

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESPECIACION DE LOS COMPLEJOS DEL SISTEMA H^+ - V(IV,V)- IDA

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Natascha Gabriela Egurrola Díaz, para optar al título de Licenciada en Química

Caracas, mayo 2014

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

ESPECIACION DE LOS COMPLEJOS DEL SISTEMA H^+ - V(IV,V)- IDA

presentado por la Br. Natascha Gabriela Egurrola Díaz, C.I. 17.857.082, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos establecidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José D. Martínez
(Tutor)

Dra. Marisol Ortega
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

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

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

ESPECIACION DE LOS COMPLEJOS DEL SISTEMA H^+ - V(IV,V)- IDA

que presenta la Br. Natascha Egurrola Diaz, C.I. 17.857.082, para aspirar al Título de Licenciada en Química, ha sido revisado por nosotros y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

AGRADECIMIENTOS

A mi gran guía Dios, por darme a esas personas de gran corazón que están presentes en mi vida. Por llenarme de voluntad, paciencia y perseverancia.

A mi mamá Belkys Díaz y mi papá Gabriel Egurrola, por su enorme dedicación y cariño.

A mis hermanos, Gabriel, Daniela y Oscar, por no dejar que desistiera, por brindarme la ayuda y motivación cuando no sabía que hacer.

A mis profesores y amigos Mary Lorena Araujo, José Daniel Martínez, Marisol Ortega, Vito Lubes, Karla Carbonell, Mari Carmen Bullón, Carlos Chinaa, por la dedicación que tienen en la enseñanza de la química, por haberme brindado su amistad, por la motivación que día a día necesité y recibí de ellos.

A mis grandes amigos, con quienes compartí buenos y malos momentos, a quienes me acompañaron en este compromiso, a quienes me ayudaron, apoyaron y rieron conmigo: Grener García, Mayira Pérez, Mariely Rumbos, María Alejandra Granadillo, Lorieth Cartaya, Ángel Acevedo, Yubaray Linares, Maricarmen Rodríguez , David Camacho, Erwin Misel, Yureima Bello y Gladys Bello

A todos mi especial e inmenso agradecimiento.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas: H⁺-IDA, H⁺-V(IV)-IDA y H⁺-V(IV,V)-IDA, empleando medidas de fuerzas electromotrices *emf*(H) en KCl 3.0 M a 25°C. Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

Tabla I. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00L}$ y pK_a del sistema H⁺-IDA obtenidos en KCl 3.0 M a 25°C.

Reacciones	$\log \beta_{p00L} (3\sigma)$	pK_a
$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	9.77(2)	2.05(2)
$L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^-$	12.99(1)	3.22(3)
$L^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	15.04(1)	9.77(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.021	

Tabla II. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$ del sistema H⁺-V(IV)-IDA, obtenidos en KCl 3.0 M a 25°C.

Especies	Modelo	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$
$[H_3VOL]^{3+}$	3,1,1	17.14(4)
$[HVOL]^+$	1,1,1	12.3(1)
VOL	0,1,1	7.7 < 8.2
$[VOL_2]^{2-}$	0,1,2	15.2 < 15.6
$[HVOL_2]^-$	1,1,2	22.19(5)
H_2VOL_2	2,1,2	25.30(5)
$[H_4VOL_2]^{2+}$	4,1,2	29.8(1)
$\sigma(\theta_L)$	0.036	

Tabla III. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqrs}}$ del sistema H^+ -V(IV,V)-IDA, obtenidos en KCl 3.0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{\text{pqrs}} (3\sigma)$		
$[\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{4+}$	45.67(2)	45.68(7)	45.67(6)
$[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$	41.14(4)	41.2(1)	41.2(1)
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$	38.54(5)	38.6(1)	38.6(1)
$(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$	35.53(5)	35.6(2)	35.6(1)
$[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$	31.2(1)	31.2 < 31.4	31.2 < 31.4
$[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2-}$	24.5(2)	24.6 < 24.9	24.5 < 24.8
$[\text{H}_5\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{4+}$	68.56(4)	68.65(4)	68.72(3)
$[\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$	65.7<66.0	66.3(1)	66.3(1)
$[\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2+}$	64.01(8)	64.2(1)	64.2(1)
$[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$	61.5(1)	61.8(1)	61.94(9)
$\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2$	58.95(6)	59.16(8)	59.33(7)
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$	54.8(2)	54.8(2)	54.9(2)
$[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2-}$	49.0(2)	48.6 < 48.8	48.7(2)
$[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_3]^-$	71.7(1)	71.66(7)	71.61(6)
$\sigma(\theta_L)$	0.042		
$\sigma(\theta_B)$		0.129	
$\sigma(\theta_C)$			0.101

ÍNDICE

Símbolos	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Química del vanadio (IV) y (V)	3
1.2. Complejos del vanadio de valencia mixta (IV, V)	8
1.3. Química del ligando, ácido iminodiacético (IDA)	10
1.4. Complejos V(IV)- IDA	13
1.5. Complejos V(V)- IDA	14
1.6. Complejos V(IV,V)- IDA	15
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	16
2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad	17
2.2. Medidas de fuerzas electromotrices	21
3.OBJETIVOS	23
3.1. Objetivo general	24
3.2. Objetivos específicos	24
4. PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1. Reactivos y disoluciones a emplear	26
4.1.1. Reactivos	26
4.1.2. Disoluciones	26
4.2. Equipo de medida	27
4.3. Tratamiento de los datos	28
5. RESULTADOS Y DISCUSION	32
5.1. Sistema H^+ - ácido iminodiacético (IDA)	33
5.2. Sistema H^+ - V(IV)- ácido iminodiacético (IDA)	36
5.3. Sistema H^+ - V(IV,V)- ácido iminodiacético (IDA)	47
6. CONCLUSIÓN	64

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
8. APÉNDICE	72
8.1. Sistema H^+ - ácido iminodiacético (IDA)	73
8.2. Sistema H^+ - V(IV)- ácido iminodiacético (IDA)	79
8.3. Sistema H^+ - V(IV,V)- ácido iminodiacético (IDA)	92

SÍMBOLOS

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

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del vanadio (IV) y (V)

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

El vanadio se encuentra en muchos yacimientos, pero en pocos de ellos se encuentra concentrado, obteniéndose gran parte del elemento del petróleo venezolano. Los minerales más importantes que contienen vanadio son, la carnotita $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la vanadinita $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. El vanadio metálico es insoluble en la mayoría de los ácidos no oxidantes y en álcalis. Sin embargo, reacciona rápidamente con ácido nítrico y con disolución de peroxodisulfato.³

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

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

El vanadio en estado de oxidación (IV) presenta disoluciones de color azul y su química está basada exclusivamente en el ión vanadilo $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, brevemente VO^{2+} , **figura 1**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando las especies VOOH^+ , $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$.⁶⁻¹⁰ A $\text{pH} = 4$ precipita el hidróxido gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$, este se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos (IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$,²⁰ $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-n}$.¹¹

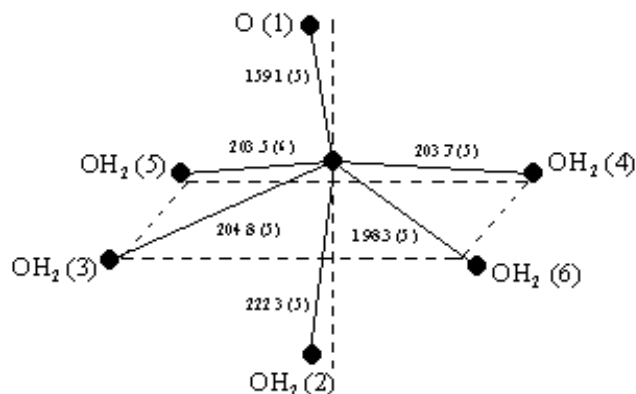


Figura 1. Estructura del ión vanadilo en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.⁹

El vanadio (IV) es el estado de oxidación más estable bajo condiciones ordinarias, las disoluciones acuosas de V(III) son oxidadas por el aire a V(IV) y el V(V) es reducido a V(IV) por agentes reductores suaves. Los compuestos de vanadio (IV) se caracterizan por ser paramagnéticos, presentando a temperatura ambiente valores de $\mu = 1.7 - 1.8$ M.B, como corresponde a un electrón desapareado (d^1).¹²

Los compuestos de vanadio (IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo (VO^{2+}) de configuración electrónica externa d^1 . La química del vanadio (IV) está dominada por la formación de oxo-especies y se conoce un amplio

intervalo de compuestos del ion vanadilo VO^{2+} . Este catión es uno de los iones diatómicos más estables que se conocen, tiene una geometría de bipirámide tetragonal.^{13,14}

Además los complejos del ion VO^{2+} son muy estables, particularmente con ligandos que poseen átomos donadores electronegativos como el F, N y el O.¹⁵ Cuando el ligando es polidentado, el ion VO^{2+} al igual que otros iones metálicos, forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados, debido al efecto quelato.¹⁶ La mayoría de estos complejos son de color azul marino, característico del ion VO^{2+} que presenta bandas en el IR, en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace $\text{V}=\text{O}$, este es bastante fuerte y posee carácter parcialmente de triple enlace con la distancia $\text{V}=\text{O}$ muy corta (1.55 – 1.68) Å.^{17,18}

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



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

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

El vanadio (V) por su parte, tiene una configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el pentóxido de vanadio (V_2O_5) en medio ácido o alcalino, pues este óxido es poco soluble en agua. El catión V^{5+} no existe en disolución acuosa, donde se presenta normalmente como el catión VO_2^+ , aunque en disoluciones de H_2SO_4 muy concentradas se ha detectado el catión $V_2O_3^{4+}$.¹⁹

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

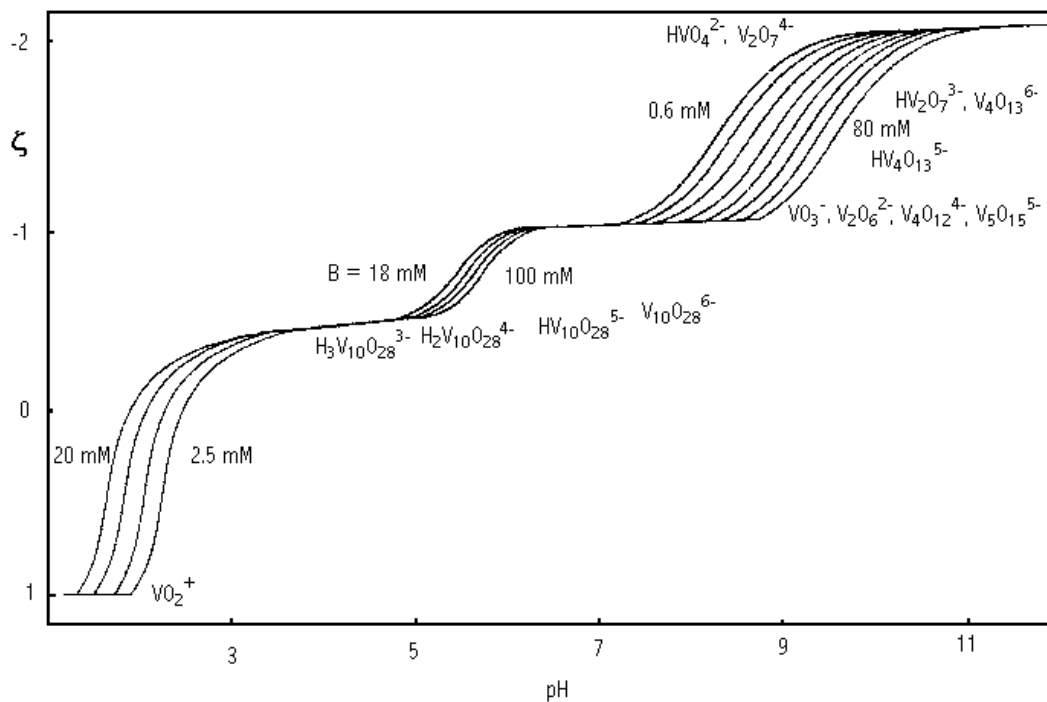


Figura 2. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de V (V), **B**.

En la figura anterior, se pueden apreciar tres regiones o zonas bien diferenciadas entre sí, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, separadas por una tercera zona de equilibrios lentos entre $0.6 < \zeta < 1.0$ denominada *región de inestabilidad*.²⁰⁻²³ En medio ácido el ion de color amarillo pálido $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_8^+$ se condensa para formar una serie de decavanadatos $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{n-6}$ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso, que sufren una despolimerización lenta para formar en medio alcalino especies incoloras de estructuras tetraédricas y un menor grado de condensación.²⁴

En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan, el catión vanadio (V), $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$ NaClO₄ a 0.50 M),²⁵ y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$ NaCl 0.5 M).²⁶ En medio ácido a neutro, se forman una serie de decavanadatos así como otros vanadatos de diferente nuclearidad dependiendo del *pH* y de la concentración total de vanadio (V) en solución.²⁷

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

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

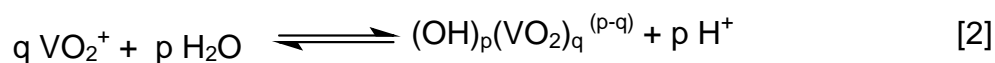


Tabla 2. Constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ (KCl 3.0 M, 25 °C).²⁸

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

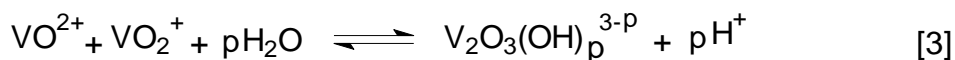
1.2 Complejos de vanadio de valencia mixta (IV, V)

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, su característica principal son sus estados de oxidación diferentes, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplazan estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos. En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico. Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son más evidentes. Entre ambos

extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.²⁹

Desde comienzos del siglo XVIII se conoce la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.³⁰

Cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio (IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. El modelo que mejor ajustó fue el formado por las especies $V_2O_3^{3+}$, $V_2O_3(OH)_2^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $V_2O_3(OH)_4^-$, con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{011} = 10^{1.51(3)}$, $\beta_{-211} = 10^{-2.82(3)}$, $\beta_{-311} = 10^{-7.5(1)}$ y $\beta_{-411} = 10^{-10.5(1)}$, según la reacción general [3].²⁸



El ión $V_2O_3^{3+}$ también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.³¹

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

En la **tabla 3**, se exponen las diferentes especies y constantes de formación, de la hidrólisis del ion $V_2O_3^{3+}$, obtenidas en KCl 3.0 M, según el nivel de reacción [3].²⁹

Tabla 3. Especies y constantes de la hidrólisis del ion $V_2O_3^{3+}$ (KCl 3.0 M, 25 °C), según el nivel de reacción [3].²⁹

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

1.3. Química del ligando, ácido iminodiacético (IDA)

El ácido iminodiacético (IDA) es un ligando tridentado. Este ácido iminopolicarboxílico posee la estructura mostrada en la en la **figura 3**. Es un ácido diprótico que posee dos grupos carboxílicos y un nitrógeno básico, el cual es capaz de asociar otro protón y formar una especie ácida H_3C^+ , esto ha sido confirmado por medidas de IR y RMN.^{33, 34}

Por otra parte, el ácido iminodiacético es capaz de coordinarse con una gran cantidad de iones metálicos para formar complejos con relaciones ligando: metal $R = 1:1$ y $2:1$.

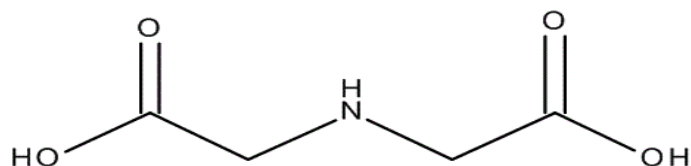


Figura 3. Estructura química del ácido iminodiacético.

En 1942 y 1943 Brintzinger y Pfeiffer,^{35,36} caracterizaron algunos complejos metálicos de algunos ácidos iminopolicarboxílicos. En 1945, Schwarzenbach y col.,³⁷ iniciaron un estudio sobre la habilidad de formación de complejos de estas sustancias desde un punto de vista fisicoquímico, y desarrollaron una teoría basada en las constantes de disociación de los ácidos y la estabilidad de los complejos que ellos forman. Estos ligandos forman complejos estables con muchos cationes bajo condiciones variables, pero no son detectables por cualquier reactivo común. Schwarzenbach se refirió a ellos como complexonas, se observó que en estos compuestos los grupos α - aminoácidos son la base estructural para la formación del complejo, en donde un grupo carboximetil está enlazado a un átomo de nitrógeno; posteriormente concluyó que debe contener al menos un grupo $-N(CH_2COOH)_2$, siendo el más simple de ellos el ácido iminodiacético.^{34,36}

El ácido iminodiacético forma con el ion calcio complejos muy estables, solubles en agua, por ello tiene cierta aplicación para corregir la dureza del agua.³⁷

El IDA también es utilizado para realizar gammagrafía de la vesícula biliar, realizada en el departamento de medicina nuclear, con el propósito de evaluar problemas en el hígado y/o las vías biliares.³⁸

En la **tabla 4** se muestran los valores de las constantes de acidez en términos de pK_a reportadas en diferentes escalas de actividades, para el sistema H^+ -ácido iminodiacético (IDA) a 25°C.

Tabla 4. Constantes de acidez reportadas en la bibliografía en términos de pK_a en diferentes escalas de actividades, para el sistema H^+ -ácido iminodiacético (IDA) a 25°C.

Condiciones mi, T °C	pK_1	pK_2	pK_3	Ref.
KCl 3.0 M, 25°C	1.08	3.85	9.60	24
KCl 0.2M, 25°C		2.54	9.29	39
NaNO ₃ 1.0M, 25°C		2.65	9.16	40
KNO ₃ 0.1M, 25°C		2.63(1)	9.32(1)	41
KNO ₃ 0.1M, 35°C		2.85	9.22	42
KNO ₃ 0.1M, 25°C		2.73	9.33	43
KNO ₃ 0.1M, 25°C		-	8.50	44
KNO ₃ 0.1M, 25°C		2.77(4)	9.40(3)	45
NaClO ₄ 0.1M, 25 °C		2.59(1)	9.28(1)	46
NaClO ₄ 0.5M, 25 °C	1.76(1)	2.56(1)	9.17(1)	47
NaClO ₄ 0.5M, 25 °C		2.57	9.12	48
NaClO ₄ 1.0M, 25 °C		2.64	9.32	49
NaClO ₄ 3.0M, 25 °C	1.92(4)	2.77(3)	9.68(5)	50

Nota: en algunos trabajo no se reportan los errores de los pK_a .

Se observa que los valores de pK_a de este sistema son bastante similares entre sí, a pesar de estar reportados en diferentes escalas de actividades. Tan solo una sola referencia fue encontrada en las mismas condiciones que serán empleadas en este estudio, KCl 3.0 M y 25 °C.

1.4 Complejos V(IV)- IDA

En la **tabla 5**, se resumen los trabajos encontrados en la bibliografía sobre el estudio de la formación de complejos del sistema H^+ -V(IV)-IDA, en diferentes medios iónicos.

Tabla 5. Especiación y constantes de formación del sistema H^+ -V(IV)-IDA reportados en la bibliografía en diferentes condiciones experimentales.

Complejo	$\log \beta_{pqr}$					
VOL	-16.37(6)	8.84(2)	8.98(3)	9.22(15)	9.30	
[HVOL] ⁺					11.25	
[H ₃ VOL] ⁺³	16.53(8)					
[VOL ₂] ²⁻		15.32(6)				
[HVOL ₂] ⁻		20.08(9)				
[H(VO) ₂ L] ⁺³	-26.16(4)					
[OHVOL] ⁻	-22.16(5)					-5.5
[(OH) ₂ (VO) ₂ L ₂] ²⁻		9.56(4)			-8.21	
Referencias	24	39	41	45	49	51

E. Alberico y col.⁵¹ en 1994, empleando medidas de EPR indican la presencia de los complejos [HVOL]⁺, VOL y [OHVOL]⁻. No reportan constantes de formación de estas especies

De la tabla anterior se deduce que la especiación de este sistema presenta controversia. No está del todo claro cuáles son las especies que se forman en este sistema.

1.5. Complejos V(V)- IDA

En la **tabla 6**, se resumen los trabajos encontrados en la bibliografía sobre el estudio de la formación de complejos del sistema H^+ -V(V)-IDA, en diferentes escalas de actividades.

Tabla 6. Especiación y constantes de formación del sistema H^+ -V(V)-IDA reportados en la bibliografía en diferentes condiciones experimentales.

Complejo	$\log \beta_{pqr}$ (KCl 3.0M, 25°C) Ref: 24	$\log \beta_{pqr}$ (NaClO ₄ 0.5M, 25°C) Ref: 50
$[VO_2L]^-$		11.70(2)
$[H_6VO_2L_2]^{3-}$	45.76(6)	
$[H_5VO_2L_2]^{2-}$	44.39(3)	
$H_3VO_2L_2$	39.94(5)	
$[H_2VO_2L_2]^-$	37.59(4)	
$[HVO_2L_2]^{2-}$	34.63(5)	
$[H_3VO_2L]^{2+}$	24.79(2)	
HVO_2L	18.77(\leq 19.27)	
$[OHVO_2L]^{2-}$	14.47(1)	
$[H_3(VO_2)_2L_2]^+$	45.91(5)	
$[H(VO_2)_2L_2]^-$	41.24(4)	
$[(VO_2)_2L_2]^{2-}$	38.58(4)	
$[VO_2L_2]^{3-}$		22.2(3)

En 1992, Man-Ho Lee,⁵² mediante estudios de RMN de ^{13}C y ^{51}V logran caracterizar el complejo $[VO_2L]^-$.

Sivák y col.,⁵³ empleando medidas de UV-Vis, reportan la formación del complejo $[VO_2L]^-$, el cual se forma a $pH = 3.3$.

1.6 Complejos V(IV,V)- IDA

La especiación del sistema V(IV,V)-IDA no ha sido reportada anteriormente. Con este trabajo se quiere conocer los complejos que se forman en solución acuosa entre el V(IV,V) y el ácido iminodiacético (IDA), junto con sus respectivas constantes de equilibrio.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

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

En 1879, Guldberg y Waage formularon la generalización conocida con el nombre de la ley de acción de masas: la velocidad de reacción es proporcional a las masas activa de las sustancias reaccionantes. Esta ley es la base de muchos principios y procedimientos importantes de diferentes áreas de la química; el conocimiento completo de esta ley y de sus aplicaciones es esencial para el manejo cuantitativo de las reacciones químicas.²⁹

Por ejemplo, considerando un sistema de cuatro componentes en disolución acuosa, si se tiene la interacción de varios reactivos A, B, C, L para formar uno o varios complejos $A_pB_qC_rL_s$, brevemente (p,q,r,s), según el esquema general de reacciones [4], se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [5],



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

donde a , b , c y ℓ son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B, C, L y c_{pqrs} , β_{pqrs} y ϕ_{pqrs} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r,s), respectivamente.²⁹

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

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

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

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

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

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

Biederman y Sillén⁵⁴ demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico.²⁹

Es decir, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [5] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y, análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. Por lo tanto la Ley de acción de masas se reduce a la ecuación [10].⁵⁵

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

Las constantes de formación de complejos en solución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.⁵⁶

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁵⁶

Con frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_n$.⁵⁶

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [11].^{56,57}

$$\Delta G = - RT \ln(\beta)$$

[11]

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [12], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.²⁹

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

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

Como se mencionó anteriormente, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁵⁶

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.⁵⁷

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor sea su

radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debe aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ión, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.⁵⁷

2.2. Medidas de fuerzas electromotrices

La medida de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite determinar al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud.²⁹

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



donde:

REF = semicelda de referencia: $KCl\ 3.0\ M / KCl\ 3.0\ M, AgCl / Ag^0$

S = disolución problema en equilibrio

EV = electrodo de vidrio.

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [14],⁵⁸ la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

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

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E_o y j, el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida, ambas son constantes que no pueden ser determinadas de forma independiente y dependen del posible error analítico en la concentración total de protones H.^{58,59} En la actualidad este error se predetermina durante la *primera etapa* del experimento, es decir en la titulación ácido – base que se realiza en todos y cada uno de los experimentos, para determinar los valores corregidos de los parámetros E_o y j, empleando el programa LETAGROP,⁶⁰ minimizando la función [15].⁵⁶

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

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

La ecuación [15] no es más que un arreglo matemático de la ecuación [14], donde al graficar la función Y frente a H, del punto de corte y la pendiente se obtienen los valores preliminares de E_o y j, los cuales son posteriormente corregidos empleando el programa LETAGROP⁶¹ minimizando la función [17].⁵⁶

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

Esta función [17], se deduce de la consideración matemática o también llamado *método de mínimos cuadrados*. Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc.), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.⁶² El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁵⁶

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos generales

Determinar la especiación y las correspondientes constantes de estabilidad, de los complejos de valencia mixta del sistema $H^+ - V(IV, V)$ - ácido iminodiacético (IDA) , mediante medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.

3.2. Objetivos específicos

1. Determinar las constantes de acidez para el sistema H^+ - ácido iminodiacético (IDA), empleando la medida de las fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0M a 25°C.
2. Reestudiar el sistema $H^+ - V(IV)$ - IDA, mediante medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C, debido a la gran controversia presentada por los resultados reportados en la bibliografía.
3. Determinar las constantes de estabilidad de los complejos de valencia mixta: Sistema $H^+ - V(IV, V)$ - ácido iminodiacético (IDA), empleando la medida de las fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0M a 25°C.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y disoluciones a emplear

4.1.1 Reactivos

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

4.1.2 Disoluciones

- {H} = la disolución de HCl fue preparada por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y adición de una ampolla de HCl y finalmente, aforo a 1.0 L. Esta disolución se valorada con KHCO_3 Merck recristalizado y seco.
- {OH} = esta disolución KOH se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada, posteriormente se adicionó una ampolla de KOH y finalmente, se aforó a 1.0 L. Esta disolución fue normalizada con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.
- {mi} = disolución de medio iónico 3.0 M se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1.0 L.
- V(IV) = fue empleado por pesada directa del $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- V(V) = esta disolución se preparó a partir del V_2O_5 disuelto en KOH, (KCl 3000 mM), en atmósfera de N_2 , la disolución resultante se normalizó con una

disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1.0 M, la cual a su vez se valoró vs. KMnO_4 0,1 N.

- IDA = el ácido iminodiacético fue empleado por pesada del producto comercial seco.

4.2. Equipos de medida

Las medidas de fuerzas electromotrices para la determinación de las constantes de acidez del ligando IDA se realizaron empleando el equipo mostrado en la **figura 4**.⁶¹

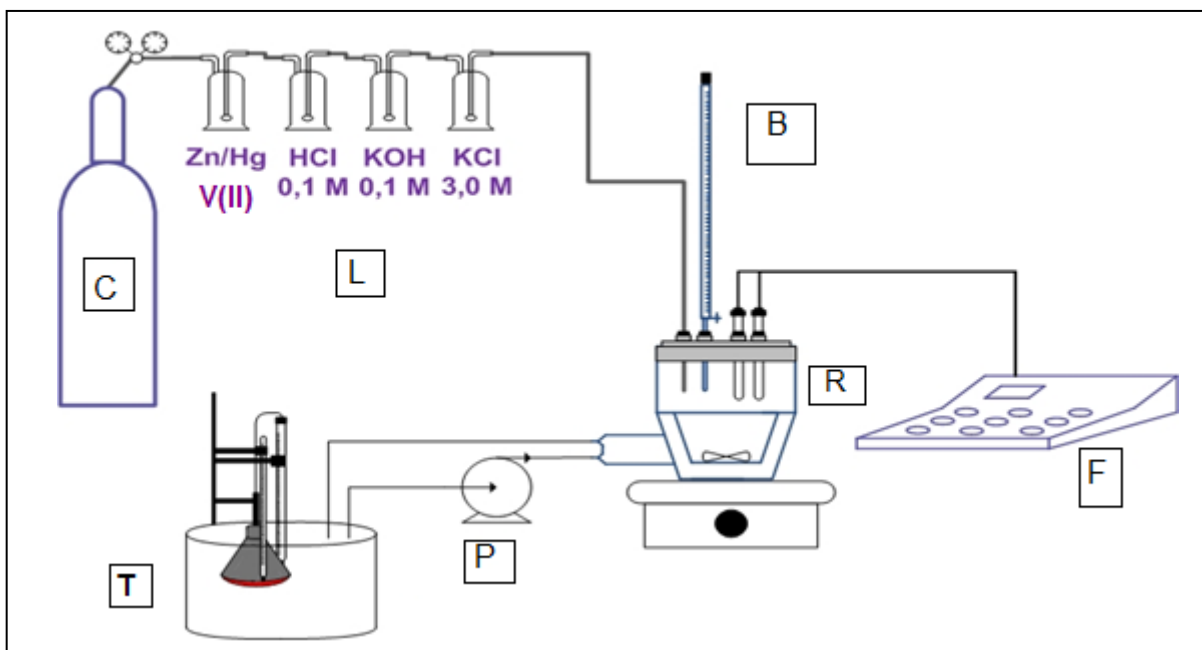


Figura 4. Esquema del equipo empleado para las medidas de $emf(H)$ del sistema H^+ -IDA. (C) cilindro de N_2 , (L) vasos lavadores, (B) bureta, (T) baño térmico, (E) electrodo de vidrio, (R) vaso de reacción o reactor, (P) bomba, (F) potenciómetro.

El equipo está conformado por un reactor cónico de aproximadamente 100 mL de capacidad y paredes dobles (V), el cual posee en su parte superior cinco entradas disponibles para colocar una bureta de 10.0 mL (B), el suministro de N_2 (C), controlado

por medio de un manómetro y el electrodo de vidrio conectado a un *pH*metro RADIOMETER pHM 240 (E). La disolución contenida en el reactor se mantendrá en agitación magnética y bajo una atmósfera de N₂ purificado empleando cuatro trampas de gas (L): una disolución de V(II) en medio ácido, HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M para mantener el gas libre de O₂, CO₂ y la presión de vapor, respectivamente. La temperatura del sistema se mantendrá en 25,0 (1) °C haciendo circular por la parte externa del reactor una corriente de agua proveniente de un baño termostato (T).

Se realizaron varios experimentos, estos comprendían dos etapas. La *etapa 1 para el sistema* H⁺ - IDA, es una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila [13]. Para el estudio del sistema H⁺ - V(IV, V)- IDA, después de culminada la *etapa 1*, en la *etapa 2* fue añadida cantidad pesada de VOSO₄.5H₂O, seguidamente una alícuota de disolución de {VO₂⁺} y finalmente, una cantidad pesada de IDA seco; al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución {H} o {OH}, con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad β_{pqrs} de las especies formadas. Fueron empleadas varias relaciones **R**, ligando:V (IV): V(V) , **R** = 1:1:1, 2:1:1 y 8:1:1

4.3. Tratamiento de los datos

Los datos fueron analizados por medio del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁶¹

Para la primera etapa se minimizó la función [17], a fin de obtener los parámetros E_o y j de la ecuación [14].

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

Los datos de la segunda etapa se analizaron minimizando las funciones [18-22].

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

donde: $\theta_L = \frac{H - h + a}{L}$

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

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

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

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [19]$$

$$U_4 = \sum (E - E^*)^2 \quad [20]$$

donde $\theta_B = \frac{H - h + a}{B}$

θ_B = número medio de protones asociados por mol de V(V)
E = potencial (mV) y B = V(V)

Para sistemas de tres o más componentes, en el Centro de Equilibrios en Solución, se desarrolló el tratamiento $\theta_{fondo}(\theta_f)$.⁶² El análisis consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.²⁹

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

generalizados LETAGROP⁶¹(LETAGROP/FONDO)⁶² a fin de analizar las funciones [21, 22].⁵⁷

$$U_5 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [21]$$

$$U_6 = \sum ((\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*))^2 \quad [22]$$

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

$$\theta_C(pH, H, B, C, L)_{ns} \quad [23]$$

Se puede suponer entonces un modelo [24] de especies más probable:

$$(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{ns} \quad [24]$$

Cuyos valores calculados del modelo [25] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [29].⁵⁶

$$\theta_C^*(pH, H, B, C, L (p,q,r,s, \beta_{pqrs}))_{nk} \quad [25]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqrs} . Los errores sistemáticos en E_o, j y en las concentraciones H, B, C y L, los denominaremos nks según la expresión [29].⁵⁴

$$U = U ((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [26]$$

Se puede conseguir un modelo, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [27], donde ns, es el n° de experimentos y (n = ns.np) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.^{56,60}

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

[27]

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Sistema H⁺-IDA

Los datos del sistema H⁺-H₂L, fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁶¹ minimizando la función θ_L , según el nivel de reacciones [28].



La **figura 5**, muestra los resultados obtenidos de la función $\theta_L(pH)$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con las constantes de desprotonación en términos de $\log \beta_{p00L}$ dadas en la **tabla 7**. Se observa un buen ajuste entre los datos con el modelo propuesto.

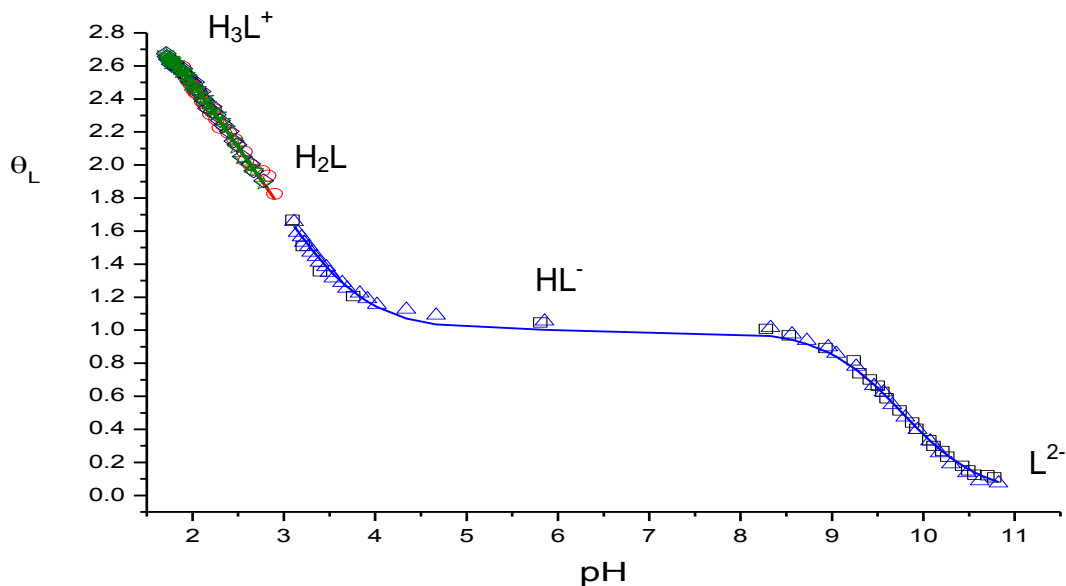


Figura 5. Datos $\theta_L(pH)$ para el sistema H⁺-IDA (25°C, KCl 3.0 M).

De la figura anterior se observa que a $pH \leq 2$ y $\theta_L \approx 3$, existe la especie protonada H_3L^+ . Para valores de $\theta_L = 2$ está presente la especie neutra H_2L , la cual es capaz de perder sucesivamente un protón hasta formar los iones HL^- y L^{2-} .

En la **tabla 7** se reúnen los valores de las constantes de desprotonación en términos de $\log \beta_{p00L}$ y pK_a .

Tabla 7. Valores de las constantes de desprotonación del IDA, en términos de $\log \beta_{p00L}$ y pK_a obtenidos en KCl 3.0 M a 25°C.

Reacciones	$\log \beta_{p00L} (3\sigma)$	pK_a
$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$	9.77(2)	2.05(2)
$L^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^-$	12.99(1)	3.22(3)
$L^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	15.04(1)	9.77(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.021	

De la tabla anterior se deduce que el valor del $pK_{a1} = 2.05(2)$ corresponde a la desprotonación de uno de los grupos carboxílicos, el $pK_{a2} = 3.22(3)$ pertenece a la desprotonación del segundo grupo carboxílico y el $pK_{a3} = 9.77(2)$ a la desprotonación del grupo imino presente en el IDA.

A partir de los datos de la **tabla 7**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 6**.

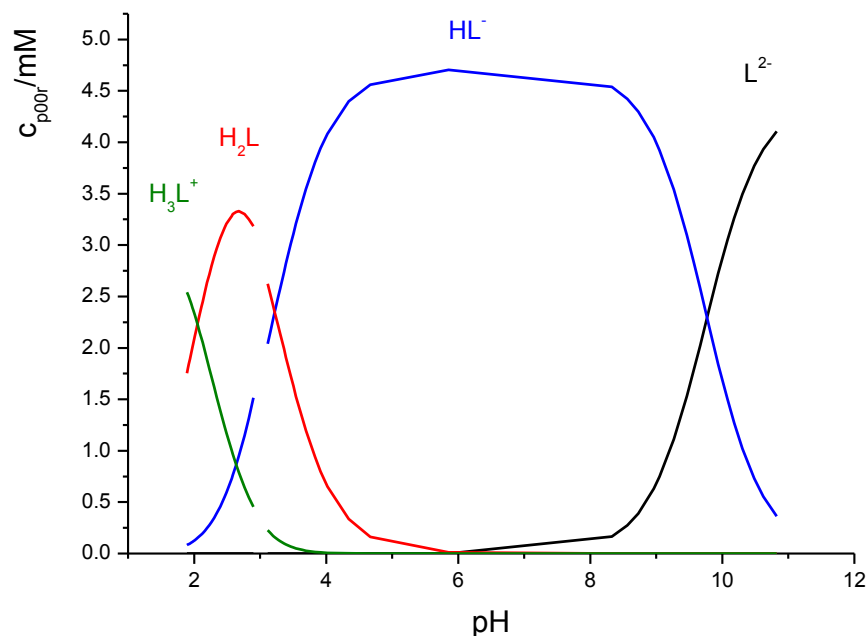


Figura 6. Diagrama de distribución para las especies del sistema $H^+ - H_2L$ (25°C, KCl 3.0 M).

En anterior se observa que a $pH \leq 2$ la especie abundante es H_3L^+ , mientras que para el intervalo $2 \leq pH \leq 4$ la especie predominante es H_2L . La especie más abundante de este sistema es el ion HL^- predominante en el intervalo $4 \leq pH \leq 10$. Finalmente a $pH \geq 10$ la especie más abundante es L^{2-} .

Por otro lado la intersección de las curvas representan los valores de pK_a reportados en la **tabla 7**; el pK_{a1} corresponde al paso de H_3L^+ a H_2L , el valor de pK_{a2} de H_2L a HL^- y el pK_{a3} de HL^- a L^{2-} .

A modo comparativo en la **tabla 8**, se muestra los valores de pK_a para el IDA, reportados en la literatura en las mismas condiciones y los obtenidos en este trabajo.

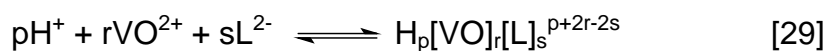
Tabla 8. Comparación de los valores de pK_a para el ácido iminodiacético (25°C, KCl 3.0 M).

pK_1	pK_2	pK_3	Condiciones	Ref.
1.08	3.85	9.60	KCl 3.0M, 25°C	24
-	2.54	9.29	KCl 0.2M, 25°C	39
2.05(2)	3.22(3)	9.77(2)	KCl 3.0M, 25°C	Este trabajo

Se observa que los valores de pK_a reportados en la bibliografía difieren de los obtenidos en este trabajo. En este caso no hay una justificación lógica que explique esta controversia.

5.2 Sistema H^+ -V(IV)-IDA

Los datos del sistema H^+ -V(IV)-IDA fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁶¹ considerando el nivel de reacciones [29].



En la **figura 7**, se presentan los datos de θ_c vs pH del sistema H^+ -V(IV)-IDA, donde θ_c representa el número medio de moles de protones disociados por mol de vanadio (IV). Las curvas de trazo continuo fueron construidas mediante el modelo propuesto y las constantes de estabilidad mostradas en la **tabla 9**. Se obtuvo un excelente ajuste del modelo teórico (línea continua) a los datos experimentales (puntos). Fueron empleadas tres relaciones R , 1, 2 y 8.

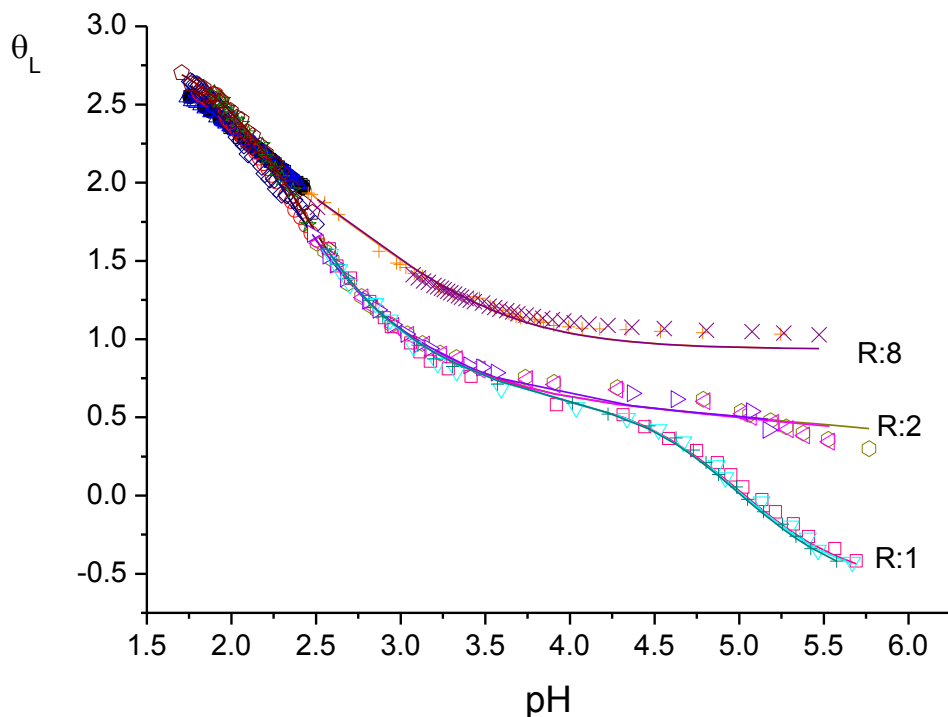


Figura 7. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV) - IDA$, obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

Para el estudio de este sistema fueron empleadas varias relaciones ligando:metal R . De la figura anterior se observa como las curvas se superponen a $pH \leq 2.5$, de allí en adelante las curvas se separan a medida que aumenta R , aunque para las relaciones 1 y 2 se mantienen superpuestas hasta $pH = 4$ y de ahí en adelante se separan las curvas. La separación de las curvas al aumentar la relación R indica la gran cantidad de protones involucrados en la formación de los complejos. A pH muy ácidos, la formación de complejos es independiente de la relación empleada cuando se minimiza la función θ_C .

En la **tabla 9**, se reúnen los valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqs}$ obtenidos para éste sistema $H^+ - V(IV) - IDA$.

Tabla 9. Constantes de formación obtenidas del sistema H^+ -V(IV)-IDA obtenidas en KCl 3.0M a 25°C.

Especies	Modelo	$\log \beta_{pqs} (3\sigma)$
$[H_3VOL]^{3+}$	3,1,1	17.14(4)
$[HVOL]^+$	1,1,1	12.3(1)
VOL	0,1,1	7.7 < 8.2
$[VOL_2]^{2-}$	0,1,2	15.2 < 15.6
$[HVOL_2]^-$	1,1,2	22.19(5)
H_2VOL_2	2,1,2	25.30(5)
$[H_4VOL_2]^{2+}$	4,1,2	29.8(1)
$\sigma(\theta_L)$	0.036	

A partir de los valores de las constantes de la tabla anterior, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones **R** empleadas, **figuras 8 -10**.

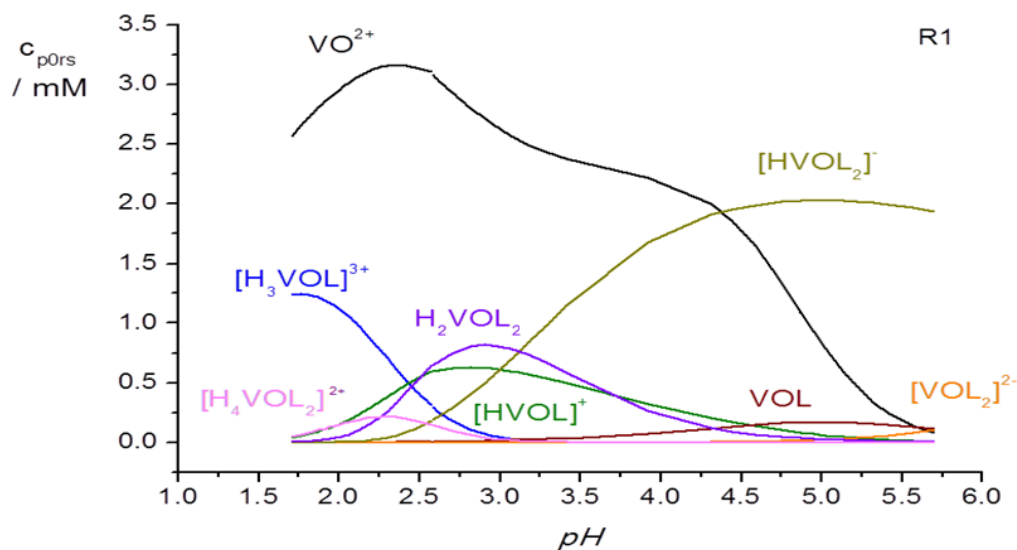


Figura 8. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(IV) - IDA en KCl 3.0 M a 25 °C. **R = 1:1**

De la figura anterior se observa que hay una gran cantidad de V(IV) libre, este comportamiento no se observa en los diagramas de distribución de especies para las

relaciones R mayores, debido a que la mayor proporción de ligando generó complejos mucho más estables, **tabla 9**. La especie más abundante para $R = 1$ es el complejo, $[\text{HVOL}_2]^-$. El resto de los complejos se encuentran en baja proporción.

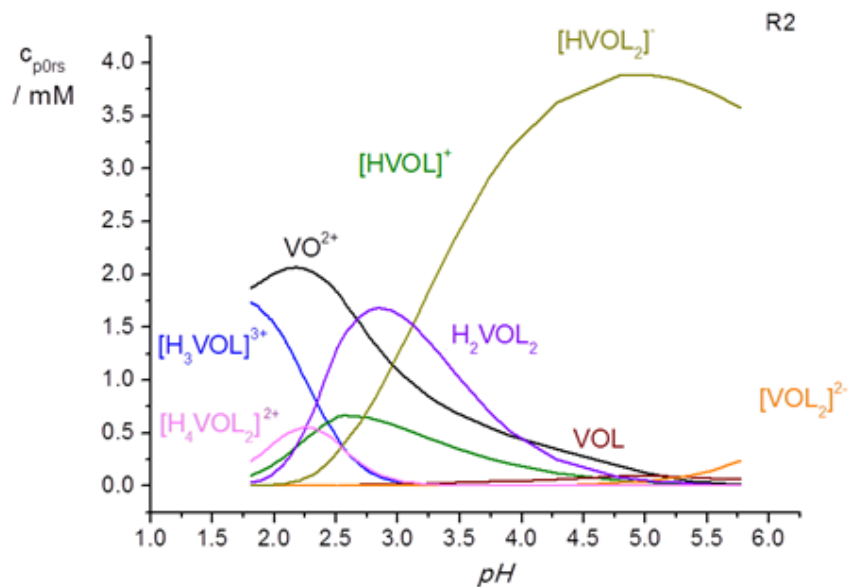


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{V(IV)} - \text{IDA}$ en KCl 3.0 a 25°C . $R = 2:1$

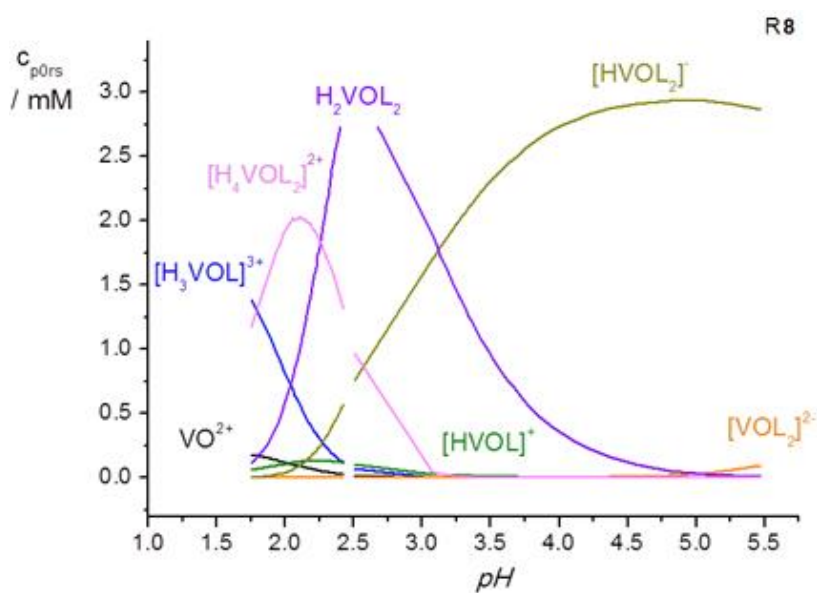


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{V(IV)} - \text{IDA}$ en KCl 3.0 M a 25°C . $R = 8:1$






Para el caso de las relaciones $R = 2$ y 8 , se observa que al igual que la **figura 8**, la especie más abundante es el complejo $[\text{HVOL}_2]^-$, predominante en el intervalo $2.5 \leq \text{pH} \leq 6.0$. El complejo H_2VOL_2 aumenta su proporción al aumentar la cantidad de ligando, lo mismo ocurre con el resto de los complejos presentes.

El complejo $[\text{HVOL}]^+$ solo se ve favorecido en la relación $R = 2$. Para la especie VOL está presente en una cantidad significativa para $R = 1$, luego se hace casi despreciable.

A $\text{pH} \leq 1.7$ la especie predominante es $[\text{H}_3\text{VOL}]^{3+}$ y en el intervalo de $1.75 \leq \text{pH} \leq 2.25$, abunda el complejo más ácido $[\text{H}_4\text{VOL}_2]^{2+}$.

Empleando el programa **HyperChem**,⁶³ se construyeron las estructuras propuestas de los complejos obtenidos para el sistema $\text{H}^+\text{-V(IV)-IDA}$ en $\text{KCl } 3.0\text{M}$ a 25°C , **figuras 11- 17**.

Cada elemento es representado de la siguiente manera:

				
Vanadio	Oxígeno	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno

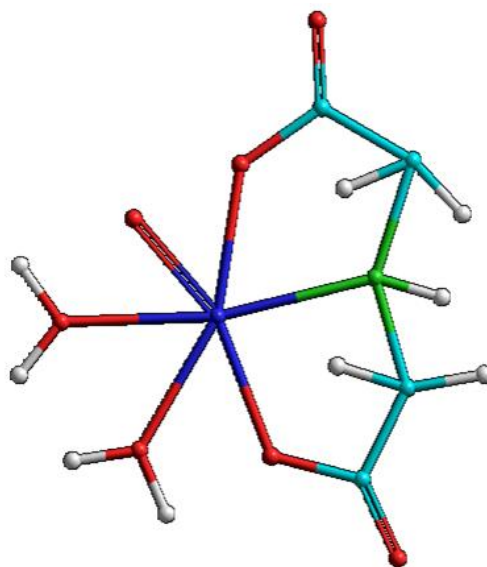


Figura 11. Estructura propuesta del complejo VOL

En la estructura correspondiente al complejo VOL (0,1,1), se propone que el ligando está coordinado de forma tridentada al vanadio (IV) formando dos anillos de cinco miembros que le dan cierta rigidez al complejo, **figura 11**.

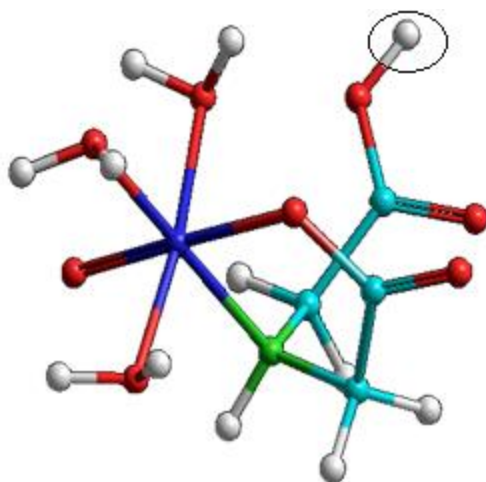


Figura 12. Estructura propuesta del complejo [HVOL]⁺

En cuanto a la estructura propuesta para la especie $[\text{HVOL}]^+$ (1,1,1), el IDA está coordinado de forma bidentada al vanadio (IV) mediante un grupo carboxílico y el nitrógeno, formándose así un anillo de cinco miembros en la estructura del complejo. El grupo carboxílico restante del IDA se encuentra protonado, **figura 12**.

Para el caso de la estructura de la especie $[\text{H}_3\text{VOL}]^{3+}$ (3,1,1), **figura 13**, se propone una coordinación monodentada del ligando al vanadio (IV) mediante un grupo carboxílico, el restante grupo carboxílico y el nitrógeno del IDA se encuentran protonados. El oxígeno del enlace $\text{V}=\text{O}$ que tiene carácter de enlace sencillo debido a la densidad electrónica donada por el ligando.

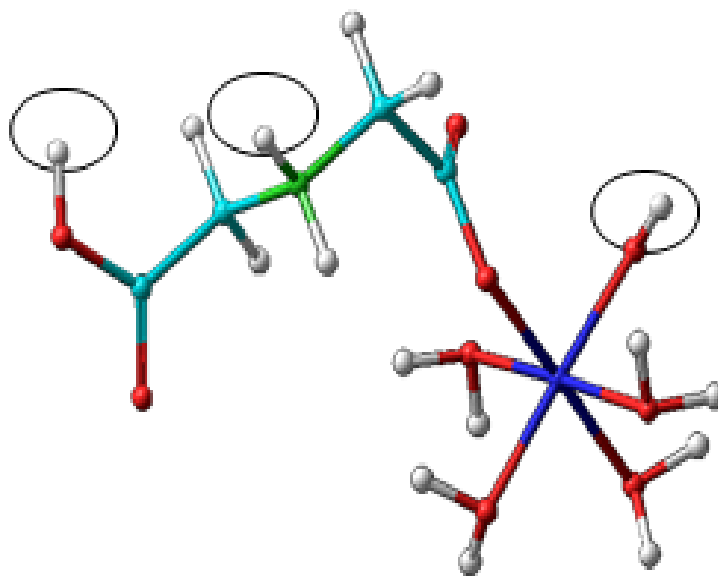


Figura 13. Estructura propuesta del complejo $[\text{H}_3\text{VOL}]^{3+}$

Para el caso del complejo $[\text{VOL}_2]^{2-}$ (0,1,2), **figura 14**, se propone la coordinación bidentada de los dos ligandos al vanadio (IV) por los nitrógenos y los grupos carboxílicos.

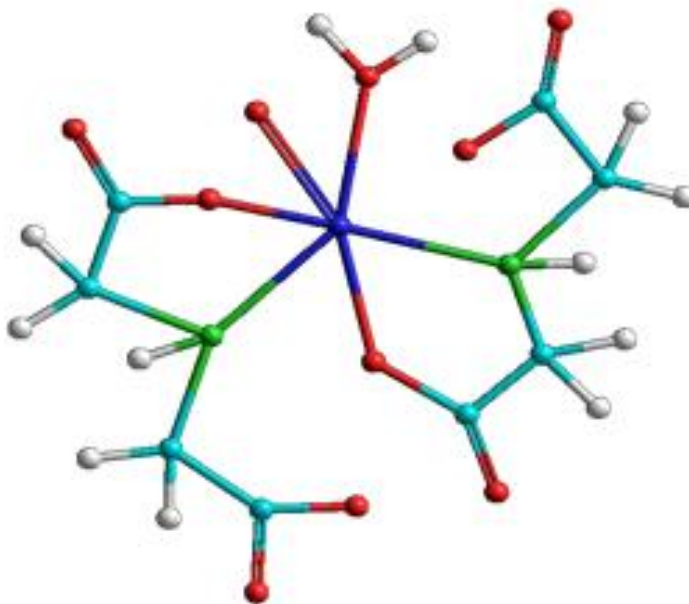


Figura 14. Estructura propuesta del complejo $[\text{VOL}_2]^{2-}$

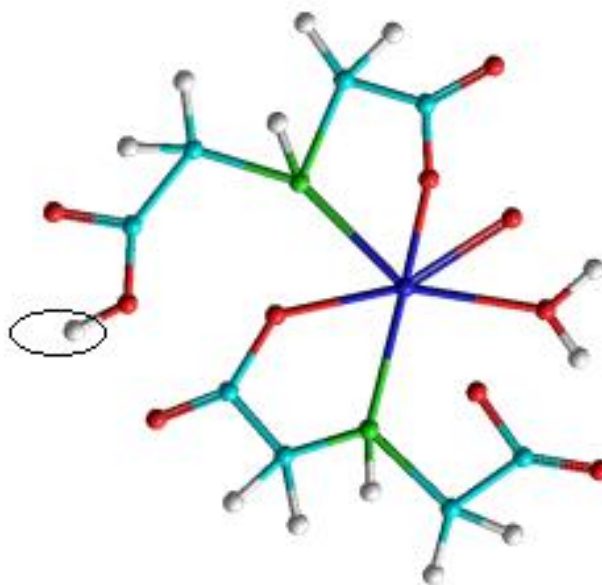


Figura 15. Estructura propuesta del complejo $[\text{HVOL}_2]^-$

En la figura anterior, se muestra la estructura propuesta para el complejo $[\text{HVOL}_2]^-$ (1,1,2), donde ambos ligandos IDA presentan una coordinación bidentada al vanadio (IV), formando así dos anillos de cinco miembros. Uno de los grupos carboxílicos restantes del IDA se encuentra protonado, **figura 15**

En la **figura 16**, se muestra la estructura propuesta para la especie H_2VOL_2 (2,1,2), ambos IDA tienen coordinación bidentada con el vanadio (IV) y los dos grupos carboxílicos restantes están protonados.

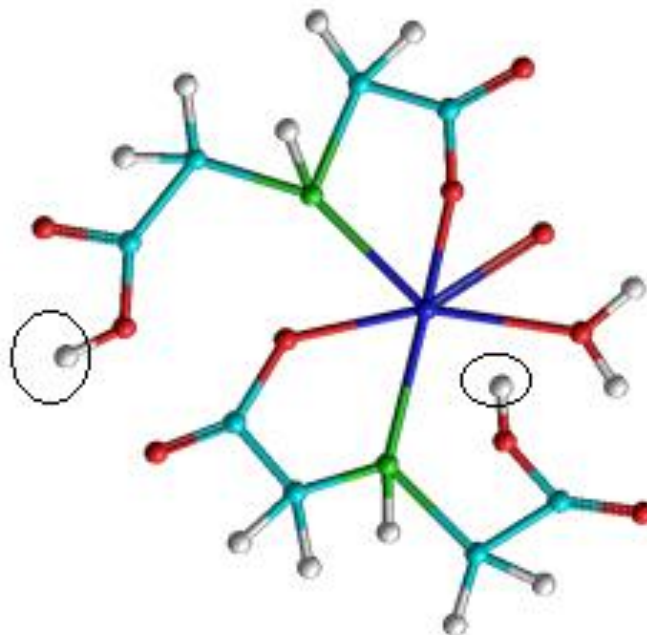


Figura 16. Estructura propuesta del complejo H_2VOL_2

Finalmente la estructura propuesta del complejo $[\text{H}_4\text{VOL}_2]^{2+}$ (4,1,2), **figura 17**, los dos ligandos IDA están coordinados en forma monodentada a través de uno de los grupos carboxílicos, y el resto de los grupos carboxílicos y nitrógenos se encuentran protonados.

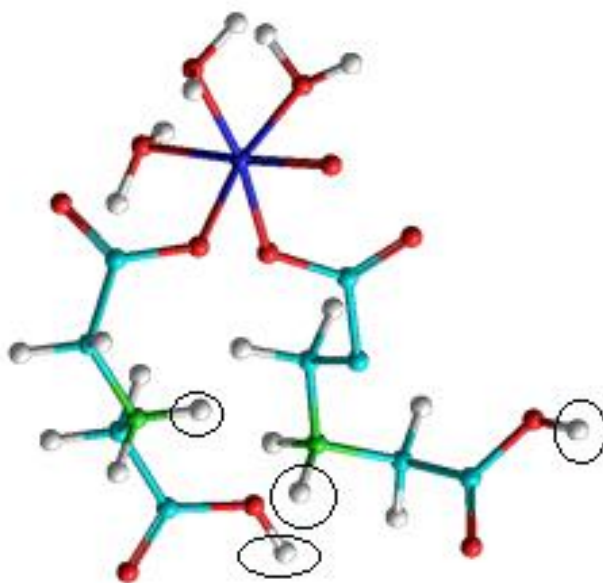


Figura 17. Estructura propuesta del complejo $[H_4VOL_2]^{2+}$

A modo comparativo en la **tabla 10** se muestra las especies y las constantes de estabilidad para el mismo sistema, reportados en la literatura y las obtenidas en este trabajo.

Tabla 10. Tabla comparativa de los complejos formados en el sistema H^+ -V(IV)-IDA encontrados en este trabajo y los reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

Complejo	log β_{pqr} (3σ)						
VOL	-16.37(6)	8.84(2)	8.98(3)	9.22(15)	9.30		7.7<8.2
[HVOL] ⁺					11.25		12.3(1)
[H ₃ VOL] ⁺³	16.53(8)						17.14(4)
[VOL ₂] ²⁻		15.32(6)					15.2 <15.6
[HVOL ₂] ⁻		20.08(9)					22.19(5)
H ₂ VOL ₂							25.30(5)
[H ₄ VOL ₂] ²⁺							29.8(1)
[H(VO) ₂ L] ⁺³	-26.16(4)						
[OHVOL] ⁻	-22.16(5)					-5.5	
[(OH) ₂ (VO) ₂ L ₂] ²⁻		9.56(4)			-8.21		
Referencias	24	39	41	45	49	51	este trabajo

Se observa una gran discrepancia entre los modelos propuestos y las constantes de formación de las especies reportadas en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo. No se puede dar una explicación lógica a estos resultados, pudiera especularse que la metodología de trabajo puede estar influyendo en el comportamiento de este sistema. Es interesante acotar que el método empleado en este trabajo, consideró altas relaciones ligando:metal, mientras que el resto de los trabajos no.

5.3 Sistema H⁺-V(IV,V)- IDA

Los datos experimentales del sistema H⁺-V(IV,V)- IDA fueron analizados mediante el esquema de la reacción general [30], empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁶² minimizando las funciones θ_L (número medio de moles de protones asociados por moles de IDA), θ_B (número medio de moles de protones asociados por moles de vanadio (V)), θ_c (número medio de moles de protones asociados por moles de vanadio (IV)).



En la **tabla 11**, se presentan los valores de las constantes de formación obtenidas para los complejos del sistema H⁺-V(IV,V)- IDA.

Tabla 11. Constantes de formación de los complejos formados en el sistema H⁺-V(IV,V)- IDA en KCl 3.0 M, 25°C.

Especies	log β_{pqrs} (3σ)		
$[\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{4+}$	45.67(2)	45.68(7)	45.67(6)
$[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$	41.14(4)	41.2(1)	41.2(1)
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$	38.54(5)	38.6(1)	38.6(1)
$(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$	35.53(5)	35.6(2)	35.6(1)
$[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$	31.2(1)	31.2 < 31.4	31.2 < 31.4
$[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2-}$	24.5(2)	24.6 < 24.9	24.5 < 24.8
$[\text{H}_5\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{4+}$	68.56(4)	68.65(4)	68.72(3)
$[\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$	65.7<66.0	66.3(1)	66.3(1)
$[\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2+}$	64.01(8)	64.2(1)	64.2(1)
$[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$	61.5(1)	61.8(1)	61.94(9)
$\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2$	58.95(6)	59.16(8)	59.33(7)
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$	54.8(2)	54.8(2)	54.9(2)
$[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2-}$	49.0(2)	48.6 < 48.8	48.7(2)
$[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_3]^-$	71.7(1)	71.66(7)	71.61(6)
$\sigma(\theta_L)$	0.042		
$\sigma(\theta_b)$		0.129	
$\sigma(\theta_c)$			0.101

El modelo teórico que mejor se ajustó a los datos experimentales fue: $[\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{4+}$, $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$, $(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$, $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$, $[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2-}$, $[\text{H}_5\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{4+}$, $[\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$, $[\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2+}$, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$, $\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^-$, $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2-}$ y $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_3]^-$. Como se observa en la tabla anterior, los valores de β_{pqrs} obtenidos al analizar las funciones θ_L , θ_B , θ_C y θ_L son muy similares entre sí. La menor dispersión fue obtenida para la función θ_L , **tabla 11**.

Las **figuras 18, 19** y **20** muestran los datos de $\theta_L(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_C(pH)$, para las diferentes relaciones $R = 1, 2$ y 8 del sistema $H^+ - V(IV, V) - IDA$.

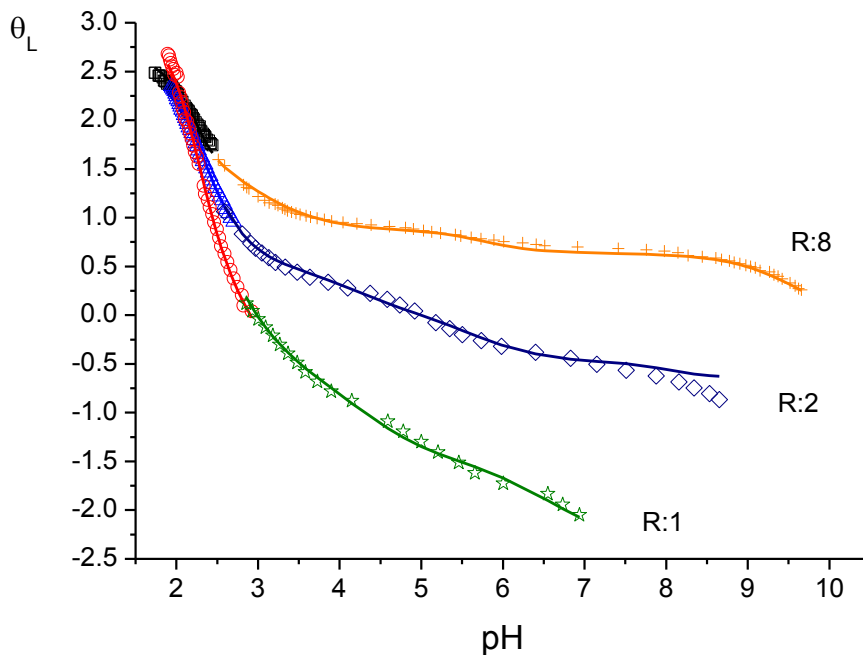


Figura 18. Valores de $\theta_L(pH)$ para el sistema $H^+ - V(IV, V) - IDA$ en KCl 3.0 M y $25^\circ C$, para $R = 1, 2$ y 8 .

En la figura anterior los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo y las constantes dadas en la **tabla 11**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo. Las curvas se tienden a solapar a pH muy ácidos. A $pH \geq 3$ las curvas se separan, esto debido a la gran cantidad de protones contenidos en los complejos formados en esa región de pH .

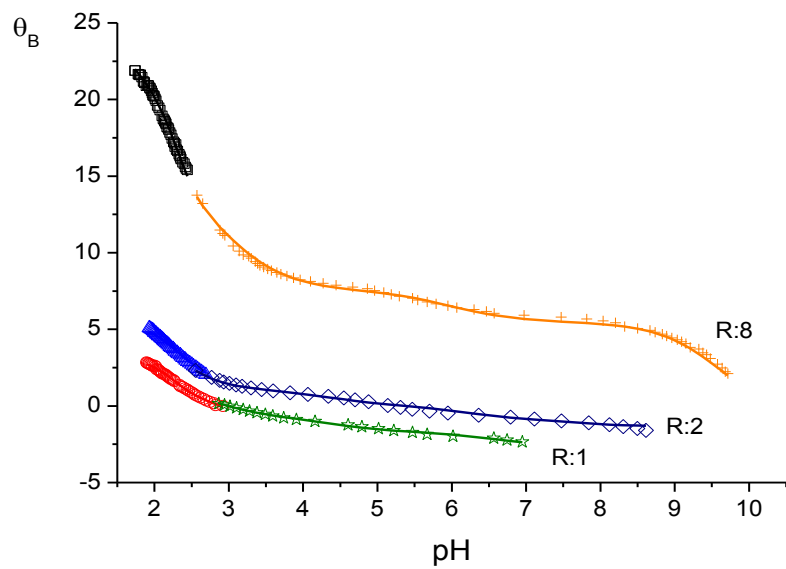


Figura 19. Valores de $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ -V(IV,V)- IDA en KCl 3.0 M y 25°C, para $R = 1, 2$ y 8.

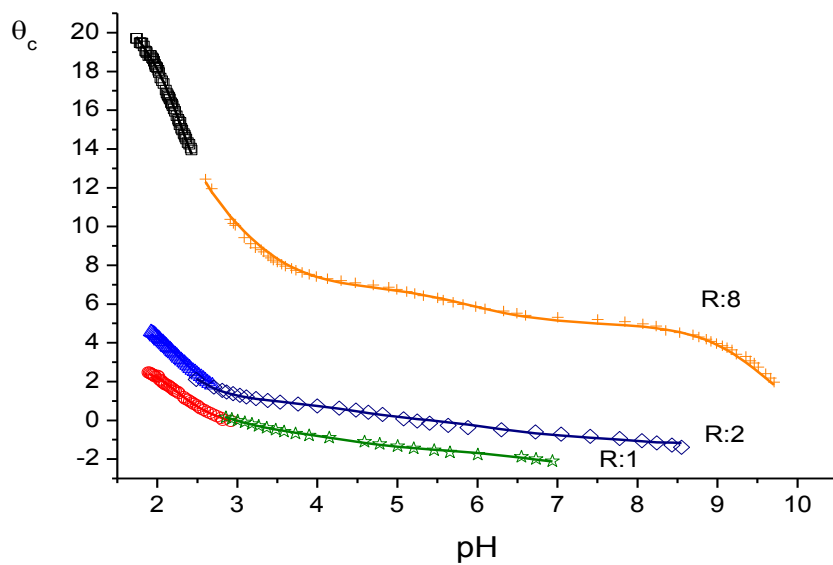


Figura 20. Valores de $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ -V(IV,V)- IDA en KCl 3.0 M y 25°C, para $R = 1, 2$ y 8.

En las **figuras 19 y 20**, se observa que hay un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto. Se observa que para ambas funciones minimizadas $\theta_B(pH)$ y $\theta_C(pH)$ las curvas son idénticas. Este comportamiento puede ser atribuido a que la formación de complejos se hace independiente de la relación ligando metal.

A partir de los valores de las constantes de la **tabla 11**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada relación **R** empleada, **figuras 21, 22, 23**.

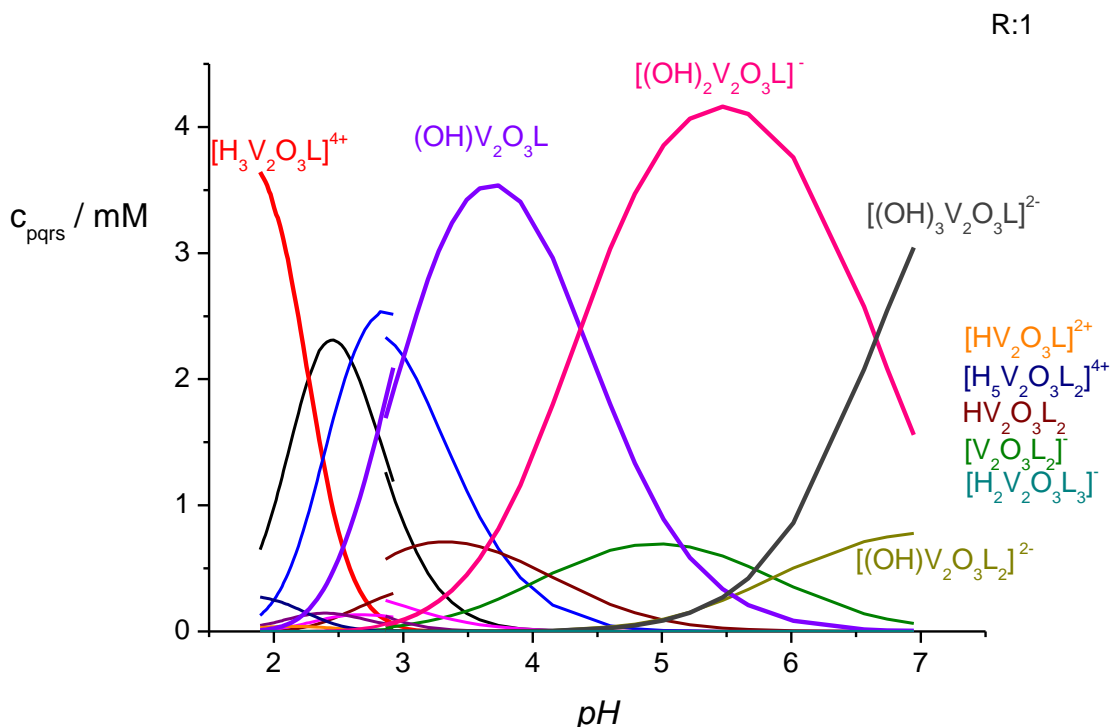


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - IDA$ en KCl $3.0 M$ a $25^\circ C$. $R=1:1:1$.

De la figura anterior se observa que los complejos predominantes en el intervalo de $1.5 \leq pH \leq 7$, son: $[H_3V_2O_3L]^{4+}$, $(OH)V_2O_3L$, $[(OH)_2V_2O_3L]^-$ y la hidroespecie $[(OH)_3V_2O_3L]^{2-}$; el resto de los complejos están en menor proporción.

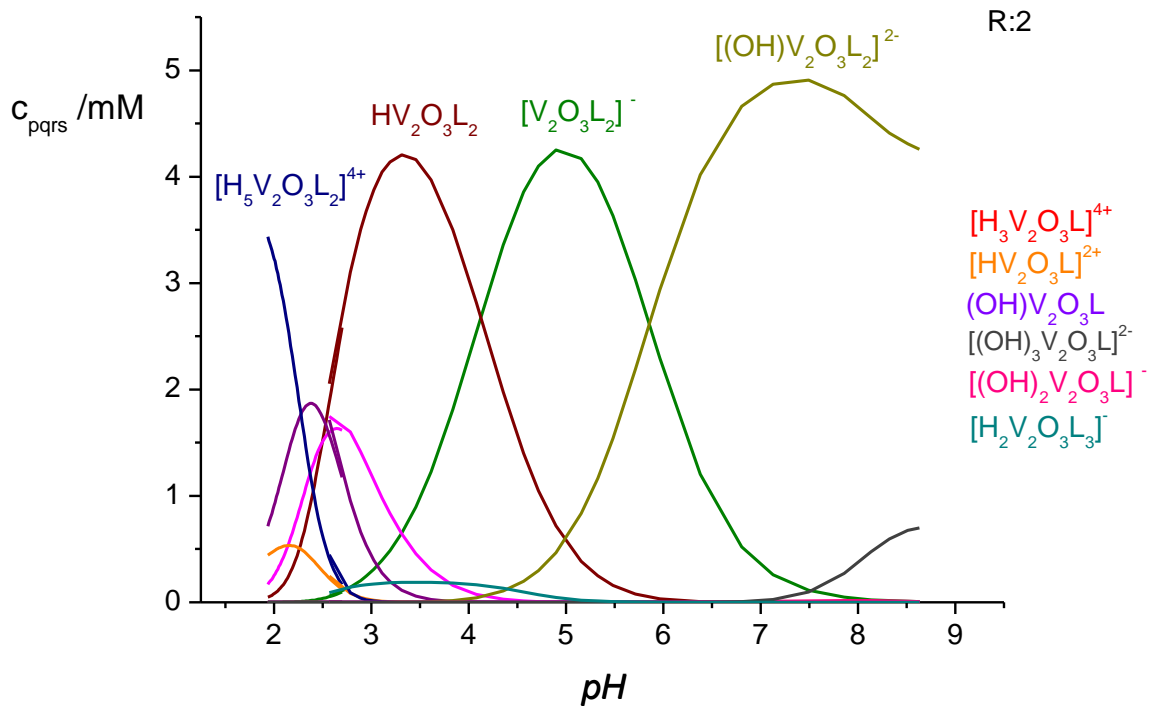


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - IDA$ en KCl 3.0 M a $25\text{ }^\circ C$. $R = 2:1:1$.

Al pasar de $R = 1$ a $R = 2$, abruptamente desaparecen las especies $[H_3V_2O_3L]^{4+}$, $(OH)V_2O_3L$, $[(OH)_2V_2O_3L]^-$ y $[(OH)_3V_2O_3L]^{2-}$; para dar paso a la formación del complejo $[H_5V_2O_3L_2]^{4+}$, $HV_2O_3L_2$, $[V_2O_3L_2]^-$ y $[(OH)V_2O_3L_2]^{2-}$; debido a que una mayor presencia de ligando determina la predominancia de una especie sobre la otra, ya que se forman complejos más estables.

Al pasar a una relación **R** mayor, **figura 23**, aún están presentes los complejos $[(OH)V_2O_3L_2]^{2-}$ y $[V_2O_3L_2]^-$ y aparece en forma muy abundante $[H_2V_2O_3L_3]^-$, en el intervalo $2 \leq pH \leq 6$, el resto de los complejos se encuentran en cantidades despreciables.

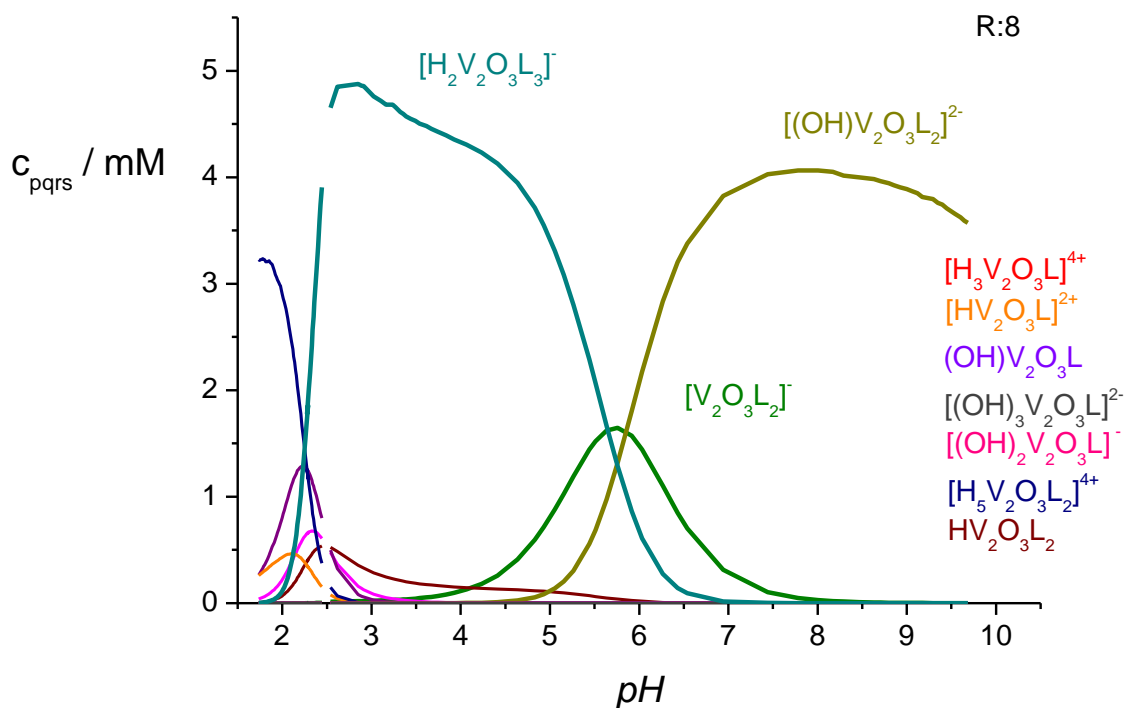


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺ - V(IV,V) - IDA en KCl 3.0 M a 25 °C. **R = 8:1:1**

A modo comparativo en la **tabla 12** se muestran los complejos con sus correspondientes constantes de formación, obtenidos en este trabajo y los de sistemas similares reportados en la literatura.






Tabla 12. Comparación de los complejos encontrados en este trabajo del sistema $H^+ - V_2O_3^{3+}$ -IDA, con sistemas donde fueron empleados ligandos similares, en análogas condiciones experimentales KCl 3.0 M a 25°C.

Ligando (L)	Complejo	$\log \beta_{pqrs}^*$	$\sigma(\theta_L)$	Ref.
NTA nitrilotriacético	$H_2V_2O_3L$	19.3 (1)	0.1	29
NDAP nitrilodiacéticopropiónico	$HV_2O_3L^+$ V_2O_3L	25.6 (2) 26.80 (1)	0.022	29
NTP nitrilotripropiónico	$H_3V_2O_3L^{3+}$ $H_2V_2O_3L^{2+}$	39.83 (1) 35.4 (2)	0.02	29
IDA Iminodiacético	$[H_3V_2O_3L]^{4+}$ $[HV_2O_3L]^{2+}$ $[V_2O_3L]^+$ $(OH)V_2O_3L$ $[(OH)_2V_2O_3L]^-$ $[(OH)_3V_2O_3L]^{2-}$ $[H_5V_2O_3L_2]^{4+}$ $[H_4V_2O_3L_2]^{3+}$ $[H_3V_2O_3L_2]^{2+}$ $[H_2V_2O_3L_2]^+$ $HV_2O_3L_2$ $[V_2O_3L_2]^-$ $[(OH)V_2O_3L_2]^{2-}$ $[H_2V_2O_3L_3]^-$	45.67(2) 41.14(4) 38.54(5) 35.53(5) 31.2(1) 24.5(2) 68.56(4) 65.7<66.0 64.01(8) 61.5(1) 58.95(6) 54.8(2) 49.0(2) 71.7(1)	0.042	Este Trabajo

De la tabla anterior se deduce que el ligando iminodiacético (IDA) tiene una capacidad quelatante sorprendente, en comparación de sus homólogos y solo una especie es común está presente en todos los casos. Esta característica del IDA, podría ser explicada por el tamaño de éste ligando, el cual disminuye los efectos estéricos, favoreciendo la formación de muchas especies.

Empleando el programa *HyperChem*,⁶³ fue construidas las probables estructuras de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -V(IV,V)- IDA en KCl 3.0M a 25°C, **figuras 24- 37**.

Cada elemento es representado de la siguiente manera:

				
Vanadio	Oxígeno	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno

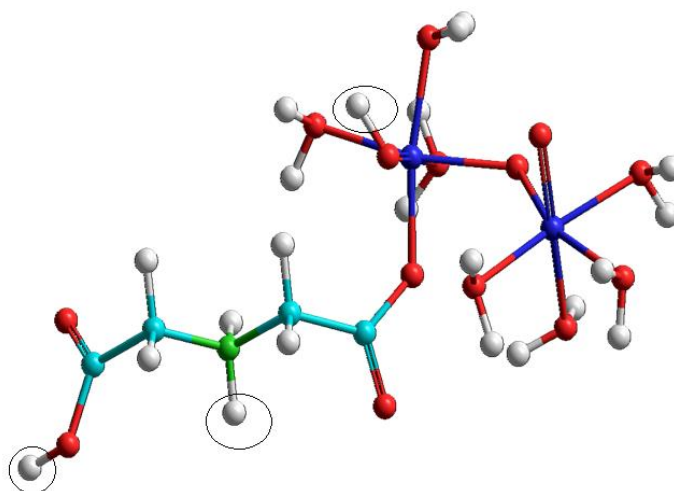


Figura 24. Estructura propuesta del complejo $[H_3V_2O_3L]^{4+}$.

En el complejo $[H_3V_2O_3L]^{4+}$ (3,1,1,1) se propone que una protonación del grupo carboxílico y del nitrógeno del IDA; también se plantea una protonación del oxígeno del doble enlace de uno de los centros metálicos, **figura 24**.

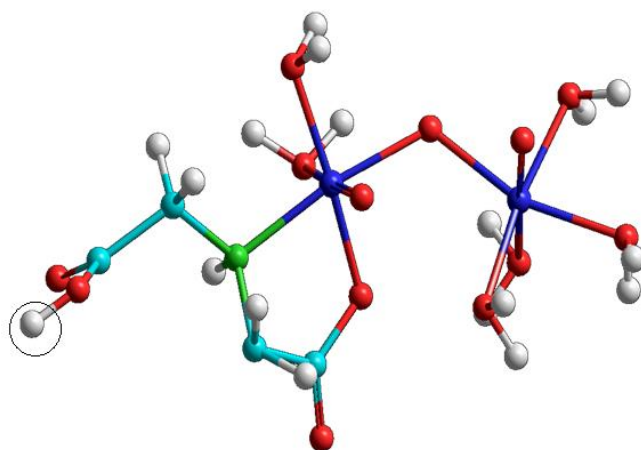


Figura 25. Estructura propuesta del complejo $[HV_2O_3L]^{2+}$.

En la especie $[HV_2O_3L]^{2+}$ (1,1,1,1), **figura 25**, el ligando se coordina por el nitrógeno y uno de los grupos carboxílicos, para formar un anillo de 5 miembros estable. Se encuentra protonado el otro grupo carboxílico del ligando.

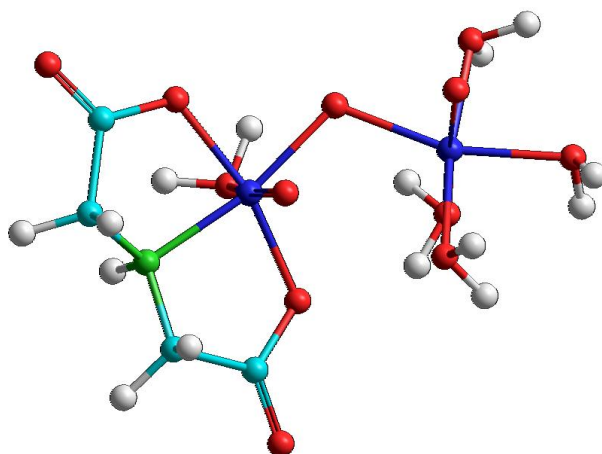


Figura 26. Estructura propuesta del complejo $[V_2O_3L]^+$.

Para el complejo $[V_2O_3L]^+$ (0,1,1,1), **figura 26**, se propone una coordinación tridentado del ligando, uniéndose a uno de los centros metálicos por los dos grupos carboxílicos y el nitrógeno presente en su estructura.

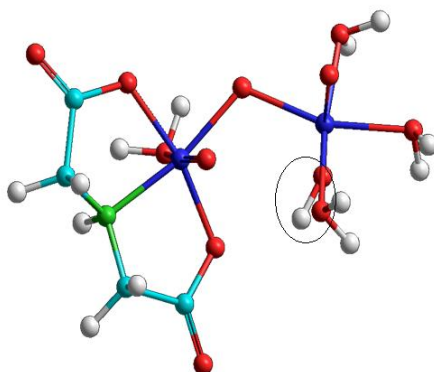


Figura 27. Estructura propuesta del complejo $(OH)V_2O_3L$.

En el complejo $(OH)V_2O_3L$ (-1,1,1,1), **figura 27**, el ligando se encuentra coordinado de forma tridentada, formando un anillo quelato. Además se propone la presencia de un OH en el vanadio vecino.

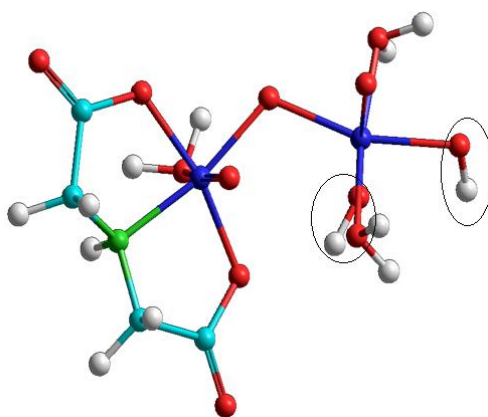


Figura 28. Estructura propuesta del complejo $[(OH)_2V_2O_3L]^-$.

La estructura propuesta del complejo $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$ (-2,1,1,1), **figura 28**, el IDA se encuentra coordinado en forma tridentado al vanadio formándose así un anillo quelato, y además en el vanadio vecino están presentes dos grupos OH.

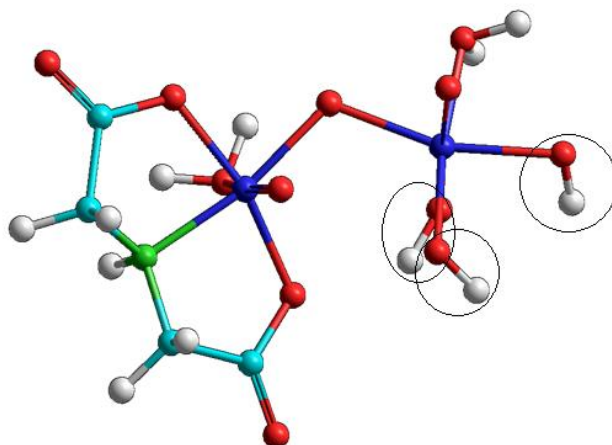


Figura 29. Propuesta del complejo $[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2-}$.

Para el caso del complejo $[(\text{OH})_3\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2-}$ (-3,1,1,1), el ligando se encuentra coordinado similarmente a los casos anteriores de forma tridentada al vanadio, en el vanadio vecino están presentes tres grupos OH, **figura 29**

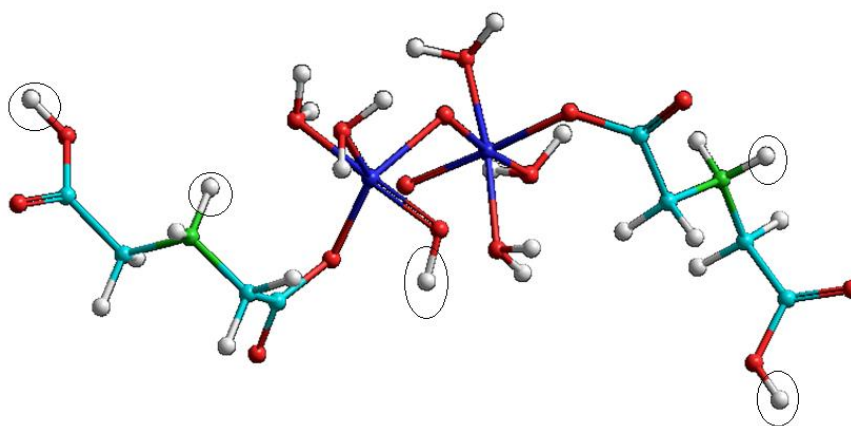


Figura 30. Estructura propuesta del complejo $[\text{H}_5\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{4+}$.

Para la estructura de la especie $[\text{H}_5\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{4+}$ (5,1,1,2), **figura 30**, se propone que los dos ligandos presentes se encuentren de forma monodentada, mientras que el grupo carboxílico restante y el nitrógeno están protonados. La presencia de los dos ligandos da densidad electrónica al enlace $\text{V}=\text{O}$, haciendo que este se parezca a un enlace sencillo (este oxígeno se encuentra protonado).

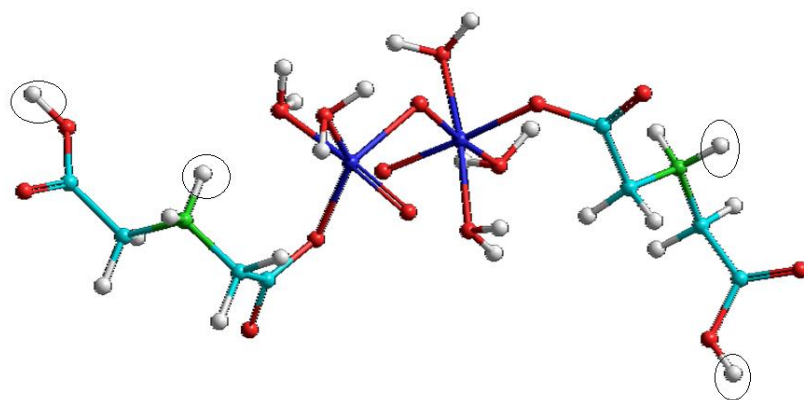


Figura 31. Estructura propuesta del complejo $[\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$.

En la estructura del complejo $[\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$ (4,1,1,2), **figura 31**, se propone que ambos ligandos se encuentren monodentados, coordinándose por uno de los grupos carboxílicos. El grupo carboxílico restante y el nitrógeno se ambos ligandos se encuentran protonados.

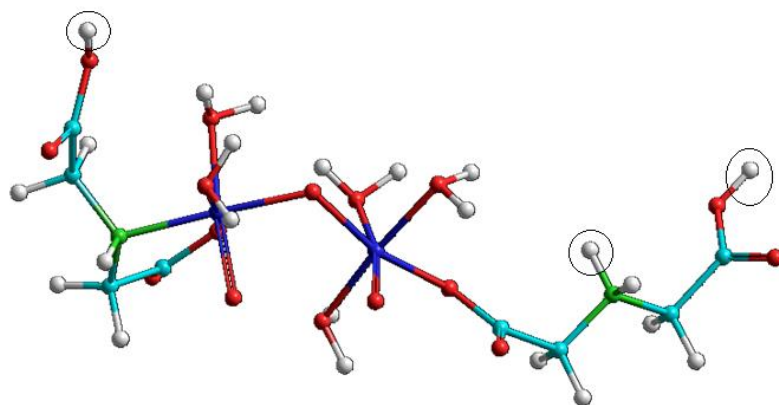


Figura 32. Estructura propuesta del complejo $[H_3V_2O_3L_2]^{2+}$.

En el caso de la estructura de la especie $[H_3V_2O_3L_2]^{2+}$ (3,1,1,2), uno de los ligandos se encuentra bidentado al vanadio a través el nitrógeno y uno de sus grupos carboxílicos, formando un anillo de 5 miembros. El grupo carboxílico restante ligando se encuentra protonado al igual que el nitrógeno y grupo carboxílico del IDA que se encuentra monodentado en el vanadio vecino, **figura 32**.

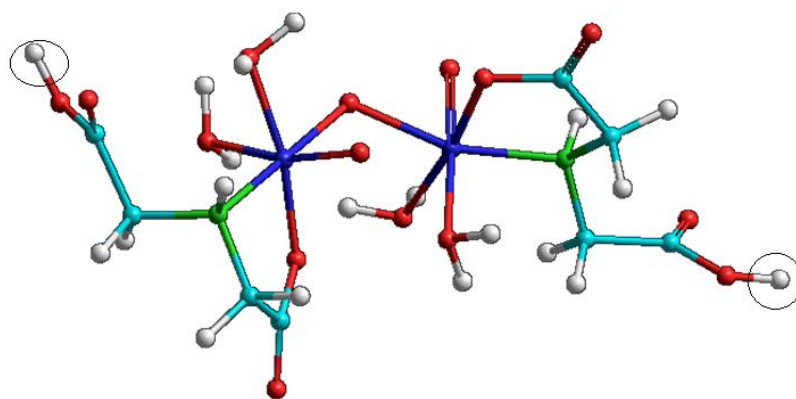


Figura 33. Estructura propuesta del complejo $[H_2V_2O_3L_2]^+$.

Para la estructura de la especie $[H_2V_2O_3L_2]^+$ (2,1,1,2), se propone que ambos ligandos se encuentren coordinados en forma bidentada a los átomos de vanadio

mediante uno de los grupos carboxílicos y los nitrógenos. Los grupos carboxílicos restantes se encuentran protonados, **figura 33**.

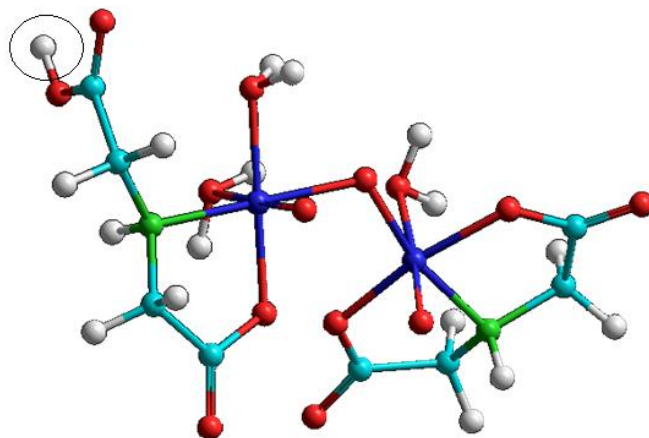


Figura 34. Estructura propuesta del complejo $HV_2O_3L_2$.

En la estructura propuesta para el complejo $HV_2O_3L_2$ (1,1,1,2), uno de los ligandos se encuentra coordinado de forma tridentada al vanadio, mientras que el otro ligando lo hace de forma bidentada al vanadio vecino, formándose un quelato bastante estable. El grupo carboxílico restante del ligando que ligado de forma bidentada se encuentra protonado, **figura 34**.

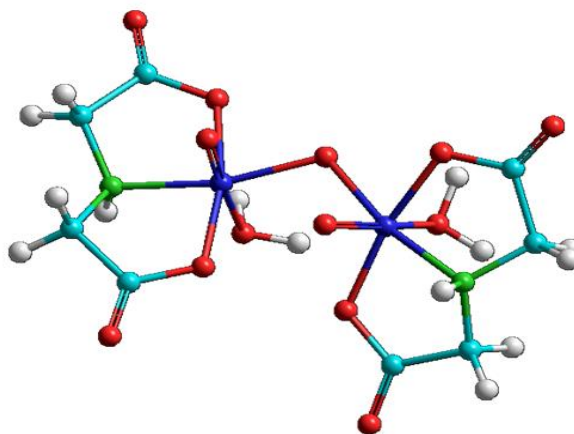


Figura 35. Estructura propuesta del complejo $V_2O_3L_2$.

Para la estructura de la especie $V_2O_3L_2$ (0,1,1,2), se propone ambos Ligandos están coordinados de forma tridentada a los vanadios, **figura 35**.

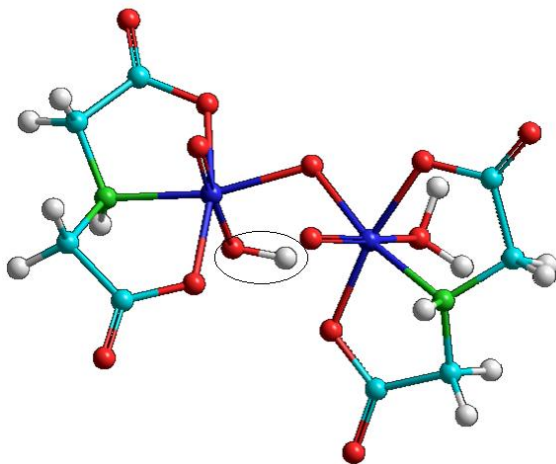


Figura 36. Estructura propuesta del complejo $[(OH)V_2O_3L_2]^{2-}$.

En la estructura propuesta para la hidroxoespecie $[(OH)V_2O_3L_2]^{2-}$ (-1,1,1,2), ambos ligandos se encuentran coordinados de manera tridentada y el oxígeno de uno de los átomos de vanadio se encuentra protonado, **figura 36**.

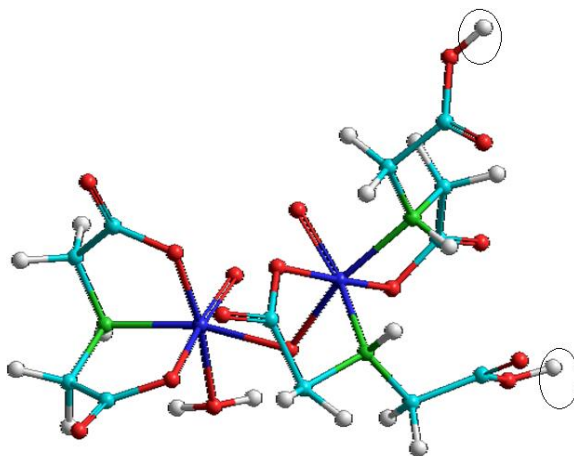


Figura 37. Estructura propuesta del complejo $[H_2V_2O_3L_3]^-$.

Finalmente para la estructura propuesta del complejo $[H_2V_2O_3L_3]^-$ (2,1,1,3), dos ligandos están coordinados de forma bidentada a un vanadio mediante uno de los grupos carboxílicos y el nitrógeno, los grupos carboxílicos restantes para ambos ligandos se encuentran protonados; mientras que el otro IDA está coordinado de forma tridentada al vanadio vecino, **figura 37**.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez del ácido iminodiacético (IDA), empleando medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0M a 25°C. El $pK_{a1}= 2.05(2)$ que corresponde a la desprotonación de uno de los grupos carboxílico, el $pK_{a2}= 3.22(3)$ pertenece a la desprotonación del segundo grupo carboxílico y el $pK_{a3}= 9.77(2)$ a la desprotonación del grupo imino presente en el IDA.
2. Al reestudiar el sistema $H^+ - V(IV) - IDA$ por medio de medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0M a 25°C, se determinó mediante el programa LETAGROP las constantes de estabilidad para las siguientes especies: VOL, $[HVOL]^+$, $[H_3VOL]^{+3}$, $[VOL_2]^{2-}$, $[HVOL_2]^-$, H_2VOL_2 , $[H_4VOL_2]^{2+}$, de las cuales solo VOL y $[H_3VOL]^{+3}$ coincidieron con lo reportado en la literatura en las mismas condiciones.
3. El sistema $H^+ - V(IV) - IDA$ presenta una seria controversia en cuanto al modelo y algunas constantes de formación de los complejos determinados en este trabajo y los reportados en la bibliografía.
4. Se estudió el sistema $H^+ - V(IV, V) - IDA$ por medio de medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0M a 25°C. El análisis mediante LETAGROP proporcionó las constante de estabilidad de las especies cuyo modelo fue el que mejor se ajustó al modelo experimental. Las especies encontradas fueron: $[H_3V_2O_3L]^{4+}$, $[HV_2O_3L]^{2+}$, $[V_2O_3L]^+$, $(OH)V_2O_3L$, $[(OH)_2V_2O_3L]^-$, $[(OH)_3V_2O_3L]^{2-}$, $[H_5V_2O_3L_2]^{4+}$, $[H_4V_2O_3L_2]^{3+}$, $[H_3V_2O_3L_2]^{2+}$, $[H_2V_2O_3L_2]^+$, $HV_2O_3L_2$, $[V_2O_3L_2]^-$, $[V_2O_3L_2]^-$, $[(OH)V_2O_3L_2]^{2-}$ y $[H_2V_2O_3L_3]^-$.

5. El ligando iminodiacético (IDA) tiene una capacidad quelatante sorprendente, en comparación de sus homólogos ácidos aminopolicarboxílicos, NTA, NDAP y NDPA y solo una especie es común está presente en todos los casos.
6. El tamaño del ligando IDA, puede ser un factor determinante en la formación de los complejos con el ion de valencia mixta V(IV,V), debido a la disminución de los efectos estéricos, favoreciendo la formación de muchas especies.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. J. Huheey, Química Inorgánica Avanzada, Cuarta edición, Ediciones Harla, Mexico, p. 26 (1978).
2. F. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Quinta edición, Interscience, p. 832 (1988).
3. A. Sharpe, Química Inorgánica. Editorial Reverte, S.A. Segunda edición. España. p. 650- 651 (1993).
4. K. Pyrzyńska, T. Wierzbicki, *Determination of vanadium species in environmental samples*, Talanta 64, p. 823- 829 (2004).
5. H. Elsi, *Química Bioinorgánica*. Secretaría General de Organización de Estados Americanos OEA, Washington (1984).
6. J. Molina, *Estudio de los complejos de V(IV) con la fenilalanina mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M a 25 °C)*, TEG, Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2005).
7. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem*, 1,111 (1962)
8. S. Mateo y F. Brito, *An.Fís. Quím.* Madrid, 64B, 115 (1968).
9. S. Baes y M. Mesmer, The hydrolysis of Cations, John Willey & Sons, New & Sons, New York, pp. 197- 201 (1976).
10. S. Mateo y F Brito, *An. Quím*, 68,37 (1972).
11. D. Richens, C. chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey and Sons, New York, pp 197- 201, (1976)
12. M. Cuenca, *Complejos de oxovanadio (IV) con aroilhidrazonas*, Tesis Doctoral, Fac. de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid (1994).
13. R. Wilkins, The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. Boston (1974).
14. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).
15. R. Gillard, Mc. Cleverty, Comprehensive Coordination Chemistry, 3,296 (1987)
16. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 111 (1962).
17. J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).

18. J.M. Goncalves, *Termodinámica del sistema vanadio (IV)-acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (1973).
19. L. Kurbatova, D. Kurbatov, *Vanadium(V) complexes in sulfuric acid solutions, Russian Journal of inorganic chemistry*, vol 51 N° 5 (2006).
20. L.G. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
21. L. Patterson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
22. M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
23. K. Tytko, J. Mehmke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 503, 67 (1983).
24. M. Lopez, *Estudios sobre complejos de Vanadio (IV), Vanadio (V) con el ácido iminodiacético (IDA) por medio de medidas de fuerzas electromotrices a 25°C y en KCl 3,0 M*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (2000).
25. L. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
26. F. Brito, N. Ingri, *An. Fis. Quim.*, 56B, 165 (1959).
27. M. Araujo, *Termodinámica del vanadio (V) en disolución*, Tesis Doctoral, CES, Esc. de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas (1991).
28. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gil, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6, 501-512(2005).
29. M. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, T.A., Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (2002).
30. S. Furman y C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1793 (1950).
31. M. Mahrood – Tahir, *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
32. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 21, 3855-3846 (1997).
33. K. Nakamoto, Y. Morimoto and A.E. Martell, *J. Chem. Soc.*, 84, 2081 (1962).
34. D. Chapman, D. Lloyd and R. H Price, *J. Chem. Soc.* 3645 (1963).

35. H. Brintzinger, *Inorg Chem.*, 249, 114 (1942), 37: 3685 (1943).
36. P. Pfeiffer, W. Afferman, *Ber Inorg Chem* 75B, 1-12(1942) y, 36: 6141(1942).
37. G. Schwarzenbach, *Determinación de la dureza del agua con complexona*, *Helv. Chim. Acta* 29,811 (1946).
38. J. Mallol, *Medicamentos radiactivos. Radiofármacos y productos radiofarmacéuticos*, Ediciones Diaz de Santos, vol 1, p. 70- 72, Madrid (1995).
39. D. Sanna, I. Bódi, S. Bouhsina, G. Micera, T. Kiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3275–3282 (1999).
40. S. Musso, G. Anderegg, H. Ruegger, *Inorg. Chem.*, 34, 3329 (1995).
41. J. Felcman, F. Da Silva, *Talanta*, vol 30, No. 8, pp 565- 570 (1983).
42. O. Pachauri, J. Tandon, *Zhur. Obssh. Kim*, 47, 433 (1977).
43. A. Jain, R. Sharma, G. Chaturvedi, *Pol. J. Chem.*, 52, 259, (1978).
44. P. Reddy, J. Shamanthakamani, *J. of Inorg. and Nucl. Chem.*, vol. 40, 1673 (1978)
45. S. Singh, J. Tandon, *J. Prakt. Chem.*, 315, 23, (1973).
46. K. Zare, P. Lagrange, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1372 (1979).
47. A. Alberti, A. Napoli, *Inorg. nucl. Chem.*, vol. 33, pp. 89 (1971)
48. F. Gaizer, J. Lazar, J. Kiss, E. Poczik, *Polyhedron*, 11, 257 (1992).
49. G. Anderegg, S. Malik, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1498 (1976).
50. N. Kaden, P. Fllab, *Chimia Ital.*, vol 20, No. 51(1966).
51. E. Alberico, G. Micera, D. Sanna, A. Dessi, *Polyhedron*, vol. 13, 11, 1763-1771 (1994).
52. M-Ho Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol 13, 1 (1992).
53. M. Sivák, P. Schwendt, *Transtion Met. Chem.*, 14, 273-276 (1989).
54. G. Biederman y L. G Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
55. G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).

56. J. D. Martínez, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*, Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
57. F. Basolo y R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
58. W.H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie N. F.* 31, 760 – 789 (1887).
59. N. Ingrid, L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
60. L. Sillen, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *Arkiv Kemi.*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).
61. D. Miranda, *Estudio de formación de complejos de vanadio (IV) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)* TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
62. F. Brito, J. Gonçalves Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–1993).
63. *HyperChem*, Release 8.0 for Windows, HyperCube Inc., Nueva York (2009).

8. APÉNDICE

1. Sistema H⁺- IDA

SATS 1

AS = 0.00957 0.00505 -0.09889 0.00000 25.09000 0.00000

AS = 381.53000 1.84000 0.00000

KS = 10.15883 5169.93778 0.00000 -0.00035 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	212.7	3.096	1.6686	1.6422	-0.0264
0.25	204.9	3.211	1.5091	1.5568	0.0477
0.50	192.8	3.397	1.3557	1.4291	0.0734
0.75	170.1	3.762	1.2061	1.2318	0.0256
1.00	48.1	5.808	1.0459	1.0025	-0.0434
1.05	-98.0	8.278	1.0076	0.9687	-0.0389
1.10	-112.7	8.527	0.9689	0.9458	-0.0231
1.20	-136.7	8.932	0.8921	0.8727	-0.0194
1.30	-154.8	9.238	0.8161	0.7721	-0.0440
1.40	-158.5	9.301	0.7387	0.7458	0.0071
1.45	-165.2	9.414	0.7012	0.6933	-0.0078
1.50	-170.5	9.504	0.6636	0.6478	-0.0158
1.55	-173.3	9.551	0.6255	0.6225	-0.0029
1.60	-176.2	9.600	0.5875	0.5957	0.0082
1.70	-184.5	9.740	0.5133	0.5161	0.0028
1.80	-192.6	9.877	0.4404	0.4376	-0.0028
1.85	-195.4	9.925	0.4036	0.4110	0.0074
1.95	-203.7	10.065	0.3338	0.3356	0.0018
2.00	-206.5	10.112	0.2982	0.3118	0.0135
2.05	-212.3	10.210	0.2677	0.2655	-0.0022
2.10	-215.3	10.261	0.2338	0.2433	0.0095
2.20	-225.2	10.428	0.1781	0.1795	0.0014
2.25	-229.0	10.493	0.1502	0.1587	0.0085
2.30	-232.9	10.559	0.1245	0.1395	0.0149
2.35	-241.3	10.701	0.1221	0.1047	-0.0174
2.40	-245.7	10.775	0.1077	0.0897	-0.0180

SATS 2

AS = 0.00878 0.00489 -0.09889 0.00000 25.29000 0.00000

AS = 381.87000 1.00000 0.00000

KS = 11.92069 1654.60212 0.00000 0.00010 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_1	θ_1^*	fel
0.00	209.3	2.900	1.8240	1.7937	-0.0303
0.20	213.5	2.829	1.9355	1.8492	-0.0863
0.30	217.4	2.763	1.9653	1.9008	-0.0644
0.40	222.5	2.677	1.9681	1.9685	0.0004
0.50	225.0	2.635	2.0026	2.0016	-0.0010
0.60	227.9	2.586	2.0247	2.0401	0.0154
0.70	228.9	2.570	2.0808	2.0533	-0.0274
0.90	233.7	2.489	2.1231	2.1169	-0.0062
1.00	235.3	2.462	2.1573	2.1380	-0.0193
1.20	239.2	2.397	2.1948	2.1894	-0.0054
1.40	242.4	2.343	2.2375	2.2313	-0.0062
1.50	244.7	2.304	2.2258	2.2612	0.0354
1.70	247.1	2.264	2.2755	2.2923	0.0168
1.90	249.0	2.232	2.3378	2.3167	-0.0211
2.00	251.1	2.197	2.3085	2.3435	0.0349
2.20	253.1	2.164	2.3486	2.3687	0.0201
2.40	255.2	2.129	2.3725	2.3949	0.0224
2.50	256.2	2.112	2.3832	2.4073	0.0240
2.70	257.7	2.087	2.4300	2.4256	-0.0044
2.90	259.7	2.054	2.4333	2.4498	0.0165
3.00	260.6	2.039	2.4377	2.4606	0.0228
3.20	262.2	2.012	2.4544	2.4795	0.0251
3.45	263.9	1.984	2.4879	2.4992	0.0113
3.50	264.1	1.981	2.5055	2.5015	-0.0040
3.70	265.6	1.956	2.5093	2.5186	0.0093
3.90	266.7	1.938	2.5430	2.5310	-0.0120
4.05	267.8	1.920	2.5361	2.5432	0.0070
4.20	268.6	1.907	2.5557	2.5519	-0.0038
4.40	269.5	1.892	2.5950	2.5617	-0.0334

SATS 3

AS = 0.01067 0.00515 0.10094 0.00000 24.94000 0.00000
 AS = 379.00000 12.37000 0.00000
 KS = 1.77297 35.65750 0.00000 -0.00001 0.00000 0.00000
 KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	209.3	2.900	1.8240	1.7937	-0.0303
0.20	213.5	2.829	1.9355	1.8492	-0.0863
0.30	217.4	2.763	1.9653	1.9008	-0.0644
0.40	222.5	2.677	1.9681	1.9685	0.0004
0.50	225.0	2.635	2.0026	2.0016	-0.0010
0.60	227.9	2.586	2.0247	2.0401	0.0154
0.70	228.9	2.570	2.0808	2.0533	-0.0274
0.90	233.7	2.489	2.1231	2.1169	-0.0062
1.00	235.3	2.462	2.1573	2.1380	-0.0193
1.20	239.2	2.397	2.1948	2.1894	-0.0054
1.40	242.4	2.343	2.2375	2.2313	-0.0062
1.50	244.7	2.304	2.2258	2.2612	0.0354
1.70	247.1	2.264	2.2755	2.2923	0.0168
1.90	249.0	2.232	2.3378	2.3167	-0.0211
2.00	251.1	2.197	2.3085	2.3435	0.0349
2.20	253.1	2.164	2.3486	2.3687	0.0201
2.40	255.2	2.129	2.3725	2.3949	0.0224
2.50	256.2	2.112	2.3832	2.4073	0.0240
2.70	257.7	2.087	2.4300	2.4256	-0.0044
2.90	259.7	2.054	2.4333	2.4498	0.0165
3.00	260.6	2.039	2.4377	2.4606	0.0228
3.20	262.2	2.012	2.4544	2.4795	0.0251
3.45	263.9	1.984	2.4879	2.4992	0.0113
3.50	264.1	1.981	2.5055	2.5015	-0.0040
3.70	265.6	1.956	2.5093	2.5186	0.0093
3.90	266.7	1.938	2.5430	2.5310	-0.0120
4.05	267.8	1.920	2.5361	2.5432	0.0070
4.20	268.6	1.907	2.5557	2.5519	-0.0038
4.40	269.5	1.892	2.5950	2.5617	-0.0334

SATS 4

AS = 0.01083 0.00523 0.10094 0.00000 24.94000 0.00000
 AS = 379.59000 11.22000 0.00000
 KS = 0.91070 8.36076 0.00000 -0.00000 0.00000 0.00000
 KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_1	θ_1^*	fel
0.20	216.1	2.779	1.9044	1.8883	-0.0161
0.40	222.5	2.671	1.9652	1.9735	0.0082
0.50	224.5	2.637	2.0073	2.0001	-0.0072
0.70	230.0	2.545	2.0516	2.0726	0.0210
0.90	233.4	2.488	2.1223	2.1177	-0.0046
1.00	235.4	2.454	2.1450	2.1442	-0.0007
1.20	238.5	2.402	2.2043	2.1852	-0.0191
1.40	241.9	2.345	2.2401	2.2300	-0.0101
1.55	244.1	2.307	2.2692	2.2588	-0.0104
1.75	246.8	2.262	2.3052	2.2940	-0.0112
1.90	248.8	2.228	2.3243	2.3198	-0.0044
2.00	249.7	2.213	2.3538	2.3314	-0.0224
2.20	252.7	2.163	2.3423	2.3696	0.0273
2.40	254.4	2.134	2.3885	2.3910	0.0025
2.50	255.4	2.117	2.3993	2.4035	0.0042
2.70	256.9	2.092	2.4457	2.4221	-0.0237
2.95	259.4	2.050	2.4481	2.4526	0.0044
3.00	259.7	2.045	2.4612	2.4562	-0.0050
3.20	261.0	2.023	2.5019	2.4718	-0.0301
3.40	262.7	1.995	2.5024	2.4919	-0.0105
3.50	263.5	1.981	2.5028	2.5013	-0.0015
3.75	265.1	1.955	2.5300	2.5197	-0.0103
3.90	266.1	1.938	2.5367	2.5311	-0.0056
4.00	266.7	1.928	2.5453	2.5379	-0.0074
4.25	268.2	1.903	2.5587	2.5545	-0.0042
4.40	268.9	1.891	2.5834	2.5622	-0.0212
4.50	269.6	1.879	2.5716	2.5698	-0.0018
4.75	270.9	1.857	2.5854	2.5838	-0.0016
4.90	271.7	1.844	2.5862	2.5922	0.0061

5.00	272.2	1.836	2.5887	2.5975	0.0088
5.20	273.2	1.819	2.5887	2.6078	0.0191
5.40	274.0	1.806	2.6100	2.6160	0.0060
5.50	274.4	1.799	2.6188	2.6200	0.0013
5.70	275.3	1.784	2.6178	2.6291	0.0112
5.90	276.2	1.769	2.6106	2.6379	0.0274
6.00	276.5	1.764	2.6281	2.6409	0.0128
6.20	277.2	1.752	2.6444	2.6476	0.0032
6.40	278.0	1.739	2.6395	2.6553	0.0158
6.50	278.3	1.734	2.6520	2.6581	0.0061
6.70	279.0	1.722	2.6566	2.6647	0.0080
6.90	279.6	1.712	2.6746	2.6702	-0.0044

SATS 5

AS = 0.01104 0.00513 0.10094 0.00000 24.84000 0.00000

AS = 379.59000 11.09000 0.00000

KS = 0.66951 7.82729 0.00000 -0.00049 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_1	θ_1^*	fel
0.20	215.9	2.778	1.8868	1.8888	0.0020
0.40	221.3	2.687	1.9654	1.9607	-0.0047
0.50	224.6	2.631	1.9870	2.0046	0.0177
0.70	229.7	2.546	2.0400	2.0718	0.0318
0.90	233.5	2.482	2.1026	2.1223	0.0197
1.00	234.6	2.463	2.1500	2.1369	-0.0131
1.30	239.8	2.376	2.2217	2.2056	-0.0161
1.50	242.7	2.327	2.2698	2.2437	-0.0261
1.70	245.5	2.280	2.3083	2.2803	-0.0280
1.90	248.5	2.229	2.3226	2.3191	-0.0035
2.00	249.8	2.207	2.3330	2.3358	0.0028
2.20	251.9	2.172	2.3701	2.3626	-0.0075
2.40	253.8	2.140	2.4081	2.3866	-0.0215
2.50	255.3	2.115	2.3887	2.4053	0.0166
2.75	257.4	2.080	2.4310	2.4312	0.0003
2.90	258.5	2.061	2.4612	2.4447	-0.0165

3.00	259.5	2.044	2.4587	2.4568	-0.0020
3.20	261.1	2.017	2.4762	2.4759	-0.0003
3.40	262.7	1.991	2.4838	2.4948	0.0110
3.50	263.5	1.977	2.4837	2.5041	0.0205
3.70	264.5	1.960	2.5326	2.5157	-0.0169
3.90	265.8	1.939	2.5467	2.5305	-0.0162
4.00	266.6	1.925	2.5351	2.5395	0.0044
4.20	267.6	1.908	2.5684	2.5507	-0.0177
4.40	268.8	1.888	2.5733	2.5639	-0.0094
4.50	269.5	1.877	2.5609	2.5715	0.0105
4.70	270.5	1.860	2.5775	2.5822	0.0047
5.00	272.0	1.835	2.5904	2.5980	0.0076
5.20	272.8	1.821	2.6180	2.6063	-0.0117
5.40	273.8	1.805	2.6123	2.6165	0.0042
5.50	274.2	1.798	2.6213	2.6206	-0.0008
5.70	275.0	1.785	2.6355	2.6286	-0.0070
5.90	275.8	1.771	2.6445	2.6365	-0.0080
6.00	276.4	1.761	2.6149	2.6423	0.0274
6.20	277.1	1.750	2.6311	2.6491	0.0180
6.40	277.8	1.738	2.6427	2.6558	0.0131
6.50	278.2	1.731	2.6380	2.6596	0.0216
6.70	278.8	1.721	2.6602	2.6652	0.0049
6.90	279.4	1.711	2.6786	2.6707	-0.0079

2. Sistema H⁺- V(IV)- IDA

SATS 1

AS = 0.15871 0.00501 0.07946 0.10094 0.00000 0.00000

AS = 25.09000 0.00000 382.39000 2.01000 0.00000

KS = 0.02771 4.99994 0.00000 0.00214 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	239.0	2.424	1.9768	1.9664	-0.0103
0.18	239.7	2.413	1.9842	1.9770	-0.0073
0.58	241.2	2.387	2.0007	1.9996	-0.0011
0.78	242.5	2.365	2.0077	2.0194	0.0117
0.98	243.1	2.355	2.0160	2.0286	0.0126
1.18	243.9	2.342	2.0239	2.0408	0.0170
2.18	245.5	2.315	2.0682	2.0657	-0.0025
2.38	246.2	2.303	2.0760	2.0765	0.0005
2.58	246.8	2.293	2.0840	2.0858	0.0018
2.98	247.7	2.277	2.1007	2.0998	-0.0008
3.38	248.8	2.259	2.1166	2.1170	0.0004
3.58	249.3	2.250	2.1246	2.1248	0.0002
3.79	249.9	2.240	2.1327	2.1341	0.0014
3.99	250.3	2.233	2.1409	2.1404	-0.0006
4.19	250.8	2.225	2.1488	2.1482	-0.0006
4.39	251.4	2.215	2.1562	2.1575	0.0013
4.59	251.9	2.206	2.1640	2.1653	0.0013
4.79	252.4	2.198	2.1716	2.1731	0.0015
4.99	253.0	2.188	2.1789	2.1824	0.0035
5.39	253.8	2.174	2.1947	2.1949	0.0002
5.79	254.7	2.159	2.2099	2.2089	-0.0010
5.99	255.3	2.149	2.2168	2.2181	0.0014
6.19	255.9	2.140	2.2238	2.2266	0.0028
6.59	256.8	2.124	2.2385	2.2405	0.0020
6.79	257.4	2.114	2.2450	2.2496	0.0046
6.99	257.9	2.106	2.2519	2.2573	0.0053
7.39	258.8	2.091	2.2661	2.2710	0.0049
7.99	259.9	2.072	2.2881	2.2878	-0.0004
8.19	261.3	2.049	2.2895	2.3086	0.0191

10.00	264.7	1.991	2.3508	2.3591	0.0083
11.60	267.3	1.947	2.4037	2.3969	-0.0068
11.80	267.8	1.939	2.4086	2.4040	-0.0046
12.00	268.2	1.932	2.4142	2.4097	-0.0045
13.80	271.6	1.875	2.4626	2.4571	-0.0055
15.00	273.7	1.840	2.4926	2.4856	-0.0070
17.81	278.7	1.755	2.5479	2.5504	0.0025

SATS 2

AS = 0.15617 0.00503 0.07800 0.10094 0.00000 0.00000

AS = 24.99000 0.00000 380.83000 3.61000 0.00000

KS = 0.12664 14.12162 0.00000 0.00339 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	239.3	2.396	1.9941	1.9897	-0.0045
0.18	240.0	2.384	2.0016	2.0003	-0.0014
0.58	241.2	2.364	2.0189	2.0186	-0.0004
0.98	242.2	2.347	2.0365	2.0339	-0.0026
1.18	242.8	2.337	2.0449	2.0432	-0.0018
1.38	243.5	2.325	2.0531	2.0539	0.0008
1.78	244.4	2.310	2.0706	2.0679	-0.0027
2.78	246.8	2.270	2.1130	2.1052	-0.0078
3.18	248.4	2.243	2.1277	2.1300	0.0024
4.19	250.4	2.209	2.1701	2.1613	-0.0088
4.59	251.5	2.190	2.1855	2.1784	-0.0070
5.19	252.9	2.167	2.2090	2.2002	-0.0088
5.99	254.7	2.137	2.2398	2.2280	-0.0117
6.19	255.3	2.126	2.2466	2.2372	-0.0094
6.99	257.1	2.096	2.2762	2.2648	-0.0113
7.59	258.4	2.074	2.2978	2.2846	-0.0132
8.59	260.7	2.036	2.3318	2.3192	-0.0127
8.79	261.3	2.026	2.3375	2.3280	-0.0094
9.60	263.2	1.994	2.3627	2.3560	-0.0068
10.20	264.6	1.970	2.3805	2.3763	-0.0042
10.60	265.2	1.960	2.3944	2.3850	-0.0094
10.80	265.8	1.950	2.3990	2.3936	-0.0054
11.60	267.8	1.917	2.4189	2.4218	0.0029

12.80	269.9	1.881	2.4537	2.4510	-0.0027
13.80	272.0	1.846	2.4767	2.4795	0.0027
14.60	273.4	1.823	2.4963	2.4981	0.0018
15.41	274.9	1.798	2.5134	2.5176	0.0042
15.81	275.6	1.786	2.5218	2.5266	0.0049
16.21	276.7	1.768	2.5242	2.5405	0.0163
17.31	278.3	1.741	2.5480	2.5605	0.0125

SATS 3

AS = 0.02005 0.00498 0.00994 0.10094 0.00000 0.00000
AS = 24.99000 0.00000 380.46000 5.87000 0.00000
KS = -0.02578 1.84066 0.00000 -0.00074 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_1	θ_1^*	fel
0.00	232.0	2.509	1.6318	1.6185	-0.0133
0.18	234.2	2.472	1.6747	1.6783	0.0037
0.38	236.1	2.440	1.7268	1.7314	0.0046
0.58	237.9	2.410	1.7780	1.7824	0.0044
0.78	239.9	2.376	1.8234	1.8393	0.0159
0.98	241.1	2.355	1.8803	1.8740	-0.0063
1.18	243.1	2.322	1.9203	1.9305	0.0102
1.58	246.4	2.266	2.0053	2.0224	0.0171
1.78	247.9	2.240	2.0471	2.0631	0.0160
1.98	249.3	2.217	2.0887	2.1003	0.0115
2.18	251.0	2.189	2.1211	2.1428	0.0217
2.38	252.4	2.165	2.1573	2.1778	0.0205
2.58	253.7	2.143	2.1938	2.2095	0.0157
2.78	255.0	2.121	2.2276	2.2402	0.0126
2.98	256.3	2.099	2.2587	2.2699	0.0112
3.18	257.8	2.074	2.2795	2.3030	0.0235
3.38	259.0	2.054	2.3081	2.3286	0.0205
3.58	260.2	2.034	2.3338	2.3534	0.0196
3.79	261.4	2.014	2.3602	2.3774	0.0172
3.99	262.5	1.995	2.3843	2.3987	0.0143
4.19	263.6	1.976	2.4056	2.4193	0.0137
4.39	264.4	1.963	2.4390	2.4340	-0.0050
4.79	265.7	1.941	2.5165	2.4573	-0.0592

4.99	266.6	1.926	2.5395	2.4727	-0.0667
5.19	267.5	1.911	2.5600	2.4878	-0.0722
5.39	268.6	1.892	2.5659	2.5056	-0.0604
5.59	270.3	1.864	2.5294	2.5318	0.0024
5.79	271.1	1.850	2.5462	2.5438	-0.0023
5.99	271.9	1.837	2.5606	2.5556	-0.0050
6.19	272.9	1.820	2.5579	2.5698	0.0119
6.39	273.6	1.808	2.5744	2.5796	0.0052

SATS 4

AS = 0.02005 0.00498 0.00994 0.10094 0.00000 0.00000
AS = 24.99000 0.00000 380.35000 3.61000 0.00000
KS = -0.06752 -1.86967 0.00000 0.00037 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	232.6	2.497	1.7343	1.6383	-0.0960
0.28	236.0	2.439	1.7986	1.7321	-0.0665
0.48	238.0	2.405	1.8467	1.7887	-0.0581
0.68	240.1	2.370	1.8902	1.8484	-0.0418
0.88	242.7	2.326	1.9207	1.9218	0.0011
0.98	244.4	2.297	1.9257	1.9690	0.0434
1.18	246.3	2.265	1.9621	2.0215	0.0594
1.38	247.0	2.253	2.0230	2.0412	0.0182
1.48	248.6	2.226	2.0232	2.0837	0.0605
1.68	250.2	2.199	2.0587	2.1255	0.0668
1.88	251.3	2.180	2.1049	2.1538	0.0489
2.28	254.4	2.128	2.1639	2.2294	0.0655
2.48	256.1	2.099	2.1829	2.2685	0.0857
2.78	257.6	2.074	2.2417	2.3021	0.0604
2.98	258.8	2.054	2.2707	2.3278	0.0571
3.18	260.1	2.032	2.2929	2.3548	0.0619
3.69	261.9	2.001	2.4031	2.3910	-0.0121
3.89	262.9	1.984	2.4303	2.4101	-0.0202
4.29	265.1	1.947	2.4669	2.4502	-0.0167
4.59	266.6	1.922	2.4943	2.4762	-0.0182
4.79	267.7	1.903	2.5031	2.4944	-0.0087
4.99	268.5	1.890	2.5266	2.5074	-0.0192

5.19	269.5	1.873	2.5354	2.5232	-0.0122
5.49	270.6	1.854	2.5691	2.5400	-0.0291
5.69	271.5	1.839	2.5775	2.5534	-0.0242
5.89	272.5	1.822	2.5756	2.5677	-0.0079
6.19	273.3	1.809	2.6195	2.5790	-0.0405
6.39	274.1	1.795	2.6262	2.5900	-0.0362
6.59	274.9	1.781	2.6301	2.6007	-0.0294
6.79	275.6	1.770	2.6396	2.6099	-0.0297
6.99	276.3	1.758	2.6467	2.6188	-0.0279

SATS 5

AS = 0.01037 0.00501 0.00500 0.10094 0.00000 0.00000
AS = 24.94000 0.00000 380.39000 13.09000 0.00000
KS = -0.02750 -3.09522 0.00000 -0.00011 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	227.6	2.582	1.5294	1.5433	0.0139
0.48	235.1	2.456	1.7271	1.7577	0.0306
0.98	240.5	2.364	1.9475	1.9186	-0.0289
1.28	244.5	2.298	2.0290	2.0329	0.0039
1.48	246.7	2.260	2.0875	2.0941	0.0066
1.78	249.9	2.206	2.1615	2.1790	0.0175
1.98	251.3	2.183	2.2385	2.2146	-0.0239
2.48	256.2	2.100	2.3146	2.3290	0.0143
2.78	258.5	2.062	2.3736	2.3777	0.0040
2.98	260.1	2.035	2.3972	2.4096	0.0124
3.28	262.2	1.999	2.4405	2.4493	0.0088
3.48	263.4	1.979	2.4776	2.4708	-0.0068
3.79	265.2	1.949	2.5277	2.5017	-0.0261
3.99	266.6	1.925	2.5260	2.5244	-0.0016
4.29	268.1	1.900	2.5737	2.5477	-0.0260

SATS 6

AS = 0.01060 0.00501 0.00511 0.10094 0.00000 0.00000

AS = 24.94000 0.00000 379.70000 12.42000 0.00000

KS = 0.18440 10.14931 0.00000 0.00010 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	227.7	2.574	1.5711	1.5551	-0.0159
0.48	233.4	2.478	1.8092	1.7179	-0.0913
0.68	236.7	2.422	1.8709	1.8150	-0.0559
0.98	240.7	2.355	1.9703	1.9330	-0.0373
1.28	244.2	2.296	2.0653	2.0338	-0.0315
1.48	246.5	2.257	2.1179	2.0975	-0.0204
1.78	249.7	2.203	2.1894	2.1819	-0.0075
1.98	251.6	2.171	2.2370	2.2293	-0.0076
2.28	254.3	2.126	2.3001	2.2930	-0.0071
2.48	256.2	2.094	2.3241	2.3351	0.0111
2.78	258.2	2.060	2.4019	2.3772	-0.0247
2.98	259.9	2.032	2.4173	2.4109	-0.0064
3.28	262.0	1.997	2.4593	2.4503	-0.0090
3.48	263.5	1.972	2.4681	2.4769	0.0088
3.79	265.2	1.943	2.5246	2.5056	-0.0190
3.99	266.6	1.920	2.5217	2.5281	0.0063
4.29	268.1	1.895	2.5670	2.5510	-0.0159
4.49	269.4	1.873	2.5544	2.5701	0.0157
4.99	271.7	1.834	2.6069	2.6018	-0.0051
5.29	273.1	1.811	2.6183	2.6200	0.0017
5.99	276.1	1.761	2.6306	2.6562	0.0256
6.99	279.4	1.706	2.7019	2.6920	-0.0099

SATS 7

AS = 0.16037 0.00500 0.08020 -0.09889 0.00000 0.00000

AS = 25.04000 0.00000 380.52000 0.99000 0.00000

KS = 4.10032 16.56475 0.00000 -0.00178 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_l	θ_l^*	fel
0.00	239.5	2.454	1.9337	1.9412	0.0075
0.18	238.4	2.473	1.9264	1.9251	-0.0013
1.38	233.7	2.551	1.8726	1.8580	-0.0146
2.98	228.9	2.632	1.7983	1.7907	-0.0076
7.99	214.8	2.871	1.5619	1.6034	0.0415
9.60	208.6	2.976	1.4866	1.5259	0.0394
9.80	207.4	2.996	1.4774	1.5113	0.0339
10.20	205.4	3.030	1.4589	1.4872	0.0284
11.00	202.4	3.080	1.4210	1.4519	0.0309
11.40	199.6	3.128	1.4026	1.4198	0.0171
11.60	198.4	3.148	1.3933	1.4063	0.0129
12.80	194.0	3.222	1.3359	1.3584	0.0225
13.20	192.3	3.251	1.3169	1.3407	0.0238
13.80	188.9	3.309	1.2885	1.3064	0.0179
14.20	181.6	3.432	1.2711	1.2388	-0.0322
14.40	179.6	3.466	1.2617	1.2218	-0.0399
15.41	175.9	3.528	1.2127	1.1922	-0.0205
15.61	174.4	3.554	1.2032	1.1809	-0.0223
16.01	171.4	3.604	1.1841	1.1593	-0.0248
16.41	169.3	3.640	1.1647	1.1451	-0.0196
16.61	168.3	3.657	1.1550	1.1386	-0.0164
16.81	166.8	3.682	1.1454	1.1291	-0.0163
17.01	165.2	3.709	1.1358	1.1194	-0.0164
17.21	160.3	3.792	1.1267	1.0922	-0.0344
17.41	158.4	3.824	1.1171	1.0826	-0.0344
17.61	157.2	3.844	1.1073	1.0768	-0.0305
18.01	153.6	3.905	1.0880	1.0607	-0.0274
18.21	148.4	3.993	1.0786	1.0402	-0.0385
18.41	143.8	4.071	1.0691	1.0247	-0.0445
18.51	137.6	4.176	1.0646	1.0071	-0.0575
18.61	128.4	4.331	1.0601	0.9871	-0.0730
18.81	116.3	4.536	1.0506	0.9689	-0.0817

19.01	101.6	4.784	1.0411	0.9552	-0.0859
19.21	74.3	5.246	1.0315	0.9427	-0.0888

SATS 8

AS = 0.15946 0.00502 0.07974 -0.09889 0.00000 0.00000

AS = 25.04000 0.00000 380.62000 4.40000 0.00000

KS = 7.05088 88.72671 0.00000 -0.00949 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_l	θ_l^*	fel
0.00	239.6	2.508	1.8417	1.8937	0.0520
9.19	205.9	3.074	1.4110	1.4553	0.0443
9.60	204.1	3.104	1.3916	1.4346	0.0430
10.00	202.2	3.136	1.3726	1.4131	0.0405
10.20	200.6	3.163	1.3634	1.3953	0.0319
10.60	198.6	3.197	1.3443	1.3735	0.0292
10.80	197.3	3.219	1.3349	1.3597	0.0247
11.00	196.0	3.241	1.3255	1.3460	0.0205
11.20	195.0	3.258	1.3159	1.3357	0.0198
11.40	193.8	3.277	1.3064	1.3240	0.0176
11.60	192.7	3.296	1.2969	1.3130	0.0161
11.80	191.4	3.318	1.2874	1.3002	0.0128
12.00	190.0	3.342	1.2779	1.2867	0.0088
12.20	188.9	3.360	1.2683	1.2763	0.0080
12.40	187.4	3.386	1.2588	1.2625	0.0037
12.60	185.9	3.411	1.2493	1.2490	-0.0003
12.80	184.4	3.436	1.2398	1.2359	-0.0038
13.00	181.6	3.484	1.2306	1.2125	-0.0181
13.40	179.3	3.522	1.2112	1.1942	-0.0170
13.60	177.4	3.555	1.2017	1.1798	-0.0219
13.80	175.5	3.587	1.1922	1.1660	-0.0262
14.00	173.2	3.626	1.1827	1.1501	-0.0326
14.20	171.1	3.661	1.1731	1.1363	-0.0368
14.40	169.3	3.692	1.1635	1.1251	-0.0384
14.60	166.3	3.742	1.1540	1.1075	-0.0465
14.80	163.8	3.784	1.1444	1.0939	-0.0505

15.00	160.5	3.840	1.1349	1.0774	-0.0575
15.20	157.2	3.896	1.1253	1.0624	-0.0629
15.41	153.2	3.964	1.1153	1.0461	-0.0692
15.61	149.5	4.026	1.1056	1.0327	-0.0729
15.81	144.4	4.112	1.0961	1.0167	-0.0794
16.01	137.7	4.226	1.0865	0.9994	-0.0871
16.21	129.4	4.366	1.0769	0.9829	-0.0941
16.41	118.1	4.557	1.0674	0.9669	-0.1005
16.61	103.3	4.807	1.0577	0.9537	-0.1040
16.81	87.4	5.076	1.0479	0.9455	-0.1025
17.01	76.2	5.265	1.0381	0.9418	-0.0963
17.21	63.9	5.473	1.0282	0.9387	-0.0895

SATS 9

AS = 0.01965 0.00499 0.00994 -0.09889 0.00000 0.00000
AS = 25.09000 0.00000 379.82000 5.73000 0.00000
KS = -0.14100 10.98072 0.00000 -0.00050 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	231.5	2.506	1.6128	1.6234	0.0106
0.20	228.7	2.552	1.5631	1.5543	-0.0088
0.40	226.1	2.596	1.5091	1.4919	-0.0172
0.90	220.6	2.689	1.3566	1.3716	0.0150
1.20	215.8	2.770	1.2720	1.2780	0.0061
1.40	212.6	2.824	1.2124	1.2217	0.0093
1.50	210.4	2.862	1.1852	1.1854	0.0001
1.80	205.3	2.948	1.0913	1.1089	0.0176
2.00	199.9	3.039	1.0343	1.0371	0.0027
2.20	194.6	3.129	0.9729	0.9748	0.0019
2.40	188.4	3.234	0.9106	0.9104	-0.0002
2.50	182.8	3.328	0.8834	0.8588	-0.0245
2.70	174.8	3.463	0.8177	0.7952	-0.0224
2.90	158.6	3.737	0.7561	0.6960	-0.0602
3.00	148.6	3.906	0.7231	0.6512	-0.0718
3.10	126.5	4.280	0.6914	0.5836	-0.1078

3.30	96.4	4.789	0.6162	0.5253	-0.0909
3.50	83.2	5.012	0.5376	0.5021	-0.0355
3.55	80.2	5.063	0.5179	0.4969	-0.0210
3.65	72.9	5.186	0.4785	0.4844	0.0059
3.75	67.4	5.279	0.4390	0.4752	0.0362
3.85	61.5	5.379	0.3995	0.4656	0.0662
3.95	52.7	5.527	0.3599	0.4516	0.0916
4.10	38.4	5.769	0.3006	0.4274	0.1268

SATS 10

AS = 0.01950 0.00501 0.00986 -0.09889 0.00000 0.00000
AS = 25.09000 0.00000 380.64000 3.65000 0.00000
KS = 0.55073 7.00000 0.00000 -0.00054 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	232.5	2.514	1.6115	1.6110	-0.0005
1.20	216.9	2.777	1.2653	1.2692	0.0039
1.40	213.5	2.835	1.2062	1.2100	0.0038
1.80	206.1	2.960	1.0837	1.0974	0.0137
2.00	200.9	3.048	1.0249	1.0292	0.0043
2.20	195.4	3.141	0.9633	0.9654	0.0021
2.40	189.4	3.242	0.8995	0.9039	0.0044
2.50	183.9	3.335	0.8716	0.8538	-0.0179
2.70	175.9	3.470	0.8052	0.7908	-0.0145
2.90	159.4	3.749	0.7432	0.6909	-0.0522
3.00	149.8	3.912	0.7095	0.6485	-0.0609
3.10	127.9	4.282	0.6774	0.5815	-0.0959
3.30	97.3	4.799	0.6017	0.5205	-0.0812
3.50	84.1	5.022	0.5225	0.4956	-0.0269
3.55	81.1	5.073	0.5026	0.4900	-0.0126
3.65	73.4	5.203	0.4629	0.4759	0.0130
3.75	68.2	5.291	0.4231	0.4667	0.0436
3.85	62.6	5.386	0.3832	0.4571	0.0739
3.95	53.8	5.534	0.3434	0.4424	0.0991

SATS 11

AS = 0.02013 0.00500 0.00998 -0.09889 0.00000 0.00000
 AS = 24.99000 0.00000 379.75000 5.76000 0.00000
 KS = 0.76016 5.00000 0.00000 -0.00011 0.00000 0.00000
 KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	234.0	2.477	1.6717	1.6689	-0.0027
0.50	228.5	2.570	1.5324	1.5307	-0.0018
0.70	226.0	2.612	1.4767	1.4720	-0.0047
1.00	222.4	2.673	1.3881	1.3930	0.0049
1.50	214.6	2.805	1.2446	1.2429	-0.0017
1.70	211.0	2.866	1.1860	1.1829	-0.0031
2.00	205.8	2.953	1.0924	1.1054	0.0130
2.20	201.2	3.031	1.0321	1.0442	0.0121
2.40	196.5	3.111	0.9691	0.9881	0.0189
2.50	192.9	3.172	0.9403	0.9486	0.0083
2.85	179.2	3.403	0.8317	0.8233	-0.0084
2.90	174.8	3.477	0.8187	0.7900	-0.0287
3.00	169.7	3.564	0.7857	0.7554	-0.0302
3.40	122.1	4.368	0.6528	0.5727	-0.0801
3.50	106.8	4.627	0.6153	0.5433	-0.0720
3.70	80.4	5.073	0.5378	0.4975	-0.0403
4.00	74.7	5.170	0.4190	0.4878	0.0689

SATS 12

AS = 0.01045 0.00496 0.00504 -0.09889 0.00000 0.00000
 AS = 24.94000 0.00000 378.90000 14.00000 0.00000
 KS = 0.62011 303.19864 0.00000 0.00014 0.00000 0.00000
 KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	227.8	2.579	1.5776	1.5485	-0.0291
0.20	225.1	2.624	1.4670	1.4821	0.0151
0.40	220.2	2.704	1.3870	1.3690	-0.0180
0.70	213.3	2.818	1.2393	1.2306	-0.0087
0.90	208.1	2.905	1.1359	1.1416	0.0058
1.00	205.6	2.946	1.0797	1.1031	0.0234
1.20	198.8	3.060	0.9746	1.0101	0.0355
1.30	195.5	3.115	0.9169	0.9705	0.0536

1.40	191.9	3.175	0.8585	0.9308	0.0723
1.50	185.5	3.283	0.8100	0.8676	0.0576
1.60	177.5	3.417	0.7602	0.8003	0.0400
1.90	147.6	3.921	0.5793	0.6226	0.0433
2.00	124.3	4.314	0.5158	0.4999	-0.0159
2.10	116.7	4.443	0.4398	0.4437	0.0040
2.20	108.3	4.585	0.3632	0.3638	0.0006
2.30	98.6	4.749	0.2862	0.2465	-0.0398
2.40	91.3	4.872	0.2085	0.1438	-0.0646
2.50	86.6	4.952	0.1302	0.0739	-0.0564
2.60	82.4	5.023	0.0519	0.0104	-0.0415
2.70	75.7	5.136	-0.0264	-0.0896	-0.0632
2.80	71.0	5.215	-0.1048	-0.1564	-0.0516
2.90	64.7	5.322	-0.1832	-0.2387	-0.0555
3.00	59.4	5.412	-0.2618	-0.2996	-0.0378
3.10	50.2	5.567	-0.3402	-0.3849	-0.0447
3.20	42.8	5.692	-0.4188	-0.4362	-0.0174

SATS 13

AS = 0.01060 0.00507 0.00511 -0.09889 0.00000 0.00000

AS = 24.94000 0.00000 379.81000 12.86000 0.00000

KS = 0.11871 18.34472 0.00000 -0.00009 0.00000 0.00000

KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	227.2	2.583	1.5445	1.5385	-0.0061
0.20	224.0	2.637	1.4455	1.4578	0.0123
0.40	220.2	2.701	1.3496	1.3689	0.0193
0.70	211.3	2.851	1.2288	1.1915	-0.0372
0.90	206.2	2.937	1.1229	1.1077	-0.0152
1.20	198.0	3.075	0.9524	0.9955	0.0432
1.40	189.5	3.219	0.8449	0.9014	0.0565
1.50	182.9	3.331	0.7952	0.8402	0.0450
1.70	167.3	3.594	0.6838	0.7256	0.0418
1.90	141.1	4.037	0.5625	0.5882	0.0257
2.00	123.4	4.337	0.4946	0.4890	-0.0055
2.10	112.3	4.524	0.4204	0.3971	-0.0234
2.20	103.7	4.670	0.3447	0.3019	-0.0428

2.40	91.9	4.869	0.1913	0.1406	-0.0506
2.50	88.9	4.920	0.1140	0.0959	-0.0181
2.70	76.2	5.134	-0.0401	-0.0962	-0.0561
2.90	66.1	5.305	-0.1946	-0.2357	-0.0410
3.00	60.1	5.407	-0.2719	-0.3065	-0.0346
3.10	56.5	5.467	-0.3494	-0.3438	0.0055
3.20	44.6	5.669	-0.4266	-0.4394	-0.0128

SATS 14

AS = 0.01037 0.00501 0.00500 -0.09889 0.00000 0.00000
AS = 24.94000 0.00000 378.36000 8.12000 0.00000
KS = 0.17171 109.35385 0.00000 0.00023 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	227.1	2.565	1.5752	1.5703	-0.0048
0.20	223.7	2.622	1.4794	1.4836	0.0042
0.40	219.5	2.692	1.3894	1.3841	-0.0053
0.70	212.3	2.813	1.2479	1.2355	-0.0124
0.90	207.4	2.895	1.1418	1.1497	0.0079
1.25	195.1	3.102	0.9620	0.9784	0.0164
1.40	189.6	3.195	0.8741	0.9177	0.0436
1.50	183.0	3.306	0.8249	0.8543	0.0295
1.70	167.3	3.571	0.7136	0.7355	0.0220
1.90	141.0	4.015	0.5916	0.5947	0.0032
2.00	128.6	4.225	0.5202	0.5302	0.0100
2.10	114.2	4.468	0.4463	0.4258	-0.0205
2.20	104.8	4.627	0.3693	0.3279	-0.0413
2.30	98.8	4.729	0.2910	0.2520	-0.0390
2.40	94.3	4.805	0.2123	0.1892	-0.0232
2.50	90.0	4.878	0.1335	0.1256	-0.0080
2.60	83.7	4.984	0.0548	0.0286	-0.0263
2.70	79.8	5.050	-0.0242	-0.0321	-0.0079
2.80	74.3	5.143	-0.1031	-0.1161	-0.0130
2.90	67.7	5.255	-0.1821	-0.2109	-0.0289
3.00	62.9	5.336	-0.2612	-0.2736	-0.0125
3.10	57.7	5.424	-0.3403	-0.3340	0.0063
3.20	48.6	5.577	-0.4194	-0.4192	0.0002

3. Sistema H⁺- V(IV,V)-IDA

SATS 1

AS = 0.09919 0.00639 0.00711 0.05570 0.10094 0.00000
 AS = 0.00000 0.00000 24.94430 0.00000 383.07000 1.79000 0.00000
 KS = 0.23957 0.00000 0.00000 0.00192 0.00000 0.00000
 KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	238.8	2.443	1.7505	1.6763	-0.0741
0.18	239.6	2.429	1.7610	1.6935	-0.0675
0.38	240.3	2.418	1.7732	1.7092	-0.0640
0.78	241.3	2.401	1.7983	1.7328	-0.0655
0.98	242.5	2.380	1.8087	1.7615	-0.0472
1.38	243.7	2.360	1.8328	1.7922	-0.0406
1.58	244.3	2.350	1.8447	1.8081	-0.0367
1.78	244.8	2.341	1.8569	1.8216	-0.0354
1.98	245.5	2.330	1.8684	1.8405	-0.0278
2.38	246.6	2.311	1.8921	1.8712	-0.0209
2.58	247.4	2.298	1.9028	1.8936	-0.0092
2.98	248.5	2.279	1.9260	1.9251	-0.0009
3.18	247.9	2.289	1.9422	1.9092	-0.0330
3.38	249.0	2.270	1.9514	1.9402	-0.0112
3.58	249.7	2.259	1.9622	1.9603	-0.0019
3.99	250.8	2.240	1.9853	1.9919	0.0066
4.49	251.9	2.221	2.0142	2.0235	0.0093
4.79	252.8	2.206	2.0301	2.0487	0.0186
5.19	253.6	2.193	2.0531	2.0710	0.0179
5.39	254.1	2.184	2.0640	2.0846	0.0206
5.59	254.9	2.171	2.0730	2.1057	0.0327
5.99	255.8	2.156	2.0948	2.1293	0.0345
6.19	256.2	2.149	2.1058	2.1395	0.0337
6.39	256.9	2.137	2.1149	2.1569	0.0420
6.59	257.4	2.128	2.1252	2.1691	0.0440
6.79	258.0	2.118	2.1346	2.1834	0.0488
7.19	258.8	2.105	2.1559	2.2022	0.0463
7.99	260.4	2.078	2.1975	2.2378	0.0403

8.39	261.4	2.061	2.2162	2.2587	0.0425
8.79	262.5	2.042	2.335	2.2807	0.0471
9.50	263.7	2.022	2.2697	2.3037	0.0340
9.80	264.3	2.012	2.2839	2.3147	0.0309
10.20	265.1	1.998	2.3023	2.3290	0.0267
10.40	265.8	1.986	2.3084	2.3410	0.0327
10.50	266.3	1.978	2.3097	2.3494	0.0397
10.80	266.7	1.971	2.3250	2.3561	0.0311
11.20	267.4	1.959	2.3433	2.3675	0.0242
11.60	268.2	1.946	2.3601	2.3801	0.0200
11.80	268.7	1.937	2.3671	2.3878	0.0207
12.20	269.6	1.922	2.3818	2.4013	0.0195
12.40	270.4	1.909	2.3844	2.4128	0.0284
12.60	271.6	1.888	2.3813	2.4296	0.0483
13.20	272.8	1.868	2.4023	2.4458	0.0435
13.40	273.2	1.861	2.4090	2.4511	0.0421
13.60	273.8	1.851	2.4125	2.4588	0.0463
14.40	274.9	1.833	2.4451	2.4728	0.0277
15.00	276.0	1.814	2.4638	2.4862	0.0223
15.20	276.8	1.801	2.4621	2.4956	0.0335
15.41	277.3	1.792	2.4660	2.5014	0.0355
15.61	277.9	1.782	2.4670	2.5083	0.0413
16.81	280.1	1.745	2.4956	2.5325	0.0370
17.01	280.7	1.735	2.4947	2.5389	0.0442

SATS 2

AS = 0.01597 0.00639 0.00702 0.01420 0.10094 0.00000
AS = 0.00000 0.00000 24.94430 0.00000 383.43000 3.58000 0.00000
KS = 0.04039 0.00000 0.00000 -0.00046 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_1	θ_1^*	fel
0.00	223.7	2.701	0.9518	0.9395	-0.0123
0.18	225.6	2.669	0.9912	0.9791	-0.0121
0.38	227.2	2.642	1.0371	1.0151	-0.0221
0.58	228.8	2.615	1.0823	1.0536	-0.0287

0.78	230.3	2.589	1.1273	1.0920	-0.0353
0.98	231.9	2.562	1.1707	1.1355	-0.0352
1.18	233.7	2.532	1.2115	1.1875	-0.0240
1.38	235.1	2.508	1.2546	1.2301	-0.0245
1.58	236.5	2.484	1.2968	1.2746	-0.0223
1.78	238.1	2.457	1.3361	1.3274	-0.0087
1.98	239.6	2.432	1.3752	1.3786	0.0035
2.18	240.6	2.415	1.4188	1.4137	-0.0052
2.38	242.0	2.392	1.4571	1.4635	0.0065
2.58	243.2	2.371	1.4967	1.5069	0.0102
2.78	244.2	2.354	1.5381	1.5433	0.0053
2.98	245.7	2.329	1.5716	1.5981	0.0265
3.18	246.7	2.312	1.6112	1.6347	0.0235
3.38	248.0	2.290	1.6452	1.6819	0.0367
3.58	249.0	2.273	1.6829	1.7179	0.0350
3.79	249.9	2.258	1.7241	1.7499	0.0257
3.99	251.1	2.238	1.7565	1.7919	0.0354
4.19	252.2	2.219	1.7894	1.8295	0.0402
4.39	253.1	2.204	1.8251	1.8597	0.0346
4.59	254.0	2.189	1.8600	1.8892	0.0292
4.79	254.9	2.173	1.8940	1.9180	0.0240
4.99	256.1	2.153	1.9201	1.9551	0.0350
5.19	256.9	2.140	1.9542	1.9791	0.0249
5.39	257.7	2.126	1.9874	2.0024	0.0150
5.59	258.6	2.111	2.0172	2.0278	0.0106
5.79	259.5	2.096	2.0459	2.0523	0.0064
5.99	260.2	2.084	2.0790	2.0708	-0.0082
6.19	261.3	2.065	2.0996	2.0986	-0.0010
6.39	262.0	2.053	2.1307	2.1157	-0.0150
6.59	262.8	2.040	2.1578	2.1345	-0.0233
6.79	263.5	2.028	2.1871	2.1504	-0.0367
6.99	264.5	2.011	2.2053	2.1722	-0.0331
7.19	265.0	2.003	2.2394	2.1826	-0.0567
7.39	265.7	1.991	2.2657	2.1969	-0.0688
7.59	266.4	1.979	2.2910	2.2106	-0.0804
7.79	267.3	1.964	2.3075	2.2275	-0.0800
7.99	268.1	1.950	2.3264	2.2418	-0.0846
8.19	268.9	1.937	2.3439	2.2555	-0.0884

SATS 3

AS = 0.00172 0.00641 0.00725 0.00690 0.10094 0.00000
 AS = 0.00000 0.00000 24.84430 0.00000 380.03000 17.54000 0.00000
 KS = 0.01333 0.00000 0.00000 -0.00037 0.00000 0.00000
 KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	207.1	2.924	0.0220	-0.0258	-0.0479
0.18	213.1	2.822	0.0809	0.1282	0.0472
0.38	214.2	2.804	0.1873	0.1587	-0.0286
0.58	217.3	2.751	0.2733	0.2490	-0.0243
0.78	220.1	2.704	0.3585	0.3371	-0.0214
0.98	222.4	2.665	0.4460	0.4147	-0.0313
1.18	224.8	2.624	0.5291	0.5015	-0.0276
1.38	226.9	2.589	0.6131	0.5828	-0.0303
1.58	229.2	2.550	0.6907	0.6781	-0.0126
1.78	230.8	2.524	0.7780	0.7461	-0.0319
1.98	232.3	2.499	0.8642	0.8149	-0.0492
2.18	234.4	2.463	0.9357	0.9164	-0.0194
2.38	235.8	2.439	1.0189	0.9872	-0.0317
2.58	237.6	2.409	1.0904	1.0818	-0.0086
2.78	239.1	2.384	1.1659	1.1634	-0.0026
2.98	241.0	2.352	1.2275	1.2698	0.0422
3.18	242.0	2.335	1.3113	1.3269	0.0155
3.79	245.7	2.273	1.5348	1.5420	0.0071
3.99	246.8	2.254	1.6073	1.6061	-0.0011
4.19	248.4	2.227	1.6581	1.6989	0.0407
4.39	249.6	2.207	1.7209	1.7675	0.0466
4.59	250.6	2.190	1.7893	1.8238	0.0346
4.79	251.8	2.170	1.8464	1.8902	0.0438
4.99	252.8	2.153	1.9098	1.9442	0.0344
5.19	253.9	2.135	1.9657	2.0020	0.0363
5.39	255.5	2.108	1.9923	2.0830	0.0908
5.59	256.2	2.096	2.0629	2.1172	0.0543
5.79	257.4	2.076	2.1032	2.1738	0.0706
5.99	258.1	2.064	2.1696	2.2056	0.0360
6.19	259.0	2.049	2.2220	2.2452	0.0233
6.39	260.0	2.032	2.2651	2.2875	0.0224
6.79	260.8	2.019	2.4251	2.3199	-0.1052

6.99	261.7	2.004	2.4687	2.3549	-0.1138
7.19	263.4	1.975	2.4490	2.4169	-0.0321
7.39	264.0	1.965	2.5077	2.4375	-0.0702
7.59	265.0	1.948	2.5320	2.4703	-0.0618
7.79	265.8	1.935	2.5693	2.4952	-0.0741
7.99	266.6	1.921	2.6037	2.5190	-0.0847
8.19	267.3	1.910	2.6442	2.5389	-0.1054
8.39	268.2	1.894	2.6633	2.5632	-0.1001

SATS 4

AS = 0.01315 0.00636 0.00697 0.01300 -0.09889 0.00000
AS = 0.00000 0.00000 25.04440 0.00000 382.66000 3.60000 0.00000
KS = -7.18139 0.00000 0.00000 0.00360 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_1	θ_1^*	fel
0.00	223.5	2.569	1.0815	1.1126	0.0311
1.00	210.7	2.786	0.8541	0.8370	-0.0171
1.40	204.4	2.892	0.7592	0.7452	-0.0140
1.60	201.1	2.948	0.7103	0.7056	-0.0048
1.80	196.5	3.026	0.6641	0.6579	-0.0062
2.00	191.3	3.113	0.6172	0.6126	-0.0046
2.20	186.6	3.193	0.5667	0.5775	0.0108
2.40	179.5	3.313	0.5186	0.5319	0.0133
2.60	170.9	3.458	0.4693	0.4839	0.0145
2.80	161.7	3.614	0.4173	0.4361	0.0187
3.00	148.4	3.839	0.3649	0.3668	0.0019
3.20	134.2	4.079	0.3091	0.2894	-0.0197
3.40	117.9	4.354	0.2517	0.1993	-0.0524
3.60	105.5	4.564	0.1925	0.1345	-0.0580
3.80	96.5	4.716	0.1324	0.0907	-0.0417
4.00	85.8	4.897	0.0722	0.0419	-0.0303
4.40	70.4	5.157	-0.0488	-0.0253	0.0234
4.60	60.4	5.326	-0.1093	-0.0703	0.0390
4.80	51.1	5.484	-0.1699	-0.1146	0.0553
5.00	37.4	5.715	-0.2309	-0.1844	0.0464
5.20	22.7	5.964	-0.2915	-0.2606	0.0309
5.40	-1.9	6.379	-0.3522	-0.3683	-0.0161

5.60	-27.2	6.807	-0.4129	-0.4363	-0.0234
5.80	-46.2	7.128	-0.4737	-0.4663	0.0074
6.00	-67.7	7.492	-0.5344	-0.4948	0.0396
6.20	-89.4	7.859	-0.5951	-0.5357	0.0594
6.40	-105.8	8.136	-0.6558	-0.5773	0.0784
6.60	-116.8	8.322	-0.7164	-0.6026	0.1138
6.80	-128.0	8.511	-0.7770	-0.6194	0.1577
7.00	-135.0	8.630	-0.8377	-0.6255	0.2122

SATS 5

AS = 0.00243 0.00641 0.00711 0.00740 -0.09889 0.00000
AS = 0.00000 0.00000 24.94430 0.00000 378.33000 8.17000 0.00000
KS = 2.70220 0.00000 0.00000 -0.00015 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_i	θ_i^*	fel
0.00	211.6	2.864	0.1241	0.1650	0.0409
0.20	207.1	2.940	0.0454	0.0616	0.0162
0.40	202.7	3.015	-0.0382	-0.0306	0.0076
0.60	197.5	3.103	-0.1219	-0.1299	-0.0081
0.80	192.2	3.192	-0.2093	-0.2217	-0.0123
1.00	187.3	3.275	-0.3015	-0.2990	0.0025
1.20	181.3	3.376	-0.3941	-0.3852	0.0089
1.40	174.6	3.490	-0.4879	-0.4724	0.0155
1.60	168.6	3.591	-0.5857	-0.5442	0.0415
1.80	160.1	3.735	-0.6827	-0.6391	0.0436
2.00	150.0	3.906	-0.7813	-0.7465	0.0348
2.20	135.1	4.157	-0.8805	-0.9019	-0.0214
2.60	108.9	4.600	-10.883	-11.589	-0.0706
2.80	97.7	4.790	-11.942	-12.514	-0.0572
3.00	84.6	5.011	-13.004	-13.422	-0.0419
3.20	72.5	5.216	-14.075	-14.121	-0.0046
3.40	57.6	5.468	-15.142	-14.879	0.0263
3.60	45.8	5.667	-16.212	-15.471	0.0741
3.80	25.3	6.014	-17.282	-16.630	0.0652
4.00	-7.1	6.561	-18.352	-18.998	-0.0646

4.20	-17.7	6.740	-19.423	-19.833	-0.0410
4.40	-29.8	6.945	-20.495	-20.718	-0.0224

SATS 6

AS = 0.09833 0.00639 0.00703 0.05530 -0.09810 0.00000
AS = 0.00000 0.00000 24.94430 0.00000 383.04000 11.97000 0.00000
KS = 7.11790 0.00000 0.00000 -0.00745 0.00000 0.00000
KS = 0.00000

V(mL)	E(mV)	pH	θ_1	θ_1^*	fel
0.00	239.9	2.540	15.912	15.728	-0.0184
0.98	235.3	2.618	15.284	15.076	-0.0208
3.99	221.6	2.849	13.300	13.549	0.0250
4.39	219.4	2.887	13.036	13.336	0.0300
4.59	217.9	2.912	12.907	13.194	0.0286
5.79	211.2	3.025	12.106	12.589	0.0483
6.39	206.4	3.106	11.712	12.183	0.0471
6.79	203.1	3.162	11.447	11.918	0.0471
6.99	198.7	3.237	11.328	11.581	0.0252
7.19	196.8	3.269	11.195	11.442	0.0247
7.59	193.6	3.323	10.924	11.218	0.0294
7.79	191.7	3.355	10.789	11.090	0.0301
7.99	189.8	3.387	10.654	10.967	0.0313
8.19	186.8	3.438	10.522	10.781	0.0259
8.39	183.7	3.490	10.389	10.600	0.0211
8.59	180.8	3.539	10.255	10.441	0.0186
8.79	176.4	3.614	10.123	10.219	0.0096
8.99	173.2	3.668	0.9988	10.071	0.0084
9.19	168.5	3.747	0.9854	0.9875	0.0022
9.39	163.2	3.837	0.9720	0.9682	-0.0038
9.60	157.9	3.926	0.9577	0.9515	-0.0061
9.80	149.7	4.065	0.9443	0.9303	-0.0140
10.00	139.6	4.236	0.9307	0.9102	-0.0205
10.20	129.2	4.411	0.9170	0.8945	-0.0225
10.40	115.9	4.636	0.9032	0.8785	-0.0247
10.60	104.4	4.831	0.8892	0.8659	-0.0233
10.80	98.5	4.930	0.8750	0.8590	-0.0160

11.00	91.2	5.054	0.8609	0.8495	-0.0114
11.20	85.3	5.154	0.8467	0.8407	-0.0060
11.40	78.8	5.263	0.8325	0.8296	-0.0029
11.60	68.3	5.441	0.8183	0.8079	-0.0105
11.80	64.2	5.510	0.8041	0.7980	-0.0061
12.00	56.8	5.635	0.7899	0.7787	-0.0112
12.20	49.5	5.759	0.7757	0.7585	-0.0172
12.40	40.2	5.916	0.7615	0.7328	-0.0287
12.60	33.2	6.034	0.7473	0.7149	-0.0324
12.80	19.5	6.266	0.7331	0.6863	-0.0468
13.00	9.6	6.433	0.7189	0.6713	-0.0476
13.20	3.4	6.538	0.7046	0.6639	-0.0407
13.40	-20.4	6.940	0.6904	0.6457	-0.0447
13.60	-49.9	7.439	0.6762	0.6326	-0.0436
13.80	-70.2	7.782	0.6620	0.6238	-0.0382
14.00	-83.4	8.005	0.6478	0.6159	-0.0319
14.20	-93.2	8.171	0.6336	0.6078	-0.0258
14.60	-100.4	8.293	0.6051	0.6000	-0.0051
14.80	-110.7	8.467	0.5910	0.5851	-0.0059
15.00	-120.5	8.633	0.5768	0.5654	-0.0114
15.20	-124.7	8.704	0.5626	0.5549	-0.0077
15.41	-130.4	8.800	0.5477	0.5383	-0.0094
15.61	-133.8	8.857	0.5335	0.5271	-0.0064
15.81	-137.9	8.927	0.5193	0.5120	-0.0074
16.01	-142.3	9.001	0.5052	0.4938	-0.0113
16.21	-145.7	9.059	0.4910	0.4784	-0.0126
16.41	-149.2	9.118	0.4768	0.4612	-0.0156
16.81	-152.6	9.175	0.4485	0.4433	-0.0052
17.01	-159.6	9.294	0.4344	0.4026	-0.0319
17.41	-162.8	9.348	0.4061	0.3824	-0.0237
17.61	-165.7	9.397	0.3919	0.3633	-0.0286
18.01	-168.7	9.447	0.3636	0.3430	-0.0206
18.61	-174.3	9.542	0.3212	0.3036	-0.0176
19.01	-177.9	9.603	0.2930	0.2777	-0.0153
19.41	-180.5	9.647	0.2647	0.2588	-0.0059
19.61	-182.6	9.682	0.2506	0.2436	-0.0071