3814	0.3851	0.0038
0.89	80.5	4.814	0.4845	0.4621	-0.0225
1.08	85.3	4.733	0.5823	0.5612	-0.0211
1.28	90.6	4.643	0.6850	0.6633	-0.0217
1.48	95.6	4.559	0.7876	0.7512	-0.0363
1.67	103.1	4.432	0.8841	0.8668	-0.0173
1.82	108.7	4.337	0.9599	0.9407	-0.0192
1.97	117.5	4.188	1.0337	1.0385	0.0047
2.07	122.6	4.102	1.0826	1.0868	0.0042
2.17	128.0	4.011	1.1306	1.1330	0.0024
2.26	136.6	3.866	1.1693	1.1992	0.0299
2.36	142.2	3.771	1.2142	1.2396	0.0254
2.46	147.5	3.681	1.2579	1.2773	0.0194
2.56	154.2	3.568	1.2969	1.3256	0.0288
2.66	158.4	3.497	1.3386	1.3571	0.0184
2.76	162.4	3.429	1.3792	1.3882	0.0090

2.90	169.5	3.309	1.4269	1.4473	0.0205
3.05	174.2	3.230	1.4837	1.4899	0.0062
3.20	179.7	3.137	1.5316	1.5438	0.0122
3.35	183.3	3.076	1.5856	1.5818	-0.0039
3.54	188.7	2.985	1.6418	1.6432	0.0013
3.74	192.6	2.919	1.7084	1.6912	-0.0172
3.99	197.7	2.833	1.7798	1.7587	-0.0211
4.23	202.2	2.757	1.8419	1.8230	-0.0189
4.48	206.3	2.687	1.9036	1.8855	-0.0181
4.73	209.8	2.628	1.9652	1.9419	-0.0234
5.02	213.5	2.566	2.0320	2.0043	-0.0277
5.32	217.0	2.506	2.0955	2.0659	-0.0296
5.61	220.2	2.452	2.1491	2.1242	-0.0249
6.01	224.0	2.388	2.2226	2.1956	-0.0270
6.50	228.4	2.314	2.2922	2.2806	-0.0116
6.99	231.9	2.255	2.3704	2.3496	-0.0208
7.58	235.9	2.187	2.4401	2.4293	-0.0108
8.17	239.4	2.128	2.5010	2.4992	-0.0017
8.96	243.4	2.060	2.5767	2.5788	0.0021
9.95	247.7	1.987	2.6530	2.6631	0.0100
10.93	251.3	1.927	2.7173	2.7322	0.0149
12.41	255.8	1.851	2.8015	2.8160	0.0145
13.88	259.4	1.791	2.8919	2.8799	-0.0120
14.87	261.5	1.755	2.9424	2.9167	-0.0257

Experimento 2

$E_0 = 365.49$, $J_H = 5.68$, $H'_s = 0.01024$, $B = 0.00505$ M, $C = 0.01015$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	64.6	5.069	0.0268	0.1040	0.0773
0.20	66.4	5.038	0.0801	0.1208	0.0407
0.49	72.4	4.937	0.1572	0.1833	0.0261
0.79	78.3	4.837	0.2370	0.2483	0.0113
0.98	83.0	4.758	0.2874	0.2990	0.0116
1.18	87.2	4.687	0.3405	0.3420	0.0015
1.48	95.2	4.552	0.4197	0.4159	-0.0039
1.72	104.5	4.394	0.4825	0.4871	0.0046

1.87	110.4	4.295	0.5214	0.5247	0.0032
2.02	119.7	4.137	0.5592	0.5739	0.0147
2.12	125.1	4.046	0.5840	0.5981	0.0141
2.22	130.7	3.951	0.6084	0.6208	0.0124
2.31	139.1	3.809	0.6279	0.6520	0.0241
2.41	144.4	3.720	0.6508	0.6709	0.0201
2.51	149.4	3.635	0.6731	0.6886	0.0155
2.61	154.1	3.556	0.6948	0.7057	0.0109
2.71	158.3	3.485	0.7162	0.7214	0.0053
2.81	164.1	3.387	0.7339	0.7445	0.0105
2.90	167.5	3.329	0.7517	0.7588	0.0072
3.05	172.2	3.250	0.7814	0.7799	-0.0015
3.20	177.8	3.155	0.8065	0.8072	0.0007
3.35	181.2	3.098	0.8355	0.8251	-0.0104
3.54	186.8	3.003	0.8647	0.8571	-0.0077
3.74	191.7	2.920	0.8948	0.8878	-0.0070
3.99	196.0	2.848	0.9367	0.9170	-0.0197
4.23	200.7	2.768	0.9683	0.9515	-0.0168
4.48	204.8	2.699	1.0010	0.9838	-0.0172
4.73	208.0	2.645	1.0367	1.0104	-0.0262
5.02	212.3	2.572	1.0657	1.0481	-0.0176
5.32	215.4	2.520	1.1045	1.0767	-0.0279
5.71	219.6	2.449	1.1438	1.1169	-0.0269
6.10	223.6	2.381	1.1746	1.1566	-0.0180
6.50	226.9	2.325	1.2101	1.1903	-0.0198
6.99	230.5	2.264	1.2504	1.2278	-0.0226
7.58	234.6	2.195	1.2860	1.2709	-0.0151
8.27	238.7	2.126	1.3233	1.3142	-0.0091
8.96	242.2	2.067	1.3578	1.3510	-0.0068
9.95	246.7	1.992	1.3934	1.3970	0.0037
10.93	250.3	1.931	1.4291	1.4334	0.0043
12.41	254.9	1.853	1.4696	1.4784	0.0088
13.88	258.5	1.793	1.5150	1.5124	-0.0027
15.36	261.6	1.740	1.5513	1.5406	-0.0107

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	64.6	5.066	0.0629	0.2178	0.1548
0.20	66.4	5.035	0.1700	0.2501	0.0801
0.49	72.4	4.934	0.3249	0.3722	0.0473

0.79	78.3	4.834	0.4851	0.5003	0.0152
0.98	83.0	4.755	0.5863	0.6005	0.0142
1.18	87.2	4.684	0.6928	0.6859	-0.0070
1.48	95.2	4.549	0.8520	0.8330	-0.0190
1.72	104.5	4.391	0.9780	0.9756	-0.0024
1.87	110.4	4.292	1.0562	1.0511	-0.0051
2.02	119.7	4.134	1.1319	1.1505	0.0186
2.12	125.1	4.043	1.1818	1.1997	0.0179
2.22	130.7	3.949	1.2307	1.2461	0.0154
2.31	139.1	3.807	1.2697	1.3101	0.0404
2.41	144.4	3.717	1.3157	1.3489	0.0332
2.51	149.4	3.632	1.3604	1.3856	0.0251
2.61	154.1	3.553	1.4039	1.4207	0.0168
2.71	158.3	3.482	1.4468	1.4533	0.0065
2.81	164.1	3.384	1.4823	1.5007	0.0183
2.90	167.5	3.326	1.5178	1.5301	0.0123
3.05	172.2	3.247	1.5775	1.5733	-0.0041
3.20	177.8	3.152	1.6276	1.6291	0.0015
3.35	181.2	3.095	1.6858	1.6655	-0.0203
3.54	186.8	3.000	1.7441	1.7303	-0.0138
3.74	191.7	2.917	1.8041	1.7922	-0.0120
3.99	196.0	2.845	1.8879	1.8509	-0.0369
4.23	200.7	2.765	1.9509	1.9199	-0.0309
4.48	204.8	2.696	2.0161	1.9844	-0.0317
4.73	208.0	2.642	2.0873	2.0374	-0.0498
5.02	212.3	2.569	2.1449	2.1123	-0.0326
5.32	215.4	2.517	2.2223	2.1688	-0.0535
5.71	219.6	2.446	2.3003	2.2484	-0.0519
6.10	223.6	2.378	2.3.612	2.3.269	-0.0343
6.50	226.9	2.322	2.4315	2.3934	-0.0381
6.99	230.5	2.261	2.5110	2.4672	-0.0438
7.58	234.6	2.192	2.5809	2.5522	-0.0286
8.27	238.7	2.123	2.6538	2.6376	-0.0161
8.96	242.2	2.064	2.7210	2.7102	-0.0108
9.95	246.7	1.989	2.7892	2.8010	0.0117
10.93	250.3	1.928	2.8579	2.8728	0.0149
12.41	254.9	1.850	2.9342	2.9619	0.0277
13.88	258.5	1.790	3.0.207	3.0292	0.0085
15.36	261.6	1.737	3.0885	3.0853	-0.0032

Experimento 3

$E_0 = 365.00$, $J_H = 6.90$, $H'_s = 0.01022$, $B = 0.00495$ M, $C = 0.01012$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	58.0	5.182	0.0262	0.0723	0.0461
0.20	61.5	5.123	0.0796	0.0917	0.0121
0.49	68.8	5.000	0.1569	0.1546	-0.0024
0.79	74.5	4.903	0.2369	0.2148	-0.0221
0.98	78.7	4.832	0.2875	0.2605	-0.0270
1.18	83.0	4.760	0.3408	0.3064	-0.0344
1.48	90.0	4.641	0.4205	0.3761	-0.0443
1.72	97.7	4.511	0.4838	0.4433	-0.0405
1.87	102.7	4.427	0.5233	0.4812	-0.0421
2.02	110.2	4.300	0.5621	0.5300	-0.0320
2.12	117.0	4.185	0.5872	0.5671	-0.0201
2.22	122.1	4.099	0.6124	0.5913	-0.0212
2.31	127.7	4.004	0.6345	0.6151	-0.0193
2.41	136.8	3.850	0.6567	0.6497	-0.0070
2.51	142.7	3.751	0.6796	0.6707	-0.0089
2.61	148.3	3.656	0.7017	0.6904	-0.0113
2.71	156.0	3.526	0.7202	0.7182	-0.0020
2.81	160.4	3.451	0.7409	0.7349	-0.0060
2.90	164.4	3.384	0.7585	0.7509	-0.0076
3.05	171.5	3.264	0.7844	0.7816	-0.0027
3.20	176.3	3.183	0.8122	0.8044	-0.0078
3.35	181.9	3.088	0.8347	0.8335	-0.0012
3.54	187.8	2.988	0.8622	0.8675	0.0053
3.74	192.9	2.902	0.8905	0.8999	0.0094
3.99	198.4	2.809	0.9236	0.9382	0.0146
4.23	202.4	2.741	0.9578	0.9684	0.0106
4.48	206.7	2.669	0.9866	1.0031	0.0165
4.73	210.5	2.604	1.0136	1.0356	0.0220
5.02	214.5	2.537	1.0419	1.0716	0.0298
5.42	219.5	2.452	1.0744	1.1191	0.0446
5.81	223.3	2.388	1.1101	1.1567	0.0466
6.20	226.9	2.327	1.1384	1.1933	0.0549
6.60	230.1	2.273	1.1669	1.2265	0.0597
7.39	235.2	2.187	1.2263	1.2802	0.0538
8.42	241.0	2.090	1.2835	1.3407	0.0572

9.95	247.3	1.984	1.3720	1.4059	0.0339
11.91	253.5	1.879	1.4653	1.4678	0.0024
13.88	258.2	1.800	1.5551	1.5125	-0.0425
15.36	261.1	1.751	1.6172	1.5391	-0.0781

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	58.0	5.182	0.0559	0.1606	0.1047
0.20	61.5	5.123	0.1652	0.1977	0.0325
0.49	68.8	4.999	0.3234	0.3198	-0.0036
0.79	74.5	4.903	0.4871	0.4396	-0.0475
0.98	78.7	4.832	0.5907	0.5314	-0.0592
1.18	83.0	4.759	0.6996	0.6240	-0.0756
1.48	90.0	4.641	0.8626	0.7654	-0.0972
1.72	97.7	4.511	0.9923	0.9023	-0.0900
1.87	102.7	4.426	1.0729	0.9798	-0.0932
2.02	110.2	4.300	1.1523	1.0800	-0.0723
2.12	117.0	4.185	1.2038	1.1566	-0.0472
2.22	122.1	4.098	1.2554	1.2067	-0.0487
2.31	127.7	4.004	1.3004	1.2563	-0.0441
2.41	136.8	3.850	1.3460	1.3286	-0.0174
2.51	142.7	3.750	1.3928	1.4727	-0.0201
2.61	148.3	3.656	1.4380	1.4141	-0.0239
2.71	156.0	3.525	1.4758	1.4725	-0.0033
2.81	160.4	3.451	1.5182	1.5076	-0.0106
2.90	164.4	3.383	1.5542	1.5410	-0.0132
3.05	171.5	3.263	1.6071	1.6051	-0.0020
3.20	176.3	3.182	1.6640	1.6524	-0.0116
3.35	181.9	3.088	1.7101	1.7126	0.0025
3.54	187.8	2.988	1.7663	1.7825	0.0162
3.74	192.9	2.902	1.8240	1.8488	0.0248
3.99	198.4	2.809	1.8917	1.9270	0.0354
4.23	202.4	2.741	1.9616	1.9884	0.0268
4.48	206.7	2.668	2.0205	2.0587	0.0382
4.73	210.5	2.604	2.0757	2.1244	0.0487
5.02	214.5	2.536	2.1335	2.1971	0.0636
5.42	219.5	2.452	2.2000	2.2926	0.0927
5.81	223.3	2.388	2.2729	2.3683	0.0954
6.20	226.9	2.327	2.3306	2.4418	0.1112

6.60	230.1	2.273	2.3886	2.5085	0.1198
7.39	235.2	2.187	2.5100	2.6161	0.1061
8.42	241.0	2.089	2.6266	2.7378	0.1112
9.95	247.3	1.983	2.8072	2.8690	0.0619
11.91	253.5	1.879	2.9973	2.9938	-0.0035
13.88	258.2	1.800	3.1801	3.0844	-0.0957
15.36	261.1	1.751	3.3067	3.1383	-0.1683

8.2.2 Relación 4:1

Experimento 1

$E_0 = 363.42$, $J_H = 3.11$, $H'_S = 0.02005$, $B = 0.00514$ M, $C = 0.01996$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	68.0	4.996	0.4876	0.5227	0.0351
0.20	69.7	4.967	0.5147	0.5251	0.0104
0.34	73.0	4.911	0.5336	0.5308	-0.0028
0.54	76.3	4.855	0.5607	0.5384	-0.0223
0.79	81.7	4.764	0.5944	0.5574	-0.0371
1.03	87.7	4.663	0.6268	0.5883	-0.0385
1.28	94.8	4.543	0.6603	0.6304	-0.0299
1.48	100.4	4.448	0.6871	0.6628	-0.0243
1.67	109.0	4.303	0.7121	0.7069	-0.0052
1.82	114.9	4.203	0.7318	0.7328	0.0011
1.97	123.5	4.057	0.7508	0.7651	0.0142
2.07	128.2	3.978	0.7634	0.7805	0.0171
2.17	132.7	3.902	0.7759	0.7943	0.0183
2.31	141.1	3.760	0.7923	0.8184	0.0260
2.46	148.2	3.640	0.8097	0.8383	0.0286
2.61	153.1	3.557	0.8274	0.8525	0.0251
2.76	157.4	3.484	0.8450	0.8655	0.0205
2.95	163.8	3.376	0.8656	0.8863	0.0207
3.15	169.3	3.283	0.8872	0.9060	0.0189
3.35	174.0	3.204	0.9084	0.9246	0.0162
3.64	179.8	3.106	0.9387	0.9502	0.0114
3.94	184.8	3.021	0.9697	0.9749	0.0051
4.23	188.7	2.955	0.9999	0.9960	-0.0039

4.63	194.5	2.857	1.0377	1.0308	-0.0068
5.22	201.5	2.739	1.0915	1.0785	-0.0130
5.71	206.7	2.651	1.1329	1.1180	-0.0149
6.30	212.1	2.560	1.1802	1.1627	-0.0175
6.99	217.8	2.463	1.2300	1.2136	-0.0164
7.98	224.3	2.353	1.2986	1.2755	-0.0230
8.96	230.3	2.252	1.3520	1.3352	-0.0168
9.95	235.7	2.161	1.3942	1.3899	-0.0043
11.42	242.0	2.054	1.4517	1.4536	0.0019
12.90	247.3	1.965	1.4954	1.5059	0.0106
14.87	252.9	1.870	1.5437	1.5590	0.0154
18.02	259.6	1.758	1.6.084	1.6182	0.0098

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	68.0	4.995	1.9035	2.0460	0.1424
0.20	69.7	4.966	2.0088	2.0561	0.0472
0.34	73.0	4.910	2.0824	2.0789	-0.0035
0.54	76.3	4.854	2.1875	2.1.076	-0.0799
0.79	81.7	4.763	2.3186	2.1759	-0.1428
1.03	87.7	4.662	2.4.443	2.2879	-0.1563
1.28	94.8	4.542	2.5747	2.4463	-0.1284
1.48	100.4	4.447	2.6787	2.5706	-0.1081
1.67	109.0	4.302	2.7759	2.7426	-0.0333
1.82	114.9	4.202	2.8524	2.8446	-0.0077
1.97	123.5	4.056	2.9263	2.9724	0.0461
2.07	128.2	3.977	2.9753	3.0340	0.0587
2.17	132.7	3.901	3.0238	3.0891	0.0652
2.31	141.1	3.759	3.0875	3.1.858	0.0984
2.46	148.2	3.639	3.1549	3.2661	0.1112
2.61	153.1	3.556	3.2237	3.3230	0.0993
2.76	157.4	3.483	3.2919	3.3752	0.0832
2.95	163.8	3.375	3.3721	3.4583	0.0861
3.15	169.3	3.282	3.4558	3.5368	0.0810
3.35	174.0	3.203	3.5383	3.6103	0.0720
3.64	179.8	3.105	3.6561	3.7109	0.0548
3.94	184.8	3.020	3.7764	3.8074	0.0310
4.23	188.7	2.954	3.8937	3.8898	-0.0039
4.63	194.5	2.856	4.0401	4.0246	-0.0155

5.22	201.5	2.738	4.2492	4.2083	-0.0409
5.71	206.7	2.650	4.4097	4.3600	-0.0497
6.30	212.1	2.559	4.5932	4.5309	-0.0623
6.99	217.8	2.462	4.7863	4.7250	-0.0613
7.98	224.3	2.352	5.0521	4.9607	-0.0914
8.96	230.3	2.251	5.2591	5.1878	-0.0713
9.95	235.7	2.160	5.4224	5.3960	-0.0263
11.42	242.0	2.053	5.6445	5.6387	-0.0059
12.90	247.3	1.964	5.8126	5.8384	0.0259
14.87	252.9	1.869	5.9984	6.0416	0.0433
18.02	259.6	1.757	6.2467	6.2686	0.0219

Experimento 2

$E_0 = 364.28$, $J_H = 12.12$, $H'_S = 0.02029$, $B = 0.00500$ M, $C = 0.02012$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	67.9	4.996	0.5210	0.5393	0.0183
0.08	69.4	4.970	0.5317	0.5414	0.0096
0.23	72.9	4.911	0.5519	0.5469	-0.0050
0.43	77.3	4.837	0.5787	0.5565	-0.0222
0.68	82.6	4.747	0.6122	0.5746	-0.0376
0.93	88.5	4.648	0.6457	0.6039	-0.0418
1.18	96.9	4.506	0.6789	0.6519	-0.0270
1.38	104.3	4.380	0.7053	0.6919	-0.0134
1.48	108.7	4.306	0.7184	0.7133	-0.0051
1.63	114.3	4.211	0.7380	0.7377	-0.0002
1.79	122.5	4.073	0.7583	0.7685	0.0102
1.89	129.1	3.961	0.7705	0.7899	0.0195
1.99	133.0	3.895	0.7830	0.8016	0.0186
2.09	139.1	3.792	0.7946	0.8190	0.0244
2.19	143.0	3.726	0.8067	0.8298	0.0231
2.34	149.8	3.611	0.8239	0.8488	0.0250
2.49	155.5	3.515	0.8408	0.8655	0.0247
2.64	160.6	3.429	0.8573	0.8813	0.0240
2.79	165.2	3.351	0.8736	0.8967	0.0231
2.94	168.4	3.297	0.8905	0.9082	0.0177
3.09	172.2	3.233	0.9062	0.9227	0.0165
3.29	176.5	3.160	0.9272	0.9406	0.0134

3.49	180.3	3.096	0.9480	0.9578	0.0099
3.79	185.7	3.004	0.9777	0.9848	0.0071
4.09	190.5	2.923	1.0064	1.0115	0.0051
4.49	195.8	2.834	1.0443	1.0443	-0.0000
5.00	201.4	2.739	1.0917	1.0828	-0.0089
5.50	206.7	2.649	1.1337	1.1230	-0.0107
6.00	211.2	2.573	1.1745	1.1600	-0.0145
6.50	215.3	2.504	1.2128	1.1958	-0.0170
7.00	219.3	2.436	1.2464	1.2325	-0.0140
8.01	226.0	2.324	1.3.113	1.2965	-0.0148
9.01	231.5	2.231	1.3688	1.3514	-0.0174
10.01	236.7	2.144	1.4114	1.4040	-0.0074
11.52	242.9	2.039	1.4705	1.4662	-0.0043
13.03	248.1	1.952	1.5155	1.5170	0.0016
15.03	253.6	1.859	1.5651	1.5685	0.0034
18.60	260.9	1.737	1.6335	1.6321	-0.0013

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	67.9	4.992	2.1148	2.1864	0.0716
0.08	69.4	4.966	2.1581	2.1952	0.0372
0.23	72.9	4.907	2.2391	2.2188	-0.0203
0.43	77.3	4.833	2.3470	2.2571	-0.0900
0.68	82.6	4.743	2.4819	2.3257	-0.1563
0.93	88.5	4.644	2.6165	2.4364	-0.1801
1.18	96.9	4.502	2.7502	2.6239	-0.1263
1.38	104.3	4.376	2.8565	2.7835	-0.0729
1.48	108.7	4.302	2.9090	2.8697	-0.0393
1.63	114.3	4.207	2.9878	2.9690	-0.0188
1.79	122.5	4.069	3.0696	3.0949	0.0253
1.89	129.1	3.957	3.1185	3.1831	0.0646
1.99	133.0	3.891	3.1689	3.2315	0.0626
2.09	139.1	3.788	3.2157	3.3037	0.0880
2.19	143.0	3.722	3.2642	3.3488	0.0846
2.34	149.8	3.607	3.3331	3.4281	0.0950
2.49	155.5	3.511	3.4011	3.4973	0.0962
2.64	160.6	3.425	3.4676	3.5631	0.0955
2.79	165.2	3.347	3.5327	3.6269	0.0942
2.94	168.4	3.293	3.6007	3.6743	0.0736

3.09	172.2	3.229	3.6640	3.7342	0.0703
3.29	176.5	3.156	3.7482	3.8076	0.0594
3.49	180.3	3.092	3.8314	3.8778	0.0464
3.79	185.7	3.000	3.9507	3.9874	0.0367
4.09	190.5	2.919	4.0658	4.0953	0.0295
4.49	195.8	2.830	4.2177	4.2270	0.0093
5.00	201.4	2.735	4.4076	4.3811	-0.0264
5.50	206.7	2.645	4.5759	4.5414	-0.0344
6.00	211.2	2.569	4.7391	4.6883	-0.0508
6.50	215.3	2.500	4.8919	4.8301	-0.0618
7.00	219.3	2.432	5.0262	4.9752	-0.0510
8.01	226.0	2.320	5.2847	5.2280	-0.0567
9.01	231.5	2.227	55.132	5.4445	-0.0688
10.01	236.7	2.140	5.6811	5.6517	-0.0294
11.52	242.9	2.035	5.9139	5.8972	-0.0168
13.03	248.1	1.948	6.0889	6.0979	0.0090
15.03	253.6	1.855	6.2805	6.3016	0.0211
18.60	260.9	1.733	6.5409	6.5542	0.0133

Experimento 3

$E_0 = 364.30$, $J_H = 6.65$, $H'_s = 0.02043$, $B = 0.00510$ M, $C = 0.02026$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	68.0	4.990	0.5047	0.5335	0.0288
0.08	69.8	4.959	0.5153	0.5361	0.0207
0.23	72.6	4.912	0.5353	0.5407	0.0054
0.43	76.3	4.849	0.5620	0.5488	-0.0132
0.68	81.1	4.768	0.5953	0.5645	-0.0308
0.93	86.5	4.677	0.6285	0.5902	-0.0383
1.18	93.1	4.565	0.6617	0.6279	-0.0337
1.38	99.4	4.459	0.6880	0.6641	-0.0239
1.48	103.9	4.383	0.7011	0.6881	-0.0129
1.58	107.0	4.330	0.7142	0.7035	-0.0106
1.79	116.0	4.178	0.7412	0.7428	0.0016
1.89	122.1	4.075	0.7537	0.7654	0.0117
1.99	126.3	4.004	0.7663	0.7794	0.0131
2.09	132.4	3.901	0.7782	0.7981	0.0199

2.19	136.5	3.832	0.7905	0.8100	0.0195
2.34	144.0	3.705	0.8079	0.8310	0.0231
2.49	150.4	3.597	0.8249	0.8490	0.0241
2.64	156.2	3.499	0.8415	0.8661	0.0246
2.79	160.7	3.423	0.8583	0.8803	0.0220
2.94	165.0	3.350	0.8746	0.8948	0.0201
3.09	168.1	3.298	0.8915	0.9059	0.0144
3.29	173.5	3.206	0.9118	0.9270	0.0152
3.49	177.4	3.140	0.9328	0.9437	0.0109
3.79	183.1	3.044	0.9628	0.9708	0.0080
4.09	187.8	2.964	0.9926	0.9957	0.0031
4.49	193.3	2.872	1.0310	1.0281	-0.0029
5.00	199.5	2.767	1.0776	1.0693	-0.0083
5.50	204.9	2.675	1.1204	1.1092	-0.0113
6.00	209.3	2.601	1.1631	1.1445	-0.0185
6.50	213.9	2.523	1.1994	1.1840	-0.0155
7.00	217.5	2.462	1.2375	1.2165	-0.0210
7.51	221.3	2.398	1.2703	1.2522	-0.0181
8.01	224.7	2.341	1.3001	1.2852	-0.0149
9.01	230.5	2.243	1.3558	1.3430	-0.0127
10.01	235.7	2.155	1.4001	1.3958	-0.0043
11.52	242.2	2.046	1.4564	1.4607	0.0043
13.03	247.4	1.958	1.5.030	1.5118	0.0088
15.03	253.0	1.864	1.5511	1.5645	0.0134
18.55	260.3	1.741	1.6165	1.6286	0.0121

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	68.0	4.988	2.0131	2.1326	0.1195
0.08	69.8	4.958	2.0554	2.1436	0.0881
0.23	72.6	4.911	2.1348	2.1627	0.0279
0.43	76.3	4.848	2.2407	2.1942	-0.0465
0.68	81.1	4.767	2.3728	2.2521	-0.1207
0.93	86.5	4.676	2.5047	2.3470	-0.1578
1.18	93.1	4.564	2.6362	2.4907	-0.1455
1.38	99.4	4.458	2.7408	2.6319	-0.1089
1.48	103.9	4.382	2.7926	2.7271	-0.0655
1.58	107.0	4.329	2.8446	2.7885	-0.0561
1.79	116.0	4.177	2.9520	2.9464	-0.0056

1.89	122.1	4.074	3.0014	3.0377	0.0364
1.99	126.3	4.003	3.0513	3.0948	0.0435
2.09	132.4	3.900	3.0988	3.1713	0.0725
2.19	136.5	3.831	3.1473	3.2199	0.0726
2.34	144.0	3.704	3.2164	3.3061	0.0897
2.49	150.4	3.596	3.2841	3.3802	0.0961
2.64	156.2	3.497	3.3500	3.4505	0.1004
2.79	160.7	3.421	3.4166	3.5084	0.0918
2.94	165.0	3.349	3.4812	3.5674	0.0862
3.09	168.1	3.296	3.5483	3.6127	0.0644
3.29	173.5	3.205	3.6286	3.6979	0.0693
3.49	177.4	3.139	3.7121	3.7652	0.0532
3.79	183.1	3.043	3.8310	3.8735	0.0425
4.09	187.8	2.963	3.9490	3.9728	0.0238
4.49	193.3	2.870	4.1016	4.1013	-0.0002
5.00	199.5	2.766	4.2862	4.2635	-0.0227
5.50	204.9	2.674	4.4559	4.4201	-0.0359
6.00	209.3	2.600	4.6248	4.5582	-0.0666
6.50	213.9	2.522	4.7689	4.7121	-0.0568
7.00	217.5	2.461	4.9197	4.8389	-0.0808
7.51	221.3	2.397	5.0496	4.9779	-0.0717
8.01	224.7	2.340	5.1674	5.1061	-0.0612
9.01	230.5	2.241	5.3874	5.3310	-0.0565
10.01	235.7	2.154	5.5624	5.5358	-0.0265
11.52	242.2	2.045	5.7843	5.7888	0.0045
13.03	247.4	1.957	5.9677	5.9878	0.0202
15.03	253.0	1.863	6.1564	6.1939	0.0375
18.55	260.3	1.740	6.4114	6.4452	0.0338

8.2.3 Relación 8:1

Experimento 1

$E_0 = 364.02$, $J_H = 12.14$, $H'_s = 0.04008$, $B = 0.00501$ M, $C = 0.03991$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	77.3	4.834	0.7560	0.7862	0.0301
0.03	78.7	4.810	0.7581	0.7877	0.0296
0.18	81.2	4.768	0.7682	0.7904	0.0222

0.38	86.0	4.686	0.7817	0.7960	0.0143
0.58	91.1	4.600	0.7952	0.8025	0.0074
0.78	95.7	4.522	0.8086	0.8089	0.0003
0.98	102.2	4.413	0.8220	0.8190	-0.0030
1.08	106.8	4.335	0.8286	0.8273	-0.0012
1.18	109.7	4.286	0.8352	0.8331	-0.0021
1.33	115.9	4.181	0.8450	0.8466	0.0016
1.48	122.0	4.078	0.8547	0.8605	0.0058
1.58	126.6	4.000	0.8611	0.8709	0.0098
1.68	129.7	3.948	0.8675	0.8778	0.0102
1.84	135.6	3.848	0.8776	0.8906	0.0130
1.99	140.0	3.774	0.8871	0.9002	0.0131
2.14	144.3	3.701	0.8964	0.9097	0.0132
2.29	148.6	3.628	0.9056	0.9194	0.0138
2.49	153.9	3.539	0.9177	0.9321	0.0144
2.69	158.0	3.469	0.9299	0.9426	0.0127
2.99	163.4	3.378	0.9481	0.9578	0.0097
3.29	168.1	3.299	0.9661	0.9725	0.0064
3.59	172.6	3.223	0.9837	0.9881	0.0044
3.99	177.8	3.135	1.0069	1.0083	0.0014
4.39	182.2	3.060	1.0300	1.0275	-0.0025
4.80	186.1	2.994	1.0535	1.0463	-0.0072
5.30	190.6	2.918	1.0815	1.0703	-0.0112
5.90	195.4	2.837	1.1145	1.0987	-0.0158
6.50	199.8	2.763	1.1465	1.1275	-0.0191
7.20	204.5	2.683	1.1828	1.1611	-0.0217
7.81	208.2	2.621	1.2134	1.1896	-0.0238
8.61	212.4	2.550	1.2531	1.2242	-0.0289
9.26	216.0	2.489	1.2825	1.2556	-0.0270
10.01	219.7	2.426	1.3155	1.2892	-0.0263
11.02	224.3	2.349	1.3575	1.3322	-0.0253
12.02	228.5	2.279	1.3956	1.3732	-0.0224
13.03	232.5	2.211	1.4300	1.4128	-0.0172
14.03	236.0	2.152	1.4621	1.4477	-0.0144
15.53	240.9	2.070	1.5031	1.4963	-0.0068
17.04	245.3	1.996	1.5375	1.5391	0.0016
18.55	249.1	1.932	1.5678	1.5750	0.0072
20.05	252.5	1.875	1.5923	1.6061	0.0138
22.06	256.4	1.809	1.6210	1.6403	0.0193
25.07	261.3	1.727	1.6531	1.6808	0.0277

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	77.3	4.831	6.0518	6.2565	0.2047
0.03	78.7	4.807	6.0678	6.2686	0.2008
0.18	81.2	4.765	6.1487	6.3908	0.1421
0.38	86.0	4.683	6.3561	6.3368	0.0807
0.58	91.1	4.597	6.3634	6.3904	0.0270
0.78	95.7	4.520	6.4706	6.4432	-0.0274
0.98	102.2	4.410	6.5769	6.5274	-0.0495
1.08	106.8	4.332	6.6295	6.5961	-0.0334
1.18	109.7	4.283	6.6824	6.6436	-0.0388
1.33	115.9	4.178	6.7605	6.7544	-0.0062
1.48	122.0	4.075	6.8379	6.8689	0.0310
1.58	126.6	3.997	6.8886	6.9551	0.0666
1.68	129.7	3.945	6.9399	7.0125	0.0726
1.84	135.6	3.845	7.0202	7.1202	0.1000
1.99	140.0	3.771	7.0956	7.2003	0.1047
2.14	144.3	3.698	7.1701	7.2796	0.1095
2.29	148.6	3.625	7.2433	7.3611	0.1178
2.49	153.9	3.536	7.3396	7.4669	0.1273
2.69	158.0	3.466	74.367	7.5544	0.1177
2.99	163.4	3.375	75.811	7.6796	0.0985
3.29	168.1	3.296	7.7242	7.8000	0.0758
3.59	172.6	3.220	7.8643	7.9270	0.0627
3.99	177.8	3.132	8.0492	8.0907	0.0415
4.39	182.2	3.057	8.2330	8.2452	0.0123
4.80	186.1	2.991	8.4202	8.3958	-0.0243
5.30	190.6	2.915	8.6429	8.5866	-0.0563
5.90	195.4	2.834	8.9051	8.8118	-0.0934
6.50	199.8	2.760	9.1600	9.0385	-0.1215
7.20	204.5	2.680	9.4478	9.3027	-0.1451
7.81	208.2	2.618	9.6916	9.5265	-0.1651
8.61	212.4	2.547	10.0070	9.7969	-0.2101
9.26	216.0	2.486	10.2404	10.0413	-0.1991
10.01	219.7	2.423	10.5023	10.3036	-0.1988
11.02	224.3	2.346	10.8355	10.6387	-0.1969
12.02	228.5	2.276	11.1371	10.9571	-0.1799
13.03	232.5	2.208	11.4092	11.2657	-0.1435
14.03	236.0	2.149	11.6633	11.5374	-0.1259
15.53	240.9	2.067	11.9868	11.9161	-0.0707
17.04	245.3	1.993	12.2571	12.2502	-0.0069
18.55	249.1	1.929	12.4945	12.5311	0.0366

20.05	252.5	1.872	12.6857	12.7745	0.0888
22.06	256.4	1.806	12.9082	13.0427	0.1345
25.07	261.3	1.724	13.1548	13.3610	0.2061

Experimento 2

$E_0 = 365.15$, $J_H = 8.64$, $H'_s = 0.03999$, $B = 0.00516$ M, $C = 0.03982$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	75.3	4.863	0.7438	0.7770	0.0332
0.18	78.9	4.802	0.7560	0.7808	0.0249
0.38	83.2	4.730	0.7695	0.7858	0.0163
0.58	86.8	4.669	0.7831	0.7902	0.0072
0.78	92.0	4.581	0.7965	0.7972	0.0007
0.98	97.6	4.486	0.8100	0.8056	-0.0044
1.08	101.5	4.420	0.8167	0.8121	-0.0045
1.18	104.2	4.375	0.8234	0.8171	-0.0063
1.28	108.6	4.300	0.8300	0.8261	-0.0038
1.38	111.7	4.248	0.8366	0.8330	-0.0036
1.53	118.3	4.136	0.8464	0.8485	0.0021
1.68	124.8	4.026	0.8560	0.8637	0.0077
1.84	130.4	3.932	0.8663	0.8765	0.0102
1.99	135.8	3.840	0.8758	0.8884	0.0127
2.14	140.1	3.768	0.8853	0.8979	0.0126
2.29	144.8	3.688	0.8945	0.9084	0.0139
2.49	150.5	3.592	0.9068	0.9216	0.0149
2.69	155.1	3.514	0.9190	0.9330	0.0140
2.89	159.1	3.447	0.9311	0.9436	0.0125
3.09	162.9	3.382	0.9432	0.9545	0.0113
3.39	167.7	3.301	0.9611	0.9695	0.0083
3.79	173.4	3.205	0.9848	0.9895	0.0047
4.19	178.2	3.124	1.0082	1.0086	0.0004
4.60	182.3	3.054	1.0322	1.0268	-0.0054
5.00	186.5	2.983	1.0547	1.0474	-0.0073
5.60	191.8	2.894	1.0882	1.0764	-0.0118
6.20	196.4	2.816	1.1211	1.1045	-0.0166
6.90	201.2	2.735	1.1585	1.1368	-0.0217
7.51	205.2	2.667	1.1898	1.1662	-0.0236

8.51	211.1	2.568	1.2390	1.2133	-0.0256
9.21	214.7	2.507	1.2724	1.2443	-0.0281
10.01	218.9	2.436	1.3072	1.2821	-0.0250
11.02	223.5	2.358	1.3496	1.3255	-0.0240
12.02	227.8	2.285	1.3875	1.3674	-0.0201
13.03	231.8	2.218	1.4229	1.4066	-0.0162
14.03	235.4	2.158	1.4547	1.4426	-0.0121
15.53	240.4	2.073	1.4954	1.4923	-0.0031
17.04	244.7	2.001	1.5318	1.5342	0.0024
18.55	248.5	1.937	1.5629	1.5703	0.0074
20.05	252.0	1.878	1.5863	1.6025	0.0162
22.06	256.0	1.811	1.6133	1.6377	0.0245
25.07	260.9	1.728	1.6458	1.6784	0.0326

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	75.3	4.863	5.7517	5.9838	0.2322
0.18	78.9	4.802	5.8458	6.0140	0.1682
0.38	83.2	4.729	5.9502	6.0531	0.1029
0.58	86.8	4.669	6.0546	6.0883	0.0337
0.78	92.0	4.581	6.1586	6.1439	-0.0147
0.98	97.6	4.486	6.2623	6.2107	-0.0516
1.08	101.5	4.420	6.3137	6.2629	-0.0508
1.18	104.2	4.374	6.3653	6.3024	-0.0629
1.28	108.6	4.300	6.4162	6.3735	-0.0427
1.38	111.7	4.248	6.4674	6.4279	-0.0395
1.53	118.3	4.136	6.5428	6.5507	0.0079
1.68	124.8	4.026	6.6172	6.6728	0.0556
1.84	130.4	3.931	6.6964	6.7755	0.0791
1.99	135.8	3.840	6.7694	6.8724	0.1030
2.14	140.1	3.768	6.8427	6.9492	0.1066
2.29	144.8	3.688	6.9142	7.0342	0.1200
2.49	150.5	3.592	7.0084	7.1411	0.1327
2.69	155.1	3.514	7.1026	7.2326	0.1299
2.89	159.1	3.446	7.1965	7.3175	0.1210
3.09	162.9	3.382	7.2890	7.4038	0.1148
3.39	167.7	3.301	7.4277	7.5225	0.0948
3.79	173.4	3.205	7.6100	7.6801	0.0701
4.19	178.2	3.123	7.7908	7.8292	0.0384
4.60	182.3	3.054	7.9758	7.9702	-0.0056

5.00	186.5	2.983	8.1491	8.1286	-0.0205
5.60	191.8	2.894	8.4071	8.3510	-0.0562
6.20	196.4	2.816	8.6608	8.5655	-0.0953
6.90	201.2	2.735	8.9496	8.8115	-0.1381
7.51	205.2	2.667	9.1906	9.0339	-0.1567
8.51	211.1	2.567	9.5699	9.3903	-0.1796
9.21	214.7	2.506	9.8273	9.6235	-0.2038
10.01	218.9	2.435	10.0957	9.9087	-0.1870
11.02	223.5	2.358	10.4223	10.2352	-0.1871
12.02	227.8	2.285	10.7150	10.5506	-0.1645
13.03	231.8	2.218	10.9874	10.8458	-0.1416
14.03	235.4	2.158	11.2327	11.1165	-0.1161
15.53	240.4	2.073	11.5458	11.4914	-0.0544
17.04	244.7	2.001	11.8265	11.8087	-0.0177
18.55	248.5	1.937	12.0664	12.0822	0.0158
20.05	252.0	1.878	12.2462	12.3261	0.0799
22.06	256.0	1.811	12.4536	12.5940	0.1404
25.07	260.9	1.728	12.7035	12.9041	0.2006

Experimento 3

$E_0 = 362.83$, $J_H = 18.92$, $H'_s = 0.04048$, $B = 0.00523$ M, $C = 0.04003$ M

$V_{(mL)}$	$E_{(mV)}$	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	75.0	4.872	0.7446	0.7750	0.0304
0.18	78.8	4.808	0.7567	0.7791	0.0223
0.38	83.1	4.735	0.7702	0.7840	0.0138
0.58	88.1	4.651	0.7837	0.7903	0.0066
0.78	92.3	4.580	0.7972	0.7960	-0.0012
0.98	98.6	4.473	0.8106	0.8056	-0.0050
1.08	101.2	4.429	0.8173	0.8100	-0.0073
1.18	104.7	4.370	0.8239	0.8165	-0.0074
1.28	109.1	4.296	0.8305	0.8257	-0.0048
1.38	112.2	4.243	0.8371	0.8327	-0.0044
1.53	118.6	4.135	0.8469	0.8478	0.0009
1.68	124.9	4.029	0.8565	0.8626	0.0061
1.84	130.8	3.929	0.8667	0.8761	0.0093
1.99	136.6	3.831	0.8761	0.8889	0.0128

2.14	141.0	3.756	0.8856	0.8987	0.0131
2.29	145.8	3.675	0.8948	0.9094	0.0146
2.49	150.8	3.591	0.9071	0.9211	0.0140
2.69	155.0	3.520	0.9194	0.9315	0.0121
2.89	159.4	3.445	0.9315	0.9432	0.0117
3.09	162.7	3.390	0.9436	0.9526	0.0089
3.39	168.0	3.300	0.9614	0.9691	0.0077
3.79	173.7	3.204	0.9849	0.9892	0.0042
4.19	178.5	3.122	1.0083	1.0083	0.0000
4.60	183.1	3.045	1.0318	1.0289	-0.0029
5.00	186.9	2.980	1.0546	1.0477	-0.0069
5.60	192.3	2.889	1.0878	1.0774	-0.0104
6.20	196.8	2.813	1.1207	1.1050	-0.0157
6.90	201.8	2.729	1.1576	1.1389	-0.0187
7.51	205.7	2.663	1.1889	1.1677	-0.0212
8.41	211.0	2.574	1.2334	1.2097	-0.0237
9.01	214.8	2.510	1.2596	1.2421	-0.0175
10.01	219.3	2.434	1.3064	1.2826	-0.0238
11.02	223.9	2.356	1.3487	1.3259	-0.0228
12.02	228.2	2.284	1.3866	1.3677	-0.0189
13.03	232.1	2.218	1.4223	1.4063	-0.0161
14.03	235.7	2.158	1.4542	1.4421	-0.0121
15.53	240.7	2.074	1.4951	1.4917	-0.0034
17.04	245.1	2.000	1.5304	1.5345	0.0041
18.55	248.9	1.936	1.5617	1.5704	0.0087
20.05	252.4	1.877	1.5853	1.6024	0.0171
22.06	256.3	1.812	1.6152	1.6365	0.0214
25.07	261.3	1.729	1.6464	1.6778	0.0313

V_(mL)	E_(mV)	pH	θ_B	θ_B^*	$\theta_B^* - \theta_B$
0.00	75.0	4.872	5.7170	5.9284	0.2114
0.18	78.8	4.808	5.8102	5.9600	0.1498
0.38	83.1	4.736	5.9137	5.9988	0.0851
0.58	88.1	4.651	6.0170	6.0483	0.0313
0.78	92.3	4.580	6.1202	6.0935	-0.0267
0.98	98.6	4.474	6.2228	6.1695	-0.0533
1.08	101.2	4.430	6.2741	6.2044	-0.0697
1.18	104.7	4.370	6.3250	6.2556	-0.0694

1.28	109.1	4.296	6.3754	6.3273	-0.0482
1.38	112.2	4.244	6.4261	6.3820	-0.0441
1.53	118.6	4.135	6.5009	6.5012	0.0003
1.68	124.9	4.029	6.5748	6.6194	0.0446
1.84	130.8	3.929	66.531	6.7272	0.0742
1.99	136.6	3.831	6.7250	6.8308	0.1058
2.14	141.0	3.757	6.7973	6.9090	0.1118
2.29	145.8	3.676	6.8678	6.9957	0.1278
2.49	150.8	3.591	6.9624	7.0893	0.1270
2.69	155.0	3.520	7.0567	7.1723	0.1156
2.89	159.4	3.446	7.1488	7.2649	0.1161
3.09	162.7	3.390	7.2422	7.3392	0.0971
3.39	168.0	3.300	7.3780	7.4689	0.0910
3.79	173.7	3.204	7.5586	7.6257	0.0671
4.19	178.5	3.123	7.7378	7.7741	0.0363
4.60	183.1	3.045	7.9174	7.9322	0.0149
5.00	186.9	2.981	8.0920	8.0759	-0.0161
5.60	192.3	2.890	8.3465	8.3020	-0.0445
6.20	196.8	2.813	8.5987	8.5113	-0.0874
6.90	201.8	2.729	8.8814	8.7671	-0.1143
7.51	205.7	2.663	9.1213	8.9837	-0.1376
8.41	211.0	2.574	9.4619	9.2984	-0.1635
9.01	214.8	2.510	9.6632	9.5412	-0.1221
10.01	219.3	2.434	10.0214	9.8440	-0.1773
11.02	223.9	2.357	10.3455	10.1676	-0.1778
12.02	228.2	2.284	10.6363	10.4799	-0.1564
13.03	232.1	2.219	10.9103	10.7685	-0.1418
14.03	235.7	2.158	11.1548	11.0367	-0.1181
15.53	240.7	2.074	11.4680	11.4081	-0.0600
17.04	245.1	2.000	11.7388	11.7294	-0.0094
18.55	248.9	1.936	11.9790	11.9998	0.0208
20.05	252.4	1.878	12.1605	12.2409	0.0804
22.06	256.3	1.813	12.3902	124.992	0.1090
25.07	261.3	1.729	12.6306	12.8117	0.1811