

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



**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE  
VANADIO(IV,V) CON ARGININA MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS  
ELECTROMOTRICES, EMF(H) (KCl 3.0 M, 25°C)**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la  
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por  
el Br. Gabriel A. Correia O, para optar al título  
de Licenciado en Química

Caracas, Octubre de 2012

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE VANADIO (IV,V) CON ARGININA EMPLEANDO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)". Presentado por el Br. Gabriel A. Correia O., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

Dr. Vito R. Lubes  
(Tutor)

---

Dra. Soraya Toboada  
(Jurado)

Dr. José Daniel Martínez  
(Jurado)

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

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

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE VANADIO (IV,V) CON ARGININA EMPLEANDO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)**

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. Vito R. Lubes

(Tutor)

## DEDICATORIA

### *A Dios*

Te agradezco por darme fe y esperanza en todo momento, por aquellos momentos en que necesite desahogarme y tú estuviste ahí para escucharme, por hacerme una persona independiente y fuerte, a la cual ningún problema pudo derrumbar, porque tú estuviste ahí apoyándome y porque sigues estando ahí protegiéndome sin pedir nada a cambio.

### *A mi madre María Rosa*

Por ser una persona inquebrantable y fiel a sus principios, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que tuviste conmigo, por enseñarme a no rendirme, pero lo más importante fue tu amor.

### *A mis abuelos Joao, Hirlanda y Trina*

Por ser mí refuerzo, por ayudarme en todo momento, por tener siempre sus brazos abiertos, por enseñarme que la virtud más importante de un individuo es la honestidad y por enseñarme que trabajando duro se logran las metas.

### *A mi tía Solange y mi tío Rosendo*

Por consentirme y quererme como a un hijo, por protegerme, por enseñarme los valores de la familia, por estar presente en todo momento y a ti tío por ser como un padre, por darme amor de pequeño y por seguir a mi lado aunque ya no estés aquí.

*A mi novia Nicole*

Por acompañar estos últimos 3 años de carrera, por estar a mi lado en momentos difíciles, por enseñarme que después de la tormenta viene la calma, por darme ánimos, quererme, entenderme y ser tan especial conmigo.

A mis amigos Raúl, Atilio, Alejandro, Brian y Meira

Por su preocupación, su interés, su apoyo, su gallardía, su entereza, por transformar un compañerismo en una fuerte amistad que ha perdurado con el tiempo, por hacerme reír y por ser tan excelentes personas.

## **AGREDECIMIENTOS**

A través de una carrera universitaria en la UCV la mitad del aprendizaje se encuentra en las aulas y en los libros, pero la otra se encuentra en la esencia que esta maravillosa casa de estudio transmite. La mayoría de los profesores enseñan un conocimiento técnico, pero un pequeño grupo de ellos también te enseña a ser un ser humano con criterio, honesto y te inculca la responsabilidad que implica ser ucevista. Pertenecer a la universidad con mayor historia del país llena de orgullo, aunque también de responsabilidad, porque al salir de esta nuestra casa debemos transmitir los valores que ella inculca.

Quiero agradecer de manera especial y sincera a la profesora Mary Lorena Araujo, no solo por permitirme realizar tesis con ella en un momento complicado, sino ser una amiga, a la cual le tendré aprecio por el resto de mi vida y a la cual en un futuro espero llenar de orgullo. También quiero agradecer al profesor José Daniel Martínez por la gran ayuda que me prestó en este proyecto y por tener la paciencia en instruirme en esta nueva temática. Por último, agradezco a todo el centro de Equilibrios en Solución por permitirme realizar mi tesis y por hacer sentir de nuevo en casa.

## RESÚMEN

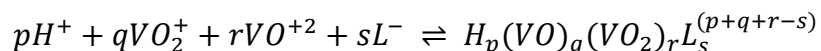
Se estudiaron los complejos de valencia mixta de Vanadio(IV,V) y el aminoácido arginina (Arg) por medio de medidas de  $emf(H)$  a 25°C y en KCl 3.0M como medio inerte.

El análisis de los datos experimentales se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

Para el sistema  $H^+$ -arginina se determinaron los siguientes valores de  $pK_a$ .

$pK_{a1}$	2.04 (3)
$pK_{a2}$	9.43 (2)
$pK_{a3}$	13.36 (3)

Para el sistema  $H^+$ -V(IV,V)-arginina se encontraron las siguientes especies y constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$ , de acuerdo con la reacción general:



Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$[H_2(V_2O_3)L]^{+4}$	45.29(3)
$(OH)_2(V_2O_3)L$	32.69(4)
$[(V_2O_3)L]^{+2}$	40.04(3)
$\sigma(\theta_L)$	0.0459

## ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
SÍMBOLOS.....	vi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades del vanadio.....	1
1.2. Química del vanadio(IV) y (V).....	6
1.3. Química de valencia mixta del vanadio(IV,V).....	8
1.4. Aminoácidos.....	13
1.4.1. Arginina.....	17
1.5. Complejos de V(IV), de V(V) y V(IV,V) con la arginina.....	20
1.5.1. Sistema H <sup>+</sup> -V(IV)-arginina.....	20
1.5.2. Sistema H <sup>+</sup> -V(V)-arginina.....	21
1.5.3. Sistema H <sup>+</sup> -V(IV,V)-arginina.....	22
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	23
2.1. Actividad y coeficiente de actividad.....	23
2.2. Ley de acción de masas.....	24
3. OBJETIVOS.....	25
3.1. Objetivo general.....	25
3.2. Objetivos específicos.....	25
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
4.1. Reactivos y disoluciones.....	26
4.2. Instrumentos de medida.....	27
4.3. Método de medida.....	28
4.4. Procedimiento de medida.....	29
4.5. Tratamiento de datos.....	30
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	32
5.1. Sistema H <sup>+</sup> - arginina.....	33

5.2. Sistema $H^+$ -V(IV,V)-arginina.....	37
6. CONCLUSIONES.....	48
7. BIBLIOGRAFÍA.....	49
8. APÉNDICE.....	53

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades del vanadio.....	2
Tabla 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa.....	3
Tabla 3. Valores de $pK_a$ para la arginina reportados en la bibliografía en KCl 3.0 M a 25°C.....	20
Tabla 4. Valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema $H^+$ - V(IV)- arginina, en KCl 3.0 M a 25 °C.....	21
Tabla 5. Valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema $H^+$ - V(V)- arginina, en KCl 3.0 M a 25 °C.....	22
Tabla 6. Reactivos y disoluciones a emplear en este trabajo.....	26
Tabla 7. Valores de $pK_a$ de la arginina (KCl 3.0M, 25 °C).....	34
Tabla 8. Tabla comparativa de los $pK_a$ de la arginina reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, todos en KCl 3.0 M a 25 °C.....	36

Tabla 9. Constantes de equilibrio de los complejos obtenidos del sistema  $H^+$  - V(IV,V) - arginina (KCl 3.0M, 25 °C)..... 37

Tabla 10. Especies y constantes de los sistemas  $H^+$ -V(IV)-arginina,  $H^+$ -V(V)-arginina y  $H^+$ -V(IV,V)-arginina..... 47

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de Pourbaix de vanadio.....	4
Figura 2. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	6
Figura 3. Carga por átomo de vanadio ( $\zeta$ ) en función del pH y la concentración total de V (V), B.....	8
Figura 4. Complejo de valencia mixta Ru(II,III).....	11
Figura 5. Estructura general de un aminoácido.....	14
Figura 6. Aminoácidos esenciales.....	16
Figura 7. (a) Estructura de la arginina; (b) Representación 3D de la arginina..	17
Figura 8. Equipo a emplear.....	28
Figura 9. Curva $\theta_L$ (pH) para el sistema $\text{H}^+$ -arginina, usando KCl 3.0M como medio iónico a 25 °C, mediante $emf(\text{H})$ .....	33
Figura 10. Diagrama de distribución de especies de la arginina (KCl 3.0M, 25°C).....	35

Figura 11. Valores de la función $\theta_L(pH)$ para el sistema $H^+$ -V(IV,V)-arginina ( $\theta_L$ = número medio de protones asociados por mol de arginina) obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.....	38
Figura 12. Distribución residuales de $\theta_L(pH)$ .....	39
Figura 13. Valores de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema $H^+$ -V(IV,V)-arginina ( $\theta_B$ = número medio de protones asociados por mol de V(IV)) obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.....	40
Figura 14. Distribución residuales de $\theta_B(pH)$ .....	41
Figura 15. Valores de la función $\theta_C(pH)$ para el sistema $H^+$ -V(IV,V)-arginina ( $\theta_C$ = número medio de protones asociados por mol de V(V)) obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.....	41
Figura 16. Distribución residuales de $\theta_C(pH)$ .....	42
Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+$ -V(V)-V(IV)-arginina para R =1:1:2 (B = 5 mmol*dm <sup>-3</sup> ), en KCl 3.0 mol*dm <sup>-3</sup> , 25 °C.....	43

Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H <sup>+</sup> -V(V)-V(IV)-arginina para R =1:1:4 (B = 5 mmol*dm <sup>-3</sup> ), en KCl 3.0 mol*dm <sup>3</sup> , 25 °C.....	44
Figura 19. Complejo [H <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )L] <sup>4+</sup> .....	45
Figura 20. Complejo [(V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )L] <sup>+2</sup> .....	45
Figura 21. Complejo (OH) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )L.....	46

## SÍMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales (analíticas) de H <sup>+</sup> , vanadio (IV), vanadio (V), arginina (HL)
h, b, c, l	Concentraciones en equilibrio de H <sup>+</sup> , V(IV), V(V), HL
$\beta_{pqrs}$	Constante de estabilidad de un complejo $H_p B_q C_r L_s^{p+q+r-s}$ , brevemente (p,q,r,s)
$C_{pqrs}$	Concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r,s)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E <sub>o</sub>	Potencial estándar (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
{H}	Disolución madre de ácido fuerte (K, H) Cl 3.0M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0M
{OH}	Disolución madre de base fuerte K (Cl, OH) 3.0M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	Moles/ L
mM	milimoles/ L
Ns	nº de experimentos
Np	nº de puntos de un experimento
Nk	nº de complejos
<i>pH</i>	-log h
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
$\theta_L$	Nº medio de H <sup>+</sup> asociados / mol de ligando

$\theta_B$	Nº medio de $H^+$ asociados / mol de V(IV)
$\theta_C$	Nº medio de $H^+$ asociados / mol de V(V)
$\theta_{Lf}$	Nº medio de $H^+$ asociados / mol de ligando y descontando las reacciones ácido-base de éste y las reacciones de hidrólisis del metal V(V) y V(IV)
$\theta_{Bf}$	Nº medio de $H^+$ asociados / mol de V(IV) y descontando las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal V(V) y V(IV)
$\theta_{Cf}$	Nº medio de $H^+$ asociados / mol de V(V) y descontando las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal V(V) y V(IV)

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Generalidades del vanadio

El vanadio fue descubierto por un mineralogista mexicano llamado Andrés Manuel del Río en 1.801 cuando se encontraba analizando unas muestras de plomo de Zimapán (México). En un principio pudo observar que las sales de este nuevo elemento presentaban una gran variedad de colores, por lo que le denominó Panchormium (que significa “todos los colores”); el cual, posteriormente le cambió por Erythronium (que significa “rojo”) ya que la mayoría de sus sales al ser calentadas tomaban una tonalidad rojiza. Sin embargo, en 1.805 el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotil, respaldado por Alexander Humboldt declaró que este nuevo elemento era cromato básico de plomo, la cual del Río aceptó.<sup>1,2,3</sup>

En 1.831, el químico sueco Nils Gabriel Sefström, redescubre el elemento cuando se encontraba analizando unas muestras de hierro del Taberg (Suecia) y le denomina Vanadio, en honor a la diosa escandinava de la belleza Vanadis.<sup>4</sup>

El vanadio es el 22° elemento más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en 68 minerales diferentes y se extrae principalmente en Sudáfrica, Rusia y China, donde se encuentran las mayores reservas. Dentro de los minerales más importantes se encuentran un complejo de sulfuro llamado patronita ( $VS_4$ ), la vanadinita ( $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ) y la carnotita ( $K(UO_2)VO_4 \cdot 3/2H_2O$ ).<sup>1,5</sup> En la **tabla 1** se muestran las propiedades generales del vanadio.

**Tabla 1.** Propiedades del vanadio.<sup>5</sup>

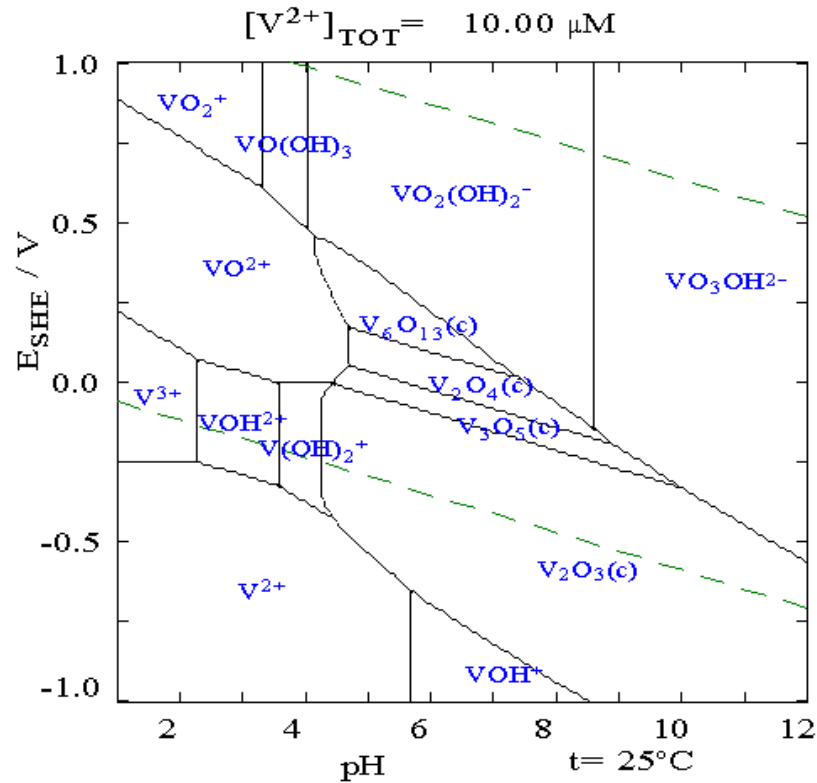
<b>Información general</b>	
Símbolo y número atómico	V, 23
Grupo, periodo, bloque	5, 4, d
Masa atómica	50.9415 uma
Configuración electrónica	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>
Dureza	7.0 Mohs
<b>Propiedades atómicas</b>	
Electronegatividad	1,63 pauling
Radio atómico	171pm
Estados de oxidación	2, 3, 4, 5
<b>Propiedades físicas</b>	
Estado físico	Sólido
Densidad	6110kg/m <sup>3</sup>
Punto de fusión	2175 K
Punto de ebullición	3682 K
Entalpía de evaporación	0.452 kJ/mol
Entalpía de fusión	20.9 kJ/mol
Presión de vapor	3.06 Pa a 2175 K
<b>Propiedades varias</b>	
Estructura cristalina	Cúbica centrada en el cuerpo
Conductividad eléctrica	4.89.10 <sup>6</sup> S/m
Conductividad térmica	30.7 W/(K.m)
Calor específico	490 J/(K.Kg)

En solución acuosa el vanadio exhibe propiedades muy diferentes; de hecho, una gran cantidad de especies pueden formarse dependiendo al pH que se encuentre la solución.

**Tabla 2.** Características generales del vanadio en disolución acuosa.<sup>6</sup>

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	pH < 2	$V^{2+}$ , $VOH^+$
+3	Azul-verdoso	pH < 2.5	$V_2(OH)_3^{3+}$
	Marrón		$VOH^{2+}$ , $V_2(OH)_2^{4+}$ , $V^{3+}$
+4	Azul marino	pH < 3	$VO^{2+}$ , $VOOH^+$ , $VO_2(OH)_2^{2+}$
	Gris	4 < pH < 10	$VO(OH)_{2(s)}$
	Marrón		$V_8O_{42}^{12-}$
+5	Amarillo claro	1 < pH < 4	$VO_2^+$
	Azul verdoso		$VO_2OH$
	Anaranjado	5 < pH < 7	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ; (n=0-3)
	Incoloro	8 < pH < 10	$VO_3^-$ , $V_2O_6^{2-}$ , $HV_4O_{13}^{5-}$ , $HV_2O_7^{3-}$ $V_4O_{13}^{6-}$ , $HVO_4^{2-}$ , $V_2O_7^{4-}$
		10 < pH < 14	$HVO_4^{2-}$ , $V_2O_7^{4-}$ , $VO_4^{3-}$

El diagrama de Pourbaix, **figura 1**, muestra las propiedades redox del vanadio en función del pH.



**Figura 1.** Diagrama de Pourbaix de vanadio.<sup>7</sup>

Debido a que el vanadio es muy reactivo con respecto al oxígeno, nitrógeno y carbono, es muy raro obtenerlo en un estado muy puro; sin embargo, puede ser preparado mediante el proceso de Boer van Arkel, en este método primero se obtiene el  $Vl_3$  para su posterior descomposición y formación del metal puro, el cual tiene semejanzas con el titanio, ya que es resistente a la corrosión, es duro y de color gris.<sup>5,8</sup>

Industrialmente se usa en las aleaciones de acero y de hierro colado (ferrovanadio), debido a su ductilidad y resistencia al choque. También se usa en la industria del vidrio, en la manufactura de pigmentos y pinturas, síntesis de polímeros, producción de cerámicas y como catalizador en diversos procesos industriales.<sup>5</sup>

El vanadio +3 y +4 se encuentra en algunos sistemas vivos, especialmente en las ascidias y los tunicados<sup>9</sup>. Si bien no ha sido probado que esencial para los humanos, si lo es para algunos mamíferos, tales como los pollos y las ratas, en los cuales su deficiencia causa alteraciones del metabolismo lipídico. En las ratas los compuestos de vanadio son los encargados de regular las hormonas tiroideas en la sangre, de hecho, son capaces de modificar el metabolismo de la glucosa y los lípidos, y pueden producir un efecto diurético y natriurético (sustancia que aumenta la excreción urinaria de ión sodio) e inhibir la actividad de la  $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{ATPasa}$  en riñón, cerebro y corazón.<sup>10</sup>

Estudios recientes han demostrado que los humanos son expuestos a diversos compuestos de vanadio, como consecuencia de las diversas actividades industriales, principalmente de la industria metalúrgica. También se encontrado que los alimentos contienen bajas concentraciones de vanadio (aproximadamente 1ng/g), los cuales se depositan en el hígado, riñones y huesos.<sup>11</sup>

En los últimos años se ha venido comprobando su baja toxicidad, aparte de ser un elemento traza esencial con propiedades anticancerígenas y antidiabéticas (por su papel como agente mimético de la insulina).<sup>11</sup>

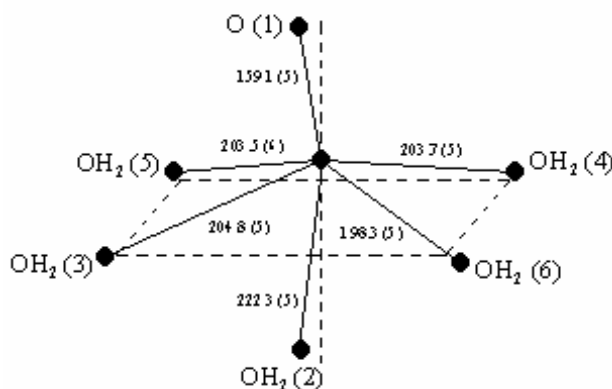
Durante 1.979 y 1.980 fueron publicados una serie de estudios en los cuales se pudo demostrar como el *ortovanadato* ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ), el *metavanadato* ( $\text{NaVO}_3$ ) y el sulfato de vanadilo ( $\text{VOSO}_4$ ) tenían efectos biológicos insulino-miméticos en la captación de la glucosa y el metabolismo en el tejido adiposo *in vitro*.<sup>12</sup>

Estos resultados aceleraron los estudios biológicos del vanadio, ya que en 1.985 Heyliger y colaboradores reportaron el primer tratamiento con vanadato oral a ratas diabéticas insulino-deficientes, ya que la concentración de glucosa en la sangre

disminuía sin observar algún cambio en la concentración de insulina, por lo que fue acreditado al vanadato la habilidad de imitar la actividad de la insulina *in vivo*.<sup>12</sup>

## 1.2. Química del vanadio(IV) y (V)

La química del vanadio(IV) en solución acuosa está basada exclusivamente en la del ion vanadilo  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ , brevemente  $\text{VO}^{2+}$ , **figura 2**,<sup>13</sup> el cual es uno de los iones +2 más estables conocidos.<sup>5,14</sup>



**Figura 2.** Estructura del ion  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  en la sal  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .<sup>13</sup>

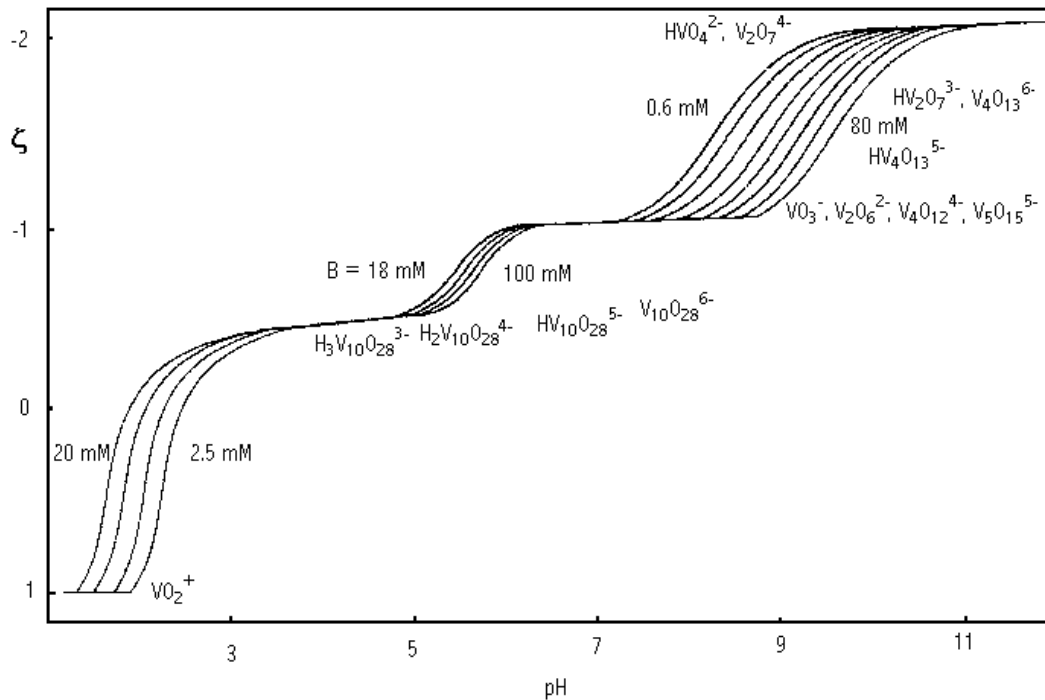
El ión  $\text{VO}^{2+}$  se hidroliza a  $\text{pH} > 3$  formando las especies  $[\text{VOOH}]^+$ ,  $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  y  $\text{VO}(\text{OH})_2$ .<sup>13,15,16</sup>

A  $\text{pH} 4$  precipita  $\text{VO}(\text{OH})_2$  como un sólido gris pardo, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos(IV) de estequiometría todavía no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales cuya estructura corresponden a la fórmula  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]$ <sup>12,13</sup>

Por otra parte el V(V), posee la una configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) en medio ácido o alcalino, pues este óxido es poco soluble en agua.<sup>5</sup>

En disoluciones débilmente ácidas diluidas de vanadio (V), las especies predominantes son el catión vanadilo(V)  $[VO_2(H_5O)_4]^+$ , brevemente  $VO_2^+$  ( $pK_a = 3.30$ ,  $NaClO_4$  0.50 M),<sup>17</sup> la molécula neutra  $[HVO_3]$  ( $pK_a = 3.70$ ,  $NaClO_4$  0.50 M)<sup>15</sup> y el ión metavanadato  $VO_3^-$  ( $pK_a = 7.7$ ,  $NaClO_4$  0.5 M).<sup>18</sup> Sin embargo, cuando el medio es fuertemente ácido, el catión más abundante es el  $VO_2^+$ . Pero, en disoluciones más concentradas se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso,<sup>19,20</sup> así como otros vanadatos de diferente nuclearidad,<sup>21,22</sup> dependiendo del  $pH$  y la concentración total de vanadio(V), **B**.<sup>23</sup>

En la **figura 3**, se puede observar la carga por átomo de vanadio ( $\zeta$ ) en función del  $pH$  para diferentes valores de concentraciones totales de metal **B**. Se puede apreciar tres regiones o zonas bien diferenciadas entre sí, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, separadas por una tercera zona de equilibrios lentos entre  $0.6 < \zeta < 1.0$  la cual se le denomina como *región de inestabilidad*.<sup>18,21</sup>



**Figura 3.** Carga por átomo de vanadio ( $\zeta$ ) en función del  $pH$  y la concentración total de V (V), **B.**<sup>23</sup>

### 1.3. Química de valencia mixta del vanadio(IV, V)

La transferencia de electrones en las reacciones químicas ha sido una temática de estudio desde hace más de 70 años, no solo por el gran número de reacciones que involucran, sino por el hecho de conocer, quizás los más básico en la química y es saber ¿cómo se mueven los electrones?, más específicamente, como siempre buscan pasos de menor energía.

En 1.956, el químico canadiense Rudolph A. Marcus desarrolla una teoría para explicar la tasa de transferencia electrónica en las reacciones químicas. Propuso que la

transferencia ocurría entre los centros metálicos en la que había una especie químicamente donante y otra aceptora; aunque originalmente fue propuesta para las reacciones de esfera externa (dos especies químicas que no están directamente enlazadas), más tarde es ampliada por el también químico Noel S. Hush a las reacciones de esfera interna (dos especies químicas que están enlazadas por un puente químico).<sup>24</sup>

Muchas de estas ideas han tenido su respuesta experimental, y es así como en la actualidad se concluye que considerando el principio de Franck-Condon (que los electrones se mueven a mucho mayor velocidad que los núcleos, y que el intercambio de energía entre electrones y núcleos es ineficiente), todo el conjunto debe estar energéticamente preparado y compensado antes de que se transfiera el electrón. En otras palabras, los enlaces, las distancias, las esferas de solvatación, la estructura electrónica (cuando sea necesario), etc., deben modificarse antes hacia posiciones de mínima energía entre lo que es el donador del electrón y lo que resultaría después de cederlo, ocurriendo lo mismo con el aceptor del electrón.

Posteriormente, en 1.967, Noel S. Hush asoma los primeros indicios sobre la transferencia de electrones en los complejos de valencia mixta, el cual, le define como un complejo que contiene dos átomos metálicos en diferentes estados de oxidación. Considerando que podían existir tres tipos de sistemas.

En el primero, los centros metálicos se encuentran tan lejanos uno del otro, que no se efectúa transferencia de electrones, como se muestra en [1].



Un ejemplo de ello, es el estado de oxidación aparente del plomo en  $Pb_3O_4$ , que puede considerarse como una mezcla de los dos estados de oxidación ordinarios de Pb (IV) y Pb (II).

En el segundo, los dos centros metálicos pueden estar apareados con tal fuerza, que las propiedades de los iones aislados  $2+$  y  $3+$  se pierden y en este caso es más conveniente representar a toda la unidad como dos iones  $+2,5$ .



De mayor interés son los sistemas en los cuales existe un apareamiento modesto entre los centros metálicos, ya que en ellos, es posible inducir una transferencia fotolítica de electrones. Esto significa que se pueden observar las transiciones de intervalencia en los espectros electrónicos (a menudo, en el infrarrojo) de estos complejos. Estos electrones pueden atravesar técnicamente de una superficie a otra, por ejemplo, por transferencia de electrones en la esfera externa, mediante igualación de las energías orbitales por elongación vibracional y contracción de los enlaces metal-ligando.

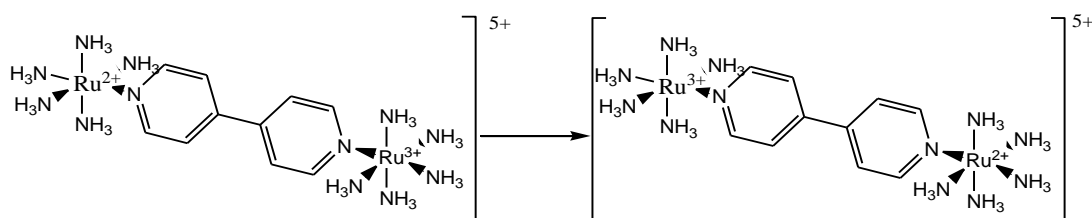


Por ejemplo, el conductor metálico  $Ag_2F$ , contiene capas de átomos de Ag con enlaces metal - metal portadores de carga positiva.

Otro modelo de transferencia electrónica intramolecular clásico es el de Marcus y Hush, que inicialmente se desarrolló para la interpretación de las bandas de transferencia de carga en sólidos, y posteriormente se extendió y se aplicó a las transferencias de carga en los compuestos de valencia mixta organometálicas y orgánicas, así como también en transferencias de carga ligando-metal o metal-ligando.<sup>25</sup>

En este modelo la transferencia electrónica intramolecular ópticamente inducida (de acuerdo con el principio de Frank-Condon), tiene lugar a través de un estado excitado  $(M^+-M)^*$  donde ni el disolvente ni la geometría interna pueden contribuir a relajar la especie. En otras palabras, el nuevo centro oxidado  $M^+$  retiene las distancias de enlace y la esfera de solvatación del centro neutro  $M$ , mientras que el nuevo centro  $M$  retiene las distancias de enlace y la esfera de solvatación del centro oxidado  $M^+$ . Como consecuencia, se observa en el espectro de absorción óptica una banda de transición de intervalencia correspondiente a la excitación vertical o fotoexcitación, que aparece normalmente en la región del infrarrojo cercano.

Uno de los sistemas más ampliamente estudiados es el complejo bimetalico de  $Ru^{2+}/Ru^{3+}$ , donde es usada la 4,4'-bipiridina como puente, **figura 4**. En este complejo se observa una absorción en el infrarrojo a los 1050nm, la cual se debe a la transición de valencia mixta.



**Figura 4.** Complejo de valencia mixta Ru(II,III).

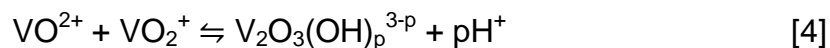
Los complejos de valencia mixta presenta una química de gran interés debido a sus propiedades raras veces son la suma de las propiedades de los dos iones metálicos por separado. Por ejemplo, el  $W^{VI}O_3$  y  $Li_x W^V O_3$  son aislantes, mientras que el compuesto de valencia mixta  $Li_x W_x^V W_{1-x}^{VI} O_3$  es un conductor, los cristales  $K_4Fe^{II}(CN)_6$  y  $Fe_2^{III}(SO_4)_3$  son amarillo pálido, mientras que los cristales de  $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$  son azules oscuros. Otra característica es que las sustancias paramagnéticas pueden volverse ferromagnéticas o diamagnéticas, todo por cambios de estado de oxidación de una parte de los iones metálicos en el sistema.<sup>24</sup>

En 1.955, el químico alemán O. Glemser preparó los primeros óxidos hidratados de vanadio al reducir una suspensión de  $V_2O_5$  en cloruro de amonio concentrado y zinc. Luego de realizar los estudios de cristalografía de rayos X pudo determinar que el compuesto tenía una fórmula de  $V_6O_{20}H_{12}$  y una estructura compatible con una celda unitaria tetragonal.<sup>24</sup>

En la naturaleza es posible encontrar minerales que contienen la valencia mixta del  $V(IV,V)$ , los cuales se conocen con el nombre de vanadil-vanadatos. De estos compuestos se conocen las dimensiones de las celdas unitarias, aunque no se aportan detalles estructurales o sus propiedades físicas.<sup>24</sup>

La valencia mixta de  $V(IV,V)$  produce una coloración intensa que va, desde amarillo ocre hasta un verde casi fosforescente.

En el estudio de la reacción los iones  $VO^{2+}_{(ac)}$  y  $VO_2^+$  para la formación de la especie  $V_2O_3^{3+}$  se obtuvo una constante de asociación de aproximadamente de  $\log \beta = 32$ , la cual, es comparable con el valor de  $\log \beta = 133$  que caracteriza la bien conocida asociación de dos iones  $HCrO_4^-$  para formar el dímero  $Cr_2O_7^{2-}$  en  $KCl$  3.0 M a  $25^\circ C$ .<sup>26</sup>



En este mismo trabajo, se realizó un estudio sobre el sistema  $\text{H}^+$  - V(V) - V(IV), donde se determinó que el sistema estaba conformado por las especies  $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ , con las siguientes constantes de estabilidad:  $\beta_{011}=10^{1.5}$ ,  $\beta_{-211}=10^{-2.82}$ ,  $\beta_{-311}=10^{-7.5}$  y  $\beta_{-411}=10^{-10.5}$ . Sin embargo, no parece formarse el complejo  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{OH})^{2+}$  en cantidades apreciables.<sup>26</sup>

También pudo observarse la hidrólisis del  $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$  en KCl 3.0M a 25°, por medidas simultáneas de *emf*(H) y espectrometría de UV-Vis en la región de 650nm a 1100nm, donde se observó que el  $\text{VO}_2^+$  y los decavanadatos no absorbían, pero sí lo hace el ión  $\text{VO}^{2+}$ , el cual tiene un espectro característico con un máximo ( $\epsilon_{\text{VO}} = 16.6(2) \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) para  $\epsilon = 775 \text{ nm}$ .<sup>24,25</sup>

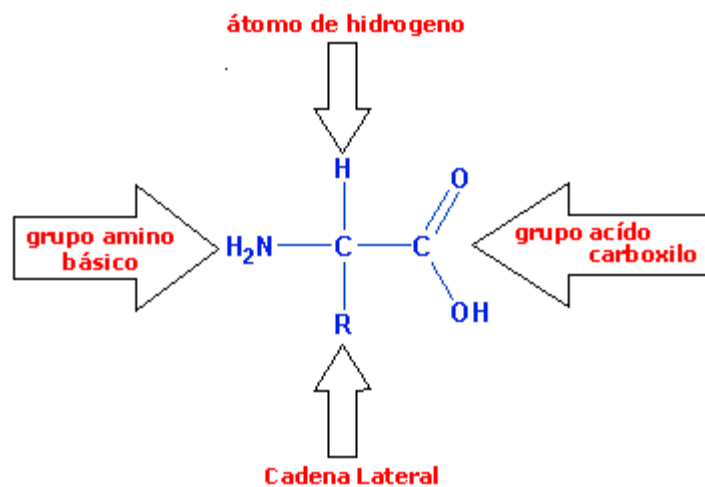
Por otra parte, el ión  $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$  ha sido aislado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.<sup>26</sup>

Ha sido de gran interés el estudio de estos complejos de valencia mixta de V(IV,V) en los últimos años, donde se han usado como ligandos una gran variedad de aminoácidos, tales como, glicina,<sup>27</sup>  $\beta$ -alanina,<sup>28</sup> fenilalanina,<sup>29</sup> valina,<sup>30</sup> así como también, una gran variedad de ácidos, como nitrilotriacético (NTA), nitrilodiacéticopropiónico (NDAP), nitrilotripropiónico (NTP) e iminodiacético (IDA).<sup>26</sup>

## 1.4. Aminoácidos

Los aminoácidos son las unidades elementales constitutivas de las moléculas denominadas proteínas y aunque se conocen cientos de ellos, solo 20 son fundamentales.

Están constituidos por un grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ), enlazado al átomo de  $\text{C}_\alpha$  unido a un grupo carboxílico, ( $-\text{COOH}$ ), un hidrógeno y una cadena R, **figura 5**, donde la variación en la estructuras de estos monómeros origina la gran cantidad de aminoácidos.



**Figura 5.** Estructura general de un aminoácido.<sup>31</sup>

Ya que la diferencia de los aminoácidos está dada por los grupos R, estos se clasifican según varios criterios, entre ellos, la naturaleza polar o no polar de la cadena lateral, dependencia de la presencia de un grupo ácido o básico en la cadena lateral, o por la presencia de grupos funcionales distintos de los ácidos o básicos en la cadena lateral y la naturaleza de estos grupos.

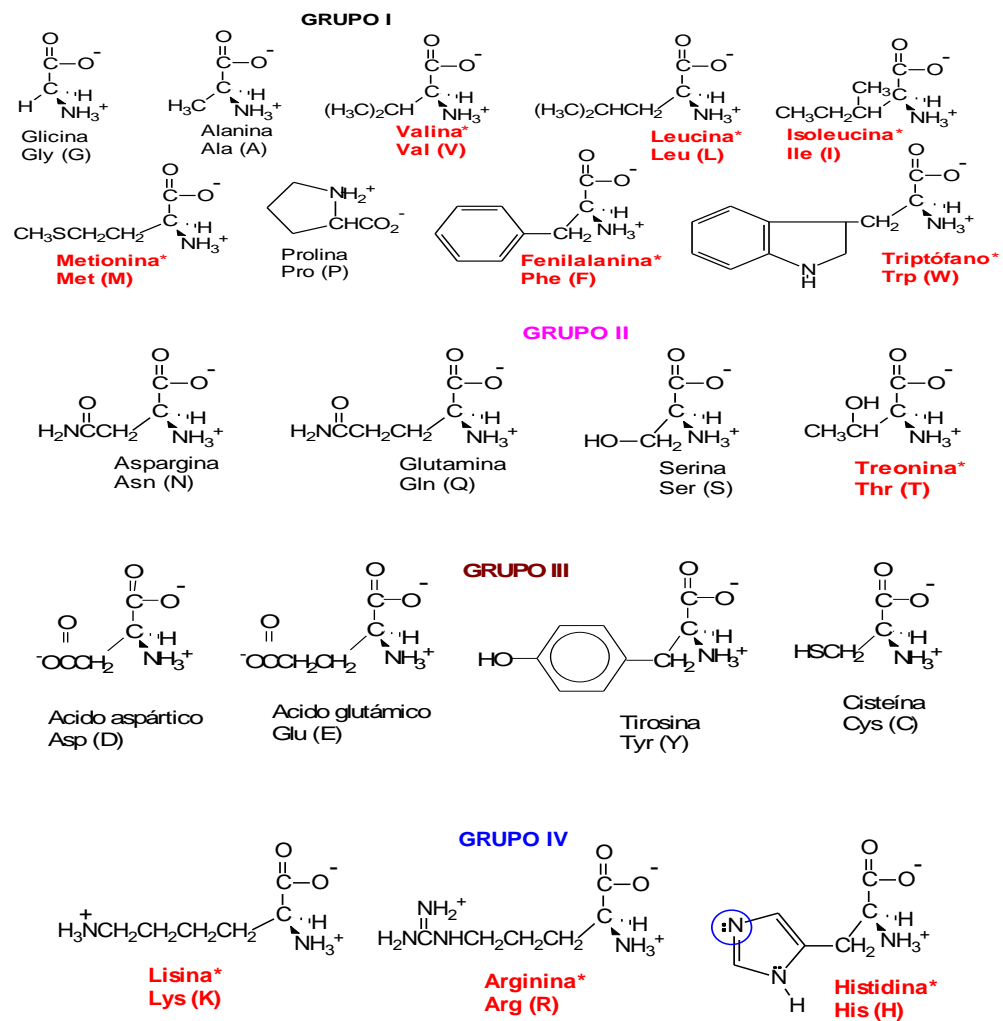
Las propiedades químicas específicas y la formación de especies peptídicas en los aminoácidos va a depender de la naturaleza polar (hidrofílica) o no polar (hidrofóbica) de la cadena lateral. Las cadenas laterales polares poseen átomos electronegativos N, S y O; en cinco de los aminoácidos esenciales las cadenas laterales polares están cargadas a  $pH = 7$ , por lo que son solubles en agua, ya que forman puentes de hidrogeno. Al contrario ocurre con los aminoácidos no polares que contienen solamente átomos de C y H, estos no forman puentes de hidrogeno y por lo tanto son insolubles en agua.<sup>31</sup>

Los átomos de  $C_{\alpha}$  de todos los aminoácidos tienen cuatro clases diferentes de grupos enlazados a ellos (excepto la glicina) por consiguiente son *quirales* por lo que tienen isómeros ópticos. Los aminoácidos obtenidos de las proteínas son *L*-aminoácidos, ya que solo las formas *L* se utilizan en los procesos metabólicos del cuerpo.<sup>31</sup>

Los aminoácidos tienen puntos de fusión relativamente elevados y descomponen habitualmente por encima de  $200^{\circ}C$ . Son muy solubles en agua pero muy poco solubles en disolventes no polares. Poseen momentos dipolares grandes y sus disoluciones acuosas tienen constantes dieléctricas elevadas. Todos estos hechos sugieren que estos compuestos son especies cargadas tanto en las redes cristalinas como en solución.<sup>31</sup>

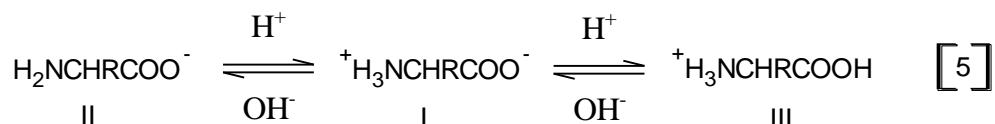
Los 20 aminoácidos que se encuentran en el cuerpo; es decir, los que forman las proteínas pueden subdividirse en cuatro grupos, de acuerdo a los sustituyentes que se encuentren en la cadena lateral, en el grupo I se encuentran los que tienen

sustituyentes no polares, en el grupo II los que poseen sustituyentes no polares ionizables, en el grupo III los que poseen grupos ácidos y en el grupo IV los que tienen grupos básicos, **figura 6.**<sup>32</sup>



**Figura 6.** Aminoácidos esenciales.<sup>32</sup>

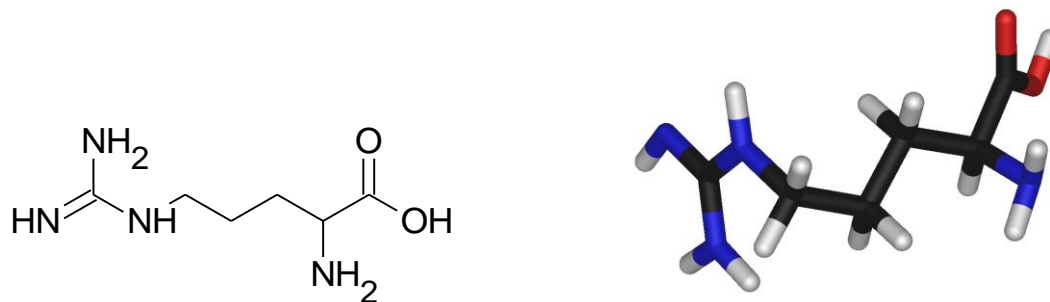
Lo que sucede con una solución de un aminoácido, cuando se la coloca en un campo eléctrico, depende de su acidez o alcalinidad.



En solución bien alcalina hay más aniones II que cationes III, por lo que hay una migración neta del aminoácido hacia el ánodo. En soluciones ácidas, en cambio, se encuentran los cationes III en exceso, por lo que hay una migración neta del aminoácido hacia el cátodo. Si II y III se equilibran exactamente, no hay migración; en tales condiciones existe cualquiera de las moléculas como ión positivo y negativo durante el mismo lapso de tiempo, de modo que cualquier movimiento pequeño en la dirección de uno de los electrodos es anulado por otro igual y contrario hacia el otro electrodo. La concentración del ión hidrógeno de la solución para la cual un aminoácido determinado no migra en un campo eléctrico se conoce como punto isoeléctrico de dicho aminoácido.<sup>33</sup>

#### 1.4.1. Arginina

El ácido 2-amino-5-guanidinopentanoico o más comúnmente llamado arginina, **figura 7**, es una de las biomoléculas primordiales que posee el organismo. Es un aminoácido cristalino, incoloro, soluble en agua y con un punto isoeléctrico de 10,74. Además, es el único aminoácido de origen proteico que posee un grupo guanidino.



**Figura 7.** (a) Estructura de la arginina; (b) Representación 3D de la arginina.<sup>33</sup>

La arginina tiene un rol importante, ya la que puede estimular la función inmunológica al aumentar el número de leucocitos. Además, está involucrada en la síntesis de creatina, poliaminas y el ADN. Hasta ahora han sido identificadas dos vías metabólicas en la que la arginina toma acciones inmunomoduladoras *in vivo*.<sup>31</sup>

La primera es vía “Arginosa”, en ella la arginina es transformada en úrea y ornitina para generar poliaminas como histidina y ácidos nucleicos. Posiblemente, esta vía de síntesis de poliaminas sea el mecanismo por el cual la arginina aumenta la mitótesis de los linfocitos.<sup>31</sup>

Como componente del ciclo de la urea, la arginina se halla directamente relacionada con el ciclo del ácido cítrico y con la oxidación de moléculas de combustible para la obtención de energía.<sup>31</sup>

La segunda vía es un sustrato indispensable para la formación del mediador inflamatorio de óxido nítrico (NO), por conversión de la L-arginina a NO y L-citrulina por el óxido nítrico sintasa (ONS). El NO provoca la relajación muscular en los vasos sanguíneos, lo que hace que el conducto se abra al flujo de la sangre. El óxido nítrico

es una molécula indispensable en el mantenimiento de tono muscular, la coagulación, el sistema inmune y el tracto intestinal y ha sido implicado como un factor en estados patológicos tan diversos como la hipertensión, la cirrosis, sepsis o malnutrición. Por tanto la arginina tiene un papel importante en la síntesis de proteínas, en el metabolismo del ciclo de la úrea, en la síntesis de compuestos de alta energía, creatina y creatina fosfato, síntesis de poliaminas y producción de óxido nítrico.<sup>31</sup>

Además de las funciones específicas bien conocidas relacionadas directamente con su metabolismo, la arginina parece desempeñar otras funciones fisiológicas importantes. Así, es capaz de estimular la secreción de hormonas como insulina, catecolaminas, prolactina y hormona del crecimiento, lo que podría explicar, al menos en parte, el efecto beneficioso de la suplementación con arginina a la dieta de los pacientes en situaciones catabólicas.

Este aminoácido acelera la curación de las heridas y el gasto energético en los estados hipermetabólicos. Estos últimos efectos se atribuyen a la actividad secretagoga sobre la glándula pituitaria y el páncreas con un resultado neto de mayor síntesis de hormona del crecimiento y de insulina.<sup>34</sup>

#### Funciones de la arginina

- Participa en el ciclo de la úrea, regulando la detoxificación del amonio.
- Estimula la liberación de hormonas anabólicas y de factores de crecimiento, incrementando así mismo la secreción de hormonas pituitarias, pancreáticas y suprarrenales.
- Interviene en el proceso de cicatrización y ejerce una actividad reguladora del mismo.

- Participa en la síntesis de poliaminas que modulan la división, diferenciación y crecimiento celulares y es el único sustrato para la síntesis de óxido nítrico (NO). La producción excesiva de NO característica del SRIS (Síndrome de respuesta inflamatoria sistémica), provoca hipotensión y disminución de las resistencias vasculares pulmonares y sistémicas. El NO también se ha implicado en la regulación de la respiración celular y es posiblemente responsable de los trastornos de la utilización de oxígeno en la sepsis.
- La suplementación de arginina mejora la supervivencia en modelos de trauma y hemorragia.
- Mejora el flujo coronario en pacientes con enfermedad coronaria.
- Aumenta el tiempo de claudicación en los pacientes con enfermedad vascular periférica y disminuye la tensión arterial en pacientes con trasplante renal y hemodiálisis. Sin embargo, su utilización en el paciente crítico es objeto de una viva controversia.<sup>34</sup>

En la **tabla 3** se reúnen los valores de  $pK_a$  de la arginina en KCl 3.0M a 25°C.

**Tabla 3.** Valores de  $pK_a$  para la arginina reportados en la bibliografía en KCl 3.0 M a 25°C.<sup>32,34</sup>

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Ref.
$H_3C^{2+} \rightleftharpoons H_2C^+ + H^+$	$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	
2.36 (2)	9.74 (2)	12.56 (2)	32
2.24 (2)	9.23 (2)	11.05 (7)	34

## 1.5. Complejos de V(IV), de V(V) y V(IV,V) con la arginina

### 1.5.1. Sistema H<sup>+</sup>-V(IV)-arginina

Existe muy pocas referencias acerca de los complejos formados en el sistema H<sup>+</sup>-V(IV)-arginina.

En el 2010, Meza F.,<sup>32</sup> estudió la formación de los complejos del sistema H<sup>+</sup>-V(IV)-arginina empleando medidas de *emf*(H) en KCl 3.0M a 25 °C, reportando un conjunto de especies y sus respectivas constantes de formación, mostradas en la **tabla 4**.

**Tabla 4.** Valores de las constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  para el sistema H<sup>+</sup>- V(IV)- arginina, en KCl 3.0 M a 25 °C.<sup>32</sup>

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr}(3\sigma)$
$[\text{H}_2\text{VOC}]^{3+}$	2 1 1	25.00 (3)
$[(\text{OH})_2\text{VO}(\text{HC})]$	-2 1 1	10.3 <10.6
$[\text{H}_4\text{VOC}_2]^{4+}$	4 1 2	48.7 (2)
$[\text{H}_3\text{VOC}_2]^{3+}$	3 1 2	45.96 (3)
$[(\text{OH})\text{VO}(\text{HC})_2]^+$	-1 1 2	36.06 (6)
$\sigma(\theta_c)$	0.014	

### 1.5.2. Sistema H<sup>+</sup>-V(V)-arginina

En cuanto a los complejos formados en el sistema H<sup>+</sup>-V(V)-arginina, Carrillo M.,<sup>34</sup> reporto una serie de especies con sus respectivas constantes de formación en términos de log  $\beta_{pqr}$ , dadas en la **tabla 5**.

**Tabla 5.** Valores de las constantes de formación en términos de log  $\beta_{pqr}$  para el sistema H<sup>+</sup>- V(V)- arginina, en KCl 3.0 M a 25 °C.<sup>34</sup>

Especies	p,q,r	log $\beta_{pqr}$
[H <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> C] <sup>2+</sup>	211	23.43 (8)
[HVO <sub>2</sub> C] <sup>+</sup>	111	21.69 (4)
[H <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	212	40.68 (7)
(OH)VO <sub>2</sub> (HC)	011	17.60 (2)
$\sigma(\theta_c)$	0.026	

### 1.5.3. Sistema H<sup>+</sup>-V(IV,V)-arginina

No existen referencias acerca de la formación de complejos de este sistema.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Actividad y coeficiente de actividad

La actividad de una sustancia es la medida de la concentración efectiva de las especies, la cual, está relacionada con la concentración ( $c$ ), mediante el coeficiente de actividad ( $\gamma$ ).<sup>29</sup>

$$a = \gamma \cdot c \quad [6]$$

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto a la ideal que depende del radio y la carga del ión, de la temperatura de la disolución y de la concentración del electrolito. En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica es mínima, esa capacidad se vuelve constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente

de actividad.<sup>23</sup> En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica, pero para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ión se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga.

En las disoluciones electrolíticas es difícil definir los conceptos de actividad y coeficientes de actividad a diferencia de las no electrolíticas. Esto debido al principio de neutralidad eléctrica, puesto que, además de la especie a estudiar existen en la disolución iones tanto positivos como negativos y no se puede variar uno sin que automáticamente varíe el otro, por lo que es muy complicado medir las actividades individuales de los iones.

Los electrolitos son empleados en estudios de equilibrios en solución, mediante el uso del método del medio iónico; es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte (como KCl 3.0 M) y manteniendo la concentración de las especies reaccionantes y productos mucho más baja que la de los iones del medio, debido a esto es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.<sup>29,30</sup>

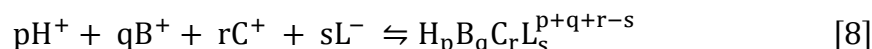
## **2.2. Ley de acción de masas**

En la expresión de la Ley de acción de masas (LAM)[7], el producto de los coeficientes de actividad serán iguales a uno ( $\Phi_{pqr}=1$ ) dependiendo de las condiciones del medio de reacción empleado, en el caso clásico de agua como disolvente, las constantes de estabilidad ( $\beta_{pqr}$ ) pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido; por ejemplo, cuando se emplea KCl 3.0M, las

concentraciones en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r, s) viene dada por ejemplo por la expresión [7].<sup>25</sup>

$$C_{pqsr} = \beta_{pqrs} h^p b^q c^r \ell^s \quad [7]$$

Donde  $h$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\ell$  son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y L involucrados en la reacción [8].



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo general

Determinar la especiación y las correspondientes constantes de estabilidad, de los complejos de valencia mixta formado por el sistemas  $H^+$ -V(IV,V)-arginina, mediante medidas de fuerza electromotrices  $emf(H)$  en KCl 3.0 M a 25°C.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez para el sistema  $H^+$ -arginina, empleando la medida de las fuerzas electromotrices  $emf(H)$  en KCl 3.0M a 25°C.

- Determinar las constantes de estabilidad de los complejos de valencia mixta obtenidos para el sistema  $H^+$ -V(IV,V)-arginina, empleando la medida de las fuerzas electromotrices  $emf(H)$  en KCl 3.0M a 25°C.

#### 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

##### 4.1. Reactivos y disoluciones

- En primer lugar se calibró del material volumétrico (pipetas y buretas).
- Se emplearon y prepararon las siguientes disoluciones.

**Tabla 6.** Reactivos y disoluciones empleadas en este trabajo.

Reactivos	Disoluciones	Método de preparación y análisis
KCl Merck p.a	Medio iónico {mi}	Disolución de medio iónico 3.0 M. Se preparó por pesada de KCl seco a

		110°C, dilución y aforó en atmósfera de N <sub>2</sub> .
HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M	Acido fuerte {H}	Disolución de (K,H) Cl 3.0 M, se preparó por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl; se aforó y se normalizó frente a la solución básica {OH}.
KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M	Base fuerte {OH}	Disolución de K(OH,Cl) 3.0 M, igualmente se preparó por pesada y dilución del KCl, con previa adición de una ampolla de KOH, la disolución se aforó en atmósfera de N <sub>2</sub> y normalizó frente a ftalato ácido de potasio (KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> K TH p.a.	Vanadio(V) {V(V)}	Esta disolución se preparó a partir de una cantidad pasada de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> disuelto en KOH, en KCl 3.0 M, de igual manera por pesada y dilución del KCl, en atmósfera de N <sub>2</sub> , la disolución resultante se valoró con una disolución de Fe(II) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M, normalizada vs KMnO <sub>4</sub> .
VOSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O Merck p.a	Vanadio(IV) {V(IV)}	El vanadio (IV) se empleó por pesada directa de la sal VOSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
Arginina Merck p.a	Ligando	La arginina se empleó por pesada directa del producto comercial seco.
N <sub>2</sub> libre de CO <sub>2</sub>		
Agua tridestilada		

## 4.2. Instrumentos de medida

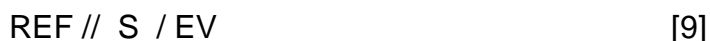
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- Potenciómetro Orion 420 A+.
- Baño – Termostato de agua fabricado en el CES.
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- Material volumétrico calibrado.



**Figura 8.** Equipo empleado en este trabajo.

### 4.3. Método de medida

La medida de  $emf(H)$  es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones  $H^+$  en equilibrio  $h$  se determinó mediante la pila [9], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M,  $Hg_2Cl_2 / Hg$ , Pt.



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [9] viene dado por la ecuación [10], siendo  $E_0$  el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.<sup>35</sup>

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [10]$$

Se puede comprobar el buen funcionamiento de la pila [9], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.<sup>35</sup>

### 4.4. Procedimiento de medida

Las medidas de  $emf(H)$ , se llevaron a cabo valorando disoluciones de 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, termostatzado a 25.0°C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0°C. El reactor estaba provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuales se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución de reactor se mantuvo con agitación magnética bajo atmósfera de  $N_2$ , libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de una amalgama de Zn(Hg), HCl 1.0M, KOH 1.0M y KCl 3.0M, con el fin de eliminar  $O_2$ , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantenían en un ambiente termostatzado a 25.0°C.

El trabajo experimental constó de varios pasos. Primero se realizó una titulación ácido-base fuerte que permitió determinar los parámetros  $E_o$  y  $J$  de la pila [10], esto se denominó *etapa 1*.

Luego se estudió el sistema  $H^+$ -arginina. Culminada la *etapa 1* y sin remover los electrodos, se agregaron cantidades pesadas del ligando, valorando seguidamente desde una bureta con porciones de la disolución {H} (*etapa 2*), con la finalidad de determinar los valores de  $pK_a$  del ligando.

Finalmente, se realizó el estudio del sistema  $H^+$ -V(IV,V)-arginina, de forma similar al sistema anterior, culminada la *etapa 1*, se agregaron cantidades pesadas del ligando, y al disolverse éste completamente, se añadió un volumen de la disolución {V(V)} y seguidamente un peso de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ . Una vez disueltos los compuestos, se añadieron desde una bureta porciones de la disolución {H}/{OH} (*etapa 2*), con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  de las especies formadas. Se utilizaron varias relaciones ligando:metal **R**.

#### 4.5. Tratamiento de datos

Los datos experimentales  $[H, B, C, L, E, J, (v, E)_{np}]_{ns}$  ( $ns$  = número de experimentos,  $np$  = número de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP<sup>36</sup> en dos etapas.

En la etapa 1, se minimizó la función [11] para obtener así los valores definitivos de  $E_0$  y  $J$  de la pila [9].

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

En la etapa 2, para el sistema  $H^+$ -arginina se minimizó la función [12] y para el sistema  $H^+$ -V(IV,V)-arginina se minimizaron las funciones [12], [13] y [14], donde  $\theta_L = ((H - h) / L)$ ,  $\theta_B = ((H - h) / B)$  y  $\theta_C = ((H - h) / C)$ , donde  $L$  = arginina,  $B$  = V(IV) y  $C$  = V(V).

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

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

$$U_4 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [14]$$

Las funciones  $\theta_L^*$ ,  $\theta_B^*$  y  $\theta_C^*$  representan los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de  $nk$  especies  $(p,q,r,s \beta_{pqrs})_{nk}$  en el caso del sistema de cuatro componentes ( $H^+$ -V(IV)-V(V)-arginina).

También fueron empleadas las funciones de fondo, [15], [16] y [17] usando la versión LETAGROP/FONDO<sup>37</sup> del programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

$$U_5 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [15]$$

$$U_6 = \sum(\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [16]$$

$$U_7 = \sum(\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [17]$$

Donde,

$$\theta_{Lf} = \left( \frac{(H - h) - (\sum p C_{p001} + \sum p C_{pqro})}{(L - \sum C_{p001})} \right) \quad [18]$$

$$\theta_{Bf} = \left( \frac{(H - h) - (\sum p C_{p100} + \sum p C_{pors})}{(B - \sum C_{p100})} \right) \quad [19]$$

$$\theta_{Cf} = \left( \frac{(H - h) - (\sum p C_{p010} + \sum p C_{pqos})}{(C - \sum C_{p010})} \right) \quad [20]$$

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [12], [13] y [14] se pueden considerar una función [15] de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqsr}$  y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros  $E_o$  y  $J$  de la ecuación [10] o bien, en las concentraciones totales  $H$ ,  $B$ ,  $C$  y  $L$  de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de  $nk$  especies y  $nks$  errores, se pudo encontrar el modelo  $(p,q,r,\beta_{pqrs})_{nk}$  que en el último termino, incluyó todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [21] o bien, para la desviación típica o estándar, siendo  $n$  el número de puntos experimentales.<sup>29</sup>

$$U = U ( (\beta_{pqsr})_{nk}, (ks)_{nks} ) \quad [21]$$

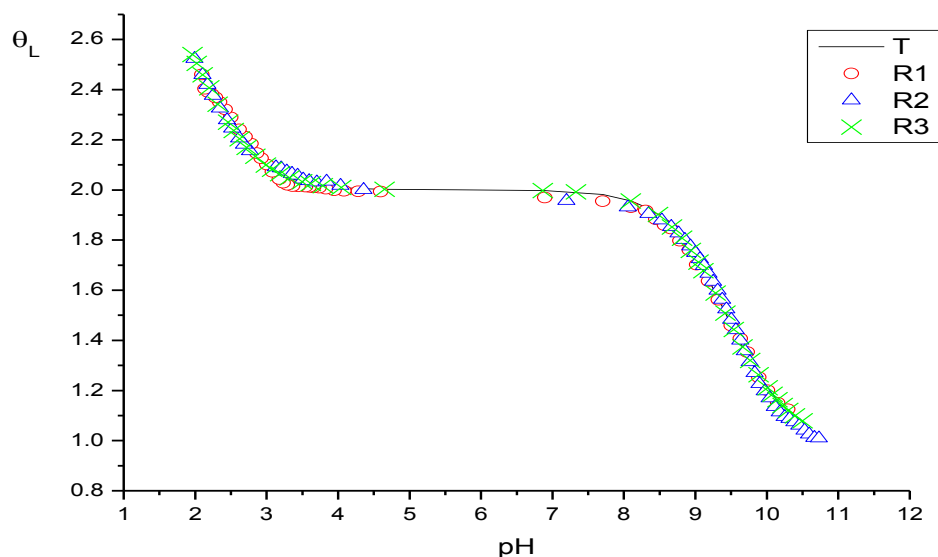
$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [22]$$

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Sistema H<sup>+</sup>- arginina

Los datos obtenidos fueron analizados usando el programa LETAGROP<sup>36</sup>, minimizando la función  $\theta_L(pH)$ , donde  $\theta_L$ , representa al número medio de protones asociados por mol de ligando.

En la **figura 9**, se indica el diagrama de  $\theta_L(pH)$ , donde se observa un buen ajuste entre los datos experimentales (representados por los puntos) y el modelo propuesto (representado por líneas de trazo continuo). El modelo propuesto cumple las siguientes reacciones:



**Figura 9.** Curva  $\theta_L (pH)$  para el sistema H<sup>+</sup>-arginina, usando KCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C, mediante *emf*(H)

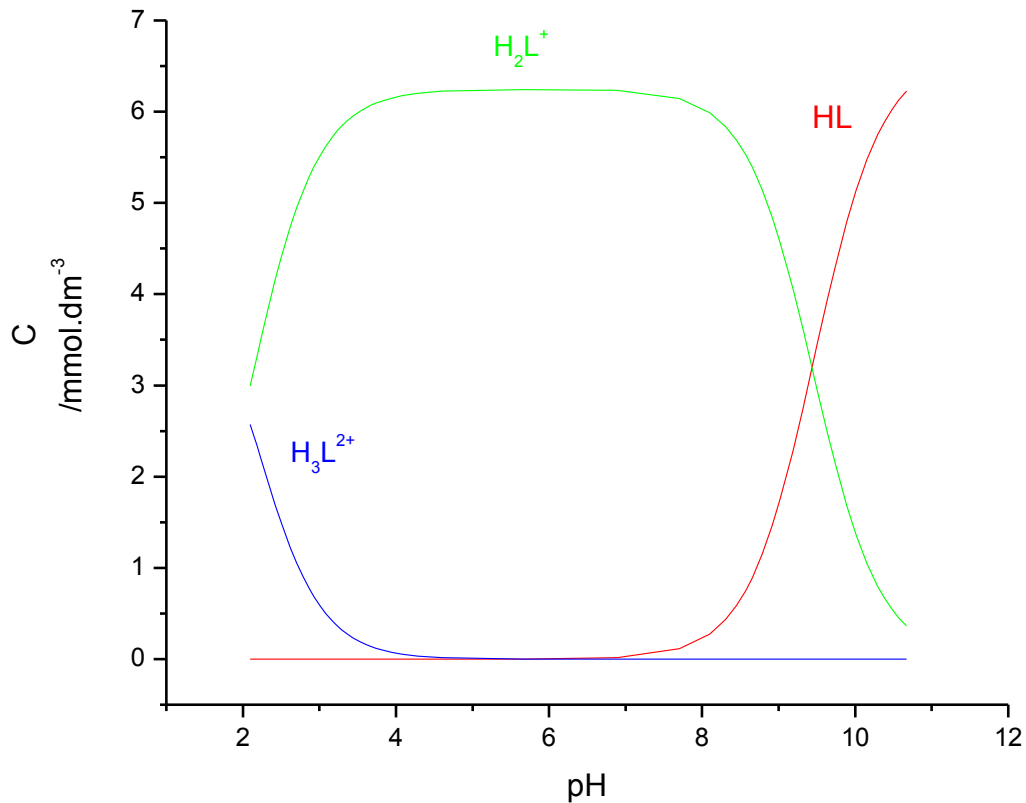
En la **tabla 7**, se resume los valores de las constantes de acidez en términos de  $pK_a$ , para el sistema  $H^+$ -arginina. Los valores de  $pK_{a1}$  representan la disociación del grupo carboxílico, el  $pK_{a2}$  la disociación del grupo amino y el  $pK_{a3}$  la disociación del grupo guanino. Es importante resaltar que para el cálculo de los  $pK_a$  de este sistema, los datos obtenidos por Meza,<sup>32</sup> y los de éste trabajo fueron conjuntamente tratados, con la finalidad de reportar un solo grupo de valores de  $pK_a$ , **tabla 7**.

**Tabla 7.** Valores de  $pK_a$  de la arginina (KCl 3.0M, 25 °C)

Reacción	$pK_a$
$H_3L^{+2} \rightleftharpoons H_2L^+ + H^+$	2.04(1)
$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$	9.43(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	13.46(3)
$\sigma(\theta_L)$	0.06 <sub>3</sub>

De la **figura 10**, coliga que en un intervalo de  $8 \leq pH \leq 12$  predomina la especie neutra (zwiterión) HL, la especie  $H_2L^+$  se encuentra en un intervalo de  $2 \leq pH \leq 9$  y a  $pH$  ácidos se encuentra la especie  $H_3L^{2+}$ .

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 7**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 10**.



**Figura 10.** Diagrama de distribución de especies de la arginina (KCl 3.0M, 25°C)

Se observa que la especie  $H_3L^{2+}$ , predomina a  $pH$  ácidos, no siendo muy abundante. La especie más abundante en un amplio intervalo de  $pH$  es  $H_2L^+$ , mientras que HL, abunda a  $pH \geq 9$ . La intersección entre las curvas representan los valores de  $pK_a$ , de cada reacción descrita en la **tabla 7**.

De forma comparativa en la **tabla 8**, se reúnen los valores de  $pK_a$  de la arginina reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

**Tabla 8.** Tabla comparativa de los  $pK_a$  de la arginina reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, todos en KCl 3.0 M a 25 °C.

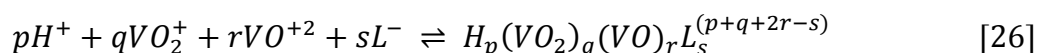
$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$\sigma(\theta_L)$	Ref.
2.24 (2)	9.23 (2)	11.05 (7)	0.026 <sub>6</sub>	34
2.36 (2)	9.74 (2)	12.56 (2)	0.014	32
2.04 (1)	9.43 (2)	13.36 (3)	0.06 <sub>3</sub>	Este trabajo

Se observa que los resultados mostrados en la **tabla 8**, presentan alguna controversia entre los valores de los  $pK_{a3}$  de este sistema, consecuencia de la data experimental, debido a la gran influencia del potencial de unión líquida en la zona alcalina,  $J_{OH}$ , que afecta la determinación inequívoca de este  $pK_a$ .

Si observamos los valores de la dispersión de los trabajos de Carrillo<sup>34</sup> y los de Meza,<sup>32</sup> éstos son bajos, al compararlos con los datos tratados en este trabajo, sin embargo el ajuste de los errores de valores de  $(\theta_L - \theta_{L^*})$  son mucho menores que los obtenidos por Meza y Carrillo por separado, como se ilustra en la **figura 9**.

## 5.2. Sistema H<sup>+</sup>-V(IV,V)-arginina

Los datos del sistema H<sup>+</sup> - V(IV,V) - arginina fueron analizados de acuerdo a la ecuación de reacción general [23], empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.<sup>36</sup>

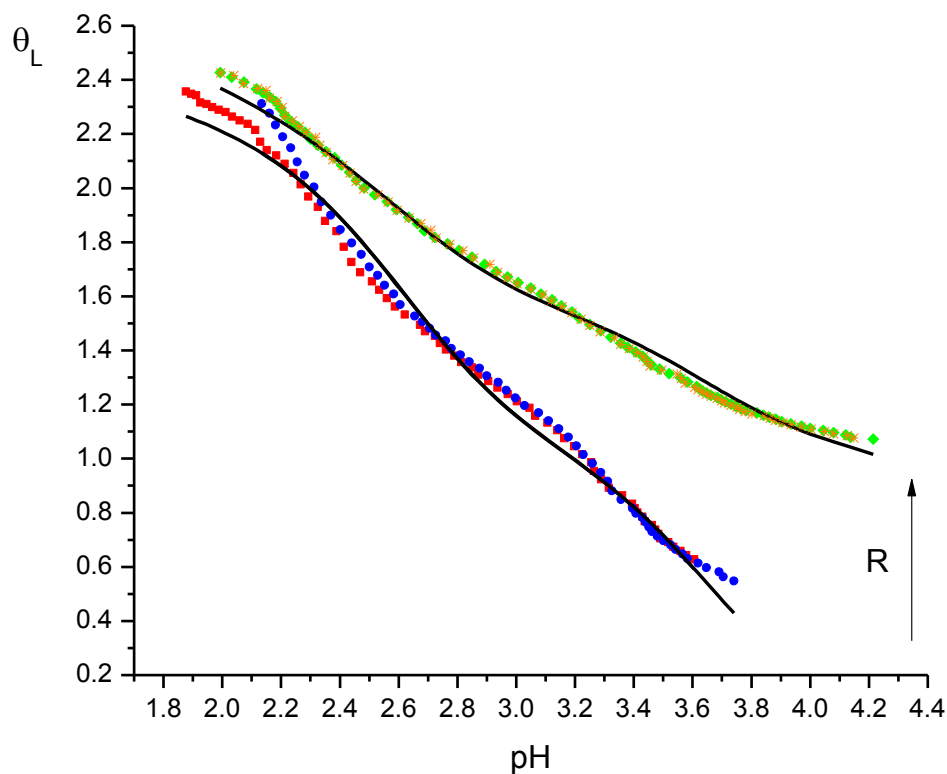


El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue el de las especies [H<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)L]<sup>+4</sup>, (OH)<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)L y [(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)L]<sup>+2</sup>. La **tabla 9**, muestra los resultados obtenidos de las constantes de formación, con las funciones θ<sub>L</sub>, θ<sub>B</sub>, θ<sub>C</sub>, θ<sub>Lf</sub>, θ<sub>Bf</sub> y θ<sub>Cf</sub>. La dispersión más baja se obtuvo al minimizar la función θ<sub>L</sub>, es decir el número medio de protones asociados por mol de arginina.

**Tabla 9.** Constantes de equilibrio de los complejos obtenidos del sistema H<sup>+</sup> - V(IV,V) - arginina (KCl 3.0M, 25 °C).

Especies	log β <sub>pqrs</sub>					
	[H <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )L] <sup>+4</sup>	45.29(3)	45.34(4)	45.36(4)	45.39(4)	45.34(4)
(OH) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )L	32.69(4)	32.76(4)	32.79(4)	32.81(4)	32.77(4)	32.79(3)
[(V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )L] <sup>+2</sup>	40.04(3)	40.06(3)	40.09(3)	40.11(3)	40.06(3)	40.09(3)
σ(θ <sub>L</sub> )	0.0459					
σ(θ <sub>B</sub> )		0.1209				
σ(θ <sub>C</sub> )			0.1201			
σ(θ <sub>Lf</sub> )				0.1208		
σ(θ <sub>Bf</sub> )					0.1210	
σ(θ <sub>Cf</sub> )						0.1204

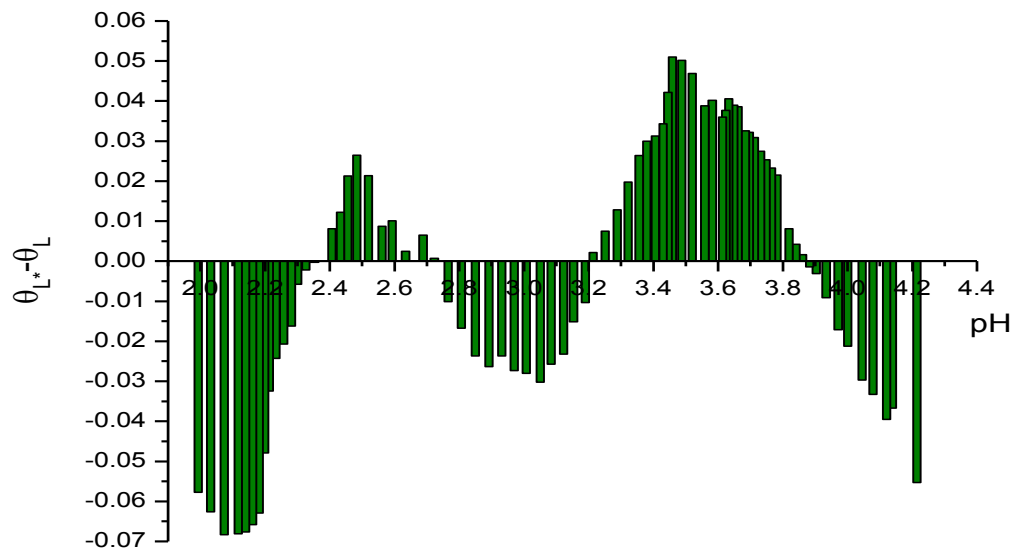
Las **figuras 11, 12 y 13**, se representan los datos experimentales (puntos) y la línea de trazo continuo el modelo calculado, suponiendo los complejos y las correspondientes constantes de formación obtenidas, **tabla 9**, para las relaciones  $R = 1:1:2$  y  $R = 1:1:4$ . Es de señalar que se realizaron experimentos con las relaciones  $R = 1:1:1$  y  $R = 1:1:8$  y el sistema presento inestabilidad en los potenciales para el primer caso y precipitación, para el segundo.



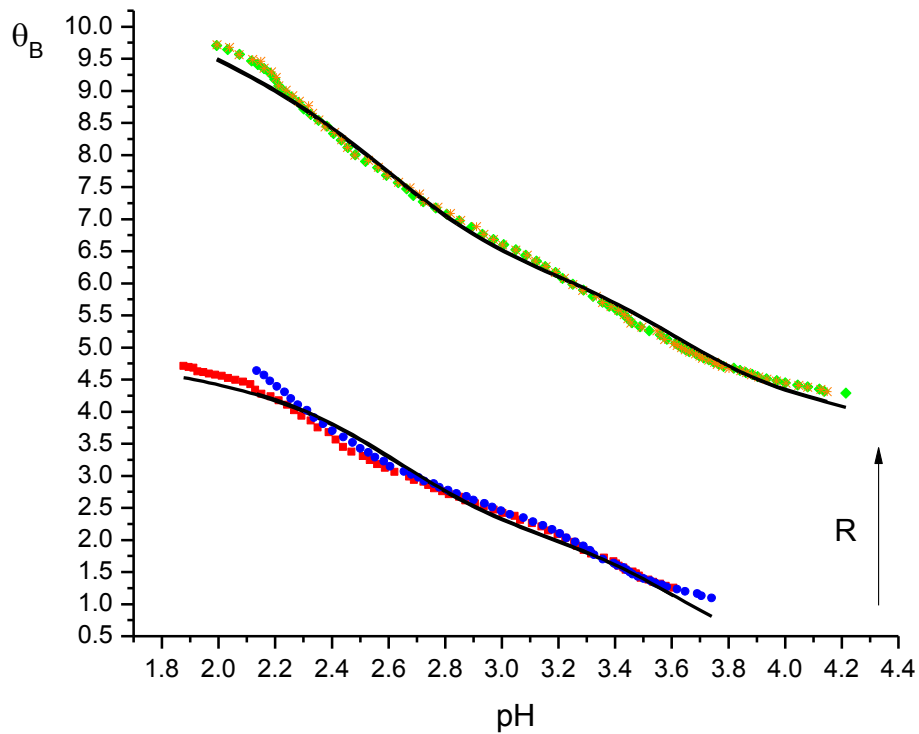
**Figura 11.** Valores de la función  $\theta_L(pH)$  para el sistema  $H^+ - V(IV, V) - \text{arginina}$  ( $\theta_L$  = número medio de protones asociados por mol de arginina) obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

En la **figura 11**, se observa una ligera desviación del modelo respecto a los datos experimentales cuando se emplea la relación  $R = 1:1:2$ . Al aumentar la relación  $R$ , se observa un mejor ajuste de los datos con el modelo de especies propuesto. Las curvas tienden a juntarse en la zona muy ácida, donde prevalece mayoritariamente la especie  $[\text{H}_2(\text{V}_2\text{O}_3)\text{L}]^{+4}$ , tal y como se observa en el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 17**.

Si se grafican los residuales de la función  $\theta_L(\text{pH})$ , se obtiene la **figura 12**, donde se observa una distribución sinusoidal de los errores, este comportamiento permite inferir que el modelo de especies sugerido y los datos experimentales están en buen acuerdo, a pesar de que se trata de un sistema de cuatro componentes, donde cada una de las partes maneja un conjunto de errores independientes pero que son aditivos en los cálculos finales.



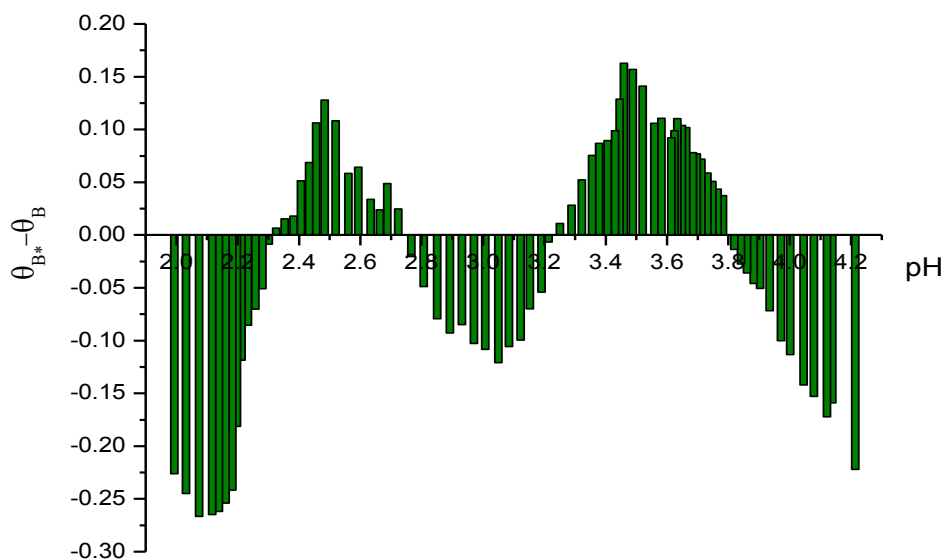
**Figura 12.** Distribución residuales de  $\theta_L(\text{pH})$ .



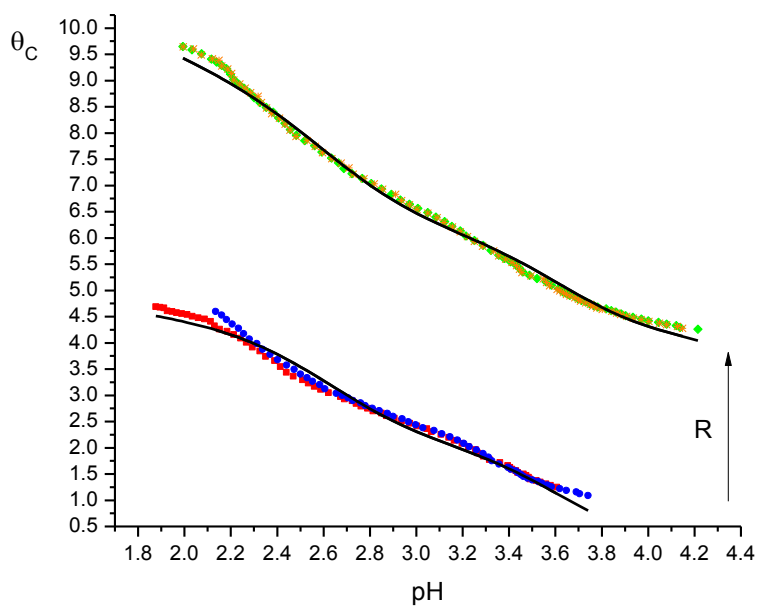
**Figura 13.** Valores de la función  $\theta_B(pH)$  para el sistema  $H^+$ -V(IV,V)-arginina ( $\theta_B$  = número medio de protones asociados por mol de V(IV)) obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

De la **figura 13**, se observa que al aumentar la relación **R**, las curvas se separan marcadamente.

De igual manera, a la función  $\theta_L$ , se graficaron los residuales de la función  $\theta_B(pH)$ , encontrándose un comportamiento similar, **figura 14**.

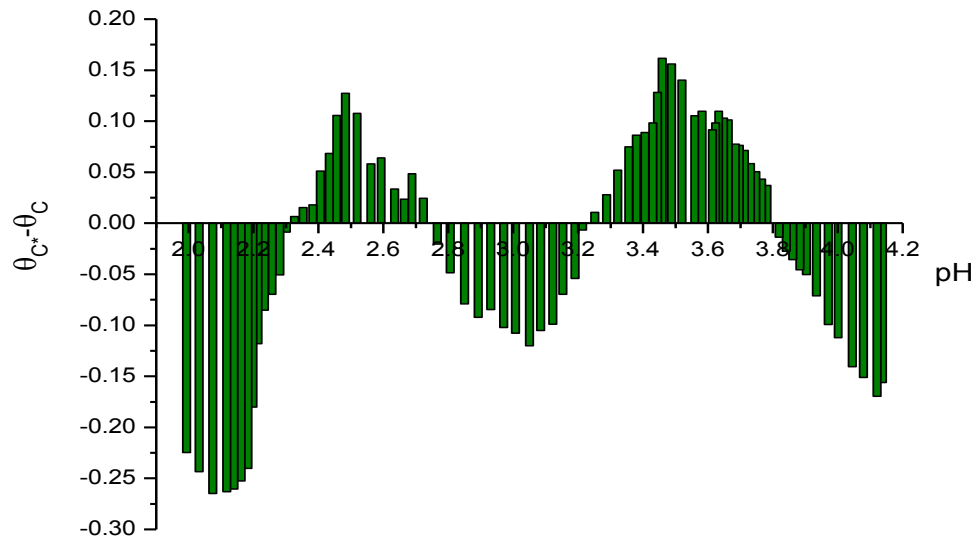


**Figura 14.** Distribución residuales de  $\theta_B(pH)$



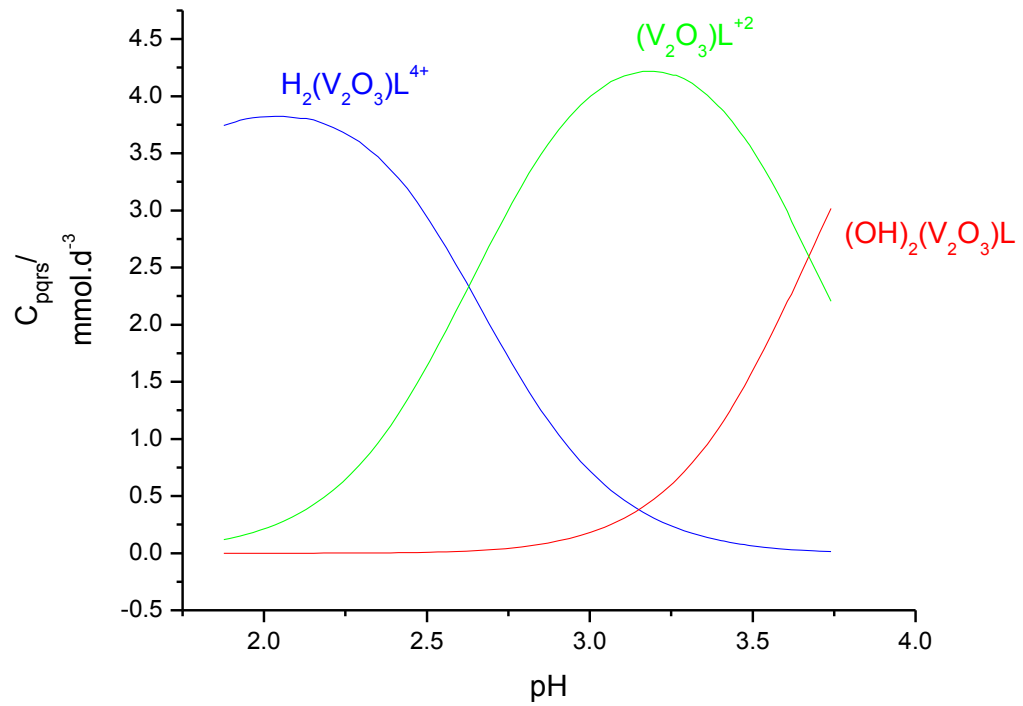
**Figura 15.** Valores de la función  $\theta_C(pH)$  para el sistema  $H^+ - V(IV, V) - \text{arginine}$  ( $\theta_C$  = número medio de protones asociados por mol de  $V(V)$ ) obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

La función  $\theta_C(pH)$  tiene un comportamiento similar a  $\theta_B(pH)$ . La distribución de los errores de los datos al evaluar la función  $\theta_B(pH)$ , se muestran en la **figura 16**.

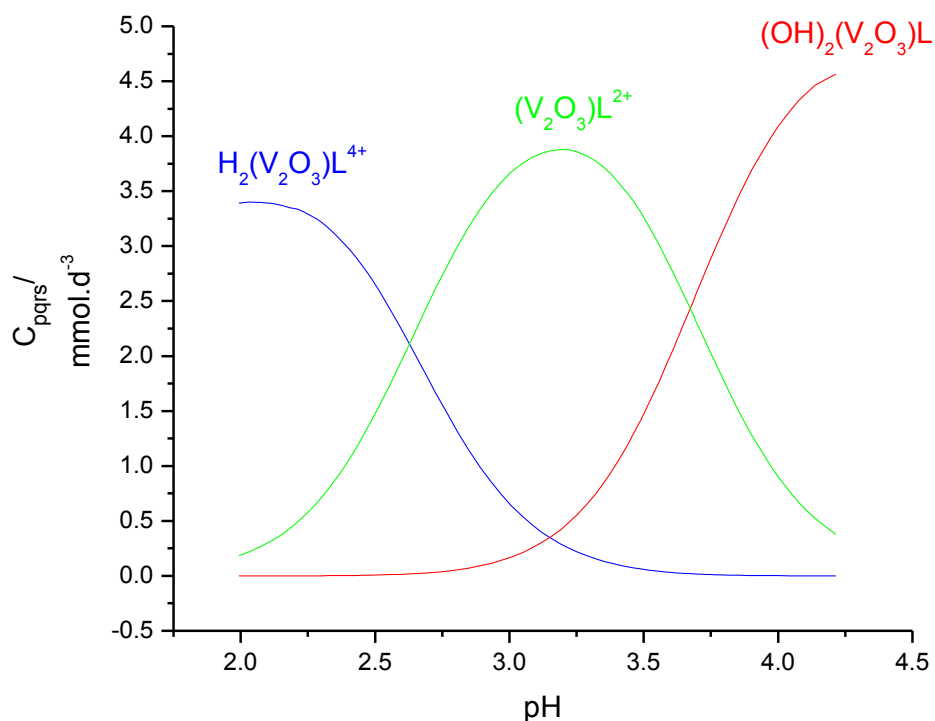


**Figura 16.** Distribución residuales de  $\theta_C(pH)$ .

A partir de los valores de la **tabla 9**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las dos relaciones **R** empleadas, **figuras 17 y 18**.



**Figura 17.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$ -V(V)-V(IV)-arginina para  $R = 1:1:2$  ( $B = 5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), en  $\text{KCl } 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Figura 18.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(V)-V(IV)-arginina para  $R = 1:1:4$  ( $B = 5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), en  $KCl \text{ } 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

En la **figuras 17 y 18**, se observan, que al aumentar la relación  $R$ , aumenta la proporción de la hidroxoespecie  $(OH)_2(V_2O_3)L$ , mientras que las especies  $[H_2(V_2O_3)L]^{4+}$  y  $[(V_2O_3)L]^{2+}$  disminuyen su concentración ligeramente. Estas últimas especies predominan a  $pH < 3.5$ , mientras que el hidroxocomplejo a  $pH > 3.6$ .

A continuación se muestran las estructuras de los complejos propuestos usando el programa de modelaje GaussView.<sup>38</sup> Donde vale acotar que otras especies pueden ser propuestas para las **figuras 19, 20 y 21**, pero no se tienen los datos experimentales para proponer un solo modelo.

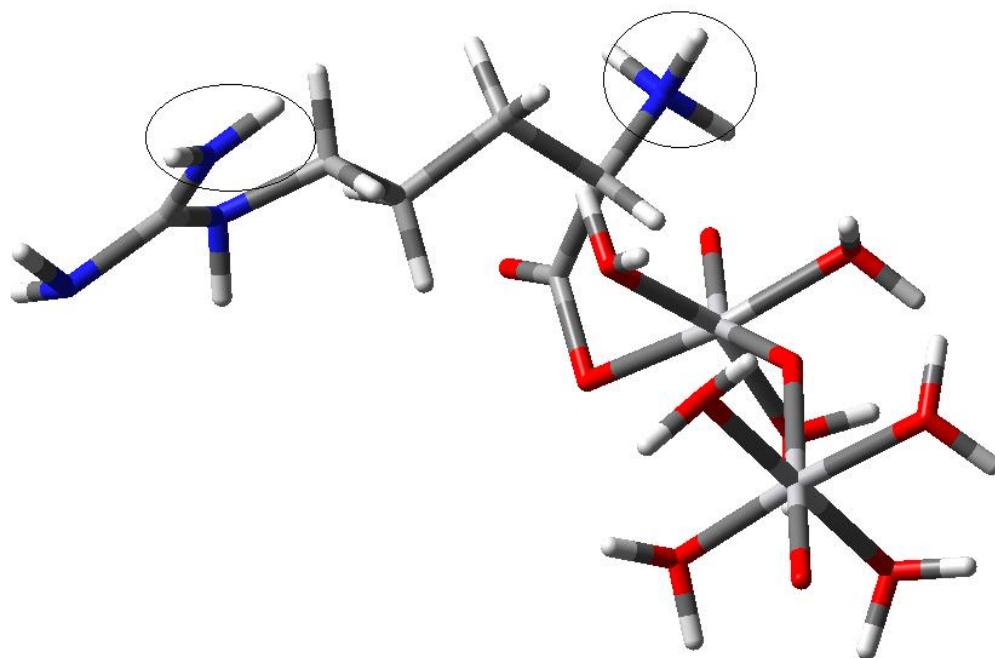


Figura 19. Complejo  $[H_2(V_2O_3)L]^{4+}$

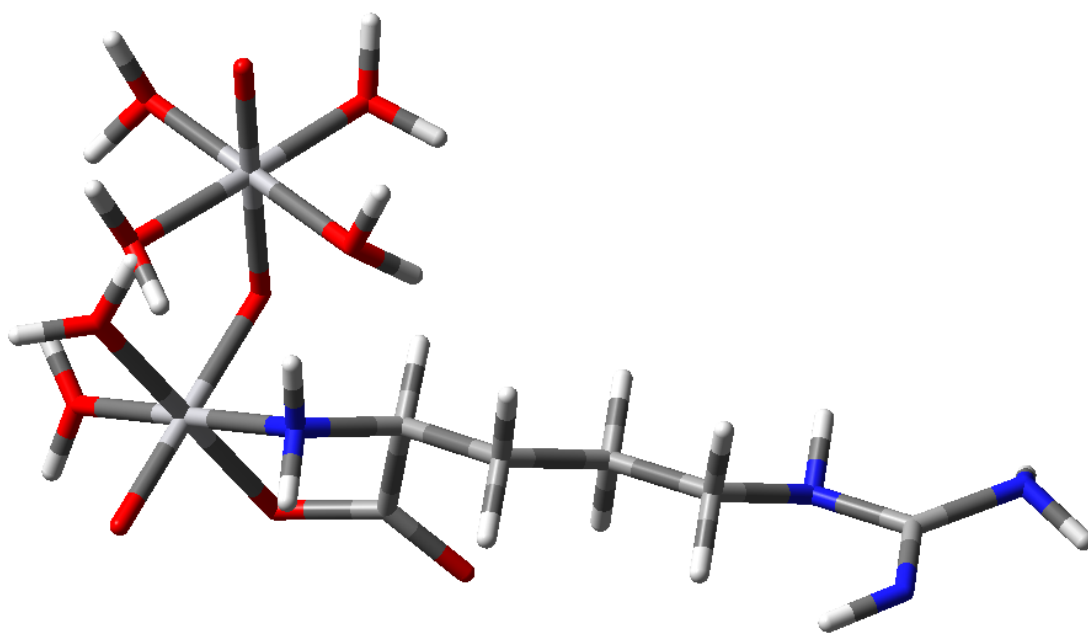
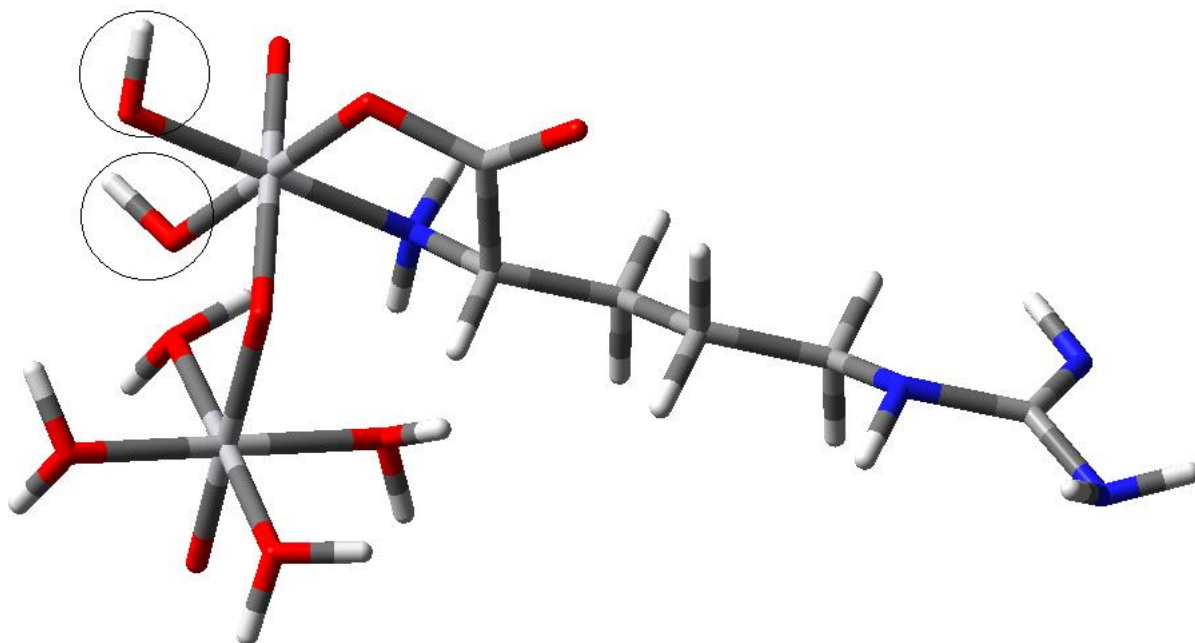


Figura 20. Complejo  $[(V_2O_3)L]^{2+}$



**Figura 21.** Complejo  $(OH)_2(V_2O_3)L$

De forma comparativa se muestra en la **tabla 10**, todas las especies y constantes obtenidas para los sistemas  $H^+$ -V(IV)-arginina,  $H^+$ -V(V)-arginina y  $H^+$ -V(IV,V)-arginina, en donde se puede observar una menor especiación en el sistema de valencia mixta que para los sistemas de 3 componentes, sin embargo, en todos los sistemas parece formarse la especie 2 1 1, obteniéndose en el sistema de valencia mixta una mayor constante de formación. También se puede observar como el sistema  $H^+$ -V(IV,V)-arginina posee una mayor dispersión que los otros sistemas y esto puede atribuirse a la complejidad del sistema estudiado, ya que al agregarle un componente es natural pensar que los errores que se atribuyen a este individualmente afecten al sistema completo.

**Tabla 10.** Especies y constantes de los sistemas  $H^+$ -V(IV)-arginina,  
 $H^+$ -V(V)-arginina y  $H^+$ -V(IV,V)-arginina.

<b>H<sup>+</sup>-V(IV)-arginina</b>		<b>H<sup>+</sup>-V(V)-arginina</b>		<b>H<sup>+</sup>-V(IV,V)-arginina</b>	
<b>Especies</b>	<b>log β<sub>pqr</sub></b>	<b>Especies</b>	<b>log β<sub>pqr</sub></b>	<b>Especies</b>	<b>log β<sub>pqrs</sub></b>
$[H_2VOC]^{3+}$	25.00 (3)	$[H_2VO_2C]^{2+}$	23.43 (8)	$[H_2(V_2O_3)L]^{+4}$	45.29(3)
$[(OH)_2VO(HC)]$	10.3<10.6	$[HVO_2C]^+$	21.69 (4)	$(OH)_2(V_2O_3)L$	32.69(4)
$[H_4VOC_2]^{4+}$	48.7 (2)	$[H_2VO_2C_2]^+$	40.68 (7)	$[(V_2O_3)L]^{+2}$	40.04(3)
$[H_3VOC_2]^{3+}$	45.96 (3)	$(OH)VO_2(HC)$	17.60 (2)	$\sigma(\theta_L)$	0.046
$[(OH)VO(HC)_2]^+$	36.06 (6)	$\sigma(\theta_c)$	0.026		
$\sigma(\theta_c)$	0.014				

## 6. CONCLUSIONES

- Las constantes de acidez para la arginina determinadas por medidas de  $emf(H)$ , utilizando como medio iónico KCl 3.0M a 25°C y el programa de mínimos cuadrados LETAGROP son:  $pK_{a1}=2.04(3)$ ,  $pK_{a2}=9.43(2)$  y  $pK_{a3}=13.46(3)$ , con un  $\sigma(\theta_L)=0.06$
- Las constantes de formación de los complejos de valencia mixta V(IV,V) con arginina determinadas por medidas de  $emf(H)$ , utilizando como medio iónico KCl 3.0M a 25°C y el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, donde el mejor ajuste se obtuvo con  $\theta_L$  son:  $[H_2(V_2O_3)L]^{+4}$   $\log \beta_{pqrs} = 45.29(3)$ ,  $[(V_2O_3)L]^{+2}$  ;  $\log \beta_{pqrs} = 40.04(3)$  y  $(OH)_2(V_2O_3)L$  y  $\log \beta_{pqrs} = 32.69(4)$ , con un  $\sigma(\theta_L) = 0.046$ .
- Para el sistema  $H^+$ -V(IV,V)-arginina se encontró una menor y diferente especiación que para los sistemas  $H^+$ -V(IV)-arginina,  $H^+$ -V(V)-arginina, esto es de esperarse ya que los sistemas de valencia mixta presentan una química donde sus propiedades raras veces son la suma de las propiedades de los dos iones por separado.

## 7. BIBLIOGRAFÍAS

- 
- <sup>1</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, N Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, (91-100 edición) Walter de Gruyter, p. 1071-1075 (1985).
- <sup>2</sup> M.E. Weeks, H.M. Leicester; Discovery of the elements; J. Chem. Ed, Easton, Penn, USA, (1968).
- <sup>3</sup> J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson; Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 3, Pergamon Press (1973).
- <sup>4</sup> N.G. Sefström; Ueber das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckersholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht, *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 97, p. 43 (1831).
- <sup>5</sup> F. Cotton y G. Wilkinson; Advances Inorganic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Editorial LIMUSA, versión en Castellano (1988).
- <sup>6</sup> Ch. Baes, R. Mesmer; The Hydrolysis of cations, Jhon Willey & Sons, Nueva York, p. 199 (1976).
- <sup>7</sup> P. Pourbaix; Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Sol., Editorial Pergamon Press. 5<sup>a</sup> ed, 240 (1966).
- <sup>8</sup> O.N. Carlson, C.V. Owen; Preparation of High-Purity Vanadium Metals by the Iodide Refining Process, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 108, p 88 (1961).
- <sup>9</sup> W.R. Biggs, J.H. Swinehart; Metal Ions in Biological Systems, H. Siegel, Ed., Dekker (1976).

- 
- <sup>10</sup> G. García; *Acta Toxicol. Arg*, vol. 14, p. 32 (2006).
- <sup>11</sup> A. Evangelou; *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, vol. 42, p. 249 (2002).
- <sup>12</sup> E. Tsiani, I.G. Fantus; Vanadium Compounds, Biological Actions and Potencial as Pharmacological Agents, *TEM*, vol. 8 (2), (1997).
- <sup>13</sup> D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey and Sons, New York, p. 197-201, (1976).
- <sup>14</sup> D. Gillard and J.A. Mc.Cleverty: Comprehensive Coordination Chemistry, vol. 3, p.454 (1987).
- <sup>15</sup> Ch. Baes y R. Mesmer., The Hidrolysis of Cations, John Willey & Sons, Nueva York p.199 (1976).
- <sup>16</sup> S. Mateo y F. Brito, *An. Quím.*(Madrid), vol. 68, p. 37 (1972).
- <sup>17</sup> D. Dyrssen, T. Sekine: *Acta Chem. Scand.*,vol. 15, p. 399 (1961).
- <sup>18</sup> F. Brito, N. Ingri: *An. Fís. Quím.*, 56B, p.165 (1959).
- <sup>19</sup> F. Rossotti, H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, vol. 10, p. 957 (1956).
- <sup>20</sup> F. Brito: *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, p. 123 (1966).
- <sup>21</sup> N. Ingri, F. Brito: *Acta Chem. Scand*, vol. 13, p.1971 (1959).
- <sup>22</sup> L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri: *Chemica Scripta*, vol. 22, p. 1254 (1983).

- 
- <sup>23</sup> ML. Araujo; *Termodinámica del Vanadio(V) en Solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
- <sup>24</sup> R.A. Marcus; On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer, *J. Chem. Phys.*, vol. 24, p. 966 (1956).
- <sup>25</sup> Ayala; *Estudio de la formación de complejos de V(IV), V(V) y V(IV,V) con los ácidos picolínico y ácido nicotínico*, Proyecto de Trabajo de Grado de Maestría, Facultad de Ciencias, UCV (2012).
- <sup>26</sup> M.L. Araujo; *“Complejos del ion de valencia mixta,  $V_2O_3^{3+}$  con los ácidos nitrilotriacético (NTA), nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) nitrilotripropiónico (NTP) e iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25°C”*, Trabajo de ascenso, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2002).
- <sup>27</sup> J. Velazquez; *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y la Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
- <sup>28</sup> Mildred del C. Pérez U., *Estudio de formación de complejos de valencia mixta de V(IV,V) con el aminoácido  $\beta$  –alanina*, TEG, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2011).
- <sup>29</sup> J. Davila; *“Estudio de los complejos de valencia mixta V(IV,V) sistema  $V_2O_3^{3+}$ -fenilalanina (KCl 3.0 M, 25°C)”*, TEG, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
- <sup>30</sup> A.C. González; *“Estudio de los complejos de vanadio (IV,V) valencia mixta con aminoácidos. Sistema  $H^+$ -V(IV,V) - valina (KCl 3.0 M, 25° C)”*, TEG, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).

- 
- <sup>31</sup> L. Lehninger; Bioquímica, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983).
- <sup>32</sup> *Francy Mayerling Meza, Estudio de los complejos de vanadio (IV) y arginina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
- <sup>33</sup> D. Marcano y L. Cortes., Fundamentos de Química Orgánica, p. 561(1998).
- <sup>34</sup> Mairhelé Carrillo Rojas, *Estudio de formación de los complejos de Vanadio(V) con la arginina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Fac. de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
- <sup>35</sup> G. Bidermann, L. Sillén; *Arkiv Kemi*, vol. 5, p. 425 (1953).
- <sup>36</sup> L.G. Sillén, B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365 ,377.(1968).
- <sup>37</sup> F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A.Mederos, P.Gili, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández, M.T. Armas, E. Barán. *EMF(H) Data Analysis of Weak Metallic Complexes Using Reduced Formation Functions*. *J. Coord. Chem.*, 58, 501 (2005).
- <sup>38</sup> GaussView: Version 5.0 .8 for Windows, Semichem, Inc., Nueva York (2008).

---

## 8. APÉNDICE

### 8.1. Modelo del sistema H<sup>+</sup>-arginina

$$E_0=414.53, J_H=4.40, H_S=0.0066, H_O=0.100, V_O=53.73$$

VKOH <sub>(mL)</sub>	E <sub>(mv)</sub>	pH	$\theta_L$	$\theta_{L^*}$	$\theta_{L^*}-\theta_L$
0.00	-218.1	10.671	1.111	1.053	-0.058
0.10	-212.1	10.570	1.122	1.067	-0.055
0.20	-206.7	10.479	1.138	1.082	-0.055
0.30	-201.2	10.386	1.155	1.100	-0.055
0.40	-195.9	10.296	1.175	1.121	-0.054
0.60	-187.5	10.154	1.222	1.160	-0.061
0.80	-179.1	10.012	1.271	1.210	-0.061
1.00	-171.9	9.890	1.323	1.260	-0.063
1.30	-162.2	9.726	1.403	1.339	-0.064
1.50	-156.6	9.632	1.457	1.389	-0.068
1.69	-149.1	9.505	1.509	1.461	-0.048
1.99	-138.2	9.321	1.591	1.566	-0.025
2.19	-130.1	9.184	1.647	1.642	-0.005
2.39	-120.5	9.021	1.702	1.722	0.020
2.49	-114.4	8.918	1.730	1.767	0.037
2.59	-106.6	8.786	1.758	1.817	0.059
2.69	-98.9	8.656	1.786	1.858	0.072
2.74	-93.7	8.568	1.800	1.881	0.081
2.79	-86.6	8.448	1.813	1.907	0.093
2.84	-78.3	8.308	1.827	1.931	0.103
2.89	-66.0	8.100	1.841	1.956	0.115
2.94	-42.7	7.706	1.855	1.982	0.127
2.99	5.3	6.895	1.869	1.997	0.128
3.04	77.9	5.668	1.883	2.000	0.117
3.09	141.1	4.599	1.894	2.003	0.109
3.14	159.6	4.286	1.903	2.006	0.102
3.19	171.7	4.082	1.912	2.009	0.096
3.24	179.8	3.945	1.922	2.012	0.091
3.29	186.8	3.827	1.930	2.016	0.086
3.34	192.1	3.737	1.939	2.019	0.081

3.39	196.7	3.659	1.947	2.023	0.076
3.44	200.3	3.598	1.956	2.026	0.071
3.49	203.5	3.544	1.964	2.030	0.066
3.59	209.5	3.443	1.980	2.037	0.057
3.69	214.0	3.367	1.997	2.044	0.047
3.79	218.3	3.294	2.013	2.052	0.039
3.89	221.9	3.233	2.028	2.059	0.031
3.99	225.1	3.179	2.044	2.066	0.023
4.19	230.9	3.081	2.072	2.082	0.010
4.39	235.6	3.002	2.101	2.097	-0.004
4.59	240.0	2.927	2.126	2.113	-0.013
4.78	243.9	2.861	2.147	2.129	-0.018
5.08	248.6	2.782	2.185	2.151	-0.034
5.38	253.3	2.702	2.213	2.176	-0.037
5.78	258.3	2.618	2.252	2.206	-0.046
6.38	265.3	2.500	2.289	2.254	-0.035
6.88	269.8	2.424	2.322	2.289	-0.033
7.48	274.6	2.342	2.351	2.328	-0.023
7.97	278.1	2.284	2.369	2.359	-0.011
8.47	281.3	2.230	2.382	2.388	0.005
8.97	284.2	2.181	2.391	2.415	0.024
9.47	286.7	2.139	2.403	2.438	0.035
9.97	289.2	2.097	2.401	2.462	0.061

## 8.2. Sistema $H^+$ -V(IV,V)-arginina

### 8.2.1. Relación 1:1:2

#### 8.2.1.1. Experimento 1

$H_S=0.00664M$ ,  $B=0.00526M$ ,  $C=0.00528M$ ,  $L=0.01051$ ,  $V_O=56.61mL$ ,  $E=379.0$ ,  $J_H=6.93$

VHCl <sub>(mL)</sub>	E <sub>(mv)</sub>	pH	$\theta_L$	$\theta_{L^*}$	$\theta_{L^*}-\theta_L$
0.30	164.8	3.606	1.255	1.131	-0.125
0.40	166.4	3.579	1.286	1.197	-0.089
0.50	167.6	3.559	1.317	1.246	-0.071
0.60	169.0	3.535	1.348	1.303	-0.045
0.70	170.0	3.518	1.380	1.343	-0.037

0.80	171.6	3.491	1.410	1.406	-0.004
0.90	172.0	3.484	1.443	1.421	-0.021
1.00	172.6	3.474	1.475	1.444	-0.031
1.10	173.3	3.462	1.507	1.471	-0.036
1.20	174.8	3.437	1.537	1.526	-0.010
1.30	175.2	3.430	1.569	1.541	-0.029
1.40	176.3	3.412	1.600	1.580	-0.020
1.50	176.8	3.403	1.632	1.598	-0.035
1.60	177.3	3.395	1.664	1.615	-0.049
1.80	179.3	3.361	1.725	1.683	-0.043
2.00	182.0	3.315	1.783	1.769	-0.014
2.20	183.5	3.290	1.845	1.816	-0.029
2.40	185.0	3.265	1.906	1.861	-0.046
2.60	185.5	3.256	1.972	1.875	-0.096
2.80	187.4	3.224	2.031	1.931	-0.100
3.00	189.0	3.197	2.090	1.976	-0.114
3.20	191.0	3.163	2.147	2.033	-0.114
3.40	192.4	3.140	2.207	2.072	-0.134
3.60	194.4	3.106	2.262	2.129	-0.133
3.80	196.8	3.065	2.314	2.199	-0.115
3.99	198.0	3.045	2.373	2.235	-0.138
4.19	200.5	3.003	2.421	2.312	-0.109
4.39	202.3	2.972	2.473	2.370	-0.104
4.59	204.4	2.937	2.522	2.441	-0.081
4.79	206.3	2.905	2.571	2.509	-0.062
4.99	208.3	2.871	2.617	2.583	-0.033
5.19	209.5	2.850	2.670	2.630	-0.040
5.39	211.7	2.813	2.711	2.719	0.008
5.59	213.1	2.790	2.759	2.778	0.019
5.79	214.8	2.761	2.803	2.852	0.049
5.99	216.0	2.741	2.852	2.905	0.053
6.19	217.0	2.724	2.903	2.950	0.046
6.39	219.0	2.690	2.938	3.041	0.104
6.59	220.0	2.673	2.987	3.087	0.101
6.99	223.1	2.621	3.061	3.232	0.171
7.29	225.0	2.588	3.121	3.320	0.199
7.59	226.7	2.560	3.182	3.398	0.216

---

7.89	228.2	2.534	3.245	3.466	0.221
8.19	229.7	2.509	3.306	3.532	0.227
8.59	232.0	2.470	3.373	3.631	0.258
8.99	233.8	2.440	3.450	3.705	0.255
9.49	235.4	2.413	3.562	3.768	0.206
9.99	236.8	2.389	3.676	3.821	0.145
10.49	239.1	2.350	3.753	3.903	0.151
10.99	240.5	2.326	3.858	3.951	0.093
11.49	242.5	2.293	3.932	4.015	0.083
11.99	244.0	2.267	4.022	4.060	0.038
12.49	245.5	2.242	4.107	4.103	-0.004
12.99	247.2	2.213	4.176	4.149	-0.027
13.49	248.9	2.184	4.236	4.193	-0.044
13.99	250.8	2.152	4.276	4.238	-0.038
14.49	252.2	2.129	4.339	4.270	-0.070
14.99	253.2	2.112	4.425	4.291	-0.134
15.48	254.7	2.086	4.469	4.323	-0.147
15.98	256.3	2.059	4.496	4.354	-0.142
16.48	257.8	2.034	4.522	4.382	-0.140
16.98	259.1	2.012	4.558	4.405	-0.152
17.48	260.5	1.988	4.575	4.429	-0.146
17.98	261.8	1.966	4.594	4.451	-0.143
18.48	263.0	1.946	4.615	4.470	-0.145
18.98	264.2	1.926	4.628	4.488	-0.140
19.48	265.0	1.912	4.682	4.500	-0.182
19.98	266.1	1.894	4.693	4.516	-0.177
20.48	267.1	1.877	4.710	4.530	-0.180

### 8.2.1.2. Experimento 2

$H_S=0.00664M$ ,  $B=0.00524M$ ,  $C=0.00528M$ ,  $L=0.01051$ ,  $V_O=56.61mL$ ,  $E=378.0$ ,  $J_H=7.01$

VHCl <sub>(mL)</sub>	E <sub>(mv)</sub>	pH	$\theta_L$	$\theta_{L^*}$	$\theta_{L^*}-\theta_L$
0.00	158.3	3.741	1.097	0.809	-0.288
0.10	160.4	3.705	1.130	0.893	-0.237
0.20	161.3	3.690	1.165	0.930	-0.235
0.30	163.8	3.648	1.198	1.034	-0.164
0.40	165.5	3.619	1.231	1.105	-0.126
0.50	167.6	3.583	1.263	1.192	-0.071
0.60	168.6	3.566	1.298	1.233	-0.065
0.70	170.0	3.543	1.331	1.291	-0.041
0.80	171.0	3.526	1.365	1.331	-0.035
0.90	172.5	3.501	1.398	1.390	-0.008
1.00	173.7	3.480	1.432	1.437	0.006
1.10	174.8	3.462	1.465	1.479	0.014
1.20	175.4	3.452	1.500	1.502	0.002
1.30	176.1	3.440	1.534	1.528	-0.007
1.40	176.7	3.430	1.569	1.549	-0.020
1.50	178.0	3.408	1.602	1.596	-0.006
1.60	178.7	3.396	1.636	1.621	-0.015
1.80	181.0	3.357	1.701	1.699	-0.002
2.00	182.8	3.326	1.767	1.757	-0.010
2.20	183.7	3.311	1.837	1.786	-0.051
2.40	185.1	3.288	1.904	1.829	-0.074
2.60	186.7	3.260	1.970	1.878	-0.092
2.80	188.6	3.228	2.034	1.934	-0.100
3.00	190.0	3.205	2.099	1.974	-0.125
3.20	191.6	3.178	2.164	2.020	-0.144
3.40	193.5	3.146	2.226	2.074	-0.152
3.60	195.6	3.110	2.286	2.134	-0.152
3.80	197.6	3.076	2.345	2.192	-0.153
3.99	200.4	3.029	2.398	2.277	-0.121
4.19	202.3	2.997	2.455	2.336	-0.119
4.39	204.1	2.966	2.512	2.395	-0.117
4.59	205.7	2.939	2.570	2.450	-0.121

---

4.79	208.0	2.900	2.620	2.532	-0.088
4.99	209.5	2.875	2.676	2.588	-0.088
5.19	211.6	2.840	2.724	2.671	-0.054
5.39	213.3	2.811	2.775	2.740	-0.035
5.59	215.2	2.779	2.822	2.821	-0.001
5.79	216.3	2.760	2.878	2.869	-0.010
5.99	218.3	2.726	2.920	2.958	0.038
6.19	219.5	2.706	2.973	3.013	0.040
6.39	221.0	2.681	3.019	3.082	0.063
6.59	222.5	2.655	3.063	3.152	0.089
6.99	225.5	2.605	3.147	3.292	0.145
7.29	226.8	2.583	3.225	3.353	0.127
7.59	228.6	2.552	3.291	3.435	0.144
7.89	230.0	2.529	3.363	3.498	0.136
8.19	231.6	2.501	3.427	3.569	0.142
8.59	233.3	2.473	3.520	3.641	0.121
8.99	235.2	2.441	3.604	3.720	0.116
9.49	237.5	2.402	3.703	3.810	0.107
9.99	239.4	2.370	3.809	3.880	0.071
10.49	241.3	2.337	3.909	3.946	0.038
10.99	242.8	2.312	4.019	3.996	-0.023
11.49	244.7	2.280	4.106	4.055	-0.050
11.99	246.2	2.255	4.205	4.100	-0.105
12.49	247.5	2.233	4.309	4.136	-0.173
12.99	249.1	2.206	4.391	4.179	-0.212
13.49	250.5	2.182	4.479	4.214	-0.264
13.99	251.8	2.160	4.567	4.246	-0.321
14.49	253.3	2.135	4.635	4.280	-0.355

---

## 8.2.2. Relación 1:1:4

### 8.2.2.1. Experimento 1

$H_S=0.01974M$ ,  $B=0.0512M$ ,  $C=0.00515M$ ,  $L=0.02048$ ,  $V_O=56.61mL$ ,  $E=378.9$ ,  $J_H=8.44$

VHCl <sub>(mL)</sub>	E <sub>(mv)</sub>	pH	$\theta_L$	$\theta_{L^*}$	$\theta_{L^*}-\theta_L$
0.80	128.6	4.214	4.287	4.065	-0.222
0.90	133.1	4.138	4.319	4.159	-0.159
1.00	134.1	4.121	4.352	4.180	-0.172
1.10	136.6	4.079	4.385	4.232	-0.153
1.20	138.6	4.045	4.417	4.275	-0.142
1.30	141.2	4.001	4.449	4.336	-0.113
1.40	143.0	3.971	4.482	4.382	-0.100
1.50	145.2	3.934	4.514	4.442	-0.072
1.60	147.0	3.903	4.547	4.496	-0.051
1.70	148.2	3.883	4.579	4.533	-0.046
1.80	149.5	3.861	4.612	4.576	-0.036
1.90	150.7	3.841	4.645	4.617	-0.028
2.00	152.0	3.819	4.677	4.664	-0.014
2.10	154.2	3.782	4.709	4.746	0.037
2.20	155.2	3.765	4.741	4.785	0.044
2.30	156.2	3.748	4.774	4.825	0.051
2.40	157.2	3.731	4.807	4.865	0.059
2.50	158.3	3.712	4.839	4.911	0.072
2.60	159.2	3.697	4.872	4.949	0.077
2.70	160.0	3.684	4.904	4.982	0.078
2.80	161.3	3.662	4.936	5.038	0.102
2.90	162.1	3.648	4.969	5.073	0.104
3.00	163.0	3.633	5.001	5.112	0.110
3.10	163.5	3.624	5.034	5.133	0.099
3.20	164.1	3.614	5.067	5.159	0.092
3.40	166.0	3.582	5.131	5.242	0.111
3.60	167.4	3.559	5.196	5.302	0.106
3.80	169.7	3.520	5.259	5.400	0.141
3.99	171.6	3.488	5.322	5.479	0.157
4.19	173.3	3.459	5.385	5.548	0.163
4.39	174.1	3.445	5.451	5.580	0.129

4.59	175.0	3.430	5.516	5.615	0.099
4.79	176.4	3.406	5.580	5.669	0.089
4.99	178.0	3.379	5.642	5.729	0.087
5.19	179.4	3.356	5.705	5.781	0.075
5.49	181.4	3.322	5.800	5.852	0.052
5.79	183.4	3.288	5.893	5.921	0.028
6.09	185.6	3.251	5.985	5.996	0.011
6.39	187.8	3.214	6.076	6.069	-0.007
6.69	189.2	3.190	6.170	6.116	-0.054
6.99	191.4	3.153	6.259	6.189	-0.070
7.29	193.2	3.122	6.349	6.250	-0.099
7.59	195.5	3.084	6.435	6.329	-0.106
7.89	197.5	3.050	6.522	6.401	-0.121
8.19	200.0	3.007	6.603	6.495	-0.108
8.49	202.2	2.970	6.685	6.582	-0.103
8.79	204.5	2.931	6.763	6.678	-0.085
9.19	206.8	2.892	6.873	6.780	-0.093
9.59	209.3	2.850	6.978	6.899	-0.079
9.99	211.9	2.806	7.078	7.029	-0.049
10.39	214.3	2.766	7.177	7.157	-0.020
10.79	216.8	2.723	7.271	7.295	0.025
11.19	218.9	2.688	7.367	7.416	0.049
11.59	220.3	2.664	7.474	7.497	0.024
11.99	222.1	2.634	7.570	7.604	0.034
12.49	224.5	2.593	7.682	7.747	0.064
12.99	226.4	2.561	7.802	7.860	0.058
13.49	228.9	2.519	7.900	8.008	0.108
13.99	231.0	2.483	8.003	8.131	0.128
14.49	232.6	2.456	8.116	8.222	0.106
14.99	234.0	2.433	8.233	8.301	0.069
15.48	235.6	2.406	8.338	8.390	0.052
15.98	237.0	2.382	8.447	8.465	0.018
16.48	238.7	2.353	8.539	8.555	0.016
16.98	240.3	2.326	8.630	8.637	0.007
17.48	241.8	2.301	8.721	8.712	-0.009
17.98	243.0	2.281	8.821	8.771	-0.051
18.48	244.4	2.257	8.907	8.837	-0.070

18.98	245.8	2.233	8.988	8.903	-0.086
19.48	247.0	2.213	9.076	8.957	-0.119
19.98	247.9	2.198	9.179	8.997	-0.181
20.48	248.8	2.182	9.279	9.037	-0.242
20.98	250.1	2.161	9.347	9.093	-0.254
21.48	251.4	2.139	9.410	9.148	-0.262
21.98	252.7	2.117	9.466	9.202	-0.265
22.98	255.2	2.074	9.568	9.302	-0.267
23.98	257.7	2.032	9.643	9.398	-0.245
24.98	260.0	1.993	9.709	9.483	-0.226

### 8.2.2.2. Experimento 2

$H_S=0.01974M$ ,  $B=0.0511M$ ,  $C=0.00515M$ ,  $L=0.02048$ ,  $V_O=56.61mL$ ,  $E=378.4$ ,  $J_H=17.28$

VHCl <sub>(mL)</sub>	E <sub>(mv)</sub>	pH	$\theta_L$	$\theta_{L^*}$	$\theta_{L^*}-\theta_L$
0.90	131.9	4.148	4.313	4.157	-0.156
1.00	133.2	4.126	4.347	4.184	-0.163
1.10	136.0	4.079	4.379	4.242	-0.138
1.20	137.8	4.049	4.412	4.281	-0.131
1.30	140.5	4.003	4.444	4.344	-0.101
1.40	142.5	3.969	4.477	4.395	-0.082
1.50	144.5	3.935	4.509	4.450	-0.060
1.60	146.2	3.907	4.542	4.500	-0.042
1.70	147.7	3.881	4.574	4.547	-0.027
1.80	148.7	3.864	4.607	4.580	-0.028
1.90	149.9	3.844	4.640	4.620	-0.020
2.00	152.4	3.802	4.671	4.711	0.039
2.10	153.8	3.778	4.704	4.764	0.060
2.20	154.9	3.760	4.736	4.807	0.071
2.30	155.4	3.751	4.770	4.827	0.057
2.40	156.6	3.731	4.802	4.876	0.074
2.50	157.9	3.709	4.834	4.929	0.095
2.60	158.4	3.700	4.867	4.950	0.083
2.70	159.4	3.684	4.900	4.993	0.093
2.80	160.6	3.663	4.932	5.044	0.112
2.90	161.5	3.648	4.964	5.083	0.119

3.00	162.3	3.634	4.997	5.118	0.121
3.10	163.2	3.619	5.029	5.157	0.127
3.20	163.9	3.607	5.062	5.187	0.125
3.40	165.8	3.575	5.126	5.269	0.143
3.60	166.6	3.562	5.193	5.304	0.111
3.80	167.4	3.548	5.259	5.338	0.079
3.99	170.6	3.494	5.319	5.473	0.154
4.19	172.9	3.455	5.381	5.567	0.186
4.39	173.5	3.445	5.448	5.591	0.143
4.59	174.3	3.432	5.513	5.622	0.109
4.79	175.4	3.413	5.578	5.665	0.087
4.99	177.0	3.386	5.641	5.725	0.085
5.19	178.8	3.356	5.702	5.792	0.089
5.49	180.1	3.334	5.800	5.838	0.039
5.79	183.0	3.285	5.890	5.939	0.050
6.09	185.0	3.251	5.982	6.007	0.025
6.39	186.8	3.220	6.076	6.068	-0.008
6.69	188.6	3.190	6.168	6.128	-0.040
6.99	190.6	3.156	6.258	6.194	-0.064
7.29	192.8	3.119	6.346	6.269	-0.077
7.59	194.5	3.090	6.437	6.328	-0.108
7.89	196.9	3.050	6.520	6.414	-0.106
8.19	199.7	3.002	6.599	6.520	-0.079
8.49	201.6	2.970	6.683	6.596	-0.088
8.79	203.6	2.936	6.765	6.680	-0.086
9.19	205.1	2.911	6.885	6.745	-0.139
9.59	208.4	2.855	6.981	6.899	-0.082
9.99	210.6	2.818	7.087	7.009	-0.079
10.39	213.2	2.774	7.185	7.145	-0.039
10.79	216.0	2.727	7.274	7.300	0.026
11.19	217.0	2.710	7.391	7.357	-0.034
11.59	219.0	2.676	7.488	7.473	-0.015
11.99	221.4	2.635	7.573	7.614	0.042
12.49	223.8	2.595	7.686	7.758	0.072
12.99	225.6	2.564	7.808	7.865	0.058
13.49	227.7	2.529	7.918	7.990	0.072
13.99	230.6	2.481	8.000	8.157	0.157

---

14.49	232.1	2.455	8.116	8.243	0.127
14.99	233.4	2.434	8.236	8.316	0.080
15.48	234.8	2.410	8.350	8.393	0.043
15.98	236.8	2.376	8.436	8.501	0.066
16.48	238.1	2.354	8.545	8.570	0.025
16.98	239.4	2.332	8.650	8.636	-0.014
17.48	240.3	2.317	8.771	8.682	-0.089
17.98	242.2	2.285	8.839	8.776	-0.063
18.48	243.6	2.262	8.926	8.843	-0.084
18.98	245.0	2.238	9.008	8.908	-0.100
19.48	246.5	2.213	9.079	8.976	-0.103
19.98	247.0	2.204	9.208	8.999	-0.209
20.48	248.1	2.186	9.296	9.047	-0.249
20.98	249.6	2.161	9.351	9.112	-0.240
21.48	250.3	2.149	9.460	9.142	-0.318
21.98	252.0	2.120	9.488	9.212	-0.276
22.98	254.8	2.073	9.566	9.324	-0.242
23.98	256.9	2.038	9.681	9.405	-0.276
24.98	259.5	1.994	9.720	9.501	-0.219