

T. UDL-187

**UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA**



**APLICACION DE LAS ECUACIONES DE PITZER A  
EQUILIBRIOS ACIDO-BASE: ESTUDIO DE LA IONIZACION  
DE AMINOACIDOS EN AGUA DE MAR SINTETICA**

**SARAH FIOL LOPEZ**  
**Marzo, 1994**

T.UDC-187

**UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA**  
**DEPARTAMENTO DE QUIMICA FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL**



**APLICACION DE LAS ECUACIONES DE PITZER A**  
**EQUILIBRIOS ACIDO-BASE: ESTUDIO DE LA IONIZACION**  
**DE AMINOACIDOS EN AGUA DE MAR SINTETICA**

Memoria que para optar al grado de  
Doctor en C.C. Químicas presenta  
SARAH FIOL LOPEZ

**LA CORUÑA, MARZO 1994**

**JOSE M<sup>a</sup> QUINTELA LOPEZ**, Director del Departamento de Química Fundamental e Industrial de la Universidad de La Coruña,

**CERTIFICA:**

Que la Graduada en Ciencias Químicas Dña. *Sarah Fiol López*, ha realizado en este Departamento, bajo la dirección del *Prof. Dr. D. Manuel Sastre de Vicente*, el trabajo que bajo el título: *Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a equilibrios ácido-base: Estudio de la ionización de aminoácidos en agua de mar sintética*, presenta para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, expido y firmo la presente en La Coruña, a 2. de Marzo de 1994.



Fdo. J.M. Quintela López

MANUEL ESTEBAN SASTRE DE VICENTE, Profesor Titular del área de Química Física de la Universidad de La Coruña,

**CERTIFICA:**

Que el presente trabajo de investigación titulado: *Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a equilibrios ácido-base: Estudio de la ionización de aminoácidos en agua de mar sintética*, ha sido realizado por la licenciada *Sarah Fiol López*, en el Departamento de Química Fundamental e Industrial, laboratorio de Electroquímica, y que, como director del mismo, autorizo su presentación como Tesis Doctoral a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expido y firmo la presente en La Coruña, a 28 de Enero de 1994.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. E. Sastre de Vicente', is written over a horizontal line.

Fdo. M.E. Sastre de Vicente

## *Agradecimientos*

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a *Manuel Sastre*, director de este trabajo, por esa forma tan estimulante de dirigir una tesis, por su ayuda y su dedicación.

Al *Profesor D. Eulogio Jiménez Cuesta* y sus colaboradores del Departamento de Física, por permitirme llevar a cabo las medidas de densidad en su laboratorio.

A mis compañeros de madrugones y fatigas *Isa, Roberto y Tere*, con los que tantas horas he compartido durante los últimos cuatro años, por su colaboración en la parte experimental de este trabajo y su ayuda en las tareas de corrección y, sobre todo, por hacer del laboratorio algo más que un simple lugar de trabajo.

A mis padres, que han demostrado una gran paciencia y siempre me han apoyado para seguir adelante.

A *Luis*, por estar ahí y por su gran *im*-paciencia.

A mi familia y mis amigos, por aguantar pacientemente el abandono en que los he tenido.

.....y a todos aquellos que han contribuido de una u otra forma a la elaboración del trabajo descrito en la presente memoria.

La Coruña, 14 de Febrero de 1994

**INDICE**

	<u>Página</u>
<i>Indice</i> .....	1
<i>Introducción</i> .....	5
 <b><u>Antecedentes bibliográficos</u></b>	
<b>Capítulo 1: Teorías de interacción iónica y equilibrio químico</b> .....	<b>9</b>
1.1. Desarrollo histórico de los modelos de interacción iónica .....	9
1.1.1. Arrhenius (1880) .....	10
1.1.2. Bronsted (1920) .....	10
1.1.3. Debye-Hückel (1923) .....	11
1.1.4. Guggenheim .....	12
1.1.5. Davies (1938) .....	13
1.1.6. Scatchard (década de los sesenta) .....	14
1.1.7. Pitzer (década de los setenta) .....	15
1.1.7.1. Electrolitos puros .....	16
1.1.7.2. Mezclas de electrolitos .....	19
1.2. Aplicación de modelos de interacción iónica a equilibrios ácido-base	20
1.2.1. Introducción .....	20
1.2.2. Equilibrios de ionización de aminoácidos .....	21
1.2.2.1. Comportamiento ácido-base de aminoácidos en disolución acuosa. ....	21
1.2.2.2. Zwitteriones .....	23
1.2.2.3. Estudios sobre la influencia de la fuerza iónica ..	24
1.2.2.3.1. Contribución de Sammartano .....	25
1.2.2.3.2. Nuestra contribución .....	28
a. Modelo de Scatchard .....	29
b. Modelo de Pitzer .....	32
c. Comparación con el modelo de Sammartano .....	36

<b>Capítulo 2: Equilibrios ácido-base en agua de mar</b> . . . . .	39
2.1. El agua de mar como disolución multielectrolítica . . . . .	39
2.1.1. Composición y estequiometría . . . . .	39
2.1.2. Salinidad y fuerza iónica . . . . .	41
2.1.3. Estudio de interacciones iónicas en agua de mar . . . . .	47
2.1.3.1. Modelización química de sistemas acuosos . . . . .	47
2.1.3.2. Asociación iónica . . . . .	49
2.1.3.3. Interacción específica . . . . .	50
2.2. Equilibrios ácido-base en agua de mar . . . . .	51
2.2.1. Introducción . . . . .	51
2.2.2. Equilibrios inorgánicos . . . . .	52
2.2.2.1. Acido fosfórico . . . . .	52
2.2.2.2. Acido carbónico . . . . .	53
2.2.2.3. Fluoruro de hidrógeno . . . . .	55
2.2.2.4. Acido bórico . . . . .	56
2.2.2.5. Amoníaco . . . . .	57
2.2.2.6. Sulfuro de hidrógeno . . . . .	58
2.2.2.7. Dióxido de azufre . . . . .	58
2.2.3. Equilibrios ácido-base de moléculas orgánicas . . . . .	59
2.2.3.1. Introducción . . . . .	59
2.2.3.2. Descripción de algunos trabajos previos . . . . .	62
<b>Capítulo 3. Computación</b> . . . . .	69
3.1. Cálculo de constantes de equilibrio . . . . .	69
3.1.1. Programas de cálculo en potenciometría. El programa MINIQUAD . . . . .	69
3.1.2. Cálculo de constantes de equilibrio a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbach . . . . .	72
3.1.2.1. Primer equilibrio: $AH_2^+ \rightleftharpoons AH^+ + H^+$ . . . . .	74
3.1.2.2. Segundo equilibrio: $AH^+ \rightleftharpoons A^- + H^+$ . . . . .	75
3.1.3. Calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones . . . . .	76
3.2. El modelo general de regresión. El problema de la multicolinealidad . . . . .	78
3.2.1. Ajuste a una línea recta. Formulación matricial . . . . .	79



3.2.2. Correlación en regresión múltiple . . . . .	82
3.2.2.1. Identificación de variables colineales . . . . .	83
3.2.2.2. Soluciones al problema de multicolinealidad . . . . .	85
3.2.2.2.1. Centrado de los datos . . . . .	86
3.2.2.2.2. Corrección de escala . . . . .	88
3.2.3. Regresión ridge . . . . .	90
3.2.3.1. Análisis crítico de la regresión ridge . . . . .	93
<b>Capítulo 4. Parte experimental . . . . .</b>	<b>95</b>
4.1. Introducción . . . . .	95
4.1.1. Aparatos y reactivos . . . . .	95
4.1.2. Descripción de las valoraciones potenciométricas . . . . .	97
4.1.3. Preparación de agua de mar sintética . . . . .	98
4.1.4. Determinación de densidades . . . . .	101
4.2. Resultados y discusión . . . . .	103
4.2.1. Calibrado de electrodos sensibles a la concentración de iones $H^+$ . . . . .	103
4.2.1.1. Calibrado a fuerza iónica constante: Análisis de los errores sistemáticos en el calibrado de electrodos sensibles a la concentración de iones $H^+$ . . . . .	103
4.2.1.2.1. Procedimiento 1. Valoración ácido fuerte-base fuerte . . . . .	105
4.2.1.2.2. Procedimiento 2. Concentración de la disolución. Adición de ácido (o base) fuerte sobre el disolvente . . . . .	106
4.2.1.2.3. Simulación del calibrado . . . . .	108
4.2.1.2. Calibrado del electrodo a distintas fuerzas iónicas . . . . .	112
4.2.2. Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a equilibrios ácido -base . . . . .	121
4.2.2.1. Un primer ejemplo: Protonación la trietanolamina en KCl . . . . .	121
4.2.2.2. Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a datos de equilibrios publicados por otros autores . . . . .	126
4.2.3. Respuesta de las ecuaciones de Pitzer a la introducción de errores: Simulación del modelo . . . . .	134
4.2.3.1. Introducción . . . . .	134
4.2.3.2. Introducción de un error sistemático en la fuerza iónica . . . . .	136

4.2.3.3. Introducción de un error aleatorio en el $pK^*$ . . .	138
4.2.3.4. Variación del intervalo de ajuste . . . . .	141
4.2.3.5. Existencia de multicolinealidad. Aplicación de la regresión ridge . . . . .	143
4.2.4. Determinación de constantes de ionización de aminoácidos en agua de mar sintética . . . . .	148
4.2.4.1. Introducción . . . . .	148
4.2.4.2. Estudio de la glicina . . . . .	149
4.2.4.2.1. Glicina en NaCl . . . . .	149
4.2.4.2.2. Glicina en ASW . . . . .	157
4.2.4.3. Ampliación al estudio de otros aminoácidos en NaCl . . . . .	166
4.2.4.4. Ampliación al estudio de otros aminoácidos en ASW . . . . .	179
4.2.5. Conclusiones . . . . .	189
<b><u>Bibliografía</u></b> . . . . .	193
<b><u>Apéndices</u></b> . . . . .	203
APENDICE I. Conversión de las concentraciones y $pK^*$ s de la escala molar a molal . . . . .	205
APENDICE II. Tablas de calibrados experimentales . . . . .	213
APENDICE III. Recopilación de constantes de estabilidad de algunos aminoácidos . . . . .	223
APENDICE IV. Curvas típicas de valoración . . . . .	229
APENDICE V. Tablas con los coeficientes estandarizados de la RR . . . . .	233
APENDICE VI. Aplicación del modelo de Pitzer a aminoácidos en ASW . . . . .	255
APENDICE VII. Aplicación de la RR al modelo de Pitzer . . . . .	261

---

*Introducción.**Resumen cronológico del trabajo efectuado*

---

Nuestra primera intención al iniciarse el desarrollo del presente trabajo se centró en la determinación potenciométrica de constantes de ionización de aminoácidos en medios salinos de diferente composición con el fin de obtener datos de posible interés en estudios de especiación. Como medio iónico de trabajo se comenzó por electrolitos sencillos para ir añadiendo posteriormente otros electrolitos que simularan de alguna forma el agua de mar —agua de mar sintética.

El empleo de la técnica potenciométrica con electrodos de vidrio para llevar a cabo tal determinación exigía el cálculo del potencial estándar para cada medio iónico por lo que se consideró oportuno dedicar una sección al estudio de la problemática que surgió al llevar a cabo el calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones empleando el método tradicional de valoraciones ácido-base. Nos pareció también interesante proceder a la simulación del calibrado con el fin de analizar la forma en que los errores sistemáticos en las concentraciones afectan al resultado.

Con el fin de racionalizar los datos de  $pK$  estequiométrico — $pK^*$ — en función de la fuerza iónica se consideró de interés el empleo de un modelo de interacción alternativo a los modelos empíricos o semiempíricos utilizados habitualmente y nos pareció adecuado el modelo de interacción específica de Pitzer —ampliamente utilizado con electrolitos fuertes para la determinación de coeficientes osmóticos y de actividad— que conduce a unas ecuaciones de uso más general y permite trabajar a fuerzas iónicas más elevadas. Se comenzó utilizando el modelo con sistemas sencillos y posteriormente con datos de la bibliografía para comprobar así su aplicabilidad a equilibrios ácido-base de moléculas orgánicas tales como ácidos carboxílicos y aminoácidos. La constatación de la existencia de un elevado error en los parámetros de regresión obtenidos condujo inmediatamente a la búsqueda de sus causas por lo que se realizó un estudio del comportamiento de las ecuaciones del modelo y del efecto que produce la introducción de errores sistemáticos en la fuerza iónica, errores

aleatorios en el  $pK^*$ , la variación del intervalo de ajuste, la multicolinealidad existente entre las variables independientes del modelo... Este último aspecto nos condujo al empleo comparativo de la técnica de regresión ridge como alternativa al método de mínimos cuadrados ordinario.

Concluidos los estudios relativos a la técnica experimental y al modelo matemático empleado, se procedió a la obtención de datos de  $pK^*$ s estequiométricos para un grupo de aminoácidos. El primer sistema estudiado fue la glicina en NaCl, debido, precisamente, a que la glicina es el más sencillo de todos los aminoácidos y se encuentra presente en aguas naturales. El NaCl constituyó el primer electrolito objeto de estudio por tratarse del componente mayoritario en el agua de mar y en otros fluidos naturales. A partir de este sistema inicial, se extendió el estudio a otros aminoácidos, no solo en NaCl sino también en agua de mar sintética contribuyendo, creemos, a un estudio sistemático que no existía hasta el momento presente.

Podemos resumir los objetivos de la presente tesis en los siguientes puntos:

#### Objetivos

- 1. Estudio de algunos factores que afectan al calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones y simulación de dicho calibrado introduciendo errores sistemáticos en las concentraciones.*
- 2. Determinación de las constantes estequiométricas de equilibrio de algunos aminoácidos pertenecientes al grupo de los aminoácidos neutros —glicina,  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina, metionina— en NaCl y agua de mar sintética variando la fuerza iónica para simular el comportamiento en agua de mar y estuarios.*
- 3. Análisis de la posibilidad de aplicación de las ecuaciones del modelo de interacción específica de Pitzer a moléculas orgánicas, para lo cual, es necesario definir un tipo de metodología experimental así como el análisis matemático de los resultados obtenidos con las posibles limitaciones en el tratamiento de los datos experimentales asociados al empleo de un determinado tipo de ecuaciones.*
- 4. Estudio del comportamiento de las ecuaciones de Pitzer frente a la variación del intervalo de fuerza iónica, introducción de errores sistemáticos en la fuerza iónica, introducción de un error aleatorio en los  $pK^*$ s estequiométricos, variación del número de puntos experimentales, etc.*

5. Cálculo de los parámetros de interacción iónica entre los aminoácidos y el medio iónico considerado según el modelo de interacción de Pitzer.

6. Establecimiento de posibles regularidades, si existen, entre los distintos parámetros obtenidos para grupos afines de compuestos.

7. Estudio de métodos de ajuste alternativos que permitan evitar el problema de la multicolinealidad —característico del tipo de ecuaciones del modelo— entre las variables explicativas y que conduzcan a valores de los parámetros afectados de errores menores.

Parte de los resultados descritos en la presente memoria han sido ya publicados en las siguientes revistas:

- *Analysis of systematic errors in calibrating glass electrodes with  $H^+$  as a concentration probe*  
S.Fiol, F.Arce, X.L.Armesto, F.Penedo, M.Sastre de Vicente  
Fresenius J. Anal. Chem., 343, 469-472 (1992)
- *Pitzer's parameters calculated from stoichiometric equilibrium constants with commercial  $H^+$  electrodes*  
S.Fiol, I.Brandariz, X.L.Armesto, F.Arce, M.Sastre de Vicente  
Annali di Chimica (Rome), 83, 175-187 (1993)
- *Protonation constants of  $\alpha$ -Alanine,  $\gamma$ -aminobutyric acid and  $\epsilon$ -aminocaproic acid*  
I.Brandariz, S.Fiol, R.Herrero, T.Vilaríño, M.Sastre de Vicente  
J. Chem. Eng. Data, 38, 531-533 (1993)
- *Pitzer and thermodynamic parameters of triethanolamine and glycine in aqueous saline solutions*  
R.Herrero, I.Brandariz, S.Fiol, M.Sastre de Vicente  
Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1269-1278 (1993)
- *The use of buffers to measure the pH of seawater*  
F.J.Millero, J-Z. Zhang, S.Fiol, S.Sotolongo, R.N.Roy, K.Lee, S.Mane  
Mar. Chem., 44, 143-152 (1993)

- *Errors encountered in the determination of Pitzer's parameters from stoichiometric equilibrium constants*

R.Herrero, I.Brandariz, S.Fiol, T.Vilariño, M.Sastre de Vicente

Anal. Quim., 89(5), 602-610 (1993)

- *The protonation constants of glycine in NaCl at 25°C based on the Pitzer and Scatchard models.*

*Data analysis by ridge regression*

S.Fiol, I.Brandariz, R.Herrero, T.Vilariño, M.Sastre de Vicente

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., en prensa (1994)

---

# Capítulo 1

## Teorías de interacción iónica y equilibrio químico

---

### *1.1. Desarrollo histórico de los modelos de interacción iónica*

---

Desde principios de siglo se reconoce que las peculiaridades de las disoluciones electrolíticas se relacionan con la existencia de fuerzas de largo alcance de carácter electrostático, lo que origina que su comportamiento sea muy diferente del que presentan los gases reales. La ley límite de Debye-Hückel, que establece una relación entre el logaritmo del coeficiente de actividad iónico medio y la raíz cuadrada de la fuerza iónica [1], explica la conducta de estas disoluciones en condiciones de elevada dilución, lo que limita su validez a moderadas y altas concentraciones, en donde se evidencia progresivamente la influencia de fuerzas de corto alcance, que son las responsables de la aparición de los distintos términos que se añaden a la ley límite y que pueden asociarse a distintos modelos semiempíricos de interacción iónica. A continuación se da una breve reseña histórica de los mismos. Dado que

tradicionalmente dichos modelos se ensayan en la interpretación de datos de coeficientes de actividad y osmóticos, nos referiremos, fundamentalmente, a dichas magnitudes.

### 1.1.1. Arrhenius (1880)

---

Arrhenius postula las siguientes hipótesis en su teoría de ionización [2]:

1. Los electrolitos están totalmente disociados en el límite de dilución infinita.
2. La conductancia equivalente de los iones libres es independiente de la concentración — hoy en día se sabe que este postulado no es válido, puesto que la movilidad de los iones libres disminuye con la concentración debido al aumento de las interacciones entre cargas de signo opuesto.
3. El equilibrio entre iones y moléculas neutras verifica la ley de acción de masas.

### 1.1.2. Bronsted (1920)

---

En 1922 Bronsted propuso las siguientes ecuaciones para electrolitos 1:1:

$$1 - \phi = \left(\frac{\alpha}{3}\right) m^{1/2} + \beta m \quad (1)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\alpha m^{1/2} - 2\beta m \quad (2)$$

donde  $\phi$  y  $\gamma$  son los coeficientes osmótico y de actividad iónico medio respectivamente; el parámetro  $\alpha$  representa una propiedad general (no específica) de las cargas de los iones y del disolvente mientras que  $\beta$  es un parámetro específico para cada soluto. Bronsted también postuló que solamente habría interacción específica entre iones de diferente signo y que la interacción entre iones del mismo signo depende únicamente de sus cargas eléctricas.



### 1.1.3. Debye-Hückel (1923)

En 1923 aparece la primera teoría estadística de disoluciones electrolíticas desarrollada por Debye y Hückel y aplicada con éxito a disoluciones muy diluidas. Dicha teoría considera los iones como cargas puntuales que se acercan cuando son de signo opuesto, lo que conduce a que cada ion quede rodeado por una atmósfera de iones de signo contrario. Considera además que los electrolitos fuertes están completamente disociados y las desviaciones de la idealidad son debidas a interacciones eléctricas.

En su teoría de interacción interiónica Debye y Hückel calculan la contribución eléctrica a la energía libre y expresan el logaritmo del coeficiente de actividad iónico medio como:

$$\log \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (3)$$

expresión que constituye la ley límite, donde  $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$  es la fuerza iónica y  $A = (2\pi d_w N_0 e^6)^{1/2} / 2.303(10k\epsilon T)^{3/2}$  es la constante de Debye-Hückel, con  $d_w$  = densidad del agua,  $N_0$  = n° de Avogadro,  $e$  = carga electrónica,  $k$  = cte. de Boltzmann y  $\epsilon$  = constante dieléctrica. En disolución acuosa a 25°C ( $\epsilon = 78.54$ ) y para un ion  $z$ -valente, se obtiene:

$$\log \gamma = - 0.509 z^2 \sqrt{I} \quad (4)$$

La conversión del coeficiente de actividad a las diferentes escalas puede hacerse a partir de las transformaciones oportunas [3].

Para poder aplicar su teoría a disoluciones más concentradas, Debye y Hückel introdujeron un término que considera el tamaño de los iones:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (5)$$

$B$  es una constante,  $10^8 B = (8\pi N e^2)^{1/2} / (10^3 k \epsilon T)^{1/2}$  y  $a$  es el diámetro medio efectivo de los iones en la disolución.

Harned y colaboradores [4] proponen una expresión del tipo:

$$\log \gamma = -Az^2\sqrt{I} + C'I \quad (6)$$

donde la constante  $C'$  se determina mediante el ajuste de los datos experimentales.

En no pocas ocasiones se emplea, también, la ecuación completa de Debye-Hückel con un término lineal adicional introducido como corrección empírica:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + C'I \quad (7)$$

aunque ahora son dos,  $B$  y  $C'$ , los parámetros que han de calcularse. Como alternativa Güntelberg [5] propone una expresión que no contiene parámetros ajustables:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (8)$$

#### 1.1.4. Guggenheim

---

Guggenheim [6], [7] tomando como referencia las ecuaciones de Bronsted, las modificó de forma que condujesen a una mayor concordancia con los datos experimentales de coeficientes osmóticos y de actividad, obteniendo para un electrolito sencillo:

$$1 - \phi = \frac{1}{3} \alpha |z_+ z_-| I^{1/2} \sigma(I^{1/2}) - \left( \frac{2v_+ + v_-}{v_+ + v_-} \right) \beta m \quad (9)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\alpha |z_+ z_-| \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \left( \frac{2v_+ + v_-}{v_+ + v_-} \right) 2\beta m \quad (10)$$

donde  $\sigma(y) = (3/y^3)[1+y-(1+y)^{-1} - 2\ln(1+y)]$  y  $v_+$  y  $v_-$  son los coeficientes estequiométricos de los iones positivos y negativos. Nuevamente,  $\beta$  es un parámetro que depende del electrolito.

La expresión de Guggenheim para mezclas de electrolitos es:

$$\ln \gamma_{MX} = -\alpha |z_M z_X| \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{2v_+}{v_+ + v_-} \sum_a \beta_{Ma} m_a + \frac{2v_-}{v_+ + v_-} \sum_c \beta_{cX} m_c \quad (11)$$

donde los subíndices  $c$  y  $a$  se refieren a cationes y aniones, respectivamente.

### 1.1.5. Davies (1938)

La ecuación propuesta por Davies para expresar el coeficiente de actividad iónico medio:

$$-\log \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-|^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - CI \right) \quad (12)$$

con un parámetro  $C$  igual a 0.2 posee la forma de la ecuación modificada de Debye-Hückel sugerida por Guggenheim.

### 1.1.6. Scatchard (década de los sesenta)

A principios de los sesenta, Scatchard [8] desarrolla una teoría más compleja que las anteriores en la que se tienen en cuenta las interacciones de más de dos partículas. La expresión obtenida para el coeficiente de actividad de un electrolito A en presencia de otro B es:

$$\ln \gamma_{\pm}(A) = \frac{I_A}{\nu_A m_A} [A_A + \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) y_B + \beta_{AB}^0 y_B + (B_{AB}^{(0)} - \beta_{AB}^{(0)}) y_B^2 + \beta_{AB}^{(1)} y_B + 3(B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) y_B^2 - 2(2B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) y_B^3] \quad (13)$$

donde  $y$  representa la fracción de fuerza iónica y los parámetros **A**, **B**,  $\alpha$  y  $\beta$  son funciones de la fuerza iónica, la temperatura, presión, naturaleza del disolvente y características de los solutos que indican los subíndices. Los términos **A** y  $\alpha$  recogen las propiedades de las disoluciones de los electrolitos puros mientras que **B** y  $\beta$  aparecen cuando existen mezclas. En este sentido, Scatchard recoge la idea de Friedman [9] que propone que el exceso de energía libre -- de la que se obtiene  $\ln \gamma_{\pm}$  por derivación -- se puede expresar como la suma de dos términos, uno recoge las contribuciones de cada electrolito puro a la misma fuerza iónica y otro que sería el exceso de energía libre de mezcla y que se expresa como una serie de potencias de la fuerza iónica.

Las expresiones de los parámetros que aparecen en la ecuación (13) son las siguientes:

$$\alpha_i = \frac{2S}{a_i^3 I} \left[ 1 + a_i \sqrt{I} - \frac{1}{1 + a_i \sqrt{I}} - 2 \ln(1 + a_i \sqrt{I}) \right] + a_i^{(1)} I + a_i^{(2)} I^2 + a_i^{(3)} I^3 + \dots \quad (14)$$

$$A_i + \alpha_i = \frac{2S\sqrt{I}}{1 + a_i\sqrt{I}} + 2a_i^{(1)}I + \frac{3}{2}a_i^{(2)}I^2 + \frac{4}{3}a_i^{(3)}I^3 + \dots \quad (15)$$

$$\beta_{AB}^0 = b_{AB}^{(0,1)}I + b_{AB}^{(0,2)}I^2 + b_{AB}^{(0,3)}I^3 + \dots \quad (16)$$

$$\beta_{AB}^1 = b_{AB}^{(1,2)}I^2 + b_{AB}^{(1,3)}I^3 + \dots \quad (17)$$

$$B_{AB}^0 = b_{AB}^{(0,1)}I + \frac{1}{2}b_{AB}^{(0,2)}I^2 + \frac{1}{3}b_{AB}^{(0,3)}I^3 + \dots \quad (18)$$

$$B_{AB}^1 = \frac{1}{2}b_{AB}^{(1,2)}I^2 + \frac{1}{3}b_{AB}^{(1,3)}I^3 + \dots \quad (19)$$

A fuerzas iónicas por debajo de 0.1 molal puede tomarse  $a_i=1$  en la expresión de Debye-Hückel, pero para disoluciones más concentradas Scatchard demuestra que  $a_i=1.5$  conduce a mejores resultados [10].

El propio Scatchard propuso un modelo distinto en 1968 [11] en el cual expresa los coeficientes de actividad usando los iones como componentes individuales y no el electrolito neutro.

### 1.1.7. Pitzer (década de los setenta)

El modelo de interacción iónica propuesto por Pitzer [12] en 1973 se basa en un desarrollo en serie del virial de la función energía libre de Gibbs de exceso [9]:

$$\frac{G^{ex}}{w_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k + \dots \quad (20)$$

donde  $w_w$  es número de Kg de agua,  $m_i, m_j, \dots$  son las molalidades de las sustancias presentes y  $f(I)$  es una función de la fuerza iónica, de la temperatura y de las propiedades del disolvente — corresponde al término de la ley límite de Debye-Hückel.  $\lambda_{ij}$  es el segundo coeficiente del virial que es función de la fuerza iónica y está asociado a fuerzas de corto alcance existentes entre dos especies y  $\mu_{ijk}$  es el tercer coeficiente del virial, relacionado con interacciones triples de corto alcance e independiente de la fuerza iónica. Este último término sólo se hace significativo para valores elevados de la fuerza iónica.

### 1.1.7.1. Electrolitos puros

La expresión del coeficiente osmótico para un electrolito sencillo MX, obtenida derivando la energía libre de Gibbs de exceso con respecto al número de moles de agua, queda de la forma:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = (v m)^{-1} \{ (If' - f) + m^2 [2 v_M v_X (\lambda_{MX} + I \lambda'_{MM}) + v_M^2 (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + v_X^2 (\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX})] + m^3 (6 v_M v_X^2 \mu_{MXX} + 6 v_M^2 v_X \mu_{MMX} + 2 v_M^3 \mu_{MMM} + 2 v_X^3 \mu_{XXX}) + \dots \} \end{aligned} \quad (21)$$

donde el término  $(If' - f)$  es el término de Debye-Hückel. El término entre corchetes ( $\lambda$ 's), que engloba una función de la fuerza iónica, y el término final ( $\mu$ 's) que solamente pueden evaluarse a partir de medidas experimentales. Se definen por ello las siguientes funciones:

$$f^\phi = \frac{\left(\frac{f'}{I} - \frac{f}{I}\right)}{2} \quad (22)$$

$$B_{MX}^\phi = \lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \left(\frac{v_M}{2v_X}\right)(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \left(\frac{v_X}{2v_M}\right)(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (23)$$

$$C_{MX}^\phi = \left[\frac{3}{(v_M v_X)^{1/2}}\right] (v_M \mu_{MMX} + v_X \mu_{MXX}) \quad (24)$$

Hemos omitido los términos con  $\mu_{MMM}$  y  $\mu_{XXX}$  porque están relacionados con interacciones de corto alcance entre tres iones del mismo signo y las repulsiones eléctricas hacen poco probable que lleguen a encontrarse suficientemente cerca, por lo que su contribución puede considerarse despreciable en general.

La ecuación (21) se puede escribir de la forma:

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f^\phi + m \left(\frac{2v_M v_X}{v}\right) B_{MX}^\phi + m^2 \left[\frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v}\right] C_{MX}^\phi \quad (25)$$

Para un electrolito 1-1 todos los coeficientes  $\gamma$  se hacen uno.

En una etapa ulterior del desarrollo teórico, se modificó el modelo usando la forma extendida del término de Debye-Hückel,  $f^\phi$ , y variando la dependencia de  $B^\phi$  con la fuerza iónica. A partir del análisis de distintos datos experimentales se llegó a las siguientes expresiones:

$$f^\phi = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{(1 + bI^{1/2})} \quad (26)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (27)$$

se toma  $b=1.2 \text{ Kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  y  $\alpha=2.0 \text{ Kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ . Los parámetros  $\beta_{MX}^{(0)}$  y  $\beta_{MX}^{(1)}$  son específicos de la sal  $\text{MX}$  y se esperaba que fuesen específicos de los iones que interaccionan.

Se observó que la ecuación (27) no era válida para electrolitos 2:2 con el valor de  $\alpha$  indicado puesto que dichos electrolitos muestran un efecto de formación de pares iónicos. Se encontró la siguiente expresión para electrolitos 2:2, añadiendo un término más a la ecuación (27):

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (28)$$

con  $\alpha_1 = 1.4 \text{ Kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  y  $\alpha_2 = 12 \text{ Kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ . El parámetro  $\beta_{MX}^{(2)}$  es negativo y está relacionado con la constante de equilibrio de asociación.

Finalmente indicar que la expresión teórica para el término de Debye-Hückel es de la forma:

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_0 d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} \quad (29)$$

con  $N_0$ =número de Avogadro,  $d_w$ =densidad del agua,  $e$ =carga electrónica,  $k$ =constante de Boltzmann y  $\epsilon$ =constante dieléctrica del agua.

El coeficiente de actividad iónico medio para una sal se define como:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X) \quad (30)$$

y para el presente modelo con una sal MX del tipo 1:1, 1:2 o 2:1:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_M z_X| f^{\gamma} + m \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} B_{MX}^{\gamma} + m^2 \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^{\gamma} \quad (31)$$

siendo:

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (32)$$

$$B_{MX}^{\gamma} = B_{MX} + B_{MX}^{\phi} \quad (33)$$

$B_M^{\phi}$  se ha definido previamente en las ecuaciones (27) y (28).



$$C_{MX}^Y = \frac{3C_{MX}^\phi}{2} \quad (34)$$

### 1.1.7.2. Mezclas de electrolitos

Transformando convenientemente la ecuación (20) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{G^{ex}}{w_w RT} = & f(I) + \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca} + (\sum_i m_c Z_c) C_{ac}] + \\ & + \sum_{c^*} \sum_{c'} m_c m_{c'} [2\Phi_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{cc'a}] + \sum_{a^*} \sum_{a'} m_a m_{a'} [2\Phi_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{caa'}] + \\ & + 2 \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + 2 \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 2 \sum_{n^*} \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{nnc} + \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

donde los sumatorios se extienden a los diferentes cationes  $c$ ,  $c'$  y aniones  $a$ ,  $a'$ . Las especies  $n$  y  $n'$  son las especies neutras en disolución.

En los diferentes términos los coeficientes de actividad del catión  $M$  y anión  $X$ , vienen dados por las expresiones simplificadas:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) + \\ & + \sum_{a^*} \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + \dots \end{aligned} \quad (36)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_a (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa}) + \quad (37)$$

$$+ \sum_{c^*} \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} + \dots$$

donde la cantidad  $F$  incluye el término de Debye-Hückel y algunos términos de interacciones entre los iones del medio diferentes de los  $M$  y  $X$  que intervienen en el equilibrio:

$$F = f^I + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c^*} \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a^*} \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (38)$$

$Z = \sum m_i |z_i|$  y  $\Phi'$  es la derivada de  $\Phi$  con respecto a la fuerza iónica.

## 1.2. Aplicación de modelos de interacción iónica a equilibrios ácido-base

### 1.2.1. Introducción

Si se considera, a modo de ejemplo, el siguiente equilibrio ácido-base:



la constante termodinámica de disociación,  $K^T$ , viene dada —en la escala de molalidad— por la expresión:

$$K^T = \frac{m_{X^-} m_{H^+}}{m_{HX}} \frac{\gamma_{X^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{HX}} = K^* \Gamma \quad (40)$$

donde  $K^*$  es la constante estequiométrica de disociación y  $\Gamma$  es el cociente de coeficientes de

actividad. Como puede observarse el logaritmo de las  $K^*$  y de  $\Gamma$  presenta la misma dependencia con la fuerza iónica dado que la diferencia entre ambas magnitudes es la constante,  $\log K^*$ .

La mayoría de los estudios existentes en relación con el efecto de la fuerza iónica sobre  $\log K^*$  [13], tienen como punto de partida la teoría de Debye-Hückel [14] y sus modificaciones sencillas; no obstante es un hecho bien conocido que dicha teoría falla cuando la fuerza iónica de la disolución es elevada<sup>1</sup>. En estos casos es frecuente recurrir a expresiones de carácter puramente empírico — véase por ejemplo [15], [16]. Por otra parte, se constata que la mayoría de los estudios, con un claro referente teórico, se han orientado hacia la determinación de coeficientes osmóticos y de actividad de electrolitos fuertes y que las referencias a estudios sistemáticos de equilibrios ácido-base en medios iónicos de distinta composición son muy escasos [17], si bien ha de mencionarse el trabajo desarrollado por Sammartano y su grupo y más recientemente el que estamos desarrollando nosotros y que se describe más abajo.

### *1.2.2. Equilibrios de ionización de aminoácidos*

---

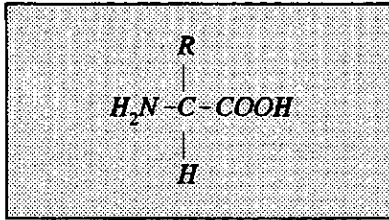
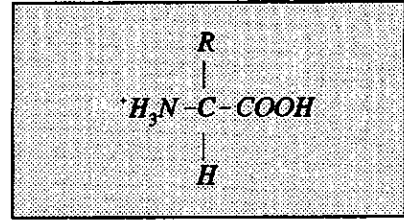
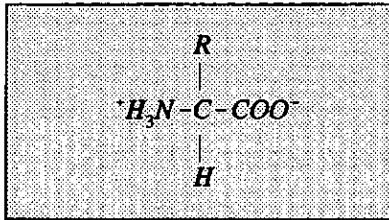
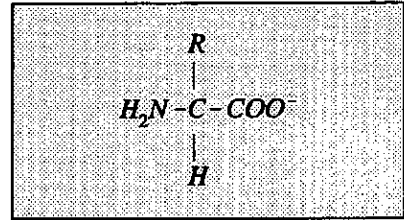
#### *1.2.2.1. Comportamiento ácido-base de aminoácidos en disolución acuosa*

---

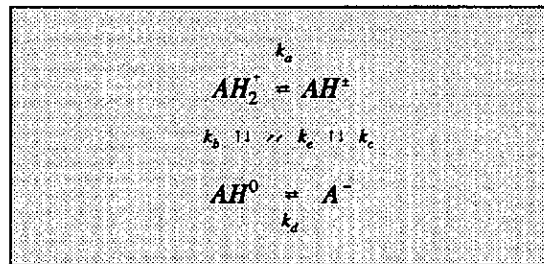
Siempre que se considere un aminoácido sencillo en disolución, han de tenerse en cuenta las distintas especies que pueden presentarse:

---

<sup>1</sup> Por ejemplo en disoluciones salinas naturales como el agua de mar, aguas de estuarios, zonas de salinas, aguas subterráneas, ...

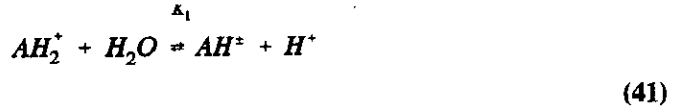
*Molécula neutra (AH<sup>0</sup>)**Ion positivo (AH<sub>2</sub><sup>+</sup>)**Ion Dipolar o Zwitterion (AH<sup>±</sup>)**Ion negativo (A<sup>-</sup>)*

y que se encuentran en equilibrio según el siguiente esquema [18]:

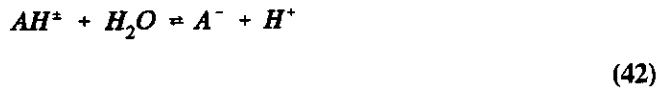


Según se deduce de la constante de equilibrio entre las especies AH<sup>0</sup> y AH<sup>±</sup>:  $k_e = (AH^\pm)/(AH^0)$ , la razón de las actividades entre estas dos especies resulta independiente del pH. Esto se debe a que ambas presentan el mismo número de protones disociables. En una valoración potenciométrica no sería posible distinguir entre una u otra y, en consecuencia, la cantidad experimental que tiene sentido es  $\{(AH^\pm)+(AH^0)\}$ , sin embargo, se sabe que prácticamente la totalidad de aminoácidos alifáticos presentan como predominante su forma dipolar, por lo que en adelante consideraremos solamente esta última.

A partir de los datos experimentales únicamente es posible calcular las constantes macroscópicas correspondientes a los equilibrios de disociación de un ácido dibásico [19], que tienen lugar a pHs bien diferenciados:



$$K_1 = \frac{(AH^+)(H^+)}{(AH_2^+)} \quad (2 \leq pH \leq 3)$$



$$K_2 = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH^+)} \quad (8 \leq pH \leq 9)$$

que se relacionan con las constantes microscópicas según las expresiones [20]:

$$K_1 = k_a + k_b \quad (43)$$

$$K_2 = \frac{k_c k_d}{k_c + k_d}$$

#### 1.2.2.2. Zwitteriones

El término zwitterion fue por primera vez empleado por Küster en 1897 para describir la naturaleza de ciertos indicadores ácido base que actúan como si en su molécula existiesen un grupo ácido y otro básico completamente disociados.

Según Bjerrum (1923) toda molécula que presenta un pK ácido inferior al correspondiente pK básico es un zwitterion, en tanto en cuanto posee un grupo ácido y otro básico suficientemente fuertes para neutralizarse mutuamente.

Generalmente se reconoce la presencia de estos iones dipolares porque su solubilidad es mayor en agua y menor en disolventes orgánicos y presentan un punto de fusión más elevado. Sin embargo, todo ello no es suficiente ni decisivo para afirmar categóricamente que la molécula se presenta en su forma zwitterionica por lo que se suele recurrir a una serie de ensayos típicos [19]:

*a) Si uno de los  $pK_a$  difiere notablemente del que presenta un derivado parcialmente bloqueado — un éster, p.e. — la sustancia es un zwitterion.*

*b) Si el  $pK_a$  que se obtiene por valoración con un ácido es o llega a alcanzar un valor constante en lugar de disminuir cuando se repite la valoración en etanol 50-70%, se trata de un zwitterion.*

*c) Si la sustancia absorbe en el UV y un grupo es un ácido carboxílico — cuya ionización apenas hace variar el espectro — y el otro es un grupo amino aromático, se producirá una gran desviación en la longitud de onda del espectro hacia longitudes de ondas más bajas al añadir bases indicando que se trata de un zwitterion.*

Cuando los dos grupos ionizables se encuentran a una distancia del orden de la que presentan en la glicina, solamente un 0.005 % de la molécula neutra se encuentra en equilibrio con un 99.995 % del ion dipolar.

El hecho de que la forma que predomina en disolución sea el zwitterion hace que el aminoácido posea un momento dipolar elevado, por lo que se producen fuertes interacciones ion-aminoácido cuando éste se encuentra en una disolución electrolítica. Esto hace necesario la consideración de dichas interacciones en el modelo de interacción escogido.

### *1.2.2.3. Estudios sobre la influencia de la fuerza iónica*

La ausencia de estudios cuantitativos sobre las interacciones débiles entre iones presentes en disolución acuosa [21], junto con la dificultad para separar el efecto de estas interacciones del efecto de la fuerza iónica hacen que no exista un tratamiento completo sobre la

dependencia de los coeficientes de actividad — y por tanto, de las constantes de estabilidad— con la fuerza iónica. Por otro lado, sería de gran utilidad encontrar una ecuación que permitiera emplear las constantes de estabilidad determinadas a una determinada fuerza iónica a otras diferentes ya que la simulación de sistemas multicomponentes — plasma sanguíneo, agua de mar, aguas residuales, aguas naturales...— está adquiriendo cada vez una mayor relevancia.

### 1.2.2.3.1. Contribución de Sammartano

Sammartano y col. merecen una mención especial puesto que han llevado a cabo un estudio sistemático de la protonación y de formación de complejos de numerosas sustancias inorgánicas y orgánicas. Los resultados obtenidos por dicho grupo sugieren que las constantes de formación pueden considerarse — en una buena aproximación — independientes del medio en el intervalo de fuerza iónica entre 0.01 y 1 M. Llegan a dicha conclusión después de haber considerado todas las interacciones entre los iones presentes en la disolución incluyendo también la formación de pares iónicos entre los ligandos y los cationes del medio iónico empleado como electrolito soporte. Dichos autores [22] recogieron de la bibliografía un gran número de valores de constantes de formación de diversos sistemas: metal-ligando, protón-ligando, metal-OH<sup>-</sup> y estudiaron su dependencia con la fuerza iónica. Dentro de estos sistemas prestaron una especial atención a sustancias orgánicas como aminas, aminoácidos y ácidos carboxílicos.

Sammartano y col., plantean un equilibrio general de complejación para un sistema que contiene  $i=1,2,\dots,n$  componentes, dado por la expresión:

$$\sum_{i=1}^n p_i A_i^{z_i} = S_j^{z_j} \quad (44)$$

donde  $A_i$  es el reactivo  $i$ ,  $S_j$  es el producto  $j$ ,  $p_i$  es el coeficiente estequiométrico y  $z_i$  y  $z_j$  son las cargas. La expresión general para la constante de formación de la especie  $j$ , es:

$$\beta_j = \frac{[S_j]}{\prod_i [A_i]^{p_i}} = \beta_j^T \frac{\prod_i \gamma_i^{p_i}}{\gamma_j} \quad (45)$$

donde  $[S_j]$  y  $[A_i]$  son las concentraciones de producto y reactivos, respectivamente,  $\gamma_j$  y  $\gamma_i$  son los coeficientes de actividad de producto y reactivos y  $\beta_j^T$  es la  $j$ -ésima constante de formación termodinámica (a dilución infinita).

El estudio realizado sobre distintos grupos de datos les llevó a postular un modelo basado en la siguiente ecuación semiempírica para los coeficientes de actividad:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + L_i(I) \quad (46)$$

siendo  $A$  la constante de Debye-Hückel. El término dependiente de la fuerza iónica,  $L_i(I)$ , responde a una expresión:

$$L_i(I) = (c_0 p^* + c_1 z^*)I + (d_0 p^* + d_1 z^*)I^{3/2} \quad (47)$$

donde:

$$z^* = \sum(\text{carga reactivos})^2 - \sum(\text{carga productos})^2$$

$$p^* = \sum(\text{moles reactivos}) - \sum(\text{moles productos})$$

Puede verse que  $L_i(I)$  depende únicamente del tipo de reacción de que se trate ya que es función, solamente, de los coeficientes estequiométricos y de la carga de las especies involucradas.

El análisis de varias constantes de formación a diferentes fuerzas iónicas demuestra que cuando se consideran todas las posibles interacciones del sistema, los coeficientes empíricos de la ecuación (47) son prácticamente constantes para todos los sistemas y tienen los siguientes valores:  $c_0 = -d_1 = 0.1$ ,  $c_1 = 0.22$  y  $d_0 = 0$ .



La dependencia de las constantes de formación con la fuerza iónica viene, pues, dada por la expresión:

$$\log \beta(I) = \log \beta(I') + z^* \left[ \frac{\sqrt{I}}{2+3\sqrt{I}} - \frac{\sqrt{I'}}{2+3\sqrt{I'}} \right] + \quad (48)$$

$$+ (c_0 p^* + c_1 z^*) (I - I') + (d_0 p^* + d_1 z^*) (I^{3/2} - I'^{3/2})$$

donde  $I'$  se refiere a la fuerza iónica del estado de referencia escogido. La elección del estado de referencia es un aspecto muy importante. Cuando se quieren considerar todas las posibles interacciones existentes en la disolución el estado de referencia que se toma es el agua pura. Esto significa que al menos para ciertos sistemas de referencia debe encontrarse un electrolito que no interaccione con los ligandos o iones metálicos que se estudian.

El equipo de Sammartano efectuó un estudio sobre la dependencia de las constantes de protonación de aminas y aminoácidos [23] con la fuerza iónica, empleando sales de metales alcalinos como electrolito soporte. Se observa que el comportamiento es el mismo para cada grupo si bien surgen desviaciones significativas en los valores de  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $d_0$  y  $d_1$ .

Los equilibrios de protonación para las aminas (A) y aminoácidos (AA) son:



Si se analizan los datos de la bibliografía [24] para las constantes de protonación de aminas y aminoácidos en función de la fuerza iónica, despreciando las interacciones débiles, las expresiones que resultan para las constantes son las siguientes:

$$\log K_j = \log K_j^T - z^* \frac{\sqrt{I}}{2+3\sqrt{I}} + \quad (51)$$

$$+ (0.152 + 0.173j)I + (0.142 - 0.226j)I^{3/2}$$

para aminas y:

$$\log K_j = \log K_j^T - z^* \frac{\sqrt{I}}{2+3\sqrt{I}} + (0.40-0.24j)I \quad (52)$$

para aminoácidos. Las expresiones son diferentes si se hubieran empleado los valores generales de  $c_j$  y  $d_j$  mencionados anteriormente. Se trata, de cualquier forma, de un modelo sencillo.

Se observa, pues, que cuando se trabaja con aminocompuestos se obtienen unos valores de  $c_0$  algo más altos que para otros sistemas. Esta discrepancia podría atribuirse a la especificidad de la protonación de las aminas o a especies minoritarias existentes en la disolución y que no han sido consideradas.

Los autores mencionados han realizado también un estudio de las constantes de protonación de complejos carboxilato/ligando [25]. La mayoría de las constantes de estabilidad de complejos metálicos se han estudiado en medios que contienen  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . La elección de este medio iónico se debe, en parte, a que la mayoría de los fluidos naturales contienen cantidades relevantes de iones de metales alcalinos. Se obtuvieron los valores de los coeficientes de la ecuación (48) para dos grupos de iones carboxilato estudiados, y se comprobó su validez para explicar la dependencia de las constantes de protonación y formación de complejos de tales compuestos cuando se emplean  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  como medio iónico.

Resulta de gran importancia el estudio realizado para la protonación de ácidos carboxílicos [26]. En dicho trabajo se analizan ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos, hasta un total de 21 sustancias y se determinan las constantes de la ecuación (48) y algunos parámetros termodinámicos, llegando a ecuaciones simples que resultan independientes del tipo de iones.

#### 1.2.2.3.2. Nuestra contribución

---

Definiremos primeramente los equilibrios de ionización de los aminoácidos:



donde  $H_2A^+ = {}^+NH_3CRCOOH$ ,  $HA^+ = {}^+NH_3CRCOO^-$ ,  $A^- = NH_2CRCOO^-$  y  $H^+$  tiene su significado habitual. Las constantes termodinámicas ( $K_1^T$ ) correspondientes a estos equilibrios de ionización pueden expresarse en función de una constante de equilibrio estequiométrica ( $K_1^*$ ) y de un término que incluye los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ) de las especies involucradas:

$$\begin{aligned} K_1^T &= \frac{a_{HA^+} a_{H^+}}{a_{H_2A^+}} = \frac{[HA^+][H^+]}{[H_2A^+]} \frac{\gamma_{HA^+} \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_2A^+}} = \\ &= K_1^* \frac{\gamma_{HA^+} \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_2A^+}} \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} K_2^T &= \frac{a_{A^-} a_{H^+}}{a_{HA^+}} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA^+]} \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{HA^+}} = \\ &= K_2^* \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{HA^+}} \end{aligned} \quad (56)$$

La magnitud que se obtiene experimentalmente es la constante estequiométrica de equilibrio para distintas fuerzas iónicas [27], [28], [29], [30], [31], [32] de tal forma que para determinar la constante termodinámica es necesario efectuar una extrapolación a fuerza iónica cero según alguno de los modelos de interacción que se mencionan.

#### a. Modelo de Scatchard

Puesto que la teoría de Scatchard [33] se formula para coeficientes de actividad iónicos medios, resulta conveniente transformar la ecuación (55) multiplicando y dividiendo por el

coeficiente de actividad del anión que forma parte del electrolito soporte (X):

$$K_1^T = K_1^* \frac{\gamma_{HA^*} \gamma_{\pm(HX)}^2}{\gamma_{\pm(H_2AX)}^2} \quad (57)$$

Las expresiones asociadas a los coeficientes de actividad que aparecen en la ecuación (57) son, según el modelo [33], [34]:

$$2 \ln \gamma_{\pm(HX)} = A_{HX} + \alpha_{MX} + B_{HX,MX}^0 - B_{HX,MX}^1 \quad (58)$$

$$2 \ln \gamma_{\pm(H_2AX)} = A_{H_2AX} + \alpha_{MX} + B_{H_2AX,MX}^0 - B_{H_2AX,MX}^1 \quad (59)$$

Siendo MX el electrolito constituyente del medio iónico. Para la especie  $AH^\pm$  se expresa el coeficiente de actividad como si se tratase de una molécula neutra, en función de potencias crecientes y se trunca en el término cuadrático de la fuerza iónica:

$$\ln \gamma_{HA^*} = h_0 I + 1/2 h_1 I^2 \quad (60)$$

Algunos autores [35] consideran que el término en  $I^2$  puede despreciarse, de manera que el coeficiente de actividad para moléculas neutras resulta proporcional a la fuerza iónica.

Si sustituimos las ecuaciones (58)-(60) en la (57), se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln K_1^T = \ln K_1^* + A_{HX} - A_{H_2AX} + B_{HX,MX}^0 - B_{HX,MX}^1 - \\ - B_{H_2AX,MX}^0 + B_{H_2AX,MX}^1 + h_0 I + 1/2 h_1 I^2 \end{aligned} \quad (61)$$

que puede expresarse en función de la fuerza iónica [36] y convenientemente transformado en logaritmos decimales, se escribe como:

$$pK_1^* = pK_1^T + P_1 I + Q_1 I^2 + R_1 I^3 \quad (62)$$

donde:

$$P_1 = \frac{1}{\ln 10} \left( a_{HX}^{(1)} + b_{MX,HX}^{(0,1)} - a_{H_2AX}^{(1)} - b_{H_2AX,MX}^{(0,1)} + h_0 \right) \quad (63)$$

$$Q_1 = \frac{1}{2 \ln 10} \left( a_{HX}^{(2)} + b_{MX,HX}^{(0,2)} - a_{H_2AX}^{(2)} - b_{H_2AX,MX}^{(0,2)} + h_1 \right) \quad (64)$$

$$R_1 = \frac{1}{3 \ln 10} \left( a_{HX}^{(3)} + b_{MX,HX}^{(0,3)} - a_{H_2AX}^{(3)} - b_{H_2AX,MX}^{(0,3)} \right) \quad (65)$$

El parámetro electrostático,  $\alpha_j$ , se elimina al considerar el parámetro  $a_j = 1.5$  para todos los electrolitos. Solamente hemos considerado hasta el término en  $I^3$  del desarrollo en serie.

Para el segundo equilibrio escribimos la ecuación (56) como:

$$K_2^T = K_2^* \frac{\gamma_{\pm(A^-H^+)}}{\gamma_{HA^+}} \quad (66)$$

donde el término  $A^-H^+$  se refiere a la interacción entre  $A^-$  y  $H^+$  y es diferente del  $AH^+$  que se refiere a la especie zwitterionica.

Al tomar logaritmos y expresar el  $pK^*$  en función de la fuerza iónica, no se elimina el término electrostático como sucedía en el primer equilibrio, por lo que obtendremos una expresión análoga a la ecuación (62) pero con un término adicional:

$$pK_2^* = pK_2^T + \alpha_{MX} + P_2 I + Q_2 I^2 + R_2 I^3 \quad (67)$$

o bien, agrupando en el término de la izquierda la magnitud determinada experimentalmente y ese término adicional, que puede calcularse para cada fuerza iónica, podemos escribir:

$$Y_2 = pK_2^* - \alpha_{MX} = pK_2^T + P_2 I + Q_2 I^2 + R_2 I^3 \quad (68)$$

donde  $\alpha_{MX}$  representa el término electrostático, según la expresión:

$$\alpha_{MX} = \frac{2S\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} \quad (69)$$

que como puede observarse es igual a la ecuación (14) considerando únicamente los primeros términos del desarrollo en serie.

Los coeficientes  $P_2$ ,  $Q_2$  y  $R_2$  son ahora:

$$P_2 = \frac{1}{\ln 10} \left( a_{A^+H^+}^{(1)} + b_{MX,A^+H^+}^{(0,1)} + a_{MX}^{(1)} - h_0 \right) \quad (70)$$

$$Q_2 = \frac{1}{2 \ln 10} \left( a_{A^+H^+}^{(2)} + b_{MX,A^+H^+}^{(0,2)} + 2a_{MX}^{(2)} - h_1 \right) \quad (71)$$

$$R_2 = \frac{1}{3 \ln 10} \left( a_{A^+H^+}^{(3)} + b_{MX,A^+H^+}^{(0,3)} - 3a_{MX}^{(3)} \right) \quad (72)$$

### *b. Modelo de Pitzer*

---

Partimos de las expresiones de los coeficientes de actividad de un catión (M) y un anión (X) en presencia de los cationes (c) y aniones (a) que constituyen el medio iónico:

donde  $E$  — molalidad equivalente— viene dada por la expresión:

Los sumatorios con  $a \neq a'$  y  $c \neq c'$  se extienden a todos los pares distintos de aniones y

$$\ln \gamma_M = z_M^2 f^\gamma + 2 \sum_a m_a (B_{Ma} + EC_{Ma}) + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a (z_M B'_{ca} + C_{ca}) + \sum_c m_c (2\theta_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} \quad (73)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 f^\gamma + 2 \sum_c m_c (B_{Xc} + EC_{Xc}) + z_X \sum_c \sum_a m_c m_a (z_X B'_{ca} + C_{ca}) + \sum_a m_a (2\theta_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{Xca}) + \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} \quad (74)$$

$$E = \sum_c m_c |z_c| = \sum_a m_a |z_a| = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i| \quad (75)$$

cationes que se pueden formar con los iones constituyentes del electrolito soporte, respectivamente.

La función  $f^\gamma$  es el término de Debye-Hückel para las interacciones electrostáticas de largo alcance, los coeficientes  $B_{Ma}$  y  $B_{cX}$  representan el segundo coeficiente del virial:

$$f^\gamma = -0.392 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2 \sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2 \sqrt{I}) \right] \quad (76)$$

$$B_{Ma} = \beta_{Ma}^0 + \frac{\beta_{Ma}^1}{2I} f^{(2)} \quad (77)$$

$$B_{cX} = \beta_{cX}^0 + \frac{\beta_{cX}^1}{2I} f^{(2)} \quad (78)$$

donde  $f^{(2)} = 1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})$ .  $B'$  es la derivada del coeficiente  $B$  y representa las interacciones entre los aniones y cationes del medio iónico:

$$B'_{ca} = \frac{\beta_{ca}^1}{2I^2} f^{(5)} \quad (79)$$

donde  $f^{(5)} = -1 + (1 + 2I^{1/2} + 2I)\exp(-2I^{1/2})$ .

El tercer coeficiente del virial es:

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2 |z_M z_X|^{1/2}} \quad (80)$$

Los coeficientes  $B_{Ma}^0$ ,  $B_{cX}^0$ ,  $B_{ca}^1$ ,  $C_{Ma}^\phi$ ,  $C_{cX}^\phi$  and  $C_{ca}^\phi$  son parámetros específicos para cada electrolito y se supone que no dependen en absoluto de la fuerza iónica.

El coeficiente de actividad de la especie dipolar se expresa de forma análoga al correspondiente a una especie neutra [35], es decir, como una función lineal de la fuerza iónica:

$$\ln \gamma_N = 2 \lambda m \quad (81)$$

donde  $\lambda$  — coeficiente salino [12], [37] — incluye las interacciones entre la especie neutra y los aniones y cationes del medio y las interacciones entre las especies neutras presentes:

$$\lambda = \sum_c m_c \lambda_{Nc} + \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_n m_n \lambda_{Nn} \quad (82)$$

Tomando logaritmos neperianos en la ecuación (41):

$$\ln K_1^T = \ln K_1^* + \ln \gamma_{AH^*} + \ln \gamma_{H^*} - \ln \gamma_{AB_2^*} \quad (83)$$

y sustituyendo las expresiones (73-81) se obtiene:

que puede expresarse de forma simplificada como:



$$\begin{aligned} \ln K_1^T = \ln K_1^* + \ln \gamma_{AH^+} + [f^{(4)} + f^{(1)}\beta_{HX}^0 + f^{(2)}\beta_{HX}^1 + f^{(5)}\beta_{MX}^1 + \frac{f^{(3)}}{2}C_{MX}^\phi + \\ + f^{(3)}C_{HX}^\phi + f^{(1)}\theta_{HM} + f^{(3)}\psi_{HMX}] - [f^{(4)} + f^{(1)}\beta_{AH_2X}^0 + f^{(2)}\beta_{AH_2X}^1 + \\ + f^{(3)}C_{AH_2X}^\phi + f^{(5)}\beta_{MX}^1 + \frac{f^{(3)}}{2}C_{MX}^\phi + f^{(1)}\theta_{AH_2M} + f^{(3)}\psi_{AH_2MX}] \end{aligned} \quad (84)$$

$$pK_1^* = pK_1^T + A_1 f^{(1)} + B_1 f^{(2)} + C_1 f^{(3)} \quad (85)$$

Para el segundo  $pK$  se toman logaritmos neperianos en la ecuación (42):

$$\ln K_2^T = \ln K_2^* + \ln \gamma_{A^-} + \ln \gamma_{H^+} - \ln \gamma_{AH^+} \quad (86)$$

y se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln K_2^T = \ln K_2^* + [f^{(4)} + f^{(1)}\beta_{MA}^0 + f^{(2)}\beta_{MA}^1 + f^{(5)}\beta_{MX}^1 + \frac{f^{(3)}}{2}C_{MX}^\phi + \\ + f^{(3)}C_{MA}^\phi + f^{(1)}\theta_{AX} + f^{(3)}\psi_{AMX}] + [f^{(4)} + f^{(1)}\beta_{HX}^0 + f^{(2)}\beta_{HX}^1 + \\ + f^{(3)}C_{HX}^\phi + f^{(5)}\beta_{MX}^1 + \frac{f^{(3)}}{2}C_{MX}^\phi + f^{(1)}\theta_{HM} + f^{(3)}\psi_{HMX}] \end{aligned} \quad (87)$$

que en su forma simplificada conduce a:

$$pK_2^* = pK_1^T + A_2 f^{(1)} + B_2 f^{(2)} + C_2 f^{(3)} + D_2 f^{(4)} + E_2 f^{(5)} \quad (88)$$

o bien, agrupando en el término de la izquierda los valores determinados experimentalmente ( $pK_2^*$ ) y los parámetros de interacción correspondientes al electrolito (MX):

$$Y_2 = pK_2^* - D_2 f^{(4)} - E_2 f^{(5)} = pK_1^T + A_2 f^{(1)} + B_2 f^{(2)} + C_2 f^{(3)} \quad (89)$$

donde  $f^{(1)} = 2I$ ,  $f^{(3)} = I^2$  y  $f^{(4)} = I^3$ .

Los coeficientes de las ecuaciones (85) y (88) para un electrolito simple MX como medio

iónico, son:

$$A_1 = -\frac{1}{\ln 10} (\beta_{H_2AX}^0 - \beta_{HX}^0 + \theta_{H_2AM} - \theta_{HM} - \lambda) \quad (90)$$

$$B_1 = -\frac{1}{\ln 10} (\beta_{H_2AX}^1 - \beta_{HX}^1) \quad (91)$$

$$C_1 = -\frac{1}{\ln 10} (C_{H_2AX}^\phi - C_{HX}^\phi + \Psi_{H_2AMX} - \Psi_{HMX}) \quad (92)$$

$$A_2 = \frac{1}{\ln 10} (\beta_{MA}^0 + \beta_{HX}^0 + \theta_{AX} + \theta_{HM} - \lambda) \quad (93)$$

$$B_2 = \frac{1}{\ln 10} (\beta_{MA}^1 + \beta_{HX}^1) \quad (94)$$

$$C_2 = \frac{1}{\ln 10} (C_{MA}^\phi + C_{MX}^\phi + C_{HX}^\phi + \Psi_{AMX} + \Psi_{HMX}) \quad (95)$$

$$D_2 = \frac{2}{\ln 10} \quad (96)$$

$$E_2 = \frac{2\beta_{MX}^1}{\ln 10} \quad (97)$$

### c. Comparación con el modelo de Sammartano

---

La aplicación del formalismo de Sammartano a los equilibrios de protonación de los aminoácidos —así descritos porque el modelo se refiere a constantes de formación— conduce a las expresiones simplificadas:

$$pK_1^* = pK_1^T + C_1 G(I) + D_1 H(I) \quad (98)$$

$$pK_2^* = pK_2^T - F(I) + C_2 G(I) + D_2 H(I) \quad (99)$$

donde las variables  $F(I)$ ,  $G(I)$  y  $H(I)$  corresponden a:

$$F(I) = z^* A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \quad (100)$$

$$G(I) = I \quad (101)$$

$$H(I) = I^{3/2} \quad (102)$$

y los coeficientes:  $D = d_0 p^* + d_1 z^*$  y  $C = c_0 p^* + c_1 z^*$ .

Como puede observarse el modelo propuesto por Sammartano resulta mucho más sencillo que los anteriores de Scatchard y Pitzer así como la interpretación de los coeficientes, aunque su base es puramente empírica.



---

## Capítulo 2

# Equilibrios ácido-base en agua de mar

---

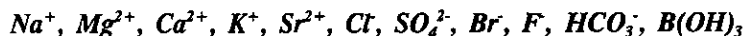
### *2.1. El agua de mar como disolución multielectrolítica*

---

#### *2.1.1. Composición y estequiometría*

---

La mayor parte de sólidos disueltos en el agua de mar están constituidos por 11 componentes principales:



de estos, los más abundantes son  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$  puesto que representan un 99.8% —correspondiendo el 86% al  $Na^+$  y  $Cl^-$ — de la masa total de los solutos —diámetro de partícula  $\leq 0.001\mu m$ — disueltos en el agua de mar y están presentes en proporciones constantes ya que sus concentraciones están controladas básicamente por

procesos físicos — como la eliminación o adición de agua. Se les denomina *iones conservativos* [38], mientras que iones como  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{Sr}^{2+}$  son iones *no conservativos* al ver alteradas sus concentraciones por procesos químicos. En la *Tabla 2.1* se muestra la composición química del agua de mar [39], [40].

*Tabla 2.1*  
Composición química del agua de mar por orden de abundancia  
(Tabla tomada de la ref.39)

	Sustancia	Intervalo de Concentración
Iones + abundantes	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	mM
Iones - abundantes	$\text{HCO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{F}^-$	$\mu\text{M}$
Gases	$\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{Ar}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$	nM a mM
Nutrientes	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\mu\text{M}$
Metales traza	Ni, Li, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Co, U, Hg	$< 0.05 \mu\text{M}$
Compuestos Orgánicos Disueltos	Aminoácidos Acidos Húmicos	ng/l a mg/l
Coloides	Espumas	$\leq \text{mg/l}$
Materia Particulada	Arena Arcilla Barro Organismos Marinos Excrementos	$\mu\text{g/l}$ a mg/l

Entre estas especies mayoritarias van a aparecer interacciones, siendo las de tipo electrostático débil las que predominan. Al tener un tiempo de residencia largo en los océanos, estos componentes están muy bien mezclados y presentan una relación constante unos respecto a otros en el conjunto global de los océanos, si bien, la concentración total de los constituyentes disueltos puede variar de un punto concreto a otro. Esta constancia en la concentración hace que resulte más fácil describir los aspectos termodinámicos del agua de mar.

2.1.2. Salinidad y fuerza iónica

Cuando se observa esta constancia en la composición se establece—por convenio— la concentración total de haluros —excluyendo el F— por determinación mediante una valoración con nitrato de plata, y se emplea la *clorinidad* así determinada para calcular las concentraciones de los componentes. La masa de cada constituyente puede ser expresada en función de su relación con la clorinidad:  $g_i/Cl^{\circ}/_{\infty}$ . El contenido total en sal ( $S_T$ , g Kg<sup>-1</sup> agua de mar) del agua de mar viene dado por:

$$S_T = \sum_i g_i = 1.81638 Cl^{\circ}/_{\infty} \quad (103)$$

Sin embargo, debido a la dificultad que supone el análisis directo de los principales iones constituyentes, esta definición no es muy utilizada. Otro término empleado para referirse al contenido en sal del agua de mar es la *Salinidad* ( $S_k$ )<sup>2</sup>: "Peso en gramos de la materia inorgánica disuelta en 1 kg de agua de mar, después de sustituir todo el Br<sup>-</sup> y I<sup>-</sup> por una cantidad equivalente de Cl<sup>-</sup> y todo el carbonato por óxido". En un sentido más práctico y puesto que la salinidad es una medida de la cantidad de sales que contiene el agua de mar, se define esta como:

$$S(^{\circ}/_{\infty}) = \frac{\text{gramos de iones inorgánicos disueltos}}{1 \text{ Kg agua}} \cdot 1000 \quad (104)$$

<sup>2</sup> Se conoce  $S_k$  como salinidad Knudsen:

$$S_k = S_T + \left[ gBr(wBr - 1) + gHCO_3 \left( \frac{wO}{2wHCO_3 - 1} \right) \right] = 35.000 - 0.160 = 34.840$$

(w X es la masa molecular de la especie X) y esta definición fue empleada durante mucho tiempo para definir el contenido en sal del agua de mar. Experimentalmente, a partir de nueve muestras de agua de diferentes lugares, provenientes de zonas de estuarios principalmente, se llegó a la expresión:

$$S_k = 0.03 + 1.805 Cl^{\circ}/_{\infty} = 34.881$$

Existen una serie de factores físicos [41] que pueden alterar la salinidad de las aguas oceánicas y por tanto su fuerza iónica:

*Evaporación*  
*Precipitación*  
*Congelación*  
*Difusión molecular de iones entre masas de*  
*agua de distinta salinidad*  
*Mezcla turbulenta de masas de agua de distinta*  
*salinidad*

La fuerza iónica total o formal ( $I_T = \frac{1}{2} \sum n_i z_i^2$ ) de sales marinas por kilogramo de disolución viene dada por:

$$I_T = 0.0359867 \cdot Cl \quad (105)$$

y la concentración expresada en las escalas de molaridad y molalidad, será:

$$\begin{aligned} c_T &= 0.289102 \cdot Cl \cdot \rho \\ m_T &= \frac{28.9102 \cdot Cl}{1000 - 1.81537 \cdot Cl} \end{aligned} \quad (106)$$

$\rho$  es la densidad en  $\text{g/cm}^3$ .

La fuerza iónica real —considerando la formación de pares iónicos entre algunos componentes del agua de mar— se relaciona con la salinidad a través de la expresión [42]:

$$I = 0.0029 + 0.018575 S + 1.639 \cdot 10^{-5} S^2 \quad (107)$$

con un error máximo de  $0.0001 \text{ mol Kg}^{-1}$ . La composición molal de los solutos ( $m_i$ ) para una salinidad diferente de 35 ‰ puede obtenerse a partir de las concentraciones a  $S = 35 \text{ ‰}$  según la expresión:



$$m_i = m_{35} \frac{27.570 S}{1000 - 1.0016 S} \quad (108)$$

Existen varias escalas para expresar la composición del agua de mar (Tabla 2.2), si bien la escala de molalidad (mol kg<sup>-1</sup> de agua) es la más utilizada. Se puede pasar de una escala a otra mediante los factores de conversión adecuados.

Tabla 2.2  
Escala de concentración empleadas en química marina (3)

Escala	Símbolo	Unidades	Características
Molaridad	c	mol dm <sup>-3</sup>	Varía con T y P. Se suele emplear en el desarrollo de teorías sobre disoluciones de electrolitos
	y	-	
	c <sub>a</sub>	mol dm <sup>-3</sup>	
Molalidad	m	mol Kg <sup>-1</sup> agua	No varía con T y P. Es muy ampliamente usada en Química Física.
	γ	-	
	a	mol Kg <sup>-1</sup> agua	
Fracción molar	x	mol/moles tot.	Independiente de T y P. Se emplea sobre todo en trabajos teóricos porque da la relación de los moles en disolución.
	f	-	
	x <sub>a</sub>	mol/moles tot.	

En el siguiente esquema se muestran las concentraciones de los principales componentes salinos presentes en agua de mar artificial de S = 35‰ a 25 °C y 1 atm:

<i>Elemento</i>	<i>m<sup>(a)</sup></i>	<i>c<sup>(b)</sup></i>	<i>g, Kg<sup>-1</sup></i>	<i>Elemento</i>	<i>m<sup>(a)</sup></i>	<i>c<sup>(b)</sup></i>	<i>g Kg<sup>-1</sup></i>
Na <sup>+</sup>	0.48532	0.47926	10.7650	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.02925	0.02889	2.7102
Mg <sup>2+</sup>	0.05522	0.05453	1.2950	Br	0.00086	0.00085	0.0663
Ca <sup>2+</sup>	0.01071	0.01057	0.4140	F	0.00005	0.00005	0.0009
K <sup>+</sup>	0.01026	0.01013	0.3871	HCO <sub>3</sub>	0.00241	0.00238	0.1422
Si <sup>2+</sup>	0.00009	0.00009	0.0079	B(OH) <sub>3</sub>	0.00044	0.00043	0.0260
Cl	0.56579	0.55871	19.3534				

<sup>(a)</sup> concentración molar  
<sup>(b)</sup> concentración molar

Puesto que no es posible determinar las propiedades termodinámicas de los iones individualmente de forma directa, resulta a menudo más conveniente expresar la composición del agua de mar artificial en términos de las sales neutras que la constituyen. En la *Tabla 2.3* se incluye, a modo de ejemplo, la receta de agua de mar artificial empleada por Millero [43].

*Tabla 2.3*  
*Receta de agua de mar artificial según F.J. Millero [43]*

<i>Soluto</i>	<i>m</i>	<i>mol kg<sup>-1</sup></i>	<i>g kg<sup>-1</sup></i>	<i>g dm<sup>-3</sup></i> <i>(25°C)</i>
NaCl	0.42664	0.41168	24.061	24.625
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.02926	0.02823	4.011	4.105
KCl	0.01058	0.01021	0.761	0.779
CaCl <sub>2</sub>	0.01077	0.01039	1.153	1.180
MgCl <sub>2</sub>	0.05518	0.05325	5.069	5.188
		g sal	35.055	
		g H <sub>2</sub> O	964.945	

Sin embargo, de esta forma, estamos introduciendo una restricción cuando trabajamos con agua de mar natural, puesto que la manera de emparejar los iones que se determinan

analíticamente no es única. Por otro lado, la aproximación de las sales constituyentes ha supuesto en el pasado un medio bastante útil para la predicción de las propiedades termodinámicas del agua de mar a partir de datos conocidos de disoluciones de cada uno de los electrolitos.

Las aguas naturales con fuerzas iónicas entre 0.1 y 1 mol/Kg son el resultado, casi exclusivamente, de la concentración del agua de mar por evaporación o de su dilución debido al desagüe de los ríos en los estuarios. Para la mayoría de los cálculos resulta suficientemente precisa la consideración de estas aguas como una serie de diluciones del agua de mar con agua pura.

Si se expresa la concentración del agua de mar en la escala de molalidad, y puesto que:

$$m_{H_2O} = \frac{1000}{\omega_{H_2O}} = \frac{1000}{18.0153} = 55.50837 \quad (109)$$

la fracción molar de cada componente  $i$  puede expresarse como:

$$x_i = \frac{C_i}{\sum_i C_i} = \frac{m_i}{\sum_i m_i + 55.50837} \quad (110)$$

La fracción molar depende de la salinidad para una composición dada. Esta definición — ecuación (110) — corresponde a la descripción aceptada por convenio de la concentración de electrolitos en disolución, donde normalmente se supone una disociación completa de las especies.

El término *fracción molar* también puede usarse para describir las contribuciones relativas de los solutos presentes a las propiedades de la disolución. Leyendekkers [44] prefiere expresar la composición de la disoluciones en términos de las sales neutras constituyentes y

define una fracción molar,  $y_j$ , de modo que:

$$y_j = \frac{m_j}{\sum_j m_j} \quad (111)$$

donde el sumatorio se hace extensivo a todas las sales neutras,  $j$ . Si se consideran los iones individualmente, entonces la expresión sería la misma pero el sumatorio se extendería a todos los iones,  $i$ . Otros autores, como Millero y Kremling [45], prefieren tratar por separado los cationes y los aniones:

$$y^+ = \frac{m_c}{\sum_c m_c} \quad y^- = \frac{m_a}{\sum_a m_a} \quad (112)$$

Según la receta de Millero (Tabla 2.3), la molalidad del agua de mar viene dada por la expresión:

$$\begin{aligned} m_s &= \frac{k_s}{1000 - \sum_i k_i \omega_i} = \frac{28.9099 \text{ Cl}^0/_{\infty}}{1000 - 1.81578 \text{ Cl}^0/_{\infty}} \\ &= \frac{16.0028 \text{ S}}{1000 - 1.00511 \text{ S}} \end{aligned} \quad (113)$$

donde  $\omega_i$  es la masa molecular en gramos del componente  $i$ . La fuerza iónica viene definida, en molalidad, por:

$$I_s = \frac{I_{k_s}}{1000 - \sum_i k_i \omega_i} = \frac{35.9997 \text{ Cl}^0 /_{100}}{1000 - 1.81578 \text{ Cl}^0 /_{100}} =$$

$$= \frac{19.9273 \text{ S}}{1000 - 1.00511 \text{ S}} \quad (114)$$

lo que contribuye a una expresión para relacionar la fuerza iónica con la salinidad. En la siguiente tabla figuran las equivalencias entre Salinidad, concentración molal y fuerza iónica de los componentes del agua de mar según la receta de Millero:

S‰	$m_s$	$I_s$
5	0.08042	0.10014
10	0.16165	0.20130
15	0.24372	0.30349
20	0.32662	0.40672
25	0.41038	0.51102
30	0.49501	0.61641
35	0.58052	0.72289
40	0.66693	0.83048

(Tabla extraída de la ref. [15])

### 2.1.3. Estudio de interacciones iónicas en agua de mar

#### 2.1.3.1. Modelización química de sistemas acuosos

El 99.5% de la fuerza iónica total del agua de mar ( $I_{\text{total}} = 0.714 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $S = 35 \text{ ‰}$ ) se debe a las especies:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Experimentalmente se han estudiado las

interacciones entre estas especies por diversas técnicas y los resultados han sido interpretados en términos de diferentes modelos fisicoquímicos. A Whitfield [46] se debe un análisis detallado de las distintas técnicas experimentales y modelos usados. En la última década las técnicas de valoración potenciométrica han desempeñado un papel cada vez más importante en el estudio de las interacciones iónicas en agua de mar y esto ha sido debido en parte, al gran auge de los electrodos de membrana. A pesar de lo dicho, los electrodos de membrana son mucho más sensibles a posibles interferencias si se comparan con los electrodos empleados en las investigaciones clásicas —por ejemplo, el electrodo de hidrógeno. La reproducibilidad de los electrodos de membrana es de aproximadamente  $\pm 0.1$  mV en tanto que para los electrodos clásicos es de  $\pm 0.01$  mV.

Los resultados experimentales que se han obtenido para sistemas distintos del agua de mar pueden ser aprovechados como una primera aproximación para dicho medio iónico. El agua de mar es un medio iónico muy complejo debido al gran número de especies que presenta y la determinación de constantes de estabilidad asociadas a las distintas interacciones que tienen lugar en este medio son muy difíciles de determinar por medio de valoraciones potenciométricas. Esto ha determinado que muchas investigaciones hayan tenido que limitarse a medios con una o dos especies iónicas. Existen evidencias de que las interacciones de corto alcance ion-agua e ion-ion afectan a los procesos de equilibrio —ácido-base, solubilidad, procesos redox— así como a las propiedades físico-químicas de las aguas naturales [47]. Las interacciones iónicas manifiestan también su efecto sobre la actividad biológica de metales y la velocidad de los procesos redox en el agua de mar. El efecto de la composición de las disoluciones sobre la actividad de los electrolitos puede estimarse mediante modelos de interacción iónica, que pueden dividirse de forma muy general en dos grupos: *Modelos de interacción específica* y *Modelos de pares iónicos* [48], [49]. El modelo de interacciones específicas conduce a resultados congruentes para los coeficientes de actividad de los componentes mayoritarios de las aguas naturales en un amplio intervalo de temperatura y fuerza iónica. El modelo de pares iónicos conduce a resultados precisos para los componentes tanto mayoritarios como minoritarios en disoluciones diluidas —concentraciones por debajo de aproximadamente 0.8 molal. Millero, Whitfield [50] y otros autores se muestran partidarios de emplear un modelo que combine ambas

aproximaciones y que puede ser utilizado para todos los componentes de aguas naturales.

Un gran número de constantes de estabilidad han sido determinadas empleando diferentes técnicas, la potenciométrica entre ellas, y Martell y otros investigadores [51], [52] han realizado una extensa recopilación de los resultados así como una selección crítica de los mismos. Dichas constantes tabuladas, han sido aprovechadas por gran número de autores con el fin de modelizar la especiación de los componentes del agua de mar [53], [54], [55]. Sin embargo, las constantes de equilibrio empleadas para el diseño de modelos raramente han sido determinadas en agua de mar y la fuerza iónica a la que se han determinado es, en la mayoría de los casos, diferente de la del agua de mar. Esto hace que los programas de ordenador que se han creado para modelizar un sistema tan complejo, presenten grandes inconvenientes; entre otros, no se incluyen los equilibrios de intercambio iónico ni los efectos de adsorción/desorción entre las especies disueltas y las partículas sólidas.

Se espera sin embargo que en el futuro se aplique la potenciometría de forma más específica al estudio de interacciones iónicas y se llegue a la formulación de modelos más acordes con la composición del agua de mar.

### 2.1.3.2. Asociación iónica

---

Las disoluciones acuosas de electrolitos han sido químicamente descritas usando distintas teorías. La aproximación teórica inicialmente utilizada por los geoquímicos para modelizar sistemas acuosos se basaba en el concepto de *pares iónicos* o *asociación iónica*. La aproximación de la asociación iónica fue descrita inicialmente por Garrels y Thompson [56] y se aplicó posteriormente al estudio de la especiación en agua de mar y a muchos otros sistemas acuosos. Kester y Pytkowicz [57] se muestran a favor del modelo de pares iónicos al considerar que la idea de un contacto físico entre los iones ayuda a visualizar los procesos en agua de mar si bien reconocen que la consideración de los iones bien en contacto o completamente separados es una simplificación extrema aunque muy útil

para describir y predecir muchos de los procesos químicos en medios tan complejos como el agua de mar. Por otro lado advierten a los lectores que la interpretación de las medidas de actividad en términos de constantes de asociación implica la aceptación de pares iónicos, pero no exige ningún tipo de suposiciones restrictivas en cuanto al radio de contacto, constantes dieléctricas o energías de interacción que se emplean en los cálculos teóricos.

Más tarde se encontró que esta aproximación era inadecuada para definir la química de disoluciones más concentradas y más complejas [58]. Estas deficiencias en la aproximación condujeron a la aplicación de otras teorías alternativas para la descripción de estos sistemas, entre ellas, la *Teoría de Interacción Específica*, la *Hidratación Iónica*, etc.

### 2.1.3.3. *Interacción específica*

---

La *teoría de interacción específica* hace uso de una expansión del coeficiente del virial en la ecuación de Debye-Hückel para coeficientes de actividad de especies en disoluciones de fuerza iónica elevada. Se basa en una aproximación teórica que emplea datos empíricos para considerar la formación de complejos y pares iónicos, describiendo el cambio que se produce en la actividad de los iones libres a través de una serie de coeficientes del virial definidos experimentalmente.

Esta aproximación fue desarrollada inicialmente por Pitzer [12] como una extensión de los trabajos de Guggenheim [59].

Existe sin embargo una polémica entre los partidarios de la asociación y de la interacción específica. Esta controversia reside en la interpretación de la química real, puesto que algunos pares iónicos conocidos, como el  $\text{CaSO}_4$ , no han podido ser definidos explícitamente a partir de la aproximación de interacción iónica [60]. No obstante, la influencia de la fuerte interacción iónica existente puede verse reflejada en la magnitud de los términos del coeficiente del virial. Más recientemente se ha enfocado esta polémica hacia el caso del sistema carbonato [61] si bien todavía quedan en el aire muchas preguntas sobre si una



metodología mixta podría reflejar una disolución química real o se trata simplemente de ajustes de los datos experimentales.

Se puede considerar que la metodología de las interacciones específicas es superior a la de pares iónicos a valores de fuerza iónica altos y puede usarse también a fuerzas iónicas bajas [49]. Con esta formulación es posible determinar la actividad de numerosos electrolitos hasta 20 molar. La aproximación de interacciones específicas se ve limitada por los datos experimentales disponibles.

## 2.2. Equilibrios ácido-base en agua de mar

---

### 2.2.1. Introducción

---

La composición de las aguas naturales [61] está influenciada por las interacciones de ácidos y bases. De acuerdo con Sillén [62], podría decirse que *el océano es el resultado de una gigantesca valoración ácido-base*. Ácidos provenientes del interior de la corteza terrestre son valorados con bases que han sido liberadas por la degradación de las rocas primarias.

La concentración de iones  $H^+$  de las aguas naturales tiene una gran significación en todas las reacciones químicas asociadas con la formación, alteración y disolución de minerales. El pH de la disolución determina en que sentido tiene lugar dicha alteración.

Además de la formación de complejos y la formación de pares iónicos, muchos equilibrios que ocurren en los océanos incluyen reacciones entre ácidos —donor de protones— y bases —aceptor de protones. Las reacciones de transferencia de iones  $H^+$  se dan con mucha frecuencia en las aguas naturales y los equilibrios que las definen se encuentran entre los modelos de equilibrio más sencillos. Dichas reacciones son, normalmente, muy rápidas, con vidas medias por debajo de los milisegundos.

Según afirma Dickson [63] no sería aventurado decir que en disolución acuosa no existen iones  $H^+$  libres en cantidad significativa. Sería incluso más real decir que el ion  $H^+$  se encuentra unido a tres moléculas de agua, formando el ion  $H_3O_4^+$  [64]. Esta estructura de solvatación tiene gran importancia en el mecanismo y la cinética de una amplia gama de reacciones en disolución acuosa. Por simplicidad de escritura y puesto que termodinámicamente resulta correcto nos referiremos al mencionado ion como  $H^+$  y le llamaremos ion hidrógeno.

A continuación se describirán brevemente algunos equilibrios ácido-base que han sido estudiados en agua de mar.

### *2.2.2. Equilibrios inorgánicos*

---

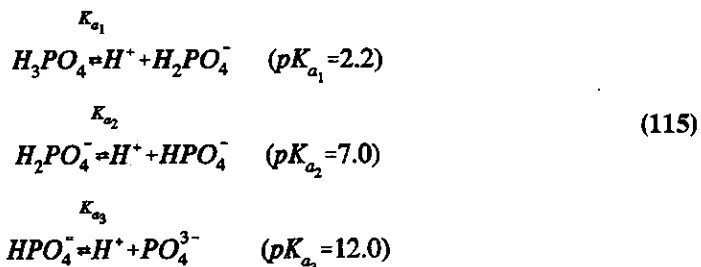
Los principales equilibrios ácido-base de sistemas inorgánicos presentes en agua de mar y que han sido ampliamente estudiados y descritos, [50], [65], [66], [67], [68] son los siguientes:

- i) Acido fosfórico*
- ii) Acido carbónico*
- iii) Fluoruro de hidrógeno*
- iv) Acido bórico*
- v) Amoníaco*
- vi) Sulfuro de hidrógeno*
- vii) Dióxido de azufre*

#### *2.2.2.1. Acido fosfórico*

---

Las etapas que caracterizan el proceso de disociación de este ácido son:



La separación que se observa entre los tres  $pK_a$  hace que sea posible considerar que los tres ácidos actúan independientemente. La concentración de fosfato será igual a la suma de las concentraciones de las cuatro especies:

$$\text{Fosfato}_{total} = F_{total} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]
 \tag{116}$$

y si introducimos la fracción de la concentración total para cada una de las especies:

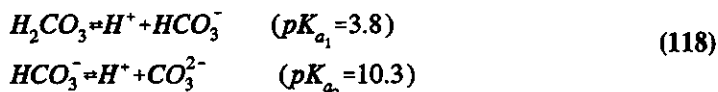
$$\begin{aligned}
 \alpha_{H_3PO_4} &= \frac{[H_3PO_4]}{F_{total}} & \alpha_{H_2PO_4^-} &= \frac{[H_2PO_4^-]}{F_{total}} \\
 \alpha_{HPO_4^{2-}} &= \frac{[HPO_4^{2-}]}{F_{total}} & \alpha_{PO_4^{3-}} &= \frac{[PO_4^{3-}]}{F_{total}}
 \end{aligned}
 \tag{117}$$

Estas fracciones,  $\alpha_i$ , pueden evaluarse fácilmente una vez que se expresan en términos de la  $[H^+]$  y de las constantes ácidas de disociación.

#### 2.2.2.2. Acido carbónico

El sistema ácido carbónico-bicarbonato-carbonato es similar al del fosfato, excepto en un aspecto importante: que el ácido carbónico puede estar en equilibrio con el  $CO_2(g)$ .

Las constantes de disociación en sistemas cerrados, donde no existe intercambio de  $\text{CO}_2$  con la atmósfera, y por tanto no existe  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , son [72]:



Cuando el sistema está abierto al intercambio con la atmósfera la concentración de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  es mayor que la de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  con lo que la fuerza del ácido se ve reducida —  $pK_{a_1} = 6.3$ .

Cuando el  $\text{CO}_2$  (sistema abierto) se disuelve en agua el equilibrio que se establece es el siguiente:

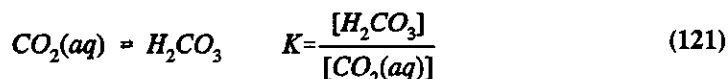


la concentración del gas viene expresada en términos de su presión parcial. Mediante la ley de Henry se establece la relación entre la presión parcial de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) y la concentración de  $\text{CO}_2(\text{aq})$ :

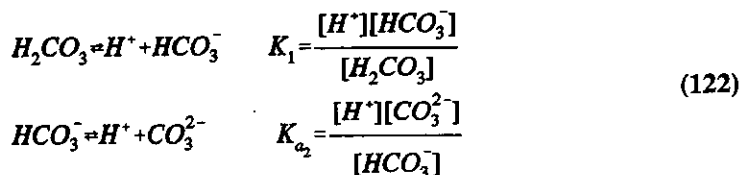
$$K_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p\text{CO}_2} \quad (120)$$

a 1 atm de  $P_{\text{total}}$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ . Con  $K_H = 10^{-1.42}$  (25 °C) la concentración de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  es  $10^{-4.9}\text{M}$ .

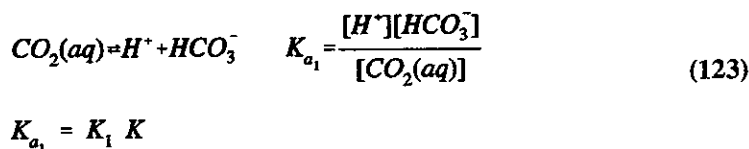
La conversión de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  no es un proceso favorable termodinámicamente. A 25 °C la constante de equilibrio es aproximadamente  $1.6 \cdot 10^{-3}$ , lo cual indica que la concentración de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  es siempre mucho más pequeña que la de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  — sobre 0.3%.



La disociación por etapas del ácido carbónico seguirá, pues, la siguiente secuencia:



y para sistemas abiertos, la primera constante de disociación es:

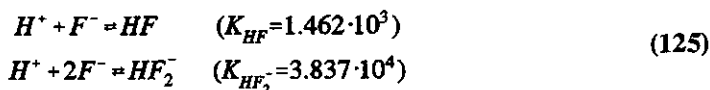


### 2.2.2.3. Fluoruro de hidrógeno

La solubilidad del ácido débil HF se expresa como:



El proceso de formación en disolución acuosa se expresa mediante las reacciones (valores de las constantes a 25°C):



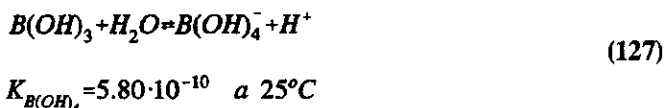
Existen datos de  $K_{HF}$  calculada en gran número de sales. La constante de asociación en NaCl a 298.15 K, en función de la fuerza iónica, puede expresarse como:

$$\log K_{HF}^* = 3.165 - \frac{1.81\sqrt{I}}{1 + 3.73\sqrt{I}} + 0.06I + 0.0136I^2 \quad (126)$$

Se ha empleado el modelo de Pitzer para calcular la constante estequiométrica de formación del HF en agua de mar en las diferentes escalas [69].

#### 2.2.2.4. Acido bórico

El  $B(OH)_3$  se disocia en agua según la reacción:



Millero y col. [69] han estimado los valores de los coeficientes  $\beta^{(0)}$  — según el modelo de Pitzer — para cuantificar las interacciones entre los iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  y el ion borato  $B(OH)_4^-$  a partir de los valores de  $K_{B(OH)_4}^*$  calculados.

El equilibrio ácido-base del ácido bórico en agua de mar no ha sido estudiado tan extensamente como los del ácido carbónico. La constante de disociación estequiométrica  $K_{B(OH)_4}^*$  se relaciona con la termodinámica a través de:

$$K_{B(OH)_4}^* = \frac{m_{H^+ (T)} m_{B(OH)_4^- (T)}}{m_{B(OH)_3}} = \quad (128)$$

$$= K_{B(OH)_4} \frac{a_{H_2O} \gamma_{B(OH)_3}}{\gamma_{H^+ (T)} \gamma_{B(OH)_4^- (T)}}$$

donde el subíndice T indica que se emplean concentraciones totales de  $H^+$  y  $B(OH)_4^-$  para el cálculo de la constante de equilibrio.

## 2.2.2.5. Amoníaco

Se ha demostrado que la toxicidad de las sales de amonio para la vida en las aguas naturales depende en gran medida del pH y parece probado que la fracción más letal corresponde al  $\text{NH}_3$  no ionizado [50]. La base  $\text{NH}_3$  posee una solubilidad relativamente alta en lípidos puesto que no transporta carga y puede difundirse bastante rápidamente a través de las membranas celulares.

El equilibrio entre la fase acuosa y gas viene dado por:



seguido por el equilibrio de disociación:



donde:

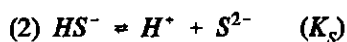
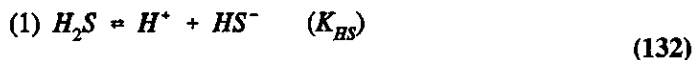
$$K_{\text{NH}_4}^T = \frac{m_{\text{NH}_4^*} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{NH}_4^*} \gamma_{\text{OH}^-}}{m_{\text{NH}_3} \gamma_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (131)$$

Johansson y col. [70] han llevado a cabo la determinación potenciométrica del  $\text{p}K_{\text{NH}_3}^*$  del  $\text{NH}_3$  en agua de mar sintética y se concluye de dichos estudios que la constante de disociación estequiométrica del  $\text{NH}_3$  en agua de mar puede determinarse de forma satisfactoria una vez conocida la constante termodinámica  $\text{p}K_{\text{NH}_3}^T$ , y empleando el modelo de Pitzer para estimar el término de los coeficientes de actividad ( $\Gamma$ ).

### 2.2.2.6. Sulfuro de hidrógeno

---

La disociación del  $H_2S$  en disolución transcurre en dos etapas:



En aguas naturales de pH entre 6 y 9 puede despreciarse la formación de la especie  $S^{2-}$ . La constante estequiométrica en la escala de concentración total de  $H^+$  viene dada por:

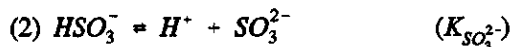
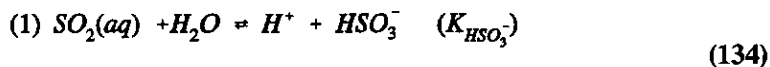
$$K_{HS(a)}^* = \frac{m_{H^+(a)} m_{HS^-(a)}}{m_{H_2S}} \quad (133)$$

donde  $m_{H(a)} = m_{H(aq)} + m_{HSO_3^-} + m_{HF}$ .

### 2.2.2.7. Dióxido de azufre

---

El  $SO_2$  es un precursor del  $H_2SO_4$  atmosférico — que se forma por oxidación del  $SO_2$  — el cual es muy soluble. El  $SO_2$  se disocia dando lugar a la formación de los iones sulfito y sulfato, según los equilibrios:



La relación entre las correspondientes constantes estequiométricas y termodinámicas viene dada por las expresiones:



$$K_{HSO_3^-}^* = \frac{m_{H^+} \cdot m_{HSO_3^-}}{m_{SO_2(a)}} = K_{HSO_3^-}^T \frac{a_{H_2O} \gamma_{SO_2(a)}}{\gamma_{H^+} \gamma_{HSO_3^-}} \quad (135)$$

$$K_{SO_3^{2-}} = \frac{m_{H^+} \cdot m_{SO_3^{2-}}}{m_{HSO_3^-}} = K_{SO_3^{2-}}^T \frac{\gamma_{HSO_3^-}}{\gamma_{H^+} \gamma_{SO_3^{2-}}}$$

siendo  $m_{SO_2(T)} = m_{SO_2} + m_{HSO_3^-}$ . Existen en la bibliografía valores de las constantes estequiométricas calculadas entre 5 y 25°C en NaCl [71].

Los estudios existentes sobre la solubilidad del  $SO_2$  conducen a resultados confusos y en ocasiones erróneos. Como consecuencia de ello, para cálculos en agua de mar se supone que los coeficientes de actividad son los mismos que en una disolución acuosa de NaCl de igual fuerza iónica.

### 2.2.3. Equilibrios ácido-base de moléculas orgánicas

#### 2.2.3.1. Introducción

En la *Tabla 2.1* figuran, entre los componentes orgánicos disueltos en agua de mar los *aminoácidos* y los *ácidos húmicos*. Puede decirse que la mayor parte de la materia orgánica disuelta está constituida por una serie de compuestos denominados en conjunto *sustancias húmicas* [72], [73]. Aunque su composición puede ser muy variada tienden a ser moléculas grandes de elevado peso molecular con muchos grupos funcionales cargados negativamente y presentan una gran afinidad por los metales. La contribución de estas especies es más elevada en aguas profundas debido a la escasez de compuestos de bajo peso molecular. Cuando están presentes en concentración elevada le dan al agua un color amarillo o marrón. Las sustancias húmicas que son insolubles a valores ácidos de pH se denominan

**ácidos húmicos.** Aquellos que son solubles a cualquier pH se denominan **ácidos fúlvicos** y son los más abundantes en el mar. Estos últimos tienden a presentar una mayor abundancia de grupos funcionales acídicos.

En cuanto a los aminoácidos presentes en aguas naturales —agua de mar, ríos, lagos— distinguiremos en primer lugar entre aminoácidos disueltos y libres. Se consideran, convencionalmente, como aminoácidos disueltos aquellos que pasan a través de un filtro de  $0.45 \mu$  de poro, constituyendo la cantidad total de aminoácidos. Dentro de éstos podemos distinguir entre *aminoácidos libres* y los que se encuentran formando parte de otras estructuras, *aminoácidos combinados*. Los aminoácidos combinados son entre cuatro y cinco veces más abundantes que los libres.

Como grupo, los aminoácidos suponen aproximadamente entre un 1 y un 3% del carbono orgánico disuelto (*DOC: dissolved organic carbon*) en la mayoría de las aguas naturales; en la *Tabla 2.4* figuran estos aminoácidos. Normalmente los aminoácidos se agrupan en neutros, secundarios, aromáticos, ácidos y básicos, atendiendo a las cadenas laterales presentes en la molécula.

La clasificación de los aminoácidos suele hacerse atendiendo a los grupos funcionales que presentan en sus cadenas laterales, como se indica en la *Tabla 2.4*.

La concentración total de aminoácidos disueltos varía dentro de los diferentes tipos de aguas naturales. El agua de mar y las aguas subterráneas tienen la concentración más pequeña, seguidos por los lagos oligotróficos, ríos, lagos eutróficos y marismas. Las aguas intersticiales de los suelos y sedimentos presentan la mayor concentración de aminoácidos. Generalmente el hecho de que se encuentre una gran concentración de *DOC* implica que la concentración total de aminoácidos disueltos es grande.

El origen de los aminoácidos en agua presenta numerosas fuentes, tales como la materia orgánica de las plantas y suelos, algas y plantas acuáticas y sedimentos depositados y en suspensión. La importancia de algunas de estas fuentes ha sido estudiada con mayor

detenimiento en agua de mar, donde las algas son consideradas como las mayores entidades generadoras de aminoácidos en disolución.

*Tabla 2.4*  
*Principales aminoácidos presentes en aguas naturales [74]*

<i>Aminoácidos secundarios</i>	<i>Aminoácidos aromáticos</i>	<i>Aminoácidos básicos</i>	<i>Aminoácidos ácidos</i>	<i>Aminoácidos neutros</i>
<i>Prolina</i>	<i>Fenilalanina</i>	<i>Arginina</i>	<i>Acido aspártico</i>	<i>Glicina</i>
<i>Hidroxiprolina</i>	<i>Tirosina</i>	<i>Ornitina</i>	<i>Acido glutámico</i>	<i>Alanina</i>
	<i>Triptófano</i>	<i>Lisina</i>		<i>Leucina</i>
		<i>Histidina</i>		<i>Isoleucina</i>
				<i>Valina</i>
				<i>Serina</i>
				<i>Treonina</i>
				<i>Cistina</i>
				<i>β-Alanina</i>
				<i>Metionina</i>

Los aminoácidos encontrados en agua de mar en mayor concentración fueron la serina, glicina, tirosina, alanina y ácido aspártico.

Es interesante constatar el hecho de que los aminoácidos más abundantes en agua de mar no incluyen aquellos que son esenciales para la mayoría de los vertebrados, insectos y algunos protozoos: Isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina.

Estudiando los resultados de algunas investigaciones, no puede decirse que la fracción de nitrógeno orgánico disuelto presente como aminoácidos sea un componente mínimo. Por otra parte, distintos estudios efectuados durante largos períodos de tiempo demuestran que existe una variación tanto en la cantidad de nitrógeno presente en forma de aminoácidos como en la composición de aminoácidos del agua de mar. La concentración total de aminoácidos es más pequeña durante el verano y el 30% del nitrógeno total disuelto proviene de los aminoácidos en los primeros meses del año, bajando hasta un 13% en Agosto. Este hecho

es de gran importancia en lo que se refiere a estudios de productividad en función de que el nitrógeno proveniente de los aminoácidos sea utilizado por el fitoplancton.

### 2.2.3.2. Descripción de algunos trabajos previos

No son demasiados los estudios de equilibrios ácido-base en agua de mar para especies orgánicas. No obstante, durante los últimos veinte años, se han publicado varios artículos en los que se estudian los equilibrios de disociación de sustancias como la  $\text{TRISH}^+$  [75], [76],  $\text{BISH}^+$  [77], Morfolina $\text{H}^+$  [78], 2-Aminopiridina $\text{H}^+$  [79], etc. en agua de mar sintética. La mayoría de estos estudios se llevaron a cabo en parte por la necesidad de encontrar tampones estándar con pHs comprendidos en el intervalo normal de pH del agua de mar o muy próximos a éste y por la necesidad de confirmar el buen funcionamiento de los equipos empleados para la medida del pH de agua de mar [80].

El hecho de realizar los ensayos en agua de mar supone un medio iónico constante con lo que los coeficientes de actividad tienden a permanecer constantes — para una salinidad dada — de igual forma que los potenciales de unión líquida encontrados en medidas electroquímicas con electrodos de referencia — si bien existen discrepancias en este último punto [81]. Esto permite emplear la escala de pH basada en la concentración molal del ion  $\text{H}^+$  ( $m_{\text{H}}$ ) en lugar de su actividad.

El equilibrio de disociación de las bases débiles mencionadas puede representarse de forma general como:



donde  $\text{BH}^+$  y  $\text{B}$  representan la base protonada y neutra, respectivamente. La correspondiente constante termodinámica para dicho equilibrio se expresa como:

$$K^T = \frac{m_H m_B}{m_{BH}} \frac{\gamma_H^* \gamma_B^*}{\gamma_{BH}^*} = K_m \Gamma^* \quad (137)$$

donde el asterisco indica que el estado de referencia es el agua de mar — sin otros solutos — y no una disolución ideal 1 molal,  $K_m$  es la constante estequiométrica en el límite de concentración cero en agua de mar y  $\Gamma^*$  es la relación entre los coeficientes de actividad definidos para el sistema de referencia indicado.

La determinación de las constantes de disociación se lleva a cabo a partir de medidas de potencial en células del tipo:



donde se encuentran cantidades equimolares de la base y de la base hidrociorada. El potencial de una célula de este tipo viene dado por la expresión:

$$E = E^0 - k \log \frac{m_H m_{Cl}}{\gamma_{HCl}^2} \quad (138)$$

donde  $k$  es la pendiente de Nernst ( $RT \ln 10 / F$ ).

Combinando las ecuaciones (137) y (138) para el sistema estudiado, se obtiene:

$$pK = \frac{E - E^0}{k} + \log \frac{m_{BH} m_{Cl}}{m_B} + \log \frac{\gamma_{BH}^* \gamma_{Cl}^*}{\gamma_B^*} \quad (139)$$

Como se ha indicado más arriba, las aguas marinas de salinidad elevada se comportan como un medio iónico constante y los coeficientes de actividad prácticamente no varían aunque la composición se vea alterada al reemplazar una pequeña parte de las sales del medio por otros solutos, manteniendo la fuerza iónica constante. El estudio de numerosos sistemas

demuestra que el último sumando del término de la derecha en la ecuación (139) es muy pequeño cuando se añaden al agua de mar B·HCl y B a expensas de una cantidad equimolar de las sales constituyentes del medio. En estas condiciones el pK se aproxima al pK' estequiométrico — o aparente— cuando la concentración se aproxima a cero.

$$\begin{aligned} pK' &= \frac{E-E^0}{k} + \log \frac{m_{BH}m_{Cl}}{m_B} = \\ &= pK + \log \frac{\gamma_{BH}^* \gamma_{Cl}^*}{\gamma_B^*} \end{aligned} \quad (140)$$

El pH, o más correctamente el  $pm_H = -\log m_H$  de la disolución tamponada viene dado por la expresión:

$$pm_H = \frac{E-E^0}{k} + \log m_{Cl} + \log \frac{\gamma_{BH}^* \gamma_{Cl}^*}{\gamma_B^*} \quad (141)$$

o bien:

$$pm_H = \frac{E-E^0}{k} + \log m_{Cl} \quad (142)$$

Como una referencia útil en oceanografía y química marina se recomienda el empleo de  $pm_H$  para salinidades entre 30 y 40‰. Sin embargo, en este tipo de investigaciones con frecuencia se recurre a valoraciones con ácidos de concentración conocida. Para este tipo de procedimiento resulta más conveniente el uso de la función pH(SWS) —pH en la escala de agua de mar— basada en la concentración total de ion  $H^+$  —incluye el  $H^+$  libre y el combinado con sulfato, fluoruro, borato y otras bases— por Kg de agua de mar [82], [83].

Para realizar la conversión de  $pm_H$  a pH(SWS) basta con añadir a la cantidad  $m_H$  la concentración de  $HSO_4^-$  y expresar el resultado en moles por Kg de agua de mar:

$$pH(SWS) = pm_H - \log(1 + m_{SO_4, total} \beta_{HSO_4^-}) - \log(1 - 0.001S) \quad (143)$$

donde  $\beta_{HSO_4^-}$  es la constante de formación del  $HSO_4^-$ .

El análisis de los pKs de estas bases débiles protonadas resulta de gran interés tanto desde el punto de vista teórico como práctico. En general se puede decir que dicho pK aumenta con la salinidad del medio, si bien dicho aumento resulta muy pequeño.

En general se ha observado la existencia de una dependencia lineal entre el pK y la salinidad, dada por la expresión:

$$pK = A' + B'S \quad (144)$$

donde  $A'$  y  $B'$  son dos coeficientes que dependen de la temperatura.

Se encontró que para la  $TRISH^+$ ,  $MorfH^+$  y  $2-AMPH^+$  el valor del pK obtenido por extrapolación a  $S=0$  era aproximadamente unas 0.02 unidades de pK mayor que el pK obtenido en agua pura. Este hecho fue sorprendente inicialmente puesto que no se observó el mismo fenómeno con el  $BISH^+$  y el  $NH_4^+$  [84] en agua de mar. Dado que el  $H_3O^+$  y la especie  $BH^+$  poseen idéntica carga, dicho efecto se interpreta a partir de las interacciones entre las especies constituyentes del tampón  $B/BH^+$  y los componentes del medio salino o bien debido a diferencias considerables en el tamaño efectivo de los iones.

Turner y col. [85] han utilizado un modelo de especiación para la Glicina, EDTA y NTA en agua de mar y estuarios y los complejos que forman con el Cu. El estudio de estos sistemas se debe a la gran importancia del Cu como elemento traza en aguas naturales y por sus fuertes interacciones con ligandos orgánicos. Turner empleó un modelo simple basado en el concepto de pares iónicos y construido a partir del modelo de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_X = -0.511 z_X^2 \frac{\sqrt{I_e}}{1 + B_X \sqrt{I_e}} + C_X I_e \quad (145)$$

donde  $z_X$  es la carga de la especie  $X$ , 0.511 es la constante de Debye-Hückel e  $I_e$  es la fuerza iónica efectiva calculada a partir de las concentraciones de los iones libres y los pares iónicos cargados. Daniele y col. [86] apuntan la necesidad de incluir un término en  $I^{3/2}$  para compuestos orgánicos:

$$\log \gamma_X = -0.511 z_X^2 \frac{\sqrt{I_e}}{1 + B_X \sqrt{I_e}} + C_X I_e + D_X I_e^{3/2} \quad (146)$$

Para estudiar la especiación de la glicina es necesario conocer los coeficientes de actividad de las especies individuales lo cual requiere la definición de un coeficiente de actividad bien para la glicina neutra o para sus cationes. La expresión encontrada [87] para el coeficiente de actividad de la glicina a nivel de traza en disoluciones de NaCl de diferentes fuerzas iónicas es:

$$\log \gamma = CI + DI^{3/2} + EI^2 + FI^{5/2} \quad (147)$$

que coincide con la ecuación (146) cuando se trata de especies neutras.

La complejidad que supone el trabajar en agua de mar hace que el uso de constantes aparentes resulte más conveniente. La constante de asociación aparente de la glicina en agua de mar viene dada por la expresión:

$$K' = \frac{[HGli^0] + [CaHGli^{2+}]}{[H^+] \{[Gli^-] + [MgGli^+] + [CaGli^+]\}} \quad (148)$$

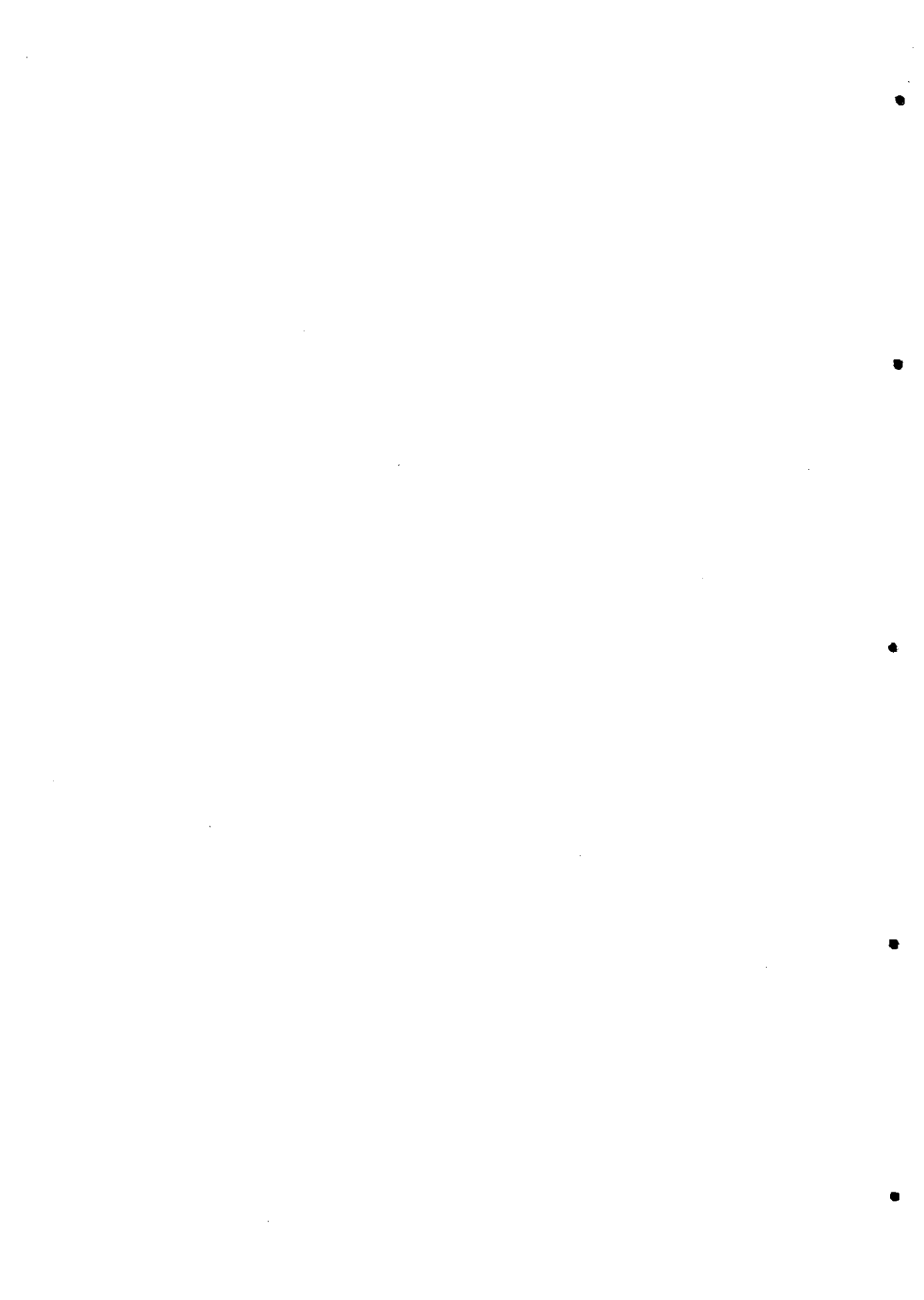
A 25°C se pueden expresar las constantes aparentes como una función polinómica en  $S^{1/2}$ :



---

$$\log K' = a + bS^{1/2} + cS + dS^{3/2} \quad (149)$$

Para algunas sustancias se fija  $a$  igual a su  $pK$  termodinámico.



---

## Capítulo 3

# Computación

---

### *3.1. Cálculo de constantes de equilibrio*

---

#### *3.1.1. Programas de cálculo en potenciometría. El programa Miniquad*

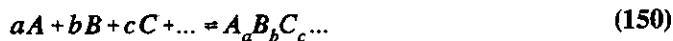
---

El programa **MINIQUAD** [88] es aplicable a todo tipo de valoraciones potenciométricas, incluyendo sistemas multicomponentes y con más de un electrodo. En la *Tabla 3.1* se muestran las principales características del programa [89]:

Tabla 3.1  
Características del programa *MINIQUAD* [88]

<b>MODELO QUIMICO</b>	$A, B, C, H, \dots$ donde A, B... representan metales o ligandos y H es el protón o hidroxilo
<b>ENTRADAS</b>	
<i>Variable independiente</i>	Volumen añadido de hasta 5 reactivos $V_{i,n}$ ; $i$ =reactivo, $n$ =n° adición
<i>Variable dependiente</i>	$pH_n, pA_n, \dots$ ó $E_{H,n}, E_{A,n}, \dots$ de hasta tres electrodos selectivos de iones
<i>Suma de los cuadrados de los residuos</i>	$r_{1,i} = (x_{1,exp} - x_{1,cal})_i$ ..... $r_{n,i} = (x_{n,exp} - x_{n,cal})_i$ $\Sigma r_i = \Sigma_n \Sigma_i (x_{n,exp} - x_{n,cal})_i^2$
	Se formulan los residuos para todos los componentes o para los volúmenes de todos los componentes añadidos
<i>Minimización</i>	Método de Gauss-Newton
<i>Concentraciones libres</i>	Método de Newton-Raphson
<i>Errores del análisis</i>	Desviaciones estándar de los parámetros Coeficientes de correlación
<i>Comprobación de la bondad del ajuste</i>	Análisis estadístico de los residuos
<i>Simulación de los datos</i>	No se hace
<i>Selección de especies</i>	En los datos de entrada se incluye el modelo químico
<b>SALIDAS</b>	
<i>Parámetros comunes</i>	$\beta_{p,q,r,n}$
<i>Parámetros de grupo</i>	No se refinan, deben incluirse con los datos de entrada. Las concentraciones de las especies deben escribirse como fracciones de la concentración de un reactivo dado.

Empleando el método de mínimos cuadrados y una estrategia de búsqueda del tipo Gauss-Newton, se refinan las constantes de formación de reacciones del tipo:



donde:  $A, B, C, \dots$  son los reactivos  
 $A_a B_b C_c \dots$  es la especie formada  
 $a, b, c, \dots$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción

Las constantes globales de formación se definen como:

$$\beta_{abc\dots} = \frac{[A_a B_b C_c \dots]}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots} \quad (151)$$

siendo  $[A_a B_b C_c \dots]$  la concentración del complejo formado y  $[A], [B], [C], \dots$  las concentraciones libres de las especies en equilibrio.

Para cada punto de la valoración existirá una ecuación de balance de materia:

$$C_A = [A] + \sum a \beta_{abc\dots} [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (152)$$

$$C_B = [B] + \sum b \beta_{abc\dots} [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (153)$$

.....

donde  $C_A, C_B, C_C, \dots$  son las concentraciones analíticas totales de los reactivos independientes  $A, B, C, \dots$

La función que minimiza el **MINIQUAD** es:

$$U = \sum_{i=1}^n (C_i^{\text{exp}} - C_i^{\text{cal}})^2 \quad (154)$$

que corresponde a la suma de los cuadrados de los residuos, extendido a todas las ecuaciones de balance de materia.

El procedimiento de cálculo consiste por lo tanto en la determinación de las concentraciones

libres en cada punto de la valoración a partir de los datos iniciales suministrados al programa<sup>3</sup> y del potencial medido. A continuación, en el proceso de minimización se calculan los valores de la función U. Se obtienen, junto con otros datos, nuevos valores para las constantes de formación y se analizan estadísticamente los residuos de todas las ecuaciones de balance de materia; si no existe ningún tipo de error sistemático en los datos o en el modelo químico, deben ajustarse a una distribución Gaussiana. Las constantes de formación calculadas son utilizadas posteriormente como valores iniciales en una segunda iteración y en iteraciones sucesivas si fuesen necesarias. El proceso finaliza cuando los valores de convergencia no pueden mejorarse.

Indudablemente, los errores aleatorios en las medidas del potencial y del volumen de valorante influyen en los residuos de las ecuaciones de balance de materia. Sin embargo, es tremendamente complicado, si no imposible, calcular la influencia de estas fluctuaciones en los valores de las concentraciones analíticas de los reactivos, si bien se han llevado a cabo algunos intentos [90].

Algunas limitaciones que presenta este programa surgen al no considerar correcciones para el efecto de unión líquida ni la dependencia existente entre los coeficientes de actividad y la fuerza iónica.

En la *Figura 3.1* se indica la evolución que han seguido los programas empleados en la determinación de constantes de equilibrio [91], [92], [93].

### ***3.1.2. Cálculo de constantes de equilibrio a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbach***

---

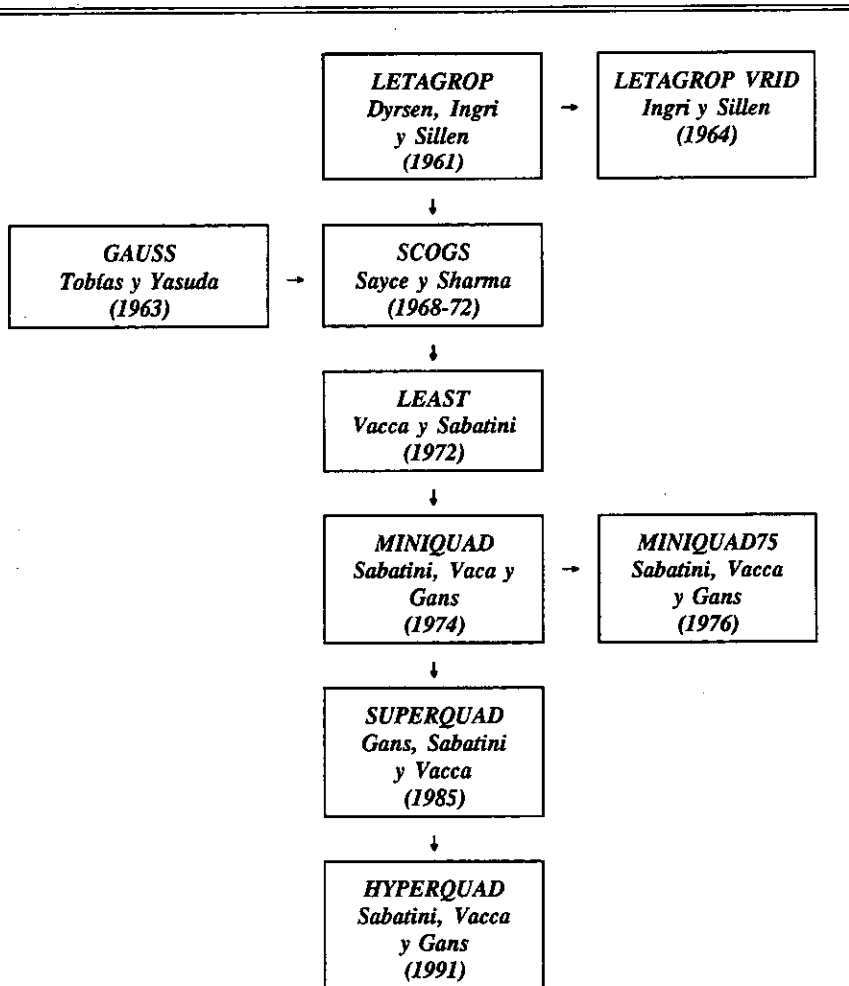
Como complemento de los cálculos efectuados con el programa **MINIQUAD**, se ha llevado

---

<sup>3</sup> Número de constantes de formación que se desean estimar y valor aproximado de las mismas, número de reactivos presentes en la célula de valoración y añadidos desde la bureta así como sus concentraciones iniciales, volumen inicial en la célula, temperatura de trabajo y potencial estándar.

a cabo la determinación de las constantes estequiométricas de equilibrio utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbach [15], [94], [95]. Dicha ecuación permite, por su sencillez, confrontar las constantes obtenidas con el programa **MINIQUAD** y además estudiar la influencia de distintos factores sobre el resultado final, empleando una ecuación fácilmente manejable. Las ecuaciones empleadas para los equilibrios de un aminoácido sencillo se describen a continuación:

Figura 3.1



---

 3.1.2.1. Primer equilibrio:  $AH_2^+ \rightleftharpoons AH^+ + H^+$ 


---

## a. Balance de materia

En todos los puntos de la valoración se cumple que el número de moles de aminoácido que se encuentra como ion dipolar o zwitterion (AH) es igual al número de moles iniciales de aminoácido ( $A_0$ ) menos el número de moles de la especie protonada ( $AH_2^+$ ).

$$AH = A_0 - AH_2^+ \quad (155)$$

## b. Condición de neutralidad eléctrica

Puesto que la disolución ha de ser eléctricamente neutra:

$$AH_2^+ + H^+ + Na^+ = Cl^- + OH^- \quad (156)$$

donde el  $Cl^-$  proviene del ácido HCl presente inicialmente en la disolución del aminoácido y  $Na^+$  es el catión de la base valorante, NaOH.

## c. Producto iónico del agua

$$K_w = [OH^-][H^+] \quad (157)$$

A partir de estas tres condiciones y de la expresión de la constante estequiométrica de este primer equilibrio de ionización de los aminoácidos:

$$K_1^* = [H^+] \frac{[AH]}{[AH_2^+]} \quad (158)$$

se llega a la expresión que relaciona dicha constante con la magnitud medida experimentalmente que es el potencial. Tomando logaritmos en la ecuación (158):



$$\begin{aligned}
 \log K_1^* &= \log [H^+] + \log \frac{[AH]}{[AH_2^+]} = \log [H^+] + \log \frac{AH}{AH_2^+} = \\
 &= \log [H^+] + \log \frac{A_0 - AH_2^+}{AH_2^+} = \log [H^+] + \log \left( \frac{A_0}{AH_2^+} - 1 \right) = \\
 &= \log [H^+] + \log \left( \frac{A_0}{Cl^- + OH^- - H^+ - NaOH} - 1 \right) = \\
 &= \log [H^+] + \log \left( \frac{A_0}{c_a v_0 + (K_w 10^{pH} - 10^{-pH})(v_0 + v) - c_b v} - 1 \right)
 \end{aligned}
 \tag{159}$$

donde  $c_a$  es la concentración inicial de ácido,  $v_0$  el volumen inicial en la célula,  $v$  el volumen de valorante añadido y  $c_b$  la concentración de valorante. La relación entre la concentración de protones y el potencial viene dada por la ecuación:

$$E = E'' + p \log [H^+] \tag{160}$$

cuyo significado se analiza en el *Apartado 3.1.3.*

**3.1.2.2. Segundo equilibrio:  $AH^{\pm} \rightleftharpoons A^- + H^+$**

---

Planteando las ecuaciones de manera análoga a como se hizo para el primer equilibrio, se obtiene:

*a. Balance de materia*

$$A_0 = A^- + AH \tag{161}$$

*b. Condición de neutralidad eléctrica*

Para este segundo equilibrio la constante estequiométrica es:

$$K_2^* = [H^+] \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (163)$$

y tomando logaritmos como se hizo para el primer equilibrio, se llega a:

$$\begin{aligned} \log K_2^* &= \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = \log [H^+] - \log \frac{A_0 - A^-}{A^-} = \\ &= \log [H^+] - \log \left( \frac{A_0}{c_b v + (10^{-pH} - K_w 10^{pH})(v_0 + v) - c_a v_0} - 1 \right) \end{aligned} \quad (164)$$

### 3.1.3. Calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones

Como se mencionó anteriormente, es necesario conocer la concentración del ion  $H^+$  con el fin de determinar las constantes estequiométricas de equilibrio. Tanto los electrodos de vidrio como cualquier electrodo selectivo de iones se caracterizan, en el caso ideal, por exhibir una relación logarítmica entre la actividad de la especie a la que es sensible y el potencial. En el caso de un electrodo de vidrio combinado, que presenta unión líquida, dicha ecuación es del tipo:

$$E = E^0 + p \log H^+ + E_j \quad (165)$$

donde  $E^0$  representa — en este caso — la suma del potencial estándar del electrodo y el potencial de asimetría [96],  $p$  es la pendiente de la representación  $E$  vs  $\log \{H^+\}$ , se

denomina pendiente *nernstiana* y tiene un valor aproximado de 59.16 mV a 25°C siempre y cuando el electrodo presente respuesta en consonancia con la ecuación de Nernst,  $E_j$  es el potencial de unión líquida que se produce entre la disolución de referencia interna del electrodo combinado, en contacto, a través del puente salino, con la disolución objeto de estudio y  $\{H^+\}$  es la actividad de protones.

La expresión anterior constituye la ecuación fundamental que va a permitir el calibrado de nuestro sistema electródico.

Dado que el electrodo de vidrio es sensible realmente a la actividad de los iones  $H^+$  y teniendo en cuenta a la hora de calcular constantes estequiométricas de equilibrio ácido-base que se necesita disponer de una relación entre el potencial medido ( $E$ ) y  $\log [H^+]$ , lo que conlleva trabajar con disoluciones de concentración conocida de  $H^+$ , es posible transformar la ecuación (165) de forma que el potencial se haga proporcional al  $\log [H^+]$ . En efecto, puesto que la actividad de una especie viene dada por:

$$a_A = [A] \gamma_A \quad (166)$$

siendo  $\gamma_A$  el coeficiente de actividad de la especie  $A$ ; si se consigue mantener constante la fuerza iónica durante las experiencias potenciométricas, los coeficientes de actividad permanecen constantes y pueden incluirse junto a  $E^0$  en una nueva constante:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + p \log [H^+] \gamma_{H^+} + E_j = \\ &= E^0 + p \log [H^+] + p \log \gamma_{H^+} + E_j = \\ &= E_I^0 + p \log [H^+] + E_j \end{aligned} \quad (167)$$

donde:

$$E_I^0 = E^0 + p \log \gamma_{H^+} \quad (168)$$

En la ecuación (167) puede observarse que aparece el potencial de unión líquida ( $E_j$ ) que, en general, es función de  $[H^+]$  o  $[OH^-]$  según relaciones lineales del tipo:  $E_j \propto [H^+]$  y  $E_j \propto [OH^-]$ , dependiendo de si se trabaja en medio ácido o básico respectivamente [94].

La experiencia de distintos autores [97], [98] indica la conveniencia de realizar el calibrado dentro de un intervalo restringido del  $-\log [H^+]$ :

2.3 - 2.9      *si se trabaja en zona ácida*  
 10.8 - 11.3    *si se hace en zona básica*

de tal forma que en dichos intervalos el potencial de unión líquida puede suponerse, con muy buena aproximación, constante. Por tanto, la ecuación (168) se transforma en:

$$E = E_H^0 + p \log[H^+] \quad (169)$$

donde:

$$E_H^0 = E^0 + p \log \gamma_{H^+} + E_j \quad (170)$$

Si consideramos que esta expresión es correcta, el calibrado del electrodo de vidrio puede llevarse a cabo, por ejemplo, por valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. Si se conoce la concentración de ambas disoluciones y, por lo tanto, se puede calcular el valor del  $-\log [H^+]$  después de cada adición de valorante, y se lee el valor del potencial,  $E$ , directamente del pH-metro, se obtienen pares de valores  $pH_i - E_i$ , cuyo ajuste a la ecuación (160), empleando por ejemplo el método de mínimos cuadrados, nos permitirá obtener como ordenada en el origen el valor de  $E_H^0$  y el valor  $p$  de la pendiente.

### ***3.2. El modelo general de regresión.***

#### ***El problema de la multicolinealidad.***

Dado que en la modelización de la influencia de la fuerza iónica sobre el logaritmo de las constantes de equilibrio se emplean funciones lineales de distintas variables, hemos dedicado un apartado a la descripción del modelo de regresión lineal general así como alguno de los problemas asociados más importantes y alternativas para su solución.

### 3.2.1. Ajuste a una línea recta. Formulación matricial

El modelo responde a la siguiente expresión [99], [100], [101], [102]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (171)$$

donde  $y$  es la variable observada, las  $\beta$ 's son los estimadores,  $x$  es la variable independiente, también llamada variable explicativa y  $\varepsilon$  es un error aleatorio. Si se han realizado  $n$  observaciones:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i \quad i = 1, \dots, n \quad (172)$$

La suma del cuadrado de las desviaciones vendrá dada por:

$$S = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (173)$$

Los valores estimados de  $\beta_i$ , —representados por  $b_i$ — hacen que  $S$  sea mínima y pueden obtenerse derivando respecto a  $\beta_0$  y  $\beta_1$ :

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_0} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) \quad (174)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_1} = -2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) \quad (175)$$

puesto que, como hemos dicho,  $b_0$  y  $b_1$  hacen que  $S$  sea mínima, igualamos a cero las ecuaciones (174) y (175) para determinarlos:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0 \quad (176)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0 \quad (177)$$

Se llega así a las denominadas ecuaciones normales:

$$b_0 n + b_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \quad (178)$$

$$b_0 \sum_{i=1}^n x_i + b_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i \quad (179)$$

de donde:

$$b_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n y_i x_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (180)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (181)$$

donde se ha tenido en cuenta que:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad y \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (182)$$

En forma matricial, la ecuación (172) se expresa como:

$$Y = X\beta + e \quad (183)$$

Ahora  $Y$  es el vector ( $n \times 1$ ) de las observaciones,  $X$  la matriz  $[(n+1) \times p]$  de las variables explicativas la cual incluye una columna de unos correspondiente a la variable explicativa  $x_0$ ,  $\beta$  el vector ( $p \times 1$ ) de los estimadores y  $e$  el vector ( $n \times 1$ ) de errores —  $n$  es el número de observaciones y  $p$  el número de variables explicativas del modelo. Las correspondientes ecuaciones normales (178) y (179) quedan de la forma:

$$X'X = b X'Y \quad (184)$$

$$b = (X'X)^{-1} (X'Y) \quad (185)$$

donde ahora los estimadores mínimo cuadráticos de  $\beta_0$  y  $\beta_1$  vienen dados por el vector  $b' = (b_0, b_1)$ . Para resolver estas ecuaciones en forma matricial es necesario que las matrices se puedan invertir, es decir, deben ser matrices cuadradas y no singulares. La matriz que se quiere invertir en análisis de regresión es la  $X'X$ . En el caso de que algunas de las ecuaciones normales fuesen combinaciones lineales de otras, dicha matriz sería singular y, por tanto, no podría ser invertida. Las matrices  $X'X$  que aparecen en trabajos de regresión son siempre simétricas — elemento  $ij$  igual al  $ji$ . Así pues:

$$X'X = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ 1 & x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n & \sum x_i \\ \sum x_i & \sum x_i^2 \end{pmatrix} \quad (186)$$

$$\mathbf{X}'\mathbf{Y} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y_i \\ \sum x_i y_i \end{pmatrix} \quad (187)$$

Al invertir la matriz  $\mathbf{X}'\mathbf{X}$  se obtiene:

$$(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} & \frac{-\bar{x}}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \\ \frac{-\bar{x}}{\sum (x_i - \bar{x})^2} & \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \end{pmatrix} \quad (188)$$

o lo que es lo mismo:

$$(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} = \frac{1}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} \begin{pmatrix} \sum x_i^2 & -\sum x_i \\ -\sum x_i & n \end{pmatrix} \quad (189)$$

Los valores calculados de Y ( $\hat{Y}$ ) se obtienen a partir de la expresión:

$$\hat{Y} = \mathbf{X}b \quad (190)$$

### 3.2.2. Correlación en regresión múltiple

---

Cuando se diseña un modelo, es necesario decidir qué variables explicativas vamos a incluir y cuales no. En principio parece lógico pensar que cuantas más variables se introduzcan, mejor explicada resulta la variable dependiente. Sin embargo esta aproximación resulta inexacta en la práctica totalidad de los casos ya que incluso en las situaciones más favorables



lo que se obtiene es un modelo muy complicado y difícil de interpretar. La introducción de un elevado número de variables en un sistema solamente implica que este justificará mejor las irregularidades procedentes de los datos mientras que la tendencia real de los mismos quedará sin explicar.

El término *multicolinealidad* [100] viene a indicar la existencia de correlación entre las variables explicativas. Se detecta la presencia de un elevado grado de multicolinealidad cuando existe una relación lineal o casi lineal entre las variables explicativas del modelo [103]. En estos casos el procedimiento de cálculo empleado por la mayoría de programas, falla o conduce a resultados erróneos. La solución a este problema será normalmente la exclusión de una o más variables del modelo, con lo que se verá reducido el nivel de multicolinealidad. Aun entonces, seguirán dándose algunos efectos adversos, como por ejemplo la mayor imprecisión de los estimadores de los coeficientes de regresión. En cualquier caso, lo verdaderamente importante es ser capaz de detectar la existencia de multicolinealidad y tener algún método para eliminarla, reducirla o bien trabajar con ella. El punto más fácil es, con diferencia, la detección; no existe, sin embargo, ningún método infalible que permita eliminar la presencia de multicolinealidad.

El coeficiente de correlación múltiple viene dado por [100]:

$$R^2 = \frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (191)$$

donde  $y$  es el valor observado de la variable dependiente mientras que  $\hat{y}$  e  $\bar{y}$  son el valor calculado y el valor medio respectivamente.

### 3.2.2.1. Identificación de variables colineales

Para poder identificar variables colineales se efectúa un examen de la matriz de correlación entre las variables explicativas y su inversa ( $\mathbf{R}^{-1}$ ) y las raíces y vectores característicos de las matrices  $\mathbf{X}'\mathbf{X}$  o  $\mathbf{R}$ . La presencia de correlaciones altas entre las variables explicativas es una

señal clara de multicolinealidad.

Se llama matriz de correlación de las variables explicativas,  $\mathbf{R}$ , a la matriz cuadrada simétrica de orden  $k$  cuyo término  $ij$  es el coeficiente de correlación simple entre las variables  $x_i$  y  $x_j$ . Esta matriz tendrá por lo tanto unos en la diagonal principal y términos no mayores que uno fuera de ella.

Así como la matriz  $\mathbf{R}$  contiene la información de las relaciones entre las variables explicativas tomadas de dos en dos,  $\mathbf{R}^{-1}$  tiene en cuenta la dependencia conjunta. Se puede comprobar que los términos diagonales de  $\mathbf{R}^{-1}$  —también denominados *factores de incremento de la varianza (FIV)*— son:

$$\text{diagonal}_i(\mathbf{R}^{-1}) = \text{FIV}_{(i)} = \frac{1}{1 - R_{i,\text{otras}}^2} \quad (192)$$

siendo  $R_{i,\text{otras}}$  el coeficiente de correlación múltiple en la regresión de  $x_i$  en función del resto de las variables explicativas. Los elementos diagonales de valor elevado —mayores que 10— en  $\mathbf{R}^{-1}$  indican alta multicolinealidad. Estos términos no tienen la limitación de los de  $\mathbf{R}$  ya que son función de todas las variables explicativas y detectarán la existencia de multicolinealidad cuando una variable sea *prácticamente* combinación lineal del resto. El inconveniente de  $\mathbf{R}^{-1}$  es que cuando la matriz  $\mathbf{R}$  sea casi singular su inversa vendrá dada con escasa precisión. Se define un índice de condicionamiento,  $\text{IC}$ :

$$\text{IC} = \sqrt{\frac{\text{Máximo autovalor}}{\text{Mínimo autovalor}}} \geq 1 \quad (193)$$

Dicho índice se emplea para indicar el grado de singularidad de una matriz. Se admite generalmente que existe una multicolinealidad alta cuando  $\text{IC} \geq 30$  y se dice entonces que la matriz está mal condicionada. Un índice entre 10 y 30 indica una multicolinealidad moderada y si es menor que 10 se considera que la matriz está bien definida.

### 3.2.2.2. Soluciones al problema de multicolinealidad

La multicolinealidad es un problema de la muestra —las variables toman valores muy semejantes— y, por lo tanto, no tiene una solución simple ya que estamos pidiendo a los datos más información de la que contienen. Entre las posibles soluciones podemos citar las siguientes:

1) *Eliminar regresores, es decir, reducir el número de parámetros que se van a estimadores que definen el sistema.*

2) *Aumentar el número de datos — siempre que sea posible — para ajustarlos al modelo. Esta operación debería conducir a resultados menos ambiguos.*

3) *Incluir información externa a los datos.*

La primera alternativa conduce a la eliminación de varias variables altamente correladas, lo cual no siempre es permitido por el modelo que se está utilizando. La tercera conduce a la determinación de *estimadores contraídos*. Ambas soluciones suponen la sustitución de los estimadores mínimo cuadráticos por estimadores sesgados pero de menor error cuadrático medio.

En ocasiones, la correlación entre variables es inherente al tipo de datos que se analizan por lo que sería absurdo intentar minimizarla.

En problemas con gran número de variables explicativas y gran número de datos pueden surgir problemas al intentar redondear los valores para invertir matrices. Normalmente los programas de ordenador que efectúan este tipo de análisis introducen la doble precisión en los números para trabajar así con el doble de cifras decimales que normalmente. Entre las causas que pueden motivar este tipo de errores se pueden señalar:

• *Que las cantidades con las que se trabaja sean de órdenes muy diferentes — problema de ajuste de escala.*

• *Que la matriz que ha de invertirse sea casi singular.*

Entre los procedimientos que se pueden seguir para una mejor manipulación de los datos, se señalarán dos tipos de transformaciones:

### 3.2.2.2.1. Centrado de los datos

Partimos de la matriz  $Z$  de las variables independientes y la matriz  $Y$  de la variable dependiente ( $p$  variables explicativas y  $n$  datos):

$$Z = \begin{pmatrix} 1 & Z_{11} & Z_{21} & \dots & Z_{p1} \\ 1 & Z_{12} & Z_{22} & \dots & Z_{p2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & Z_{1n} & Z_{2n} & \dots & Z_{pn} \end{pmatrix} \quad (194)$$

$$\begin{matrix} \bar{Z}_1 & \bar{Z}_2 & \dots & \bar{Z}_p \end{matrix}$$

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix} \quad (195)$$

$$\bar{Y}$$

en la parte inferior de las matrices se indica un valor medio para cada columna. Si la expresión del modelo es:

$$y = \beta_0 + \beta_1 Z_1 + \beta_2 Z_2 + \dots + \beta_p Z_p + \varepsilon \quad (196)$$

podemos escribirla de la forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \bar{Z}_1 + \beta_2 \bar{Z}_2 + \dots + \beta_p \bar{Z}_p + \beta_1 (Z_1 - \bar{Z}_1) + \beta_2 (Z_2 - \bar{Z}_2) + \dots + \beta_p (Z_p - \bar{Z}_p) + \epsilon \quad (197)$$

donde  $\bar{Y}$ ,  $\bar{Z}_1$ ,  $\bar{Z}_2$ ,  $\bar{Z}_p$  son valores numéricos reales que se obtienen a partir de los datos. Si escribimos  $z_j = Z_j - \bar{Z}_j$  para valores de  $j=1, \dots, p$ :

$$\beta'_0 = \beta_0 + \beta_1 \bar{Z}_1 + \beta_2 \bar{Z}_2 + \dots + \beta_p \bar{Z}_p \quad (198)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \dots + \beta_p z_p + \epsilon \quad (199)$$

En los datos se pueden realizar las mismas transformaciones que se han hecho con las variables, de forma que  $z_{ji} = Z_{ji} - \bar{Z}_j$  para valores de  $j=1, 2, \dots, p$  ( $n^o$  variables) e  $i=1, 2, \dots, n$  ( $n^o$  datos). Se llega a que  $\bar{z}_j = 0$  ( $j=1, 2, \dots, p$ ).

La primera ecuación normal se reduce pues a :

$$b'_0 = \bar{Y} \quad (200)$$

sin importar los valores de  $b_1, b_2, \dots, b_p$ .

En lugar de estimar  $p+1$  parámetros, hay que estimar  $p$ . Esto queda compensado por el hecho de que las  $n$  nuevas variables dependientes  $(Y_1 - \bar{Y}), (Y_2 - \bar{Y}), \dots, (Y_n - \bar{Y})$  están relacionadas por la ecuación:

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}) = 0 \quad (201)$$

con lo que se pierde un grado de libertad.

## 3.2.2.2.2. Corrección de escala

Sea el modelo :

$$y = \beta_0 + \beta_1 Z_1 + \beta_2 Z_2 + \varepsilon \quad (202)$$

que una vez centrado se escribe — para  $p=2$  — como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 (Z_1 - \bar{Z}_1) + \beta_2 (Z_2 - \bar{Z}_2) + \varepsilon \quad (203)$$

Ahora la matriz  $X'X$  tendrá la forma:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (204)$$

donde:

$$S_{jl} = \sum_{i=1}^n (Z_{ji} - \bar{Z}_j)(Z_{li} - \bar{Z}_l) \quad (205)$$

siendo  $j, l=1, 2$  y  $Z_{ji}$  las  $n$  observaciones de  $Z_j$  para  $i=1, 2, \dots, n$ . Los elementos de la matriz  $S$  serán a menudo de tamaños muy diferentes. Cuando la matriz  $S$  es grande, pueden aparecer problemas al redondear cuando hay que invertirla. Se hace, entonces, una nueva transformación de los datos centrados:

$$x_{ji} = \frac{Z_{ji} - \bar{Z}_j}{S_{jj}^{1/2}} \quad (206)$$

$$y_i = \frac{y_i - \bar{Y}}{S_{yy}^{1/2}}$$

donde:

$$S_{yy}^{1/2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad (207)$$

y efectuando una transformación semejante en las variables (suprimimos el subíndice  $i$ ) se obtiene:

$$y S_{yy}^{1/2} = \beta_1 S_{11}^{1/2} x_1 + \beta_2 S_{22}^{1/2} x_2 + \varepsilon \quad (208)$$

o bien:

$$y = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \varepsilon' \quad (209)$$

donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son los nuevos coeficientes que deben estimarse y han sido corregidos de escala con respecto a los coeficientes originales  $\beta_1$  y  $\beta_2$ .

Una vez que se han aplicado a los datos las transformaciones de centrado y corrección de escala, la matriz  $X'X$  es:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{21} & 1 \end{pmatrix} \quad (210)$$

que corresponde a la matriz de correlaciones de las  $z$ .

La correlación entre dos variables viene dada por:

$$r_{12} = r_{21} = \frac{S_{12}}{\sqrt{S_{11}S_{22}}} \quad (211)$$

y la correlación entre una variable explicativa y la variable dependiente por:

$$r_{jy} = \frac{S_{jy}}{\sqrt{S_{jj}S_{yy}}} \quad (212)$$

con:

$$S_{jy} = \sum_{i=1}^n (Z_{ji} - \bar{Z}_j)(y_i - \bar{Y}) \quad (213)$$

y las ecuaciones normales expresadas en estos términos son:

$$\begin{pmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{21} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{1y} \\ r_{2y} \end{pmatrix} \quad (214)$$

donde ahora  $a_1$  y  $a_2$  son los estimadores de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ .

### 3.2.3. Regresión ridge (RR)

Expresando el problema en términos de correlación, se pueden obtener los estimadores de los parámetros a partir de la expresión:

$$b_z(k) = (Z'Z + kI)^{-1} Z'Y \quad (215)$$

donde  $Z$  es la matriz  $X$  centrada y corregida de escala y  $k$  es un número positivo, aunque en la práctica sus valores significativos están comprendidos entre 0 y 1. En esta ecuación  $Y$  no está expresada en términos de correlación y el vector ( $p \times 1$ ) de los estimadores:

$$b_z(k) = (b_{1z}(k), b_{2z}(k), \dots, b_{pz}(k))' \quad (216)$$

no incluye el estimador correspondiente a la ordenada en el origen. La inclusión de dicho término no es necesaria puesto que el hecho de sustituir  $Y$  por  $Y - \bar{Y}\mathbf{1}$  — siendo



$\mathbf{1}=(1,1,\dots,1)'$ — no afecta a los cálculos al haberse centrado la matriz de las variables explicativas —  $\mathbf{Z}'\mathbf{1}=0$ . El factor que desaparece al no estar  $\mathbf{Y}$  en términos de correlación es:

$$\sqrt{\sum_{i=1}^p (y_i - \bar{Y})^2} \quad (217)$$

Puede hacerse la conversión entre los estimadores normales y los expresados en términos de correlación:

$$b_j(k) = \frac{b_{jz}(k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Z_{ji} - \bar{Z}_j)^2}} \quad j=1,2,\dots,p \quad (218)$$

y el estimador de la ordenada en el origen:

$$b_0(k) = \bar{Y} - \sum_{j=1}^p b_j(k) \bar{Z}_j \quad (219)$$

Cuando  $k=0$ , el vector  $\mathbf{b}(0)$  coincide con el vector de los estimadores que se obtiene por el método de mínimos cuadrados. Se pueden expresar los estimadores ridge en función de los estimadores mínimo cuadráticos a través de la ecuación:

$$\mathbf{b}_z(k) = \{\mathbf{I} + k (\mathbf{Z}'\mathbf{Z})^{-1}\}^{-1} \mathbf{b}_z(0) = \mathbf{Q}\mathbf{b} \quad (220)$$

donde:

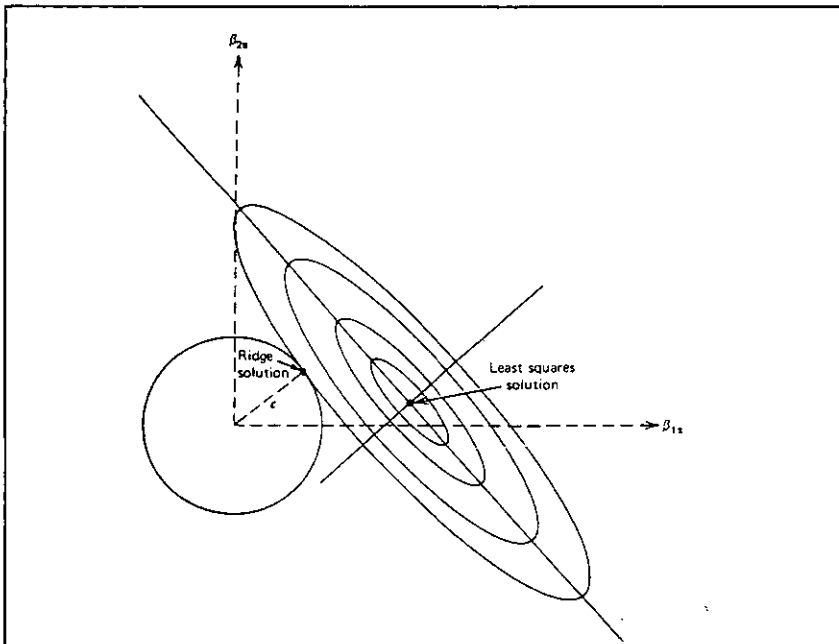
$$\mathbf{b}_z(0) = (\mathbf{Z}'\mathbf{Z})^{-1} \mathbf{Z}'\mathbf{Y} \quad (221)$$

Todos los estimadores ridge son combinaciones lineales de los estimadores mínimo cuadráticos con coeficientes determinados por la matriz  $\{\mathbf{I} + k(\mathbf{Z}'\mathbf{Z})^{-1}\}^{-1}$ .

Se pueden representar los coeficientes  $b_{jz}(k)$  —o los  $b_j(k)$ — frente a  $k$  para  $j=1,2,\dots,r$ ; tal representación se conoce como *traza ridge*. La estimación del parámetro ridge se hace frecuentemente empleando la *traza ridge*, tomando el valor de  $k$  a partir de la zona donde los coeficientes alcanzan un valor estable después de un cambio inicial abrupto. Hoerl y Kennard [104] afirman que los valores absolutos de los coeficientes de regresión así obtenidos son razonables y la suma de los cuadrados de los residuos no aumenta hasta un valor disparatado. Además los coeficientes que aparecen con el signo cambiado, resultan ahora con su signo correcto.

A medida que  $k$  aumenta, los estimadores disminuyen en valor absoluto, tendiendo a cero a medida que  $k$  tiende a infinito. Una vez que se ha seleccionado el valor de  $k$ , se determinan los estimadores correspondientes, que no van a ser iguales a los obtenidos por mínimos cuadrados y aunque presentan una desviación mayor, son más estables que éstos y conducen a un error cuadrático medio más pequeño.

Figura 3.2  
Soluciones obtenidas por el método de MCO y por RR [99]



### 3.2.3.1. Análisis crítico de la regresión ridge

---

Hoerl mostraba una gran preocupación por la obtención de parámetros carentes de significación al aplicar la regresión múltiple por mínimos cuadrados y señaló que la aplicación del análisis ridge permitía el cálculo y la representación de los coeficientes a partir de un desplazamiento de la suma de los cuadrados de los residuos a lo largo de un mínimo ridge con respecto al mínimo total — mínimos cuadrados — hasta una posición más estable y próxima al origen.

Quedaba sin embargo sin resolverse el problema de cómo determinar a que distancia del mínimo debían desplazarse los coeficientes. Resulta interesante el hecho de que en algunos casos puede existir un mínimo ridge secundario casi al mismo nivel que el mínimo principal, es decir, que existen dos regiones separadas en el espacio en las cuales prácticamente se minimiza la suma de los cuadrados de los residuos.

Marquardt y Snee [105] consideran conveniente la estandarización de las variables explicativas, es decir, restar a cada variable su valor medio — centrado — y dividirlo luego por su desviación estándar. El motivo para ello es que se elimina el mal condicionamiento de la matriz  $X'X$  y se reduce el aumento de la varianza de los estimadores de los coeficientes. De esta forma se obtienen unos FIV menores.

Para Thisted [106] la traza ridge es un procedimiento gráfico que ayuda al investigador a seleccionar el valor de  $k$  que conduce a estimadores estables de los parámetros, con el signo correcto y, presumiblemente, con un error cuadrático medio menor. Existen diversas expresiones propuestas por varios autores [107], [108] para la determinación del valor óptimo de  $k$  pero existen todavía ciertas discrepancias sobre ellas.

Campbell y Smith [109] y van Nostrand [110] manifiestan su escepticismo sobre el uso de la traza ridge y la dificultad que supone decidir cuando se presenta estabilidad en los coeficientes que se calculan. Parece una observación común en la literatura que la traza ridge

conduce a valores de  $k$  mayores que otros métodos y por lo tanto los estimadores que se obtienen estarán más alejados de los que se obtienen por mínimos cuadrados.

Para Smith y Campbell la traza ridge carece de valor informativo mientras que Vinod afirma que cuando existe una correlación grande entre dos variables, puede apreciarse en la traza ridge cómo sus líneas correspondientes se mueven en dirección contraria o igual —según dicha correlación sea negativa o positiva, respectivamente— a medida que aumenta  $k$ .

# Capítulo 4

## Parte Experimental

---

### *4.1. Introducción*

---

#### *4.1.1. Aparatos y Reactivos*

---

En la *Tabla 4.1* se ha incluido, a modo de resumen, una lista de los aparatos, programas y reactivos empleados para el desarrollo del presente trabajo, indicando algunas especificaciones de los mismos.

Tabla 4.1  
Tabla resumen de aparatos, programas y reactivos empleados

### APARATOS

Microbureta Automática	CRISON microBU 2031, con jeringas HAMILTON de 2.5 y 10 ml
pH-metro	CRISON micropH 2002
Electrodos	-Electrodo de referencia (Ag/AgCl) ORION (90-02) con doble unión líquida -Electrodo de vidrio para medida de pH ORION (81-01) ROSS -Electrodo de vidrio combinado (Ref. Ag/AgCl) RADIOMETER (GK2401C)
Ordenadores Personales	-Ordenador TANDON DataPack, conectado al sistema potenciométrico -Ordenador ACHE 486/50MHz
Equipo de Medida de Densidades	-Densímetro AP PAAR DMA 60 (resolución $1.5 \cdot 10^{-6}$ gr/cm <sup>3</sup> ) -Célula de densidad AP PAAR CMA 602 -Termostato HAAKE F3 (resolución $\pm 0.01$ K) -Termómetro digital AP PAAR DT 100-30
Termostato empleado en las valoraciones potenciométricas	TECTRON 3473100
Tratamientos Previos del Agua	Sistema Millipore-MilliQ  Bidestilador Aquatron A4D

### PROGRAMAS

MINIQUAD [111]	Para la determinación de las constantes estequiométricas de ionización (ver Capítulo 3)
ALIA [112]	Para controlar las valoraciones mediante un ordenador personal
STATGRAPHICS [113]	Para la realización del tratamiento de los datos experimentales (regresión ridge)
SOLO [114]	Para el tratamiento de los datos experimentales
FIG-P [115]	Realización de las figuras
LOTUS 1-2-3 [116]	Como hoja de cálculo para el tratamiento de los datos y la realización de gráficos

## (continuación Tabla 4.1)

<i>WORDPERFECT 5.1 y versión para windows</i> [117],[118]	<i>Para el mecanografiado del texto</i>
<b>REACTIVOS</b>	
<i>Sales empleadas para llevar las disoluciones a la fuerza iónica deseada</i>	<i>NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> MERCK p.a.</i>
<i>HCl</i>	<i>al 37% (d=1.186) CARLO ERBA, grado de reactivo</i>
<i>NaOH (agente valorante)</i>	<i>MERCK, grado de reactivo</i>
<i>Aminoácidos</i>	<i>Glicina, α-alanina, leucina, metionina y treonina. Todos ellos MERCK, grado de reactivo</i>
<i>Ftalato ácido potásico (para determinar la concentración del NaOH)</i>	<i>CARLO ERBA (99.5%), grado de reactivo</i>

#### 4.1.2. Descripción de las valoraciones potenciométricas

Como se ha indicado previamente, la técnica experimental empleada para la determinación de las constantes de ionización de aminoácidos fue la potencimetría. Las valoraciones potenciométricas se llevaron a cabo mediante un sistema computerizado constituido por pHmetro y microbureta conectados a un ordenador personal que a través del programa ALIA [112] controla la adición de valorante y registra los potenciales correspondientes a cada adición.

La célula de valoración consiste en un vaso de vidrio de doble pared que permite mantener constante la temperatura durante todo el proceso. Dicha célula se llena con la disolución problema (40 ml): 0.01 m aminoácido, 0.01 m HCl y completada hasta la fuerza iónica de trabajo con el electrolito soporte elegido. Durante toda la valoración se mantiene N<sub>2</sub>

burbujeando en la disolución con una doble función: la agitación continuada y la eliminación del  $O_2$  y  $CO_2$  presentes. Como base valorante se empleó NaOH, cuya concentración se determinó previamente mediante valoración con ftalato ácido potásico y se corrigió posteriormente mediante la representación de la primera y segunda derivadas de la curva de valoración en la zona del salto de potenciales ácidos a básicos, ya que los errores en la concentración de NaOH pueden conducir a valores erróneos de  $pK^*$ .

Para cada fuerza iónica de trabajo se llevó a cabo el calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones. Dicho calibrado será descrito con más detalle en el *Apartado 4.2.1.2*.

Todas las experiencias se realizaron como mínimo por duplicado. Para las medidas duplicadas —misma fuerza iónica y mismo aminoácido— se emplearon disoluciones preparadas por separado, de tal forma que cualquier error cometido en la preparación de una de las disoluciones no se repita en las demás, evitando así la propagación de errores sistemáticos en la preparación de las disoluciones.

Inicialmente se realizaron medidas para un gran número de fuerzas iónicas pero una vez comprobada la validez de la técnica se comenzó a trabajar con un número menor de fuerzas iónicas y repitiendo un mayor número de veces cada una de ellas para asegurar su exactitud.

#### *4.1.3. Preparación del agua de mar sintética*

---

Para la preparación del agua de mar sintética —*ASW*— se empleó la receta de Millero que ha sido descrita en el Capítulo 2 [43]. Las sales NaCl y KCl se pesaron directamente. Las restantes — $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  y  $Na_2SO_4$ — se añadieron a partir de disoluciones de referencia previamente preparadas y de las que se determinó su densidad según el procedimiento indicado en el *Apartado 4.1.4*. La medida de la densidad se emplea para determinar la concentración de dichas disoluciones a partir de un programa en Basic, por ello se recurrió



a la determinación de las mismas cada vez que era necesario preparar agua de mar artificial. La primera vez que se procedió a la medida de las densidades se observó una rápida estabilización de los períodos de vibración (véase Apartado 4.1.4), sin embargo, al repetir el proceso unos meses después se comprobó que no se alcanzaban valores estables. Se constató entonces la presencia de microburbujas en las disoluciones que no permitían una lectura correcta. Para su eliminación, se empleó un baño de ultrasonidos durante un tiempo de 5-10 minutos con lo que mejoraron sensiblemente los resultados. Antes de preparar el agua de mar artificial se pasó nitrógeno por las disoluciones de referencia para eliminar el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{O}_2$  presentes.

La densidad del agua de mar,  $d_w$ , en función de la temperatura en  $^\circ\text{C}$  ( $t$ ) y la salinidad en ‰ ( $S$ ), puede obtenerse a partir de la ecuación [38]:

$$d_{sw} = d_0 + A \cdot S + B \cdot S^{3/2} \quad (222)$$

donde  $d_0$  es la densidad en agua:

$$d_0 = \frac{0.99987 + 18.23 \cdot 10^{-3} t - 7.92 \cdot 10^{-6} t^2 - 55.45 \cdot 10^{-9} t^3 + 1.50 \cdot 10^{-10} t^4}{1 + 18.16 \cdot 10^{-3} t} \quad (223)$$

y los coeficientes A y B son, respectivamente:

$$A = 8.15 \cdot 10^{-4} - 3.92 \cdot 10^{-6} t + 9.20 \cdot 10^{-8} t^2 - 1.48 \cdot 10^{-9} t^3 \quad (224)$$

$$B = -1.25 \cdot 10^{-6} + 2.73 \cdot 10^{-8} t \quad (225)$$

La disolución de partida que se preparó fue la de salinidad 35‰ y posteriormente, mediante dilución, se obtuvo el intervalo de salinidades deseado, aplicando la expresión:

$$S_i \cdot g_i = S_d \cdot g_d \quad (226)$$

donde:  $S_i$  = salinidad conocida de la disolución de partida,  $g_i$  = gramos de la disolución inicial de salinidad  $S_i$ ,  $S_d$  = es la salinidad deseada y  $g_d$  = son los gramos finales de la

disolución de salinidad  $S_d$  que se quiere preparar. La cantidad de agua que se añade a la disolución de partida de  $S=35\%$  para obtener las diferentes salinidades es:

$$g_{H_2O} = g_d - g_i \quad (227)$$

**Tabla 4.2**  
**Preparación de ASW de diferente salinidad**  
**a partir de una disolución de  $S=35\%$**   
**(250 g disol. final)**

$S(\%)$	$I^{(a)}$	$g_{(S=35)}$	$g_{(H_2O)}$
35	0.673	-	-
30	0.575	214.29	35.71
25	0.476	178.57	71.43
15	0.285	107.14	142.86
10	0.190	71.43	178.57
5	0.096	35.71	214.29

<sup>(a)</sup> Calculada según [42]:  
 $I = 0.0029 + 0.018575 \cdot S + 1.639 \cdot 10^{-5} \cdot S^2$

Para determinar la fuerza iónica a partir de la salinidad se empleó la definición de fuerza iónica real propuesta por Khoo y col. [42]. A la hora de calcular la fuerza iónica de las disoluciones conteniendo el aminoácido se hizo la corrección oportuna para el volumen de HCl añadido.

Los valores de la molalidad,  $m_i$ , para cada uno de los componentes a una salinidad dada,  $S$ , se calculan a partir de:

$$m_i = m_{35} \frac{27.570 S}{1000 - 1.0016 S} \quad (228)$$

donde  $m_{35}$  es la molalidad del componente  $i$  a salinidad  $S=35\%$ .

---

#### 4.1.4. Determinación de densidades

---

El densímetro consta de un tubo vidrio que actúa como diapasón que se asimila a un oscilador formado por un cuerpo hueco de masa  $m_0$ , suspendido en un resorte de constante elástica  $k$  y masa total  $M_{total}$ , el cual se llena con una muestra de densidad  $\rho$ . La masa total del sistema es [119], para una temperatura dada:

$$M_{total} = m_0 + \rho V \quad (229)$$

Puesto que el  $V$  se mantiene constante no es necesario determinarlo.

Si el oscilador se excita, entra en resonancia con su frecuencia natural; según la ley de Hooke ( $F=-kx$ ) y teniendo en cuenta la aceleración de un movimiento armónico simple ( $a=\omega^2x$ ), podemos expresar la pulsación por:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M_{total}}} \quad (230)$$

como  $T=2\pi/\omega$ , se obtiene:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + \rho V}{k}} \quad (231)$$

que elevada al cuadrado queda expresada como:

$$T^2 = 4\pi^2 \left( \frac{m_0 + \rho V}{k} \right) = A\rho + B \quad (232)$$

Las constantes  $A$  y  $B$  vienen dadas por:

$$A = \frac{4\pi^2 V}{k} \quad (233)$$

$$B = \frac{4\pi^2 m_0}{k} \quad (234)$$

Hemos considerado que la constante elástica del conjunto,  $k$  —que incluye el módulo de Young, módulo de rigidez y módulo de compresibilidad— es independiente del líquido considerado, lo cual parece razonable, ya que los módulos de Young, rigidez y compresibilidad de los sólidos, son superiores a los de los líquidos.

La determinación de la densidad a partir del período de resonancia, es realizable conociendo las constantes  $A$  y  $B$  mediante un calibrado previo con dos sustancias para las que se conoce la densidad a la temperatura de trabajo — $T=298.15$  K: agua destilada y heptano.

$$\begin{aligned} \rho_{H_2O} &= 0.99704 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{heptano} &= 0.67951 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Se leen en el densímetro los períodos de resonancia para las dos sustancias patrón, los cuales son comprobados periódicamente:

$$T_{H_2O}^2 = A \rho_{H_2O} + B \quad (235)$$

$$T_{heptano}^2 = A \rho_{heptano} + B \quad (236)$$

Pueden determinarse, entonces, ambas constantes:

$$A = \frac{T_{H_2O}^2 - T_{heptano}^2}{\rho_{H_2O} - \rho_{heptano}} \quad (237)$$

$$B = T_{H_2O}^2 - A \rho_{H_2O} \quad (238)$$

Para calcular la densidad de la muestra problema se aplica la ecuación:

$$\rho_x = \frac{T_x^2 - B}{A} \quad (239)$$

## 4.2. Resultados y discusión

---

### 4.2.1. Calibrado de electrodos sensibles a la concentración de iones $H^+$

---

#### 4.2.1.1. Calibrado a fuerza iónica constante: Análisis de los errores sistemáticos en el calibrado de electrodos sensibles a la concentración de $H^+$

---

La determinación experimental de las constantes de equilibrio ácido-base requiere que la concentración de  $H^+$  sea conocida. Por otra parte, el potencial medido potenciométricamente empleando electrodos de vidrio es una función de la actividad  $a_{H^+}$  de los iones  $H^+$  presentes en la disolución y viene dado por la relación:

$$E_{cel} = E_k + s \log a_{H^+} \quad (240)$$

donde:

$$E_k = E_g + E_r + E_{ij} \quad (241)$$

siendo  $E_g$ ,  $E_r$  y  $E_{ij}$  los potenciales de asimetría, referencia y unión líquida, respectivamente. Aunque se ha venido demostrando durante mucho tiempo que el potencial de unión líquida depende de la acidez del medio y se han empleado ciertas expresiones matemáticas para tener en cuenta dicho efecto, dicho potencial puede, no obstante, suponerse constante en un intervalo de acidez suficientemente pequeño [120].

Además, si se utiliza la aproximación del medio iónico constante mediante adición de un electrolito soporte, los coeficientes de actividad de las especies presentes se pueden considerar constantes; de este modo, y teniendo presente lo dicho anteriormente, puede establecerse una relación lineal entre el potencial de celda medido y el logaritmo de la concentración de  $H^+$ :

$$E_{cel} = E_{const}^I + s \log [H^+] \quad (242)$$

donde:

$$E_{const}^I = E_k + s \log \gamma_{H^+} \quad (243)$$

El método más común para efectuar un calibrado en sistemas de este tipo — potencial vs  $\log [H^+]$ — consiste en una valoración ácido fuerte-base fuerte para obtener el valor de  $E_{const}^I$  y  $s$  para un medio iónico dado. Un procedimiento alternativo consiste en la determinación de la concentración de protón mediante la adición de ácido o base a una disolución del electrolito o electrolitos empleados para mantener constante la fuerza iónica del medio. La valoración se realiza bien en medio ácido o en medio básico. Las ecuaciones para la obtención de la concentración de  $H^+$  son diferentes en cada uno de los casos que puede considerarse y constituyen la base para la discusión de la influencia de ciertos errores sistemáticos que pueden evidenciarse dependiendo de la técnica de calibrado empleada.

Todas las experiencias, tanto los experimentos reales como las simulaciones, se realizaron en los intervalos  $2.3 \leq -\log [H^+] \leq 2.9$  y  $2.7 \leq -\log [OH^-] \leq 3.2$ , tal y como numerosos autores recomiendan [121].

Al realizar el calibrado potenciométricamente [122], mediante la representación del potencial medido frente al logaritmo de la concentración de protón empleando diferentes electrolitos soporte, se han observado ciertos hechos significativos:

• En algunos calibrados basados en valoraciones ácido fuerte-base fuerte, la pendiente resultante presenta un valor mayor o menor que el de la pendiente de Nernst según nos encontremos en la región ácida o básica (en el Apéndice II se han incluido algunas tablas con los diferentes tipos de calibrado que se indican).

• Si se hace el calibrado mediante la adición de ácido (o base) fuerte sobre una disolución conteniendo el electrolito soporte y empleando las mismas concentraciones de ácido (o base) valorante, la pendiente de la representación es muy próxima al valor teórico predicho por la ecuación de Nernst y la curva  $E$  vs  $-\log[H^+]$  (o  $-\log[OH^-]$ ), resulta una línea recta, lo que indica un comportamiento nernstiano del electrodo de vidrio.

Se han interpretado estos hechos como una consecuencia de la influencia de ciertos errores sistemáticos en las concentraciones de ácido o base, en las ecuaciones que gobiernan las valoraciones ácido-base en un caso y el proceso de adición en el otro.

#### 4.2.1.1.1. Procedimiento 1.

##### Valoración ácido fuerte-base fuerte

En este caso, la concentración de  $H^+$  viene dada por:

$$[H^+] = \frac{c_a V_0 - c_b v}{V_0 + v} \quad (244)$$

antes del punto de equivalencia, y la concentración de  $[OH^-]$  por:

$$[OH^-] = \frac{c_b v - c_a V_0}{V_0 + v} \quad (245)$$

después del punto de equivalencia.  $c_a$  y  $V_0$  son la concentración y volumen de ácido antes de comenzar la valoración,  $c_b$  y  $v$  son la concentración y volumen de base añadida. Se puede reescribir la ecuación (244) como:

$$[H^+] = \frac{c_a - c_b x}{1 + x} \quad (246)$$

donde  $x = v/V_0$ .

Sustituyendo la ecuación (246) en la (242):

$$E_{cel} = E_{const}^I + s \log \frac{c_a - c_b x}{1 + x} \quad (247)$$

En la región básica, la concentración del ion  $OH^-$  puede obtenerse a partir de la ecuación (245) o alternativamente de la ecuación:

$$[OH^-] = \frac{c_b x - c_a}{1 + x} \quad (248)$$

de forma que:

$$E_{cel} = E_{const}^{II} + s \log \frac{c_b x - c_a}{1 + x} \quad (249)$$

#### **4.2.1.1.2. Procedimiento 2. Concentración de la Disolución: Adición de ácido o base fuerte sobre el disolvente**

En este caso, se van añadiendo volúmenes de ácido o base fuerte sobre un volumen inicial  $V_0$  de electrolito soporte. Así, la concentración de ácido (o base) viene dada por:

$$[H^+] = \frac{C_i v}{V_0 + v} = \frac{C_i x}{1 + x} \quad (250)$$

Cuando  $x \ll 1$  (o  $v \ll V_0$ ), la  $[H^+]$  (o  $[OH^-]$ ) es igual a  $C_i x$ , donde  $C_i$  es la concentración de ácido (o base) y  $v$  el volumen añadido. La ecuación (242) se transforma entonces en:



$$E_{cel} = E_{const}^{IV} + s \log \frac{x}{1+x} \quad (251)$$

donde:

$$E_{const}^{IV} = E_{const}^{III} + s \log C_i \quad (252)$$

Desde el punto de vista matemático, los dos procedimientos de calibrado descritos difieren en el término logarítmico. En las ecuaciones (247) y (244) dicho término no es solamente función de  $x$ ; en la ecuación (251), sin embargo, sólo depende de  $x$ ; según esto, cualquier error sistemático cometido en las concentraciones analíticas  $c_a$  y  $c_b$  afectaría a la pendiente y la ordenada en el origen de los ajustes de distinta forma.

De hecho, como puede deducirse de las ecuaciones (251) y (252), un error sistemático en  $C_i$  no debería producir ningún efecto en la pendiente de los ajustes —  $s$ . Además, si el electrodo muestra una respuesta nernstiana, lo hará independientemente de cualquier error procedente de  $C_i$  — esto es consistente con las observaciones experimentales (Figura 4.1). En el caso de la región básica, las desviaciones con respecto al valor de 59 mV pueden ser debidas a la influencia del ion  $\text{Na}^+$  que es el causante del denominado *error alcalino* [123],[124].

A las ecuaciones (247)-(249) no puede aplicárseles el razonamiento anterior. De hecho, debido a la naturaleza de las ecuaciones, los errores en la pendiente y en la ordenada en el origen provendrán de errores en las concentraciones  $c_a$  y  $c_b$ . Representaremos tales errores como:

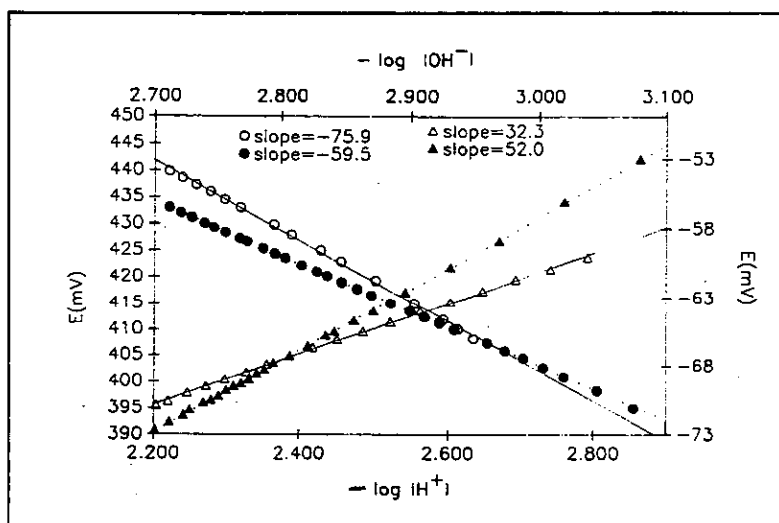
$$J_i = \frac{C_{i,w}}{C_{i,f}} \quad (i=a,b) \quad (253)$$

donde  $C_{i,w}$  y  $C_{i,f}$  son las concentraciones de ácido (o base) valorante sujetas a error y libres de error, respectivamente. La ecuación (242) puede escribirse entonces como:

$$E_{cel} = E_{const} + s \log \frac{j_a c_{af} - j_b c_{bf} x}{1 + x} \quad (254)$$

Figura 4.1

○, Δ Calibrado del electrodo de vidrio por valoración de ácido fuerte con base fuerte:  $I=1.00 \text{ mol/l NaCl}$  (HCl 0.015 M con NaOH 0.101 M). •, ▲ Calibrado por adición de ácido (o base) fuerte sobre el disolvente:  $I=1.00 \text{ mol/l NaCl}$  (HCl 0.101 M y NaOH 0.099 M)



#### 4.2.1.1.3. Simulación del calibrado

Se ha simulado el comportamiento de la ecuación (254) para diferentes combinaciones de errores en los parámetros,  $j_a$  y  $j_b$ , de acuerdo con el procedimiento que se indica a continuación:

1. Se obtienen los valores de  $E_{cal}$  a partir de las ecuaciones (247) y (249) para  $j_a=j_b=1$ ,  $E=100$  mV y  $s=59$  mV. Las concentraciones de ácido y base, así como el volumen inicial de la disolución ( $V_0=40$  ml), se tomaron de las experiencias reales de calibrado.

2. A partir de estos datos iniciales, el programa calcula el potencial correspondiente ( $E_{cal}$ ) y el  $\log [H^+]$  para cada volumen de valorante ( $v$ ).

3. Mediante un programa de generación de números aleatorios con una distribución normal, cada valor de  $E_{cal}$  es transformado en una media ( $E(v)$ ) de 50 valores sujetos a una desviación estándar dada. De esta manera, para cada  $E_{cal}$  obtenido a partir de los datos iniciales, se calcula un nuevo valor  $E(v)$ :

$$E(v) = \{(E_{cal} + d_1) + (E_{cal} + d_2) + \dots + (E_{cal} + d_{50})\} / N$$

donde  $d_i$  ( $\leq 0.005$ ) define las desviaciones estándar que afectan al potencial medido.

4. Después de introducir los errores en las concentraciones de ácido y base a través de los parámetros  $j_a$  y  $j_b$ , el programa calcula el valor del  $\log [H^+]$ .

5. Se realiza un ajuste por mínimos cuadrados de la forma  $E(v) = a(-\log [H^+]) + b$ .

6. Finalmente, se determinan los valores de  $E_{con}$  y  $s$  para las diferentes combinaciones de  $j_a$  y  $j_b$ .

En las *Tablas 4.3* y *4.4* figuran los resultados obtenidos en una simulación típica. Los valores  $j_i$  se refieren a variaciones comprendidas entre +5% y -5%. A medida que crece la diferencia entre los coeficientes  $j_a$  y  $j_b$ , los parámetros del ajuste se alejan más notablemente de aquellos predichos en los cálculos iniciales. Se observa también que para determinadas combinaciones de  $j_a$  y  $j_b$ , dichas desviaciones son mucho mayores en la región básica que en la ácida, lo cual se ha comprobado, también, experimentalmente. Por último, señalar que ciertas combinaciones de errores sistemáticos en las concentraciones de ácido y base — las que se señalan con un asterisco (\*) en las *Tablas 4.3* y *4.4* — dan lugar a valores crecientes de la pendiente en la región ácida y valores decrecientes en la zona básica, que también ha sido comprobado experimentalmente.

Tabla 4.3

Simulación del calibrado mediante valoración de ácido fuerte (0.01 M) con base fuerte (0.1 M) en la región ácida (\* señala los mismos  $j_a, j_b$  que en la Tabla II),  $r$  es el coeficiente de correlación

$j_a$	$j_b$	$E_{cons}$	$s$	$r$
1.00	1.00	100.003±0.2	-58.999±0.1	1.0000
*1.00	0.99	95.225±2.5	-61.133±0.9	0.9999
*1.05	1.03	92.214±3.3	-63.082±1.3	"
*1.03	1.01	91.514±3.3	-63.160±1.3	"
*1.01	0.99	90.787±3.4	-63.245±1.3	"
*0.99	0.97	90.047±3.4	-63.331±1.3	"
*0.97	0.95	89.282±3.5	-63.421±1.4	"
*1.03	1.00	86.831±4.0	-65.279±1.6	"
*1.00	0.97	85.576±4.1	-65.467±1.6	"
*1.05	1.01	83.042±4.5	-67.255±1.8	"
*1.03	0.99	82.126±4.5	-67.416±1.8	"
*1.01	0.97	81.176±4.6	-67.586±1.8	"
*0.99	0.95	80.187±4.7	-67.768±1.8	"
*1.05	1.00	78.411±4.9	-69.373±1.9	"
*1.00	0.95	75.760±5.1	-69.908±2.0	"
*1.05	0.99	73.724±5.3	-71.523±2.2	"
*1.03	0.97	72.566±5.4	-71.778±2.2	"
*1.01	0.95	71.383±5.5	-72.039±2.2	"
1.05	0.97	64.194±6.0	-75.913±2.4	"
1.03	0.95	62.809±6.0	-76.258±2.4	"
1.01	1.00	58.291±6.3	-79.389±2.6	"
1.05	0.95	54.449±6.5	-80.428±2.7	"
1.00	1.01	104.752±2.6	-56.887±1.0	"
0.99	1.00	104.552±2.6	-56.865±1.0	"
1.03	1.05	109.915±3.6	-54.912±1.4	"
1.01	1.03	109.628±3.7	-54.832±1.4	"
0.99	1.01	109.331±3.7	-54.752±1.4	"
0.97	0.99	109.050±3.8	-54.662±1.5	"
0.95	0.97	108.761±3.8	-54.572±1.5	"
1.00	1.03	114.205±4.6	-52.709±1.8	"
0.97	1.00	113.947±4.7	-52.516±1.8	"
1.01	1.05	118.954±5.4	-50.721±2.1	"
0.99	1.03	118.893±5.5	-50.555±2.1	"
0.97	1.01	118.839±5.6	-50.383±2.1	"
0.95	0.99	118.798±5.7	-50.203±2.2	"
1.00	1.05	123.643±6.3	-48.578±2.4	"
0.95	1.00	123.824±6.6	-48.033±2.5	"
0.99	1.05	128.480±7.1	-46.390±2.7	"
0.97	1.03	128.669±7.3	-46.132±2.7	"
0.95	1.01	128.876±7.4	-45.864±2.8	"
0.97	1.05	138.660±8.9	-41.864±3.3	"
0.95	1.03	139.140±9.1	-41.501±3.4	"
0.95	1.05	149.799±11.0	-37.038±4.0	"

Tabla 4.4

Simulación del calibrado mediante valoración de ácido fuerte (0.01 M) con base fuerte (0.1 M) en la región básica. (\* ha sido descrito en Tabla I),  $r$  es el coeficiente de correlación

$j_a$	$j_b$	$E_{const}$	$s$	$r$
1.00	1.00	99.994±0.3	58.998±0.1	1.0000
1.00	1.01	111.008±5.6	63.569±1.2	0.9999
0.99	1.00	111.394±3.6	63.615±1.2	"
1.03	1.05	120.048±4.7	67.753±1.7	"
1.01	1.03	121.029±4.8	67.925±1.7	"
0.99	1.01	122.026±4.8	68.098±1.7	"
0.97	0.99	123.062±4.9	68.281±1.7	"
0.95	0.97	124.119±4.9	68.466±1.7	"
0.97	1.00	133.460±5.7	72.725±2.0	"
1.01	1.05	140.547±6.1	76.380±2.2	"
0.99	1.03	141.974±6.2	76.714±2.2	"
0.97	1.01	143.435±6.3	77.056±2.2	"
0.95	0.99	144.962±6.3	77.418±2.3	"
1.00	1.05	150.566±6.6	80.664±2.4	"
0.95	1.00	154.783±6.8	81.733±2.4	"
0.99	1.05	160.442±7.0	84.931±2.6	"
0.97	1.03	162.314±7.0	85.432±2.6	"
0.95	1.01	164.231±7.1	85.946±2.6	"
0.97	1.05	179.883±7.5	93.444±2.8	"
0.95	1.03	182.146±7.6	94.098±2.8	"
0.95	1.05	198.899±7.9	101.919±3.0	"
1.01	1.00	88.296±4.0	54.327±1.4	"
*1.00	0.99	88.411±4.0	54.279±1.4	"
*1.05	1.03	76.254±6.0	49.845±2.0	"
*1.03	1.01	76.209±6.0	49.662±2.0	"
*1.01	0.99	76.146±6.1	49.469±2.0	"
*0.99	0.97	76.072±6.2	49.270±2.1	"
*0.97	0.95	75.971±6.3	49.059±2.1	"
*1.03	1.00	63.537±8.0	44.686±2.6	"
*1.00	0.97	62.916±8.2	44.225±2.7	"
*1.05	1.01	50.535±4.7	39.830±3.3	"
*1.03	0.99	49.766±10.0	39.414±3.3	"
*1.01	0.97	48.947±10.0	38.980±3.4	"
*0.99	0.95	48.069±11.0	38.525±3.4	"
*1.05	1.00	35.606±12.0	34.253±4.0	"
*1.00	0.95	32.207±13.0	32.756±4.2	"
*1.05	0.99	17.850±16.0	27.864±5.0	"
*1.03	0.97	15.679±16.0	27.024±5.1	"
*1.01	0.95	13.288±17.0	26.116±5.3	"

#### 4.2.1.2. Calibrado del electrodo a distintas fuerzas iónicas

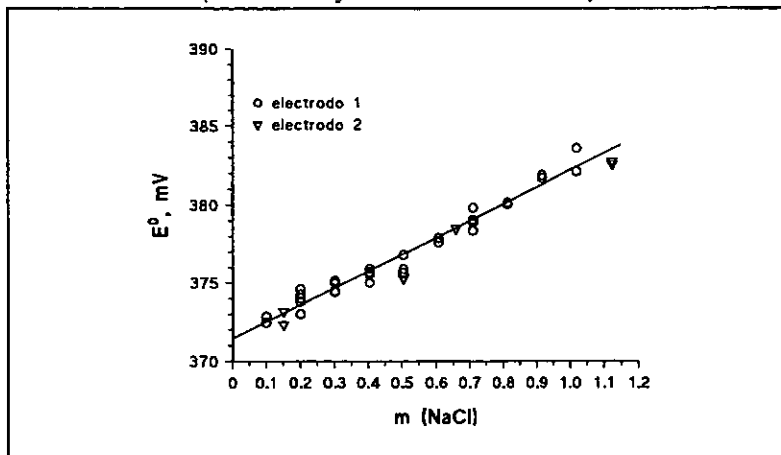
Se empleó para ello uno de los métodos mencionados en el apartado sobre el calibrado del electrodo de vidrio: *adición de ácido fuerte (HCl) sobre disoluciones del electrolito soporte* variando la fuerza iónica.

Para transformar los datos de concentración de la escala de molaridad a molalidad se hizo uso de las tablas que se incluyen en el *Apéndice I* y de las funciones de ajuste obtenidas a partir de ellas.

Se realizó el calibrado del electrodo de vidrio combinado para cada valor de la fuerza iónica, con lo que se obtuvieron una serie de valores del potencial formal,  $E''$ , que se ajustaron a una función de  $I$  que permitiera determinar, por interpolación, el valor de  $E''$  para cualquier valor de la fuerza iónica.

El calibrado del electrodo de vidrio en NaCl se llevó a cabo a diferentes fuerzas iónicas. Tras un primer grupo de experiencias se efectuó un cambio de electrodo —por otro de la misma marca y modelo— y se repitieron, nuevamente, algunos de los calibrados; se comprobó que

*Figura 4.2*  
*Potencial formal frente a la fuerza iónica*  
*(Electrodos 1 y 2 en disolución de NaCl)*



se podían ajustar perfectamente junto a los obtenidos con el primer electrodo usado. Les hemos llamado *electrodo 1* y *electrodo 2* y hemos representado los valores de  $E''$  ( $E^0$  en las figuras) obtenidos frente a la fuerza iónica, tal y como se ilustra en la *Figura 4.2*. El mejor ajuste conseguido —tomando los valores medios para cada fuerza iónica— es la línea recta:

$$E'' = 371.37(\pm 0.26) + 10.69(\pm 0.39) \cdot I$$

$$(r = 0.993)$$

*Tabla 4.5*  
Valores de potencial formal obtenidos en el  
calibrado de los electrodos 1 y 2 en NaCl

<i>I, m</i>	<i>E'', mV</i>	<i>I, m</i>	<i>E'', mV</i>	<i>I, m</i>	<i>E'', mV</i>
0.10	372.86	0.40	375.92	0.81	380.15
	372.86		375.01		380.05
	372.46		375.71	0.92	381.86
0.20	374.25	375.56	381.70		
	373.01	0.51	375.87	1.02	383.18
	373.81		375.65		372.34
0.30	374.60	0.61	377.62	<i>Electrodo 2</i>	
	375.13		377.62	0.15	373.18
	374.42	377.89	372.34		
0.40	374.49	0.71	379.04	0.51	375.32
	375.66		378.88	0.66	378.53
	375.64	379.83	1.12	382.76	
	375.69	378.37	382.60		

Los valores de las pendientes al variar la fuerza iónica se muestran en la *Figura 4.3*. Se observa que todos ellos se sitúan en torno a un valor medio  $\bar{s} = 59.26 \pm 0.06$ .

Figura 4.3  
Pendiente frente a fuerza iónica  
(Electrodos 1 y 2 en disolución de NaCl)

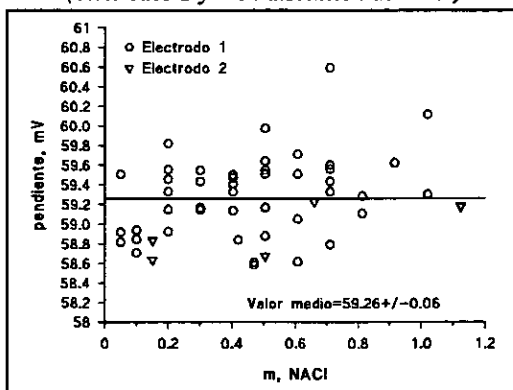


Tabla 4.6  
Valores de las pendientes obtenidos en el calibrado de  
los electrodos de vidrio combinados 1 y 2 en disolución de NaCl

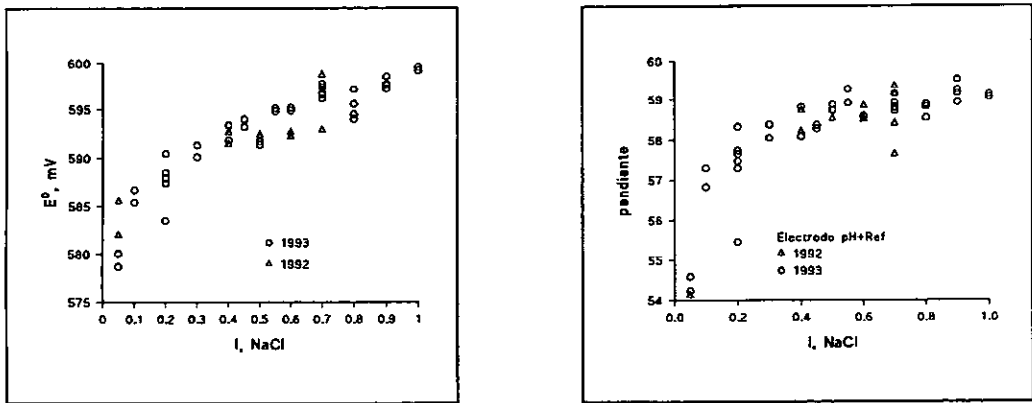
$I, m$	$s, mV$	$I, m$	$s, mV$	$I, m$	$s, mV$
5.0E-2	5.8821E+1	4.04E-1	5.9476E+1	7.1E-1	6.0595E+1
	5.8921E+1		5.9409E+1		5.9331E+1
	5.9509E+1		5.9139E+1		5.9562E+1
1.0E-1	5.8713E+1	4.2E-1	5.8842E+1		5.9436E+1
	5.885E+1	4.7E-1	5.8614E+1	8.13E-1	5.9286E+1
	5.8942E+1		5.8589E+1		5.911E+1
2.01E-1	5.9825E+1	5.05E-1	5.9977E+1	9.16E-1	5.9626E+1
	5.9459E+1		5.9644E+1		5.9623E+1
	5.8927E+1		5.8881E+1	1.02E+0	6.0119E+1
	5.9151E+1		5.9169E+1		5.9304E+1
	5.9334E+1		5.9512E+1		
	5.9558E+1		5.9551E+1		
3.02E-1	5.9168E+1		5.9168E+1		
	5.9437E+1	6.07E-1	5.9054E+1	1.51E-1	5.864E+1
	5.9163E+1		5.8621E+1		5.884E+1
	5.9551E+1		5.9512E+1	5.05E-1	5.868E+1
	5.9147E+1		5.9715E+1	6.59E-1	5.923E+1
4.04E-1	5.9504E+1	7.1E-1	5.9602E+1	1.124E+0	5.919E+1
	5.9332E+1		5.8796E+1		5.918E+1



Los resultados anteriores pueden compararse con los obtenidos para el calibrado de un sistema electrodo diferente, consistente en un electrodo de pH **ORION** modelo **ROSS 81-01** y un electrodo de referencia de doble unión **ORION** modelo **90-02** en NaCl. Los valores de  $E''$  y de la pendiente para este último sistema electrodo se han representado en la *Figura 4.4*.

*Figura 4.4*

*Representación del potencial formal y de la pendiente frente a la fuerza iónica  
(Electrodo ORION de pH 81-01 ROSS y electrodo de referencia ORION 90-02 en disolución de NaCl)*



Puede observarse que, a diferencia de lo que ocurría para el electrodo de vidrio combinado, la pendiente que se obtiene para la pareja de electrodo indicador de pH y electrodo de referencia presenta una tendencia creciente a medida que aumenta la fuerza iónica. Este hecho se traduce en valores erróneos de los  $pK^*$ s calculados a través del programa **MINIQUAD** [111] ya que la versión de que se disponía no contemplaba la posibilidad de introducir la pendiente como una variable del sistema. No obstante se obtienen valores de la pendiente que no difieren excesivamente del valor de la pendiente de Nernst, por lo que el valor real no difiere mucho del valor considerado por el **MINIQUAD**.

**Tabla 4.7**  
**Valores del potencial formal obtenidos en el calibrado de la pareja de electrodos**  
**pH+referencia en experiencias realizadas en 1992 y 1993 en disolución de NaCl**

<i>I,m</i>	<i>E'',mV</i>	<i>I,m</i>	<i>E'',mV</i>	<i>I,m</i>	<i>E'',mV</i>
5.0E-2	5.8007E+2	5.0E-1	5.9179E+2	9.0E-1	5.9723E+2
	5.7872E+2		5.9141E+2		5.9778E+2
1.0E-1	5.8671E+2		5.9512E+2		5.9862E+2
	5.8543E+2		5.9484E+2	1.0E+0	5.9958E+2
2.0E-1	5.8353E+2	6.0E-1	5.9517E+2		5.9925E+2
	5.8743E+2		5.949E+2	<i>Datos de 1992</i>	
	5.8798E+2	7.0E-1	5.9782E+2		
	5.8796E+2		5.9659E+2	5.0E-2	5.8554E+2
	5.9049E+2		5.9747E+2		5.8201E+2
	5.8852E+2		5.9678E+2	4.0E-1	5.9266E+2
2.5E-1	5.9077E+2		5.9617E+2		5.9144E+2
	5.903E+2	8.0E-1	5.9557E+2	5.0E-1	5.9238E+2
3.0E-1	5.9137E+2		5.9449E+2	6.0E-1	5.9225E+2
	5.9014E+2		5.9719E+2		5.9271E+2
4.0E-1	5.9188E+2		5.9404E+2	7.0E-1	5.9291E+2
	5.9343E+2	8.5E-1	5.9955E+2		5.9703E+2
4.5E-1	5.9402E+2		5.9912E+2		6.0852E+2
	5.9327E+2	9.0E-1	5.9767E+2		5.9879E+2

Se repitió el mismo procedimiento para el calibrado de los electrodos de vidrio combinados 1 y 2 en agua de mar sintética, ASW. Las primeras pruebas se realizaron para llevar a cabo el estudio de la glicina en este medio iónico (*electrodo 1*). Pueden verse los valores de potencial formal y pendiente en la *Figura 4.5*.

$$\text{Electrodo 1: } \begin{aligned} \overline{E''} &= 376.51 \pm 0.49 \\ \overline{s} &= 60.51 \pm 0.13 \end{aligned}$$

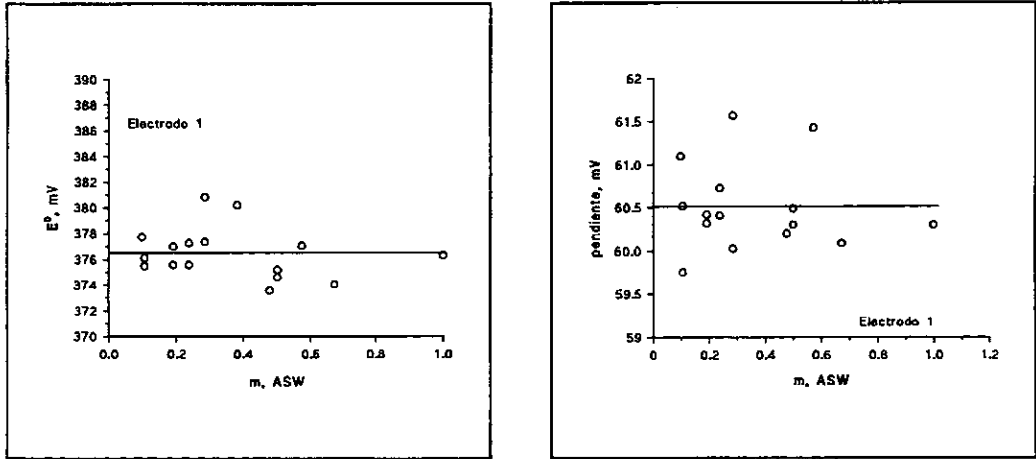
Tabla 4.8  
Valores de la pendiente obtenidos en el calibrado de la pareja de electrodos  
pH+referencia en disolución de NaCl (experiencias realizadas en 1992 y 1993)

$I, m$	$s, mV$	$I, m$	$s, mV$	$I, m$	$s, mV$
5.0E-2	5.459E+1	5.0E-1	5.873E+1	9.0E-1	5.926E+1
	5.424E+1		5.891E+1	1.0E+0	5.907E+1
1.0E-1	5.731E+1		5.928E+1		5.914E+1
	5.683E+1	6.0E-1	5.857E+1	<i>Datos de 1992</i>	
2.0E-1	5.546E+1		5.859E+1	5.0E-2	5.412E+1
	5.73E+1	7.0E-1	5.879E+1		5.365E+1
	5.774E+1		5.872E+1	4.0E-1	5.872E+1
	5.765E+1		5.916E+1		5.82E+1
	5.833E+1		5.892E+1	5.0E-1	5.852E+1
	5.748E+1		5.881E+1	6.0E-1	5.85E+1
3.0E-1	5.838E+1	8.0E-1	5.886E+1		5.883E+1
	5.805E+1		5.854E+1	7.0E-1	5.763E+1
4.0E-1	5.809E+1		5.881E+1		5.915E+1
	5.881E+1		5.889E+1		5.935E+1
4.5E-1	5.837E+1	9.0E-1	5.954E+1		5.84E+1
	5.829E+1		5.917E+1		
5.0E-1	5.887E+1		5.893E+1		

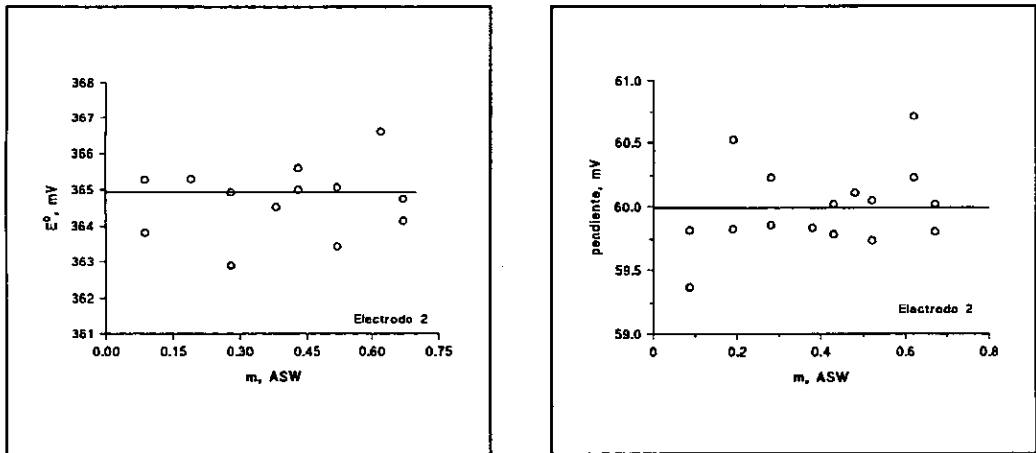
Al no observar ninguna tendencia clara para la variación de ambas magnitudes,  $E''$  y  $s$ , con la fuerza iónica, se trabajó con los valores medios. Para las restantes experiencias realizadas en ASW se empleó un nuevo electrodo de vidrio combinado (*electrodo 2*), obteniéndose valores de  $E''$  y de la pendiente algo diferentes de los mostrados en la *Figura 4.5*, si bien también mostraban una dispersión en torno a un valor medio, como puede apreciarse en la *Figura 4.6*.

$$\begin{aligned} \text{Electrodo 2: } \quad \bar{E}'' &= 365.09 \pm 0.31 \\ \bar{s} &= 60.99 \pm 0.08 \end{aligned}$$

**Figura 4.5**  
**Representación del potencial formal y la pendiente frente a la fuerza iónica**  
**(Electrodo 1. Radiometer combinado GK2401C en ASW)**



**Figura 4.6**  
**Representación del potencial formal y la pendiente frente a la fuerza iónica**  
**(Electrodo 2. Radiometer combinado GK2401C en ASW)**



**Tabla 4.9**  
**Valores del potencial formal y de la pendiente obtenidos en el calibrado del electrodo 1 de vidrio combinado en ASW**

<i>I, m</i>	<i>E''</i> , mV	<i>s</i> , mV
9.7E-2	3.7773E+2	6.1102E+1
1.05E-1	3.7551E+2	5.976E+1
	3.7615E+2	6.052E+1
1.9E-1	3.7701E+2	6.042E+1
	3.756E+2	6.032E+1
2.37E-1	3.756E+2	6.041E+1
	3.7726E+2	6.073E+1
2.84E-1	3.8084E+2	6.157E+1
	3.7736E+2	6.003E+1
3.81E-1	3.8022E+2	-
4.77E-1	3.7358E+2	6.02E+1
5.0E-1	3.7521E+2	6.049E+1
	3.7464E+2	6.03E+1
5.73E-1	3.7706E+2	6.143E+1
6.73E-1	3.7406E+2	6.009E+1
1.0E+0	3.7632E+2	6.03E+1

**Tabla 4.10**  
**Valores del potencial formal y de la pendiente obtenidos en el**  
**calibrado del electrodo 2 de vidrio combinado en ASW**

$I, m$	$E'', mV$	$s, mV$
8.7E-2	3.6528E+2	5.982E+1
	3.6382E+2	5.937E+1
1.9E-1	3.67E+2	6.052E+1
	3.653E+2	5.983E+1
2.8E-1	3.6493E+2	6.023E+1
	3.6289E+2	5.986E+1
3.8E-1	3.6452E+2	5.984E+1
4.3E-1	3.6561E+2	6.002E+1
	3.6501E+2	5.979E+1
4.8E-1	3.6557E+2	6.011E+1
5.2E-1	3.6507E+2	5.974E+1
	3.6344E+2	6.005E+1
6.2E-1	3.6759E+2	6.071E+1
	3.6658E+2	6.023E+1
6.7E-1	3.6415E+2	5.981E+1
	3.6475E+2	6.002E+1

### 4.2.3. Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a equilibrios ácido-base

#### 4.2.3.1. Un primer ejemplo:

#### Protonación de la TEA en disolución de KCl

Consideremos el equilibrio de disociación de la forma protonada de la trietanolamina (TEA) [28]:  $\text{TEAH}^+ \rightleftharpoons \text{TEA} + \text{H}^+$ , cuya constante termodinámica viene dada por la ecuación:

$$K^T = \frac{[\text{TEA}][\text{H}^+]}{[\text{TEAH}^+]} \frac{\gamma_{\text{TEA}}\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{TEAH}^+}} = K^* K^\gamma \quad (255)$$

donde los  $\gamma_i$  son los coeficientes de actividad para las especies involucradas en el equilibrio. Las ecuaciones de Pitzer correspondientes a dichos coeficientes de actividad son las siguientes:

$$\ln \gamma_{\text{TEAH}^+} = f^I + 2 \sum_a m_a [B_{\text{TEAH}^+ a} + EC_{\text{TEAH}^+ a}] + \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca} + C_{ca}] \quad (256)$$

$$\ln \gamma_{\text{H}^+} = f^I + 2 \sum_a m_a [B_{\text{H}^+ a} + EC_{\text{H}^+ a}] + 2 \sum_c m_c \theta_{\text{H}^+ c} + \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca} + C_{ca} + \psi_{\text{H}^+ ca}] \quad (257)$$

$$\ln \gamma_{\text{TEA}} = 2 \lambda m \quad (258)$$

donde  $m$  es la molalidad, y  $E = \sum m_c z_c = \sum m_a |z_a|$  es la molalidad equivalente —los subíndices  $a$  y  $c$  se refieren a los aniones y cationes presentes en la disolución—  $B$  y  $C$  son el segundo y tercer coeficiente del virial y son funciones de la fuerza iónica,  $\theta$  y  $\psi$  están relacionados con las interacciones dobles entre iones del mismo signo e interacciones triples, respectivamente. El coeficiente de actividad de la especie neutra se considera proporcional a la fuerza iónica de la disolución.

$$B_{MX} = \beta_{MX}^0 + \frac{\beta_{MX}^1}{2I} [1 - (1 + 2\sqrt{I})\exp(-2\sqrt{I})] \quad (259)$$

$$\beta_{MX}^1 = \frac{\partial B_{MX}}{\partial I} = \frac{\beta_{MX}^1}{2I^2} [-1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I)\exp(-2\sqrt{I})] \quad (260)$$

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2|z_M z_X|^{1/2}} \quad (261)$$

donde MX son dos especies genéricas de carga opuesta.

Tomando logaritmos en la ecuación (255) y sustituyendo en ella las ecuaciones (259-261) se llega a:

$$F_{TEA}(I) = \ln K^T + (\beta^0 - \lambda)f^{(1)} + \beta^1 f^{(2)} + C^\phi f^{(3)} \quad (262)$$

Las funciones F(I) agrupan todos los coeficientes conocidos para el electrolito soporte:

$$F_{TEA}(I) = \ln K^* + (\beta_{HCl}^0 + \theta_{HK})f^{(1)} + \beta_{HCl}^1 f^{(2)} + (C_{HCl}^\phi + \psi_{HKCl})f^{(3)} \quad (263)$$

donde las funciones  $f^{(i)}$  son:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= 2I \\ f^{(2)} &= 1 - (1 + 2\sqrt{I})\exp(-2\sqrt{I}) \\ f^{(3)} &= I^2 \end{aligned} \quad (264)$$

Los valores de algunos de los parámetros, extraídos de las referencias [125],[126] son los siguientes:

$$\begin{aligned} \beta_{HCl}^0 &= 0.1775 & \beta_{HCl}^1 &= 0.2945 & C_{HCl}^\phi &= 0.00080 \\ \theta_{HK} &= 0.005 & \psi_{HKCl} &= -0.007 \\ \ln K_{TEA}^T &= -17.891 \end{aligned} \quad (265)$$

Un ajuste lineal de la ecuación (262) permite el cálculo de los parámetros de interacción entre



la  $\text{TEAH}^+$  y los aniones y cationes del electrolito (Tabla 4.12) y conduce a una dependencia del  $\text{pK}_{\text{TEA},m}^*$  —el subíndice  $m$  indica escala molal— con la fuerza iónica de la forma:

$$\text{pK}_{\text{TEA},m}^* = 7.761(0.06) + 0.181(0.425)f^{(1)} - 0.178(0.978)f^{(2)} + 0.015(0.287)f^{(3)} \quad (266)$$

donde se han incluido entre paréntesis los errores que acompañan a cada uno de los parámetros calculados.

Tabla 4.11

Potenciales formales y pendientes medidos en medio ácido a diferentes valores de la fuerza iónica en el proceso de calibrado del electrodo y  $\text{pK}^*$ s de la TEA en las escalas de molalidad y molaridad (entre paréntesis la desviación media) y los residuos que se obtienen cuando se incluye y cuando se desprecia el término en  $I^2$

$I^{(a)}$	$E'', \text{ mV}$	$-s, \text{ mV}$	$\text{pK}_m^*/\text{pK}_c^*$	residuos con $C^\phi$	residuos sin $C^\phi$
0.00 <sup>(b)</sup>			7.770		
0.10/0.10	568.07	58.939	7.747/7.750( $\pm 0.059$ )	-0.025	-0.024
0.25/0.25	561.80	58.492	7.808/7.811( $\pm 0.006$ )	0.006	0.007
0.51/0.50	565.58	59.756	7.930/7.937( $\pm 0.004$ )	0.062	0.063
0.77/0.75	564.10	58.705	7.853/7.863( $\pm 0.007$ )	-0.092	-0.093
1.03/1.00	571.90	59.392	8.062/8.075( $\pm 0.006$ )	0.031	0.030
1.30/1.25	577.19	60.079	8.144/8.161( $\pm 0.032$ )	0.022	0.021
1.57/1.50	577.96	60.194	8.207/8.227( $\pm 0.013$ )	-0.013	-0.012

<sup>(a)</sup> Fuerza iónica expresada en molalidad (mol/Kg disolvente)/molaridad (mol/l disolución)

<sup>(b)</sup> Valor de  $\text{pK}^*$  extrapolado tomado de la ref. [126] y empleado en el ajuste junto con los datos experimentales

Por otra parte, puesto que se ha trabajado a fuerza iónica menor que  $2m$ , se efectuó, además, el ajuste de la ecuación (262) despreciando el término en  $C^\phi$  [125]. La ecuación obtenida en este caso es:

$$\text{pK}_{\text{TEA},m}^* = 7.763(0.054) + 0.203(0.064)f^{(1)} - 0.228(0.285)f^{(2)} \quad (267)$$

que presenta unos errores en el ajuste ( $\sigma$ ) ligeramente más pequeños que cuando se realiza el ajuste según el modelo completo (con el término en  $C^\phi$ ). Sin embargo, con ambas ecuaciones se obtienen valores razonables de los residuos (Tabla 4.11) —  $\text{pK}_{\text{exp}} - \text{pK}_{\text{cal}}$  — que

se encuentran dentro de los márgenes de error comúnmente admitidos en este tipo de medidas [19]. De los resultados anteriores se puede concluir que las ecuaciones de Pitzer predicen los valores de  $pK^*$  dentro del error experimental aceptado (Figura 4.7).

Los cálculos se llevaron a cabo empleando los valores de fuerza iónica y  $pK^*$  en la escala de molalidad. Estos valores se obtuvieron a partir de los correspondientes valores en la escala de molaridad mediante las oportunas ecuaciones de conversión de escala para el electrolito empleado [127]:

$$m = 6.3359 \cdot 10^{-4} + 0.99778c + 0.032831c^2 \quad (\text{KCl}) \quad (268)$$

(para  $c < 1.7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

donde  $m$  es la concentración en molalidad y  $c$  en molaridad. La conversión del  $pK^*$  se hizo a través de la relación indicada en el Apéndice I. Comparando los parámetros que se obtienen con y sin la conversión de los datos experimentales a la escala de molalidad se observa que no existen diferencias significativas. De hecho se comprueba que tales diferencias son incluso menores que las debidas a la inclusión o eliminación de nuevas variables en el ajuste (Tabla 4.12).

Figura 4.7

Representación de los  $pK^*$ s de la TEA frente a la fuerza iónica a 25°C en disolución de KCl:  $\circ$  Puntos experimentales,  $\blacktriangle$  valores calculados a partir de la ecuación (266), — valores calculados a partir de la ecuación (267)

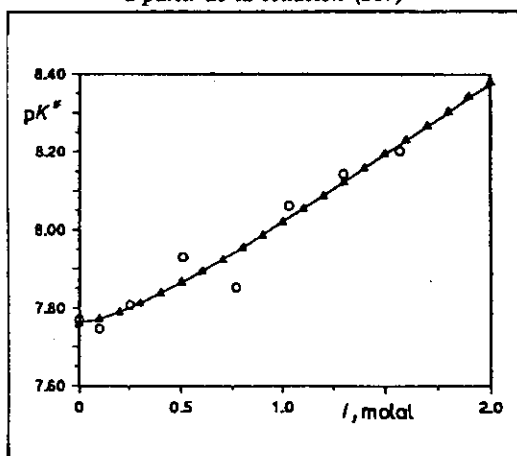


Tabla 4.12  
 Parámetros de Pitzer obtenidos para el  $pK^*$  de la TEA en KCl en escala de molalidad ( $m$ ) y molaridad ( $c$ ), con y sin el parámetro  $C^\phi$ . Entre paréntesis se han incluido los errores que acompañan a cada uno de los parámetros <sup>(1)</sup>

ecu. n°	$\beta^0-\lambda$		$\beta^1$		$C^\phi$		$\sigma$	
	$m$	$c$	$m$	$c$	$m$	$c$	$m$	$c$
12	-0.225 (0.426)	-0.234 (0.425)	0.717 (0.980)	0.705 (0.978)	-0.038 (0.288)	-0.042 (0.287)	0.06	0.06
13	-0.271 (0.064)	-0.286 (0.064)	0.819 (0.285)	0.819 (0.285)	-	-	0.05	0.05

<sup>(1)</sup> Los valores del  $pK^*$  extrapolado que se obtienen son para la ec. (266)  $pK_m^* = 7.761 \pm 0.061$ ,  $pK_c^* = 7.761 \pm 0.060$  y para la ec. (267)  $pK_m^* = 7.762 \pm 0.054$ ,  $pK_c^* = 7.763 \pm 0.054$

Un aspecto que llama la atención en la *Tabla 4.12* son los elevados errores en los parámetros de la regresión, si bien resultan compatibles con errores aceptables del ajuste ( $\sigma$ ). Por otro lado, en algunos artículos revisados se observa que, generalmente, no se incluyen los errores en los parámetros y cuando se hace, se comprueba que son, también, excesivamente elevados [128], [129].

Estos hechos nos han llevado a realizar, en un apartado posterior (4.2.3), un estudio del comportamiento de las ecuaciones del modelo de Pitzer y su respuesta cuando se introducen errores en la fuerza iónica, en el  $pK^*$  experimental, variaciones del intervalo de ajuste, etc.

#### 4.2.2.2. Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a datos de equilibrios publicados por otros autores

---

Puesto que nuestra intención era aplicar el formalismo de Pitzer a equilibrios ácido-base de sustancias orgánicas y, más concretamente, a aminoácidos, nos pareció interesante comprobar la capacidad de estas ecuaciones para ajustar este tipo de datos experimentales. Para ello, se tomaron datos experimentales de  $pK^*$  que aparecían en la bibliografía [16],[130] y que habían sido tratados con otros modelos. Dichos valores corresponden a aminoácidos y ácidos carboxílicos.

De forma general, podemos escribir el equilibrio de ionización de algunos aminoácidos y ácidos carboxílicos como:



con una constante de equilibrio:

$$K_i^T = K_i^* \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{H_{n-1}A}}{\gamma_{H_n A}} \quad (270)$$

La aplicación del formalismo de Pitzer a los aminoácidos glicina, l-leucina, l-serina y l-treonina en  $KNO_3$  —de la misma forma que se indicó en el *Capítulo 1*— conduce a las siguientes expresiones:

$$pK_1^* + [MED]_I = pK_1^T + A_1 f^{(1)} + B_1 f^{(2)} + C_1 f^{(3)} \quad (271)$$

$$pK_2^* - D_2 f^{(4)} - E_2 f^{(5)} + [MED]_{II} = pK_2^T + A_2 f^{(1)} + B_2 f^{(2)} + C_2 f^{(3)} \quad (272)$$

donde  $A_i$ ,  $B_i$  y  $C_i$  incluyen los coeficientes de interacción que se quieren determinar,  $D_2 = 2/\ln 10$ ,  $E_2 = 2\beta_{KNO_3}^1/\ln 10$  y los  $[MED]_I$  incluyen todos los términos conocidos [131], es decir, los parámetros de interacción que aparecen en la literatura para las sales más comúnmente usadas como medio iónico. En este caso en particular:

$$[MED]_I = \frac{1}{\ln 10} \left[ (\beta_{HNO_3}^0 + \theta_{HK}) f^{(1)} + \beta_{HNO_3}^1 f^{(2)} + (C_{HNO_3}^\phi + \Psi_{HKNO_3}) f^{(3)} \right] \quad (273)$$

$$[MED]_{II} = \frac{1}{\ln 10} \left[ (\beta_{HNO_3}^0 + \theta_{HK}) f^{(1)} + \beta_{HNO_3}^1 f^{(2)} + (C_{HNO_3}^\phi + C_{KNO_3}^\phi + \Psi_{HKNO_3}) f^{(3)} \right] \quad (274)$$

Para los ácidos carboxílicos que se estudian en la referencia [132] las ecuaciones resultantes para el modelo de Pitzer son análogas a las que definen el segundo  $pK^*$  de los aminoácidos. Los ácidos carboxílicos analizados son los que se indican en la *Tabla 4.13* y el electrolito empleado como medio iónico es el  $Et_4NI$ . Los coeficientes de interacción conocidos en este caso son:

$$\beta_{Et_4NI}^0, \beta_{Et_4NI}^1, C_{Et_4NI}^\phi$$

$$\beta_{HI}^0, \beta_{HI}^1, C_{HI}^\phi$$

En la parte derecha de las ecuaciones (271) y (272) aparece una función de varias variables cuyos coeficientes pueden determinarse utilizando el método general de mínimos cuadrados. Para los cálculos se ha empleado el paquete estadístico SOLO [114] de BMDP. Los resultados para cada sustancia se muestran en las *Tablas 4.14-4.18*.

Tabla 4.13  
 Ácidos carboxílicos recogidos de la referencia [130]  
 y que han servido de base para el presente análisis

Monocarboxílicos	Dicarboxílicos	Tricarboxílicos	Tetracarboxílicos
Fórmico	Oxálico	1,2,3-Bencenotricarboxílico	Piromelítico
Acético	Malónico	1,2,4-Bencenotricarboxílico	
Propiónico	Succínico		
Salicílico	Tartárico		
Fenoxiacético	Maleico		
	Málico		
	Itacónico		
	Oxidiacético		
	Tiodiacético		
	Tiodipropiónico		
	Ftálico		

Tabla 4.14  
 Parámetros de Pitzer obtenidos para los aminoácidos de la referencia [16],  
 calculados para según ecuaciones (271) y (272) —sin los parámetros  $C^{\circ}$ ,  $\Psi$  y  $\theta$

aminoácidos	$pK_1^{\circ}$	$A_1^{\circ}$	$B_1^{\circ}$	$\sigma$
gli	$2.34 \pm 0.01$	$-1.7 \pm 0.2$	$3.9 \pm 0.6$	0.001
leu	$2.305 \pm 0.007$	$-2.3 \pm 0.1$	$5.6 \pm 0.3$	0.007
ser	$1.997 \pm 0.006$	$-3.1 \pm 0.1$	$7.0 \pm 0.3$	0.005
tre	$2.23 \pm 0.01$	$-1.1 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.4$	0.009
	$pK_2^{\circ}$	$A_2^{\circ}$	$B_2^{\circ}$	$\sigma$
gli	$9.87 \pm 0.01$	$0.4 \pm 0.2$	$0.4 \pm 0.6$	0.010
leu	$10.022 \pm 0.009$	$-0.3 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.4$	0.008
ser	$9.369 \pm 0.009$	$-0.4 \pm 0.1$	$2.5 \pm 0.4$	0.008
tre	$9.260 \pm 0.009$	$0.3 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.4$	0.008

Tabla 4.15  
Parámetros de Pitzer para el primer equilibrio de los ácidos monocarboxílicos

Ácidos carboxílicos	$pK^t$	$A'$	$B'$	$\sigma$
Fórmico	$3.735 \pm .001$	$-0.11 \pm .02$	$0.762 \pm .009$	.001
Acético	$4.750 \pm .001$	$-.011 \pm .007$	$0.75 \pm 0.03$	.001
Propión.	$4.868 \pm .001$	$0.059 \pm .005$	$0.76 \pm 0.02$	.001
Salicil.	$2.946 \pm .001$	$-0.144 \pm .006$	$0.75 \pm 0.02$	.001
Fen.Acét.	$3.120 \pm .001$	$0.07 \pm .01$	$0.90 \pm 0.05$	.002

Tabla 4.16  
Parámetros de Pitzer para el primer equilibrio de los ácidos di, tri y tetracarboxílicos

Ácidos carboxílicos	$pK_1^t$	$A_1'$	$B_1'$	$\sigma$
Malónico	$2.844 \pm 0.004$	$.04 \pm .02$	$.72 \pm .07$	.003
Succínico	$4.209 \pm 0.001$	$.049 \pm .007$	$.75 \pm 0.02$	.001
Tartárico	$3.031 \pm 0.001$	$.029 \pm .003$	$.76 \pm 0.01$	.001
Maleico	$1.934 \pm 0.002$	$.066 \pm .009$	$.75 \pm 0.03$	.001
Itacónico	$3.857 \pm 0.005$	$.03 \pm .03$	$.74 \pm .09$	.004
Oxidacético	$3.045 \pm 0.006$	$-.06 \pm .03$	$.79 \pm .12$	.005
Tiodiacético	$3.326 \pm 0.002$	$.02 \pm .01$	$.70 \pm .04$	.001
Tiodipropiónico	$4.102 \pm 0.002$	$.104 \pm .009$	$.75 \pm .03$	.003
Ftálico	$2.947 \pm 0.001$	$.088 \pm .008$	$.75 \pm .03$	.001
Málico	$3.464 \pm 0.001$	$-.001 \pm .006$	$.754 \pm .001$	.001
Cítrico	$3.128 \pm 0.001$	$-.002 \pm .004$	$.75 \pm .01$	.001
1,2,3-Benc. tric.	$2.850 \pm 0.003$	$.15 \pm .02$	$.79 \pm .06$	.002
1,2,4-Benc. tric.	$2.485 \pm 0.001$	$.095 \pm .003$	$.75 \pm .01$	.001
Piromelítico	$1.820 \pm 0.003$	$.15 \pm .02$	$.79 \pm .06$	.002

Tabla 4.17  
Parámetros de Pitzer para el segundo equilibrio de ácidos  
di, tri y tetracarboxílicos

Ácidos carboxílicos	$pK_2^T$	$A_2'$	$B_2'$	$\sigma$
Oxálico	4.313±0.002	.11±.01	1.91±.04	.002
Malónico	5.710±0.002	.18±.01	1.90±.03	.001
Succínico	5.649±0.002	.05±.01	1.89±0.04	.001
Tartárico	4.369±0.002	.001±.01	1.90±0.04	.002
Maleico	6.318±0.001	.365±.009	1.89±0.03	.001
Itacónico	5.584±0.002	.08±.01	2.0±.4	.002
Oxidiacético	4.362±0.002	-.002±.010	1.90±.04	.001
Tiodiacético	4.549±0.006	-.05±.03	1.9±.1	.005
Tiodiprop.	5.067±0.004	.02±.02	2.00±.09	.003
Ftálico	5.411±0.002	.36±.01	1.89±.04	.001
Málico	5.107±0.001	.008±.008	1.90±.03	.001
Cítrico	4.777±0.002	.005±.01	1.90±.04	.002
1,2,3-Benc.tric.	4.329±0.003	.08±.02	1.88±.06	.003
1,2,4-Benc.tric.	4.003±0.002	-.12±.08	1.90±.03	.001
Piromelítico	3.063±0.001	-.029±.006	1.81±.02	.001

Tabla 4.18  
Parámetros de Pitzer para el tercer y cuarto equilibrios  
de los ácidos tri- y tetracarboxílicos

ácidos	$pK_3^T$	$A_3'$	$B_3'$	$\sigma$
Cítrico	6.411±0.003	.18±.02	3.05±.06	.002
1,2,3-Benc.tric.	6.269±0.004	.12±.02	2.98±.08	.003
1,2,4-Benc.tric.	5.537±0.002	.19±.01	3.04±.04	.002
Piromelítico	4.852±0.005	.06±.03	2.9±.1	.004
	$pK_4^T$	$A_4'$	$B_4'$	$\sigma$
Piromelítico	6.167±0.004	.10±.02	4.38±.08	.003



Los ajustes se efectuaron eliminando el término cuadrático, que incluye los parámetros de interacción  $C^\phi$ ,  $\psi$  y  $\theta$ . En general, esta aproximación puede realizarse cuando se trabaja a fuerzas iónicas por debajo de 2 molal. Los coeficientes  $A'_i$  y  $B'_i$  que figuran en las tablas se relacionan con los  $A_i$  y  $B_i$  de las ecuaciones (271) y (272) a través del  $\ln 10$  ( $A_i = A'_i \ln 10$  y  $B_i = B'_i \ln 10$ ).

Puede observarse que las ecuaciones de Pitzer para coeficientes de actividad sirven para ajustar —dentro del error experimental— los valores de  $pK^*$  como una función de la fuerza iónica, como lo demuestran los pequeños errores de ajuste ( $\sigma$ ) —ver *Tablas 4.14-4.18* y *Figura 4.8* como ejemplo ilustrativo. Esta cantidad está claramente, y en todos los casos, por debajo del error experimentalmente aceptado en la determinación potenciométrica de constantes de equilibrio ácido-base [19] —unas 0.06 unidades de  $pK$ . Sin embargo, es necesario señalar que los valores de  $\sigma$  observados en los datos analizados son compatibles con errores relativamente grandes en los parámetros  $A_i$  y  $B_i$ , tal y como ya se había puesto de manifiesto previamente al analizar los resultados referentes a la TEA.

Por otra parte, puede apreciarse a partir de las ecuaciones (271) y (272) que, de acuerdo con el formalismo de Pitzer, se obtienen dos tipos de dependencia entre el  $pK$  y la fuerza iónica, según se trate del primer o segundo  $pK$  de los aminoácidos o del  $pK$  de los ácidos carboxílicos. Si se calcula el límite de la pendiente  $d(pK_2^*)/dI$ , se tiene:

$$\lim_{I \rightarrow 0} \frac{d(pK_2^*)}{dI} = -\infty \quad (275)$$

En concordancia con este resultado se observa una elevada pendiente negativa cuando  $I$  se aproxima a cero. Para el resto de los compuestos del mismo tipo analizados se encuentra el mismo comportamiento.

Figura 4.8

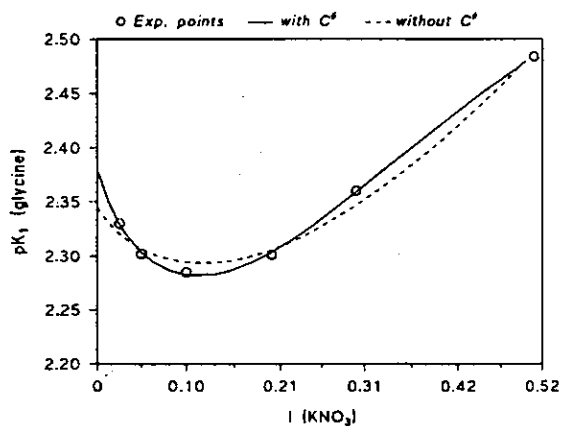
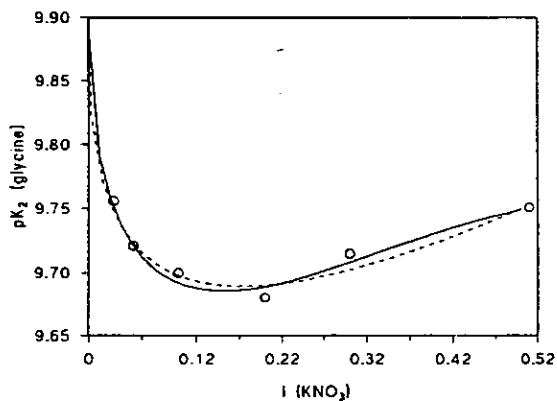
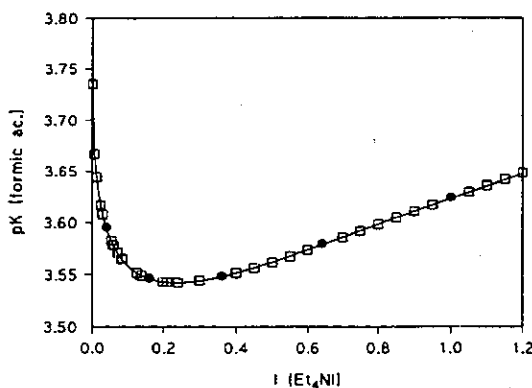


Figura 4.9



Figuras 4.8 y 4.9  
 $pK_1$  y  $pK_2$  vs  $I$  para la glicina [16] a  $25^\circ\text{C}$  (concentración de aminoácido:  $2\text{-}10\text{ mmol dm}^{-3}$ )  
 según las ecuaciones de Pitzer ( $\circ$  Datos experimentales, — ajuste con el término  $C^\circ$   
 y - - - ajuste sin el término  $C^\circ$ )

Figura 4.10  
 $pK^*$  vs  $I$  para el ácido fórmico [130] a 25°C (concentración de ácido: 0.5-1.1 mmol dm<sup>-3</sup>)  
 según las ecuaciones de Pitzer. (● Datos experimentales, — ajuste con el término  $C^{\circ}$   
 y □ ajuste sin el término  $C^{\circ}$ )



En el caso de los ácidos carboxílicos se aprecian ciertas regularidades en los valores de los parámetros obtenidos (Tablas 4.15-4.18). Por ejemplo, se observa que el parámetro  $B_1^*$  posee prácticamente el mismo valor para un mismo tipo de equilibrio de ionización de las distintas sustancias. Teniendo en cuenta que la principal contribución a  $B_1$  proviene de las interacciones de corto alcance entre iones de distinto signo [6], el resultado obtenido sugiere que este tipo de interacción no es específico para el mismo tipo de equilibrio, es decir, depende de las cargas involucradas pero no de otros grupos presentes en la molécula. Este hecho no se manifiesta, sin embargo, en el caso de los aminoácidos aunque en nuestra opinión puede explicarse al considerar que los aminoácidos presentan, en general, una mayor complejidad en su estructura y, probablemente, también al hecho de que los datos son menos precisos (mayor  $\sigma$ ).

### 4.2.3. Respuesta de las ecuaciones de Pitzer a la introducción de errores: Simulación del modelo

#### 4.2.3.1. Introducción

Las ecuaciones de Pitzer han sido ampliamente usadas para expresar cómo varían los coeficientes osmóticos y de actividad en función de la fuerza iónica. Sin embargo, hay pocas referencias sobre su uso en el análisis de equilibrios ácido-base o para expresar constantes de estabilidad de complejos que, a menudo, se determinan potenciométricamente empleando electrodos comerciales sensibles al ion  $H^+$ . Este tipo de medida es menos precisa que las realizadas con electrodo de hidrógeno debido a la existencia de los potenciales de asimetría y de unión líquida, si bien, por otro lado, los electrodos comerciales tienen un mantenimiento bastante sencillo, lo que propicia su empleo en determinaciones de este tipo.

La determinación de constantes estequiométricas de equilibrio consta esencialmente de los siguientes pasos:

*(1) Medida del potencial,  $E$ , de la célula a una concentración de  $H^+$  conocida, lo que exige el calibrado previo mediante la representación de una curva  $E$  vs  $\log[H^+]$ .*

*(2) Cálculo de  $K^*$  mediante la aplicación de las ecuaciones pertinentes — constantes de equilibrio, balances de materia y carga eléctrica.*

Un análisis subsecuente de  $K^*$  vs  $I$  tomando como referencia algún modelo de coeficiente de actividad permite determinar los parámetros de interacción entre las especies involucradas en el equilibrio estudiado y el medio iónico en cuestión.

Como regla general,  $X_{exp}$ , la variable medida experimentalmente y la fuerza iónica de la disolución,  $I$ , pueden considerarse relacionadas a través de una expresión del tipo:

$$f(X_{exp}) = g(I, p_i) \quad (276)$$

donde  $p_i$  denota los parámetros que representan las interacciones específicas entre las especies disueltas y  $f(X_{exp})$  es una función de los coeficientes osmóticos o de actividad — constantes de equilibrio.

Una diferencia esencial entre el modo en que los coeficientes osmóticos y de actividad por un lado, y las constantes de equilibrio por el otro, deben ser procesados en relación a la fuerza iónica mediante el uso de algún modelo específico de interacción — Guggenheim, Scatchard, Pitzer — es que, como regla general, la precisión de las medidas de  $pK_i^*$  hechas con electrodos comerciales es intrínsecamente menor al tener en cuenta las limitaciones inherentes del método usado. En su conocida monografía, Albert y Serjeant [19] sugieren un límite máximo de 0.06 unidades de  $pK$  como máximo error admitido para este tipo de medidas. Analizando varios datos experimentales de  $pK_i^*$  hallamos un porcentaje de error relativamente grande en los parámetros obtenidos a partir de las representaciones  $pK_i^*$  vs  $I$  mediante la aplicación de las ecuaciones de Pitzer a los coeficientes de actividad de las especies participantes en el equilibrio, lo cual, sin embargo, resulta coherente con el error medio de los ajustes dentro del intervalo convencionalmente aceptado para este tipo de medidas. Este hecho se ha puesto claramente de manifiesto en el *Apartado 4.2.2*.

Puesto que el tipo de error asociado al ajuste de regresión depende tanto de la precisión en las variables como de la forma de la ecuación empleada —según el modelo— se ha considerado interesante analizar la influencia de algunos tipos de error sobre una ecuación de la forma:

$$pK^* = A + Bf^{(1)} + Cf^{(2)} + Df^{(3)} \quad (277)$$

donde, como ya hemos visto al describir las ecuaciones del modelo,  $f^{(1)}=2I$ ,  $f^{(2)}=1-$

$(1+2I^{1/2})\exp(-2I^{1/2})$  y  $f^{(3)}=I^2$ . Esta expresión es el resultado de la aplicación del formalismo de Pitzer a los coeficientes de actividad para un equilibrio del tipo:



en el que la fuerza iónica está ajustada por un electrolito 1:1.

Como punto de partida para el estudio de las ecuaciones de Pitzer se tomó la ecuación [132]:

$$pK^* = 8.074 + 0.189 I - 0.03027 f^{(2)} - 7.4742 \cdot 10^{-3} I^2 \quad (279)$$

La ecuación anterior fue tomada como una referencia real [132] para ajustes de valores de  $pK^*$  —determinada con electrodos comerciales— vs  $I$ . Se consideró dicha ecuación como precisa para propósitos de simulación y se investigó su comportamiento frente a varias modificaciones que incluyen errores aleatorios en el  $pK^*$ , intervalo de ajuste y número de puntos, así como errores sistemáticos en  $I$ . También se evidencia la existencia de multicolinealidad. Todos los análisis de regresión fueron realizados con los paquetes estadísticos estándar SOLO [114] y STATGRAPHICS [113]. A pesar de que la ecuación corresponde a un caso particular, las conclusiones a las que se llega son de interés general para todos aquellos análisis relacionados con la determinación de constantes estequiométricas de equilibrio mediante el uso de electrodos de vidrio comerciales, con el objetivo de aplicar las ecuaciones de Pitzer a las representaciones  $pK^*$  vs  $I$  mediante el uso de técnicas convencionales de regresión.

#### *4.2.3.2. Introducción de un error sistemático en la fuerza iónica*

---

Se estudió inicialmente el efecto que produce la introducción de un error sistemático en la fuerza iónica empleando la ecuación (279). Se generan siete puntos  $I, pK^*$  y se introduce en

el  $pK^*$  un error aleatorio máximo de 0.06 unidades de  $pK$  para simular de forma más realista los datos obtenidos en el laboratorio y se sustituye la variable  $I$  por  $I(1-\varepsilon)$ , donde  $\varepsilon$  representa el error sistemático en la fuerza iónica, al cual se le asignaron valores comprendidos entre -3 y +3%. El efecto de este error sistemático sobre los coeficientes de la ecuación — que incluyen sumatorios de los parámetros de interacción iónica — es muy pequeño, como puede comprobarse en la *Tabla 4.19*. En el caso más desfavorable la variación máxima es de un 6.5% con respecto al valor teóricamente no afectado del error sistemático en  $I$ .

*Tabla 4.19*  
Variación de los coeficientes de la ecuación (279) con la introducción de un error sistemático en la fuerza iónica

%error	B	C	D	$\sigma$
0	0.192	-0.0382	-0.0077	0.01
1	0.194	-0.0386	-0.0079	0.01
2	0.196	-0.0390	-0.0080	0.01
3	0.198	-0.0394	-0.0082	0.01
-1	0.190	-0.0378	-0.0378	0.01
-2	0.188	-0.0375	-0.0074	0.01
-3	0.186	-0.0371	-0.0072	0.01
(%máx)	(3.1)	(3.1)	(6.5)	

(%máx) indica el error máximo, en %, con respecto al caso en que la  $I$  no está afectada de error sistemático ( $\varepsilon=0$ )

El pequeño cambio experimentado en los parámetros debido a errores en la fuerza iónica parece sugerir que puede evitarse el tener que pesar el electrolito soporte con gran exactitud y justifica el empleo de ecuaciones empíricas para transformar las concentraciones de la escala de molaridad a molalidad, sin que sea estrictamente necesario recurrir a determinar las densidades de las disoluciones.

### 4.2.3.3. Introducción de un error aleatorio en el $pK^*$

Además de los análisis que se han indicado, también se comprobó cómo afectaba un error aleatorio en el  $pK^*$  a los coeficientes de la ecuación (279), o lo que es lo mismo, cómo afectan a los parámetros de interacción.

A partir de dicha ecuación se obtienen pares de datos ( $I, pK^*$ ) y mediante un programa de ordenador se suma o se resta una cierta cantidad de forma aleatoria [133]. A esta cantidad se le impone la condición de que esté por debajo de un valor máximo fijado. Se realizaron experiencias fijando este valor máximo en 0.02, 0.04 y 0.06. El valor 0.06 se considera el máximo aceptable en la determinación de constantes de equilibrio [19]. También se estudió la dependencia del número de puntos sobre el error del ajuste y para ello se realizaron dos tipos de análisis: uno tomando 61 puntos en el intervalo de 0 a 6 molal — para el cual es válida la ecuación (279) — y otro tomando únicamente 7 puntos en el mismo intervalo, lo cual se acerca más a la situación real. Se realizaron cuatro simulaciones para cada tipo de análisis — error máximo/número de puntos. Los resultados se recogen en las *Tablas 4.20* y *4.21*.

A partir de los resultados se observa lo siguiente:

- *La modificación en los parámetros es bastante importante.*
- *Los parámetros no se ven igualmente afectados por la introducción del error aleatorio en el  $pK^*$ .*
- *El valor extrapolado  $A$  y el coeficiente  $B$  sufren una variación menos brusca que los parámetros  $C$  y  $D$ .*
- *El parámetro  $C$  es el que experimenta mayores modificaciones, llegando incluso a producirse un cambio de signo.*



Dichos resultados se deben a que la función  $f^{(2)}$  — que multiplica al parámetro  $C$  — es la menos significativa en el comportamiento global de la curva  $pK^*-I$ . El recorrido de la función varía entre 0 y 1 [152], por lo que, a altas fuerzas iónicas, su efecto es casi inapreciable frente a los términos  $I$  y  $I^2$ , como es el caso de este ajuste en el que  $I$  varía entre 0 y 6 molal.

Tabla 4.20  
Simulación con 61 puntos

<i>exp</i> <i>n</i> <sup>o</sup>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	$\sigma$
(máxima desviación 0.02)					
1	8.079	0.196	-0.05	-0.008	0.01
2	8.073	0.208	-0.06	-0.010	0.01
3	8.078	0.20	-0.04	-0.008	0.01
4	8.067	0.19	-0.02	-0.008	0.01
<i>e.m.</i>	(±0.009)	(±0.01)	(±0.03)	(±.001)	
(máxima desviación 0.04)					
1	8.07	0.17	0.04	-0.005	0.02
2	8.07	0.19	-0.04	-0.008	0.02
3	8.08	0.20	-0.05	-0.009	0.02
4	8.07	0.21	-0.07	-0.010	0.02
<i>e.m.</i>	(±0.02)	(±0.02)	(±0.05)	(±.002)	
(máxima desviación 0.06)					
1	8.04	0.14	0.11	-0.003	0.03
2	8.08	0.22	-0.10	-0.010	0.03
3	8.05	0.22	0.05	-0.006	0.03
4	8.09	0.15	0.03	-0.003	0.04
<i>e.m.</i>	(±0.03)	(±0.03)	(±0.09)	(±.004)	

*e.m.* indica el error máximo en los parámetros

Se concluye, en consecuencia, que la aplicación correcta de las ecuaciones de Pitzer requiere datos con un grado de exactitud bastante alto puesto que, como se ha demostrado, un error del orden de  $\pm 0.06$  unidades de  $pK$  produce una variación significativa en los parámetros.

Tabla 4.21  
Simulación con 7 puntos

<i>exp</i> <i>n</i> <sup>o</sup>	A	B	C	D	$\sigma$
<i>(máxima desviación 0.02)</i>					
1	8.063	0.19	-0.02	-0.007	0.009
2	8.08	0.17	-0.02	-0.006	0.01
3	8.06	0.19	-0.02	-0.008	0.02
4	8.07	0.19	-0.04	-0.007	0.01
<i>e.m.</i>	<i>(±0.02)</i>	<i>(±0.04)</i>	<i>(±0.04)</i>	<i>(±.005)</i>	
<i>(máxima desviación 0.04)</i>					
1	8.063	0.219	-0.12	-0.009	0.004
2	8.08	0.20	-0.02	-0.009	0.02
3	8.05	0.15	-0.1	-0.004	0.03
4	8.06	0.23	-0.12	-0.011	0.02
<i>e.m.</i>	<i>(±0.03)</i>	<i>(±0.05)</i>	<i>(±0.1)</i>	<i>(±.009)</i>	
<i>(máxima desviación 0.06)</i>					
1	8.03	0.14	0.08	0.004	0.01
2	8.08	0.23	-0.1	-0.013	0.03
3	8.02	0.24	-0.11	-0.01	0.02
4	8.06	0.22	-0.1	-0.011	0.03
<i>e.m.</i>	<i>(±0.03)</i>	<i>(±0.06)</i>	<i>(±0.1)</i>	<i>(±0.04)</i>	

*e.m. indica el error máximo en los parámetros*

Con respecto al error del ajuste ( $\sigma$ ), se observa que es del orden de la centésima, incluso cuando el valor del error máximo en el  $pK^*$  es de 0.02. Este error del ajuste es muy grande en comparación con los encontrados en la bibliografía para electrolitos fuertes, los cuales suelen ser del orden de la milésima. Esto constituye una limitación de tipo experimental ya que en la determinación de constantes de equilibrio mediante electrodo de vidrio no resulta fácil obtener valores de  $pK^*$  con errores inferiores a  $\pm 0.02$ .

La disminución del número de puntos en el ajuste tiene su efecto más importante sobre el error de los parámetros, que se ven incrementados. En este caso, la reducción del número

de puntos fue muy grande, se pasó de un ajuste con 61 puntos a otro con tan solo 7, y se pone de manifiesto una escasa variación en el valor de los parámetros. No obstante, tal variación no es real porque considerando el error con que viene afectado cada parámetro se observa que ambos resultados caen dentro del mismo margen. El error del ajuste no muestra variación significativa relacionada con el número de puntos experimentales.

#### 4.2.3.4. Variación del intervalo de ajuste

Continuando con nuestro intento de analizar los factores que pueden modificar los parámetros de Pitzer, se ha analizado la influencia del intervalo de fuerza iónica en el que se lleva a cabo el ajuste. Para esto se han tomado los datos generados a partir de la ecuación (279) y se les ha introducido un error aleatorio —de 0.02 como máximo— con el fin de simular datos reales.

De esta forma se generan 61 puntos comprendidos entre 0 y 6 molal. A partir de ellos se generan varios subconjuntos comprendidos en unos intervalos cada vez más estrechos de fuerza iónica. Los resultados obtenidos se reflejan en la *Tabla 4.22*, donde *A*, *B*, *C* y *D* son los coeficientes de la ecuación (279). A partir de ellos se deduce que existe una cierta dependencia con el intervalo de ajuste y se observa claramente que la disminución en el error de los mismos se produce al aumentar el intervalo de fuerza iónica considerado.

*Tabla 4.22*  
*Variación del Intervalo de Fuerza Iónica*

$I_{máx}$	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	8.069±0.011	0.021±0.283	0.158±0.276	0.052±0.133
2	8.075±0.010	0.211±0.074	-0.046±0.101	-0.017±0.021
3	8.072±0.009	0.165±0.034	0.011±0.058	-0.004±0.007
4	8.073±0.009	0.171±0.021	-0.001±0.043	-0.004±0.003
5	8.076±0.008	0.183±0.013	-0.023±0.033	-0.006±0.002
6	8.079±0.008	0.196±0.009	-0.050±0.027	-0.008±0.001

La existencia de esta dependencia con el intervalo de fuerza iónica hace necesario indicar explícitamente en que intervalo han sido determinados los parámetros de interacción iónica. Este mismo efecto se observa en diversas publicaciones [134], [135] donde se tabulan valores distintos de los mismos parámetros dependiendo del intervalo de fuerza iónica en el que fueron determinados. En las *Tablas 4.23* y *4.24* se muestra este hecho.

*Tabla 4.23*  
*Datos de Pitzer y Mayorga (1973)*

	$\beta^0$	$\beta^1$	$C^\circ$	$m_{m\acute{a}x}$
HCl	0.1775	0.2945	0.00080	6
HBr	0.1960	0.3564	0.00827	3
HI	0.2362	0.392	0.0011	3
HClO <sub>4</sub>	0.1747	0.2931	0.00819	5.5
HNO <sub>3</sub>	0.1119	0.3206	0.0010	3
LiCl	0.1494	0.3074	0.00359	6
LiBr	0.1748	0.2547	0.0053	2.5
LiI	0.2104	0.373	-	1.4
LiClO <sub>4</sub>	0.1973	0.3996	0.0008	3.5
NaI	0.1195	0.3439	0.0018	3.5

*Tabla 4.24*  
*Datos de Kim y Frederick (1988)*

	$\beta^0$	$\beta^1$	$C^\circ$	$m_{m\acute{a}x}$
HCl	0.20332	-0.01668	-0.00372	16
HBr	0.24153	-0.16119	-0.00101	11
HI	0.23993	0.28351	0.00138	10
HClO <sub>4</sub>	0.21617	-0.22769	0.00192	16
HNO <sub>3</sub>	0.08830	0.48338	-0.00233	28
LiCl	0.20972	-0.34380	-0.00433	19.2
LiBr	0.24554	-0.44244	0.00293	20
LiI	0.14661	0.75394	0.02126	3
LiClO <sub>4</sub>	0.20400	0.32251	-0.00118	4.5
NaI	0.13463	0.19479	-0.00117	12

#### 4.2.3.5. Existencia de multicolinealidad

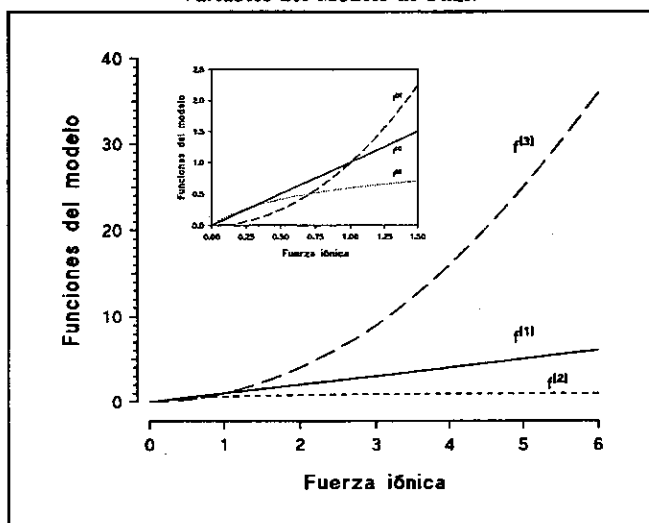
##### Aplicación de la regresión ridge

Un aspecto importante a considerar en los modelos lineales de ajuste es la presencia de multicolinealidad entre las variables explicativas [99]. En la *Figura 4.11* se han representado las variables de la ecuación (279) — $f^0$ — frente a la fuerza iónica. Puede verse que a los valores de  $I$  a los que se trabaja normalmente — $I \leq 1m$ — existe una alta correlación entre las variables, es decir, se pueden expresar como combinaciones lineales unas de las otras. Es un hecho conocido que su existencia origina un incremento en el error de los parámetros calculados y la dependencia de dicho valor con el intervalo de ajuste empleado. Su influencia se manifiesta por la observación de valores altos —próximos a uno— en los coeficientes de la matriz de correlación entre las distintas variables (*Esquema 4.1*). En el presente trabajo se ha puesto de manifiesto una clara presencia de multicolinealidad. El número de puntos —siete— seleccionados para este estudio se corresponde con un valor muy próximo a la práctica habitual en la determinación pH-métrica de constantes de equilibrio a diferentes fuerzas iónicas.

Una alternativa al análisis de datos por el método de *mínimos cuadrados ordinarios (MCO)* la constituye la *regresión ridge (RR)*. En dicho método (véase apartado 3.2.3) se intentan reducir los problemas de multicolinealidad añadiendo un valor constante ( $k > 0$ ) a los términos en la diagonal de la matriz de correlación, de manera que se produzca una disminución en el error de los parámetros estimados. La elección del parámetro  $k$  suele hacerse frecuentemente empleando el método de la *traza ridge*, basado en tomar como valor óptimo de  $k$  aquel que corresponde a la zona de estabilización de los parámetros en función de  $k$ . Dicho procedimiento se ha ilustrado en las *Figuras 4.12* y *4.13*. Juntamente con la técnica de la *traza ridge* se emplea también como criterio de selección de  $k$ , la matriz inversa de  $R$  ( $RR^{-1}$ ), o más concretamente los valores de su diagonal, *FIVs* —factores de incremento de la varianza. Estos han de poseer un valor comprendido entre 1 y 10. Puede observarse en las matrices que figuran en el *Esquema 4.3*, que para los tres valores de  $k \neq 0$

que se han considerado se cumple el requisito antes mencionado por lo que para seleccionar uno de ellos estudiaremos, además, los errores que acompañan a los coeficientes de regresión

**Figura 4.11**  
**Variables del Modelo de Pitzer**



**Esquema 4.1**

*Matriz de correlación entre las variables cuando el valor máximo de I es 1 molal*

$$R = \begin{pmatrix} 1 & f^{(2)} & P \\ 1.0000 & 0.9772 & 0.9650 \\ 0.9772 & 1.0000 & 0.8890 \\ 0.9650 & 0.8890 & 1.0000 \end{pmatrix}$$

*Matriz de correlación entre las variables cuando el valor máximo de I es 6 molal*

$$R = \begin{pmatrix} 1 & f^{(2)} & P \\ 1.0000 & 0.8531 & 0.9662 \\ 0.8531 & 1.0000 & 0.7038 \\ 0.9662 & 0.7038 & 1.0000 \end{pmatrix}$$

obtenidos en cada uno de los casos, así como el error de ajuste. El valor de  $k$  óptimo será pues aquél que, cumpliendo todas las condiciones previas ofrece, además, un valor "lógico" de los coeficientes — compatible con el significado físico de los mismos. Por ejemplo: valores positivos de  $pK$  y próximos a los valores que se encuentran en la bibliografía. En el *Esquema 4.2* puede observarse cómo se modifican los términos de la inversa de la matriz de correlación al variar  $k$ . La regresión ridge ha sido previamente utilizada por van Gaans [136] en el análisis de datos de densidades, coeficientes osmóticos y de actividad, etc. empleando las ecuaciones de Pitzer.

Como conclusión del análisis efectuado se puede decir que la presencia de multicolinealidad entre las variables, debida al modelo matemático, en conjunción con los errores típicos asociados a las determinaciones convencionales de constantes de equilibrio empleando electrodos comerciales sensibles al ion  $H^+$ , permiten racionalizar globalmente las distintas observaciones efectuadas en los análisis precedentes.

---



---

*Esquema 4.2*

*Inversas de las matrices de correlación ( $R^{-1}$ ) obtenidas para el ajuste mediante MCO ( $k=0$ ) y mediante RR ( $k=0.02, 0.03$  y  $0.05$ ) cuando el valor máximo de  $I$  es 1 molal*

$k=0$	$k=0.02$
$\begin{pmatrix} 1135.831 & -646.329 & -521.490 \\ -646.329 & 372.554 & 292.507 \\ -521.490 & 292.507 & 244.199 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0171 & -0.1692 & -0.5267 \\ -0.1692 & 3.3675 & -2.8653 \\ -0.5267 & -2.8653 & 3.7628 \end{pmatrix}$
$k=0.03$	$k=0.05$
$\begin{pmatrix} 0.5310 & 0.0753 & -0.2735 \\ 0.0753 & 2.8051 & -2.5548 \\ -0.2735 & -2.5548 & 3.1875 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.2725 & 0.1744 & -0.1112 \\ 0.1744 & 2.1253 & -1.9787 \\ -0.1112 & -1.9787 & 2.4369 \end{pmatrix}$

---



---

El hecho de que en la mayoría de los trabajos publicados se haga poca mención o nula al problema de la multicolinealidad y no se incluyan en determinados casos los errores en los parámetros sino solamente el error del ajuste — en particular en el cálculo de coeficientes osmóticos o coeficientes de actividad— puede explicarse, en el mejor de los casos, debido a la alta precisión de los datos obtenidos en comparación con los datos de constantes de equilibrio obtenidas con electrodos comerciales. Es evidente que la aportación al error total debido al propio modelo matemático va a ser la misma y las diferencias van a venir dadas, sobre todo, por la mayor o menor precisión de los datos que se ajustan.

---



---

*Esquema 4.3*

*Inversas de las matrices de correlación ( $R^{-1}$ ) obtenidas para el ajuste mediante MCO ( $k=0$ ) y mediante RR ( $k=0.02, 0.03$  y  $0.05$ ) cuando el valor máximo de  $I$  es 6 molal*

$k=0$	$k=0.02$
$\begin{pmatrix} 140.998 & -48.359 & -102.197 \\ -48.359 & 18.568 & 33.657 \\ -102.197 & 33.657 & 76.056 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4.6313 & -1.7463 & -2.8333 \\ -1.7463 & 2.4227 & -0.1138 \\ -2.8333 & -0.1138 & 3.4598 \end{pmatrix}$
$k=0.03$	$k=0.05$
$\begin{pmatrix} 2.4225 & -0.9739 & -1.2432 \\ -0.9739 & 2.0605 & -0.5860 \\ -1.2432 & -0.5860 & 2.2305 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0783 & -0.4833 & -0.2988 \\ -0.4833 & 1.7200 & -0.7842 \\ -0.2988 & -0.7842 & 1.4187 \end{pmatrix}$

---



---



Figura 4.12  
 Traza ridge de la simulación de la ecuación (279)  
 con siete puntos hasta  $m_{\text{máx}}=1$  molal

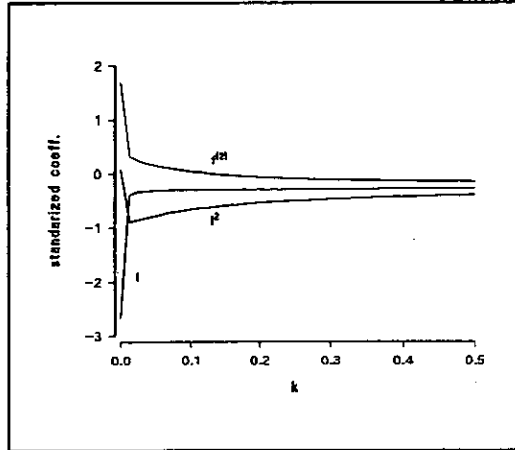
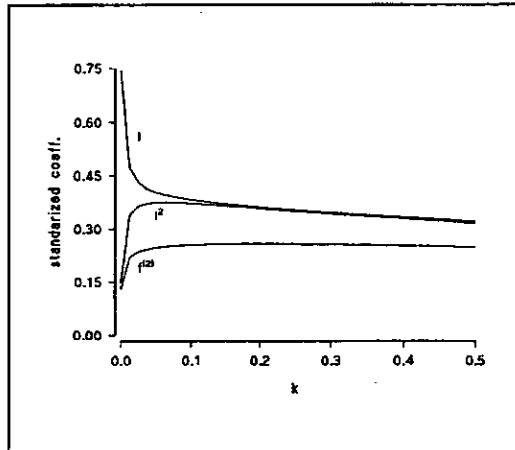


Figura 4.13  
 Traza ridge de la simulación de la ecuación (279)  
 con siete puntos hasta  $m_{\text{máx}}=6$  molal



---

#### 4.2.4. Determinación de constantes de ionización de aminoácidos en agua de mar sintética

---

##### 4.2.4.1. Introducción

---

Como se ha indicado en un apartado previo (véase *Capítulo 1*), Millero ha efectuado un amplio estudio sobre la aplicación de las ecuaciones de Pitzer a la descripción de la influencia de la composición y fuerza iónica de la disolución sobre las constantes de ciertos equilibrios, fundamentalmente inorgánicos, de interés en agua de mar. Nuestro grupo ha comenzado a aplicar distintos modelos de interacción específica a la descripción de la influencia de la fuerza iónica sobre algunos equilibrios de moléculas orgánicas, principalmente aminoácidos [27]-[32].

Es un hecho bien conocido el interés que siempre ha existido en el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los aminoácidos [136]; entre ellos, la glicina, ha sido objeto de numerosos estudios y, recientemente, se ha publicado una revisión de sus constantes de equilibrio de complejación [137]. La glicina se emplea también como sustancia modelo en estudios de especiación química en agua de mar. En dichos estudios resulta necesario disponer de alguna función que describa la dependencia de las constantes estequiométricas de equilibrio con la fuerza iónica; sin embargo, se constata la no existencia de trabajo sistemático con ligandos orgánicos, excepto, quizás, el trabajo realizado por el grupo de Sammartano (véase *Capítulo 1*); de hecho, en estudios de modelos de especiación del cobre en agua de mar y estuarios a 25°C, Turner y Whitfield [138] han empleado la ecuación propuesta por Sammartano para la glicina.

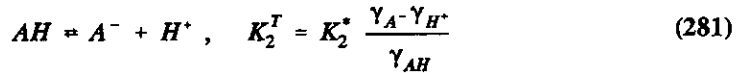
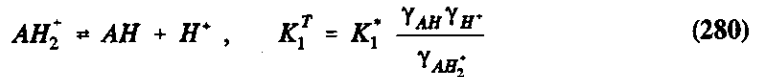
Por otra parte, el electrolito NaCl posee una importancia fundamental, tanto desde el punto de vista biológico — los fluidos biológicos presentan una fuerza iónica aproximada de 0.15 en promedio— como por constituir, por ejemplo, la contribución más importante — aproximadamente el 90%— a la fuerza iónica y composición media del agua de mar ( $I =$

0.7 M) [50]. Además, teniendo en cuenta que los aminoácidos constituyen una fracción de materia orgánica relativamente bien caracterizada en medios marinos y siendo la glicina el componente que se encuentra en mayor proporción [76], se ha considerado de interés llevar a cabo un estudio sistemático de la variación de las constantes de protonación de algunos aminoácidos en disoluciones de fuerza iónica variable. Para ello, se consideró conveniente comenzar por el estudio de medios iónicos sencillos o mezclas binarias de electrolitos, para continuar con medios iónicos de mayor complejidad como el ASW.

#### 4.2.4.2. Estudio de la glicina

##### 4.2.4.2.1. Glicina en NaCl

Los equilibrios de protonación de la glicina — de igual forma que para otros aminoácidos con dos grupos disociables— se pueden expresar como:



donde las  $K^T$  se refieren a las constantes termodinámicas de equilibrio y las  $K^*$  a las estequiométricas.

En la *Tabla 4.25*, figuran los valores de las constantes estequiométricas de equilibrio obtenidas a través de la técnica potenciométrica empleando electrodos de vidrio comerciales sensibles a la concentración de  $H^+$ .

Tabla 4.25  
 Datos Experimentales del  $pK_1^*$  y  $pK_2^*$  de la Glicina  
 en NaCl a 25°C ( $\sigma=0.006-0.02$ )

$I(m)$	$pK_1^*$	$pK_2^*$	$I(m)$	$pK_1^*$	$pK_2^*$
0.05	2.327	9.549	0.605	2.334	9.461
0.10	-	9.535	0.710	2.373	9.468
0.20	2.279	9.464	0.810	-	9.472
0.30	2.279	9.456	0.916	2.415	9.516
0.50	2.294	9.460	1.021	2.446	9.587

Los datos experimentales se han analizado empleando el modelo de Pitzer [139]. La dependencia de los  $pK^*$ s obtenidos con la fuerza iónica —que ya ha sido descrita en el Apartado 1.2.2.3— viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \ln K_1^T = & \ln K_1^* + \ln \gamma_{AH^+} + [f^{(4)} + f^{(1)} \beta_{HCl}^0 + f^{(2)} \beta_{HCl}^1 + f^{(3)} C_{HCl}^\phi + f^{(5)} \beta_{NaCl}^1 + \\ & + f^{(3)} \frac{C_{NaCl}^\phi}{2} + f^{(1)} \theta_{HNa} + f^{(3)} \psi_{HNaCl}] - [f^{(4)} + f^{(1)} \beta_{AH_2Cl}^0 + f^{(2)} \beta_{AH_2Cl}^1 + \\ & + f^{(3)} C_{AH_2Cl}^\phi + f^{(5)} \beta_{NaCl}^1 + f^{(3)} \frac{C_{NaCl}^\phi}{2} + f^{(1)} \theta_{AH_2Na} + f^{(3)} \psi_{AH_2NaCl}] \end{aligned} \quad (282)$$

$$\begin{aligned} \ln K_2^T = & \ln K_2^* + \ln \gamma_{AH^+} - [f^{(4)} + f^{(1)} \beta_{NaA}^0 + f^{(2)} \beta_{NaA}^1 + f^{(3)} C_{NaA}^\phi + f^{(5)} \beta_{NaCl}^1 + \\ & + f^{(3)} \frac{C_{NaCl}^\phi}{2} + f^{(1)} \theta_{Acl} + f^{(3)} \psi_{ANaCl}] - [f^{(4)} + f^{(1)} \beta_{HCl}^0 + f^{(2)} \beta_{HCl}^1 + \\ & + f^{(3)} C_{HCl}^\phi + f^{(5)} \beta_{NaCl}^1 + f^{(3)} \frac{C_{NaCl}^\phi}{2} + f^{(1)} \theta_{HNa} + f^{(3)} \psi_{HNaCl}] \end{aligned} \quad (283)$$

que, después de dividir entre  $-\ln 10$  —para expresarlo en forma de  $pK = -\log K$ — conducen a las ecuaciones generales, en su forma más simplificada:

$$pK_1^* = pK_1^T + A_1 f^{(1)} + B_1 f^{(2)} + C_1 f^{(3)} \quad (284)$$

$$pK_2^* - D_2 f^{(4)} - E_2 f^{(5)} = pK_2^T + A_2 f^{(1)} + B_2 f^{(2)} + C_2 f^{(3)} \quad (285)$$

donde los coeficientes se expresan como:

$$A_1 = -\frac{1}{\ln 10} (\beta_{AH_2Cl}^0 - \beta_{HCl}^0 + \theta_{AH_2Na} - \theta_{HNa} - \lambda) \quad (286)$$

$$B_1 = -\frac{1}{\ln 10} (\beta_{AH_2Cl}^1 - \beta_{HCl}^1) \quad (287)$$

$$C_1 = -\frac{1}{\ln 10} (C_{AH_2Cl}^\phi - C_{HCl}^\phi + \psi_{AH_2NaCl} - \psi_{HNaCl}) \quad (288)$$

$$A_2 = \frac{1}{\ln 10} (\beta_{ANa}^0 + \theta_{Acl} + \beta_{HCl}^0 + \theta_{HNa} - \lambda) \quad (289)$$

$$B_2 = \frac{1}{\ln 10} (\beta_{ANa}^1 + \beta_{HCl}^1) \quad (290)$$

$$C_2 = \frac{1}{\ln 10} (C_{ANa}^\phi + C_{NaCl}^\phi + C_{HCl}^\phi + \psi_{ANaCl} + \psi_{HNaCl}) \quad (291)$$

$$D_2 = \frac{2}{\ln 10} = 0.8686 \quad (292)$$

$$E_2 = \frac{2 \beta_{NaCl}^1}{\ln 10} = 0.2314 \quad (\beta_{NaCl}^1 = 0.2664) \quad (293)$$

Los coeficientes  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $D_1$  y  $E_1$  —que ya han sido descritos en un apartado previo— están asociados a parámetros de interacción iónica entre las especies implicadas en los equilibrios y el medio iónico. En el modelo de Pitzer las variables explicativas son funciones de la fuerza iónica:

$$\begin{aligned}
 f^{(1)} &= 2I \\
 f^{(2)} &= 1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I}) \\
 f^{(3)} &= I^2 \\
 f^{(4)} &= -0.392 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right] \\
 f^{(5)} &= -1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \exp(-2\sqrt{I})
 \end{aligned} \tag{294}$$

Los términos de la izquierda de las ecuaciones (284) y (285) engloban los  $pK^*$ s determinados experimentalmente y en el caso de la ecuación (285) aparecen, además, dos funciones de la fuerza iónica — $f^{(4)}$  y  $f^{(5)}$ — multiplicadas por sendas constantes. Se realiza, pues, el ajuste de dichas expresiones en función de las variables explicativas del modelo. En la *Tabla 4.26* se recogen los distintos coeficientes de regresión obtenidos por el método de *mínimos cuadrados ordinario* ( $k=0$ ) y por el método de la *regresión ridge* ( $k=0.010$  y  $0.016$ ).

*Tabla 4.26*  
*Parámetros de Interacción de Pitzer*  
*para la Glicina en NaCl a 25°C<sup>(\*)</sup>*

	$pK_1^T$	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$\sigma$
$\bar{k}=0$	2.383 (0.027)	0.677 (0.254)	-1.618 (0.543)	-0.336 (0.213)	0.019
$k=0.010$	2.324 (0.017)	0.057 (0.015)	-0.270 (0.069)	0.167 (0.032)	0.023
$k=0.016$	2.320 (0.017)	0.045 (0.010)	-0.230 (0.063)	0.170 (0.030)	0.023
	$pK_2^T$	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$\sigma$
$k=0$	9.686 (0.030)	-0.463 (0.272)	1.414 (0.592)	0.644 (0.223)	0.017
$k=0.010$	9.734 (0.017)	0.066 (0.013)	0.276 (0.064)	0.209 (0.029)	0.020
$k=0.016$	9.735 (0.017)	0.073 (0.008)	0.264 (0.060)	0.201 (0.027)	0.020

(\*)Entre paréntesis los errores de los parámetros que se determinan

En el *Apéndice VII* se indican las expresiones que se han utilizado para obtener los coeficientes que se recogen en la *Tabla 4.26*. La última columna de dicha tabla corresponde

al error del ajuste y se aprecia que experimenta un ligero incremento al aumentar en una constante  $k$  la diagonal principal de la matriz de correlación entre las variables explicativas del modelo. Para ilustrar este hecho se incluyen, a continuación, las matrices de correlación y sus inversas, obtenidas para los datos experimentales de la glicina en NaCl según las ecuaciones (284) y (285).

**Esquema 4.4**  
*Matrices correspondientes al primer equilibrio de ionización de la glicina en NaCl —ecuación (284)*

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9769 & 0.9689 \\ 0.9769 & 1.0000 & 0.8951 \\ 0.9689 & 0.8951 & 1.0000 \end{pmatrix} \quad R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 1304.1996 & -719.2767 & -619.8144 \\ -719.2767 & 401.7173 & 337.3301 \\ -619.8144 & 337.3301 & 299.5940 \end{pmatrix}$$

La matriz de correlación  $R$  se verá modificada en el valor de la constante  $k$  según la siguiente expresión:

$$(R+kI) = \begin{pmatrix} 1.0000+k & 0.9769 & 0.9689 \\ 0.9769 & 1.0000+k & 0.8951 \\ 0.9689 & 0.8951 & 1.0000+k \end{pmatrix}$$

y las matrices de los FIV  $= (R+kI)^{-1} \cdot R \cdot (R+kI)^{-1}$ , para  $k=0.010$  y  $0.016$ :

$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 3.097427 & -1.333545 & -1.495747 \\ -1.333545 & 4.767155 & -3.065332 \\ -1.495747 & -3.065332 & 4.956098 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.016) = \begin{pmatrix} 1.329213 & -0.377365 & -0.637323 \\ -0.377365 & 3.866250 & -3.146764 \\ -0.637323 & -3.146764 & 4.153337 \end{pmatrix}$$

Al disponer de un número de datos experimentales diferente para el primer y segundo  $pK$ 's, las matrices de correlación entre las variables presentan ligeras diferencias, como puede

apreciarse al comparar los *Esquemas 4.4* y *4.5*.

*Esquema 4.5*  
*Matrices correspondientes al segundo equilibrio de ionización*  
*de la glicina en NaCl —ecuación (285)*

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9763 & 0.9678 \\ 0.9763 & 1.0000 & 0.8916 \\ 0.9678 & 0.8916 & 1.0000 \end{pmatrix}$$

$$R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 1566.9225 & -866.6395 & -743.7719 \\ -866.6395 & 484.2011 & 407.0200 \\ -743.7719 & 407.0200 & 357.9235 \end{pmatrix}$$

La matriz de correlación  $R$  para la regresión ridge es:

$$(R + kI) = \begin{pmatrix} 1.0000+k & 0.9763 & 0.9678 \\ 0.9763 & 1.0000+k & 0.8916 \\ 0.9678 & 0.8916 & 1.0000+k \end{pmatrix}$$

y las matrices de los FIV para  $k=0.010$  y  $0.016$ :

$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 2.636461 & -1.083042 & -1.274637 \\ -1.083042 & 4.523802 & -3.078195 \\ -1.274637 & -3.078195 & 4.743922 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.016) = \begin{pmatrix} 1.136880 & -0.272270 & -0.545268 \\ -0.272270 & 3.722225 & -3.110387 \\ -0.545268 & -3.110387 & 4.023753 \end{pmatrix}$$

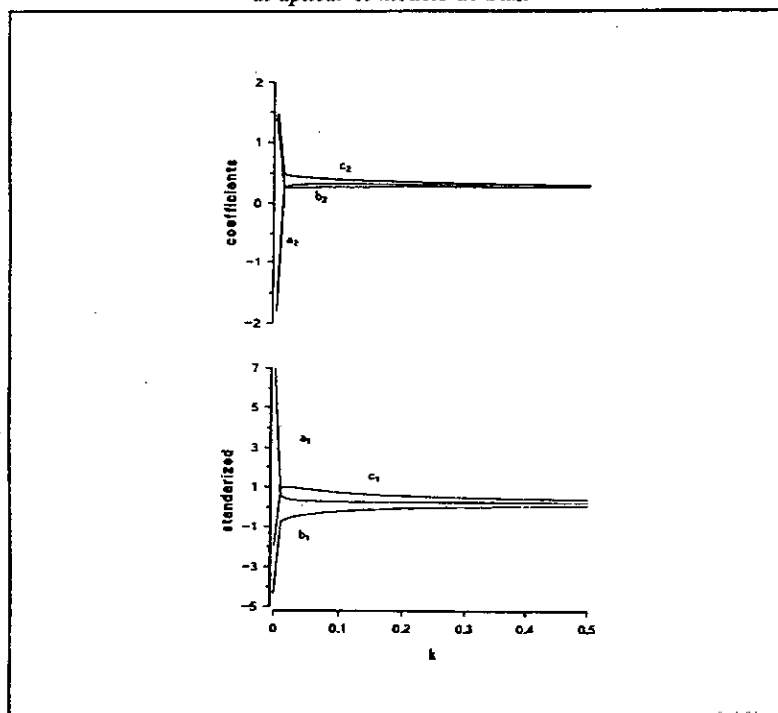
Para la selección de los valores de  $k$  se ha tenido en cuenta que los valores de la diagonal estén comprendidos entre 1 y 10 y la *traza ridge* que se muestra en la *Figura 4.14*.

El análisis de los resultados obtenidos permite constatar que para el modelo de Pitzer



disminuyen, en general, los errores de los parámetros respecto a *MCO* ( $k=0$ ). El error del ajuste se ve poco alterado y se encuentra dentro del margen de error —aproximadamente 0.05 unidades de  $pK$ —convencionalmente admitido para este tipo de medidas [19].

*Figura 4.14*  
Traza ridge correspondiente a los  $pK$ s de la glicina en NaCl  
al aplicar el modelo de Pitzer



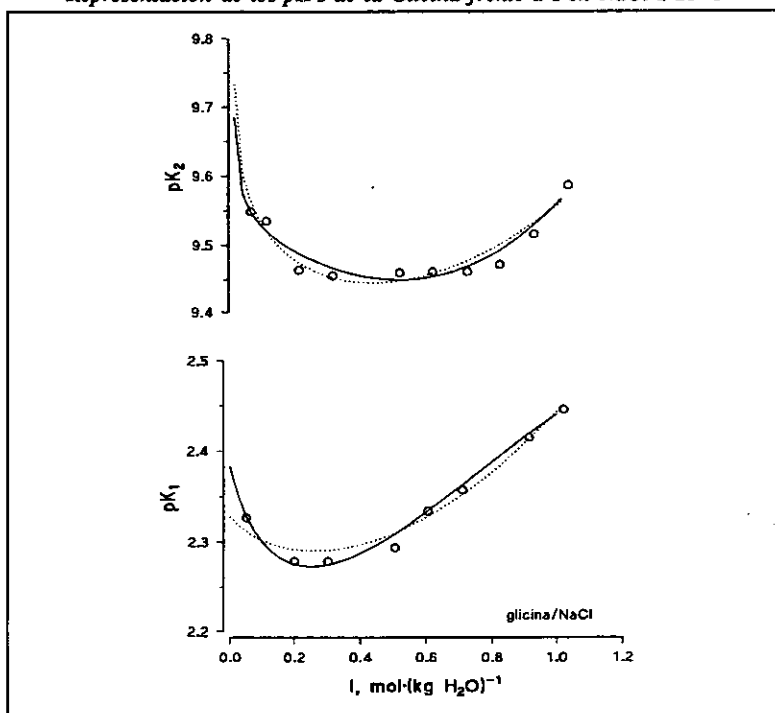
Por otra parte, también se observa que el valor del  $pK$  extrapolado se modifica dentro de unos márgenes perfectamente permisibles.

En la *Figura 4.15* se han representado los valores de  $pK$  frente a la fuerza iónica para los distintos métodos de ajuste.

Es necesario indicar que el problema de la multicolinealidad no tiene fácil solución y existen otros métodos para la determinación del valor de  $k$  apropiado. Algunos autores, como Kenndall [140] afirman: *"it is not plain to me that this admitted distortion of the data*

(the effect of which is to diminish the correlations among variables) has any theoretical justification", y la de Draper [99] "we would advice against the indiscriminate use of ridge regression unless its limitations are fully appreciated - the reader should be aware that many writers disagree with our somewhat pessimistic assesment of ridge regression". Queda así patente la controversia que dicho método ha originado.

Figura 4.15  
Representación de los  $pK$ 's de la Glicina frente a  $I$  en NaCl a 25°C



#### 4.2.4.2.2. Glicina en ASW

Una etapa ulterior a la determinación de constantes de ionización en electrolitos sencillos como el NaCl, conlleva un incremento de la complejidad del medio por adición de más electrolitos a la disolución. A continuación se describen los resultados obtenidos en la determinación potenciométrica de las constantes de ionización de la glicina en ASW a 25°C. Los datos experimentales se han ajustado a una función de la fuerza iónica de la disolución basada en las ecuaciones de Pitzer. Los resultados han sido analizados empleando tanto el método clásico de *mínimos cuadrados ordinarios (MCO)* como el método alternativo de la *regresión ridge (RR)* con el fin de analizar el problema de la multicolinealidad del modelo.

Se parte de una disolución de ASW de salinidad 35‰ — relacionada con la fuerza iónica real mediante la expresión  $I=0.0029+0.018575\cdot S+1.639\cdot 10^{-5}\cdot S^2$  — preparada según Millero [43] y constituida por los electrolitos NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

##### molalidad de los componentes

$$\begin{aligned}m_{\text{NaCl}} &= 0.42664 \\m_{\text{KCl}} &= 0.01058 \\m_{\text{MgCl}_2} &= 0.05518 \\m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= 0.02926 \\m_{\text{CaCl}_2} &= 0.01077\end{aligned}$$

A continuación, por razones de comodidad, se expresa la concentración de cada electrolito como una fracción de la fuerza iónica total, suponiendo que las proporciones relativas de cada una de las sales permanecen constantes [3]. Dentro del intervalo de salinidades en que se trabaja, se puede considerar que la fracción de fuerza iónica permanece prácticamente constante, lo que puede apreciarse en la *Tabla 4.27*.

Tabla 4.27  
Concentración y fracción de fuerza iónica de los  
componentes del ASW para diferentes salinidades

S‰	I (molal)	$m_i$ (mol/Kg agua)				
		NaCl	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
35.0	0.673	0.42664	0.01058	0.02926	0.01077	0.05518
50.0	0.973	0.61913	0.01535	0.04246	0.01563	0.08008
26.5	0.507	0.32020	0.00794	0.02196	0.00808	0.04141
25.0	0.478	0.30161	0.00748	0.02068	0.00761	0.03901
12.5	0.238	0.14889	0.00369	0.01021	0.00376	0.01926
10.0	0.190	0.11881	0.002956	0.00815	0.00300	0.01537
5.5	0.106	0.06505	0.00161	0.00446	0.00164	0.00841
5.0	0.096	0.05911	0.00147	0.00405	0.00149	0.00765
$y_i = m_i/I$						
35.0	0.673	0.6338	0.0157	0.0435	0.0160	0.0820
50.0	0.973	0.6366	0.0158	0.0437	0.0161	0.0823
26.5	0.507	0.6320	0.0157	0.0433	0.0160	0.0817
25.0	0.478	0.6316	0.0157	0.0433	0.0159	0.0817
12.5	0.238	0.6265	0.0155	0.0430	0.0158	0.0810
10.0	0.190	0.6244	0.0155	0.0428	0.0158	0.0810
5.5	0.106	0.6163	0.0153	0.0423	0.0156	0.0797
5.0	0.096	0.6145	0.0152	0.0421	0.0155	0.0795
	valor medio	0.6270 (±0.0076)	0.0156 (±0.0002)	0.0430 (±0.0005)	0.0158 (±0.0002)	0.0811 (±0.0009)

Las fracciones de la fuerza iónica empleadas son, consecuentemente:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= [y(\text{NaCl})] = 0.6270 \\
 y_2 &= [y(\text{KCl})] = 0.0156 \\
 y_3 &= [y(\text{CaCl}_2)] = 0.0158 \\
 y_4 &= [y(\text{MgCl}_2)] = 0.0811 \\
 y_5 &= [y(\text{Na}_2\text{SO}_4)] = 0.0430
 \end{aligned}$$

y, como en las expresiones de Pitzer aparece la concentración de cada una de las especies

iónicas presentes en la disolución, se definen éstas en función de las fracciones de fuerza iónica expresadas anteriormente:

$$\begin{aligned}
 m_{Na} &= (y_1 + 2y_5)I = bI = 0.7130 I \\
 m_{Cl} &= (y_1 + y_2 + 2y_3 + 2y_4)I = cI = 0.8364 I \\
 m_{SO_4} &= y_5 I = 0.0408 I \\
 m_K &= y_2 I = 0.0156 I \\
 m_{Mg} &= y_4 I = 0.0811 I \\
 m_{Ca} &= y_3 I = 0.0158 I
 \end{aligned}
 \tag{295}$$

La molalidad equivalente  $E$  ( $E = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|$ ) viene dada por la expresión:

$$E = (y_1 + 2y_5 + 2y_3 + 2y_4 + y_2)I = aI = 0.9224 I \tag{296}$$

Dada la gran cantidad de interacciones presentes en un medio iónico tan complejo y, teniendo en cuenta el valor moderado de la fuerza iónica en el intervalo de trabajo analizado, se considera que la complejación de la glicina con el Ca y el Mg no es significativa. Dicha aproximación ha sido utilizada previamente por Sammartano et al. [141].

Al considerar el primer equilibrio, el planteamiento es el mismo que para un electrolito sencillo puesto que la contribución del medio iónico se anula debido a la forma de la ecuación (282). Sin embargo, el término de la izquierda de la ecuación (285) queda modificado debido a que el coeficiente  $E_2$  ya no se refiere únicamente al NaCl —véase *Apéndice VI*, donde se ha incluido el desarrollo de las ecuaciones de Pitzer en ASW— y aparecen nuevas funciones de la fuerza iónica debido a la presencia de electrolitos 2:2 en el medio.

Las funciones de la fuerza iónica  $f^{(0)}$  poseen el significado habitual y los coeficientes  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$  y  $E_i$ , así como los nuevos coeficientes  $F_i$  y  $G_i$ , poseen ahora un significado algo más complejo.

Tabla 4.28  
 Datos Experimentales del  $pK_1^*$  y  $pK_2^*$  de la Glicina  
 en agua de mar sintética a 25°C ( $\sigma=0.005-0.04$ )

$I(m)$	$pK_1^*$	$pK_2^*$	$I(m)$	$pK_1^*$	$pK_2^*$
0.10	2.429	9.496	0.48	2.365	-
0.11	2.393	9.539	0.50	2.370	9.339
0.19	2.363	9.447	0.67	2.358	9.392
0.24	2.371	9.447	1.00	2.349	9.306

El análisis de los datos experimentales (Tabla 4.28) empleando MCO y RR conduce a los coeficientes de regresión que se incluyen en la Tabla 4.29 y a las matrices de correlación y FIVs entre las variables explicativas del modelo — $f^{(1)}$ ,  $f^{(2)}$  y  $f^{(3)}$ — que se indican en los Esquemas 4.6 y 4.7.

Tabla 4.29  
 Parámetros de interacción de Pitzer  
 para la glicina en agua de mar sintética a 25°C (\*)

	$pK_1^*$	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$\sigma$
k=0	2.519 (0.056)	0.847 (0.477)	-2.032 (1.050)	-0.659 (0.391)	0.015
k=0.004	2.428 (0.023)	0.040 (0.034)	-0.257 (0.118)	-0.006 (0.057)	0.020
k=0.006	2.423 (0.023)	0.023 (0.024)	-0.218 (0.106)	0.020 (0.054)	0.021
k=0.008	2.420 (0.024)	0.015 (0.019)	-0.197 (0.103)	0.032 (0.054)	0.021
k=0.010	2.418 (0.024)	0.009 (0.016)	-0.184 (0.101)	0.039 (0.054)	4.82·10 <sup>-4</sup>

(continuación Tabla 4.29)

	$pK_2^c$	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$\sigma$
k=0	9.826 (0.134)	0.869 (1.116)	-1.519 (2.459)	-0.656 (0.915)	0.037
k=0.004	9.740 (0.049)	0.098 (0.072)	0.169 (0.258)	-0.025 (0.125)	0.040
k=0.006	9.739 (0.048)	0.082 (0.049)	0.202 (0.228)	-0.011 (0.116)	0.040
k=0.008	9.739 (0.047)	0.073 (0.038)	0.218 (0.213)	-0.002 (0.111)	0.040
k=0.010	9.739 (0.046)	0.068 (0.031)	0.226 (0.204)	0.003 (0.107)	0.040

<sup>(c)</sup> Entre paréntesis los errores de los parámetros

Esquema 4.6

Matrices correspondientes al primer equilibrio de ionización de la glicina en agua de mar sintética —ecuación (284)

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9811 & 0.9659 \\ 0.9811 & 1.0000 & 0.8982 \\ 0.9659 & 0.8982 & 1.0000 \end{pmatrix}$$

$$R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 2959.1321 & -1738.5211 & -1296.6861 \\ -1738.5211 & 1026.5744 & 757.1685 \\ -1296.6861 & 757.1685 & 573.3804 \end{pmatrix}$$

Matrices de los FIV =  $(R+kI)^{-1} \cdot R \cdot (R+kI)^{-1}$ , para algunos valores de k

$$FIV(0.004) = \begin{pmatrix} 8.190294 & -4.194799 & -3.856266 \\ -4.194799 & 6.916160 & -2.291796 \\ -3.856266 & -2.291796 & 6.617370 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.006) = \begin{pmatrix} 3.854702 & -1.66270632 & -1.941188 \\ -1.662706 & 5.271825 & -3.244553 \\ -1.941188 & -3.244553 & 5.604147 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.008) = \begin{pmatrix} 2.273259 & -0.748462 & -1.233546 \\ -0.748462 & 4.586736 & -3.496970 \\ -1.233546 & -3.496970 & 5.129257 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 1.524464 & -0.322800 & -0.891479 \\ -0.322800 & 4.196597 & -3.543179 \\ -0.891479 & -3.543179 & 4.823225 \end{pmatrix}$$

Al igual que sucedía con la glicina en NaCl, se tienen dos matrices **R** distintas según se trate del 1<sup>er</sup> o 2<sup>o</sup> equilibrio debido a que el número de datos disponibles no es igual para ambos casos.

*Esquema 4.7*  
*Matrices correspondientes al segundo equilibrio de ionización*  
*de la glicina en agua de mar sintética —ecuación (285)*

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9845 & 0.9728 \\ 0.9845 & 1.0000 & 0.9178 \\ 0.9728 & 0.9178 & 1.0000 \end{pmatrix}$$

$$R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 2773.5054 & -1612.6995 & -1217.9304 \\ -1612.6995 & 944.0736 & 702.3633 \\ -1217.9304 & 702.3633 & 541.1737 \end{pmatrix}$$

*Matrices de los FIV para algunos valores de k*

$$FIV(0.004) = \begin{pmatrix} 8.737487 & -4.392670 & -4.178987 \\ -4.392670 & 7.950979 & -3.146749 \\ -4.178987 & -3.146749 & 7.777764 \end{pmatrix}$$



$$FIV(0.006) = \begin{pmatrix} 4.117362 & -1.727840 & -2.128337 \\ -1.727840 & 6.168055 & -4.083362 \\ -2.128337 & -4.083362 & 6.619684 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.008) = \begin{pmatrix} 2.427218 & -0.765999 & -1.365398 \\ -0.765999 & 5.391018 & -4.287647 \\ -1.365398 & -4.287647 & 6.043742 \end{pmatrix}$$

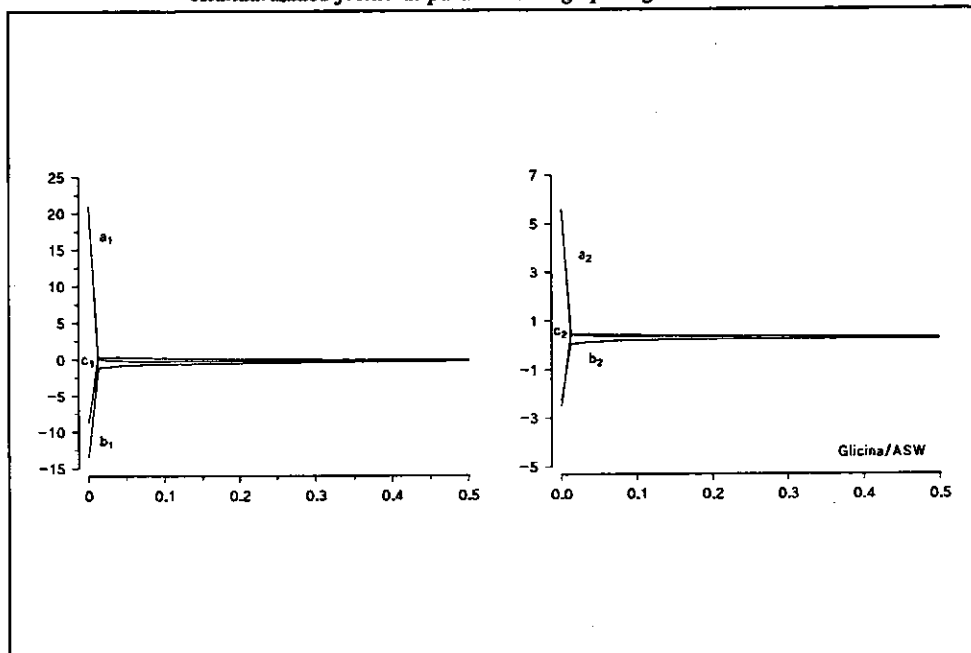
$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 1.625591 & -0.319686 & -0.993865 \\ -0.319686 & 4.927784 & -4.279583 \\ -0.993865 & -4.279583 & 5.655034 \end{pmatrix}$$

En las matrices **R** puede apreciarse la alta correlación entre las variables — valores fuera de la diagonal muy próximos a la unidad— que ponen de manifiesto el problema de la multicolinealidad del modelo. Por este motivo se aplicó nuevamente la técnica de regresión ridge [142], [99] para el ajuste de los datos experimentales a las funciones (284) y (285) aplicadas en ASW.

Se han representado algunas las matrices con cuatro decimales únicamente, si bien en los programas de cálculo empleados se han utilizado números de doble precisión para evitar el error que se comete a la hora de invertir matrices si se han redondeado previamente sus elementos.

Puede observarse que todos los elementos de la diagonal de las matrices **FIV** están comprendidos entre 1 y 10 [143], lo cual constituye uno de los criterios que se siguen para seleccionar los posibles valores del parámetro ridge [99], juntamente con el análisis de la traza ridge (*Figura 4.16*) de los coeficientes normalizados frente a *k*. Se establece como válido el valor de *k* para el cual dichos coeficientes alcanzan un valor estable después de una variación inicial brusca a valores de *k* próximos a cero.

**Figura 4.16**  
**Traza ridge correspondiente a la representación de los coeficientes de regresión estandarizados frente al parámetro ridge para glicina en ASW**

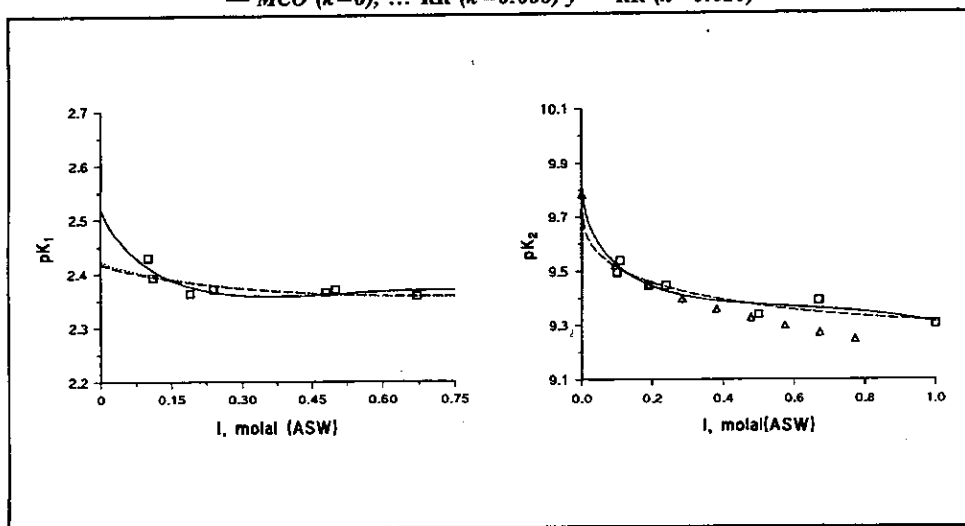


El análisis de los resultados obtenidos (*Tabla 4.29*) muestra que el error medio del ajuste se encuentra dentro del error experimental y, por lo tanto, la reproducibilidad de los datos es aceptable. Para el  $pK_1^*$  no se observa una mejora sustancial de los resultados al aplicar la técnica de *RR* dado que simultáneamente disminuyen los parámetros y sus errores obteniéndose en algunos casos errores incluso mayores. Esto puede ser debido a la dispersión relativamente alta de los puntos experimentales. Para el ajuste del  $pK_2^*$  puede, sin embargo, justificarse el uso de la técnica ridge —disminución del error en los parámetros obtenidos.

En la *Figura 4.17* se han representado los puntos experimentales conforme a los dos tipos de análisis efectuados. Se observa que, en cualquiera de los casos, las curvas de regresión ajustan bastante bien los datos experimentales.

Figura 4.17

Representación de los  $pK^*$ s experimentales de la glicina en ASW frente a  $I$  a  $25^\circ\text{C}$ . El significado de los símbolos es el siguiente:  $\square$  Puntos experimentales obtenidos en el presente trabajo,  $\Delta$  puntos calculados a partir de la ec. (297), las líneas corresponden al ajuste de los datos según el modelo de Pitzer: — MCO ( $k=0$ ), ... RR ( $k=0.006$ ) y -- RR ( $k=0.010$ )



Se han comparado nuestros resultados con los obtenidos previamente por Turner y Whitfield [138], dichos autores proponen el uso de constantes aparentes para simplificar los cálculos en un medio tan complejo como es el agua de mar y obtienen la siguiente ecuación para la constante aparente de la glicina en función de la salinidad (para  $S \leq 40\text{‰}$ ) a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ :

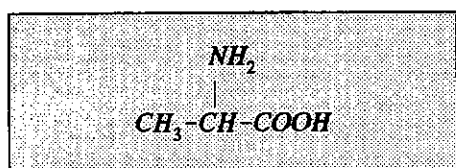
$$\log K_{ap} = a + bS^{1/2} + cS + dS^{3/2} \quad (297)$$

donde  $S$  es la salinidad, y los valores de las demás constantes son:  $b = -0.1508$ ,  $c = 0.01726$ ,  $d = -0.001081$  y el valor de  $a$  se fija como el  $pK$  termodinámico (se tomó un valor de  $a = 9.78$  de la ref. [137]). Tomando esta ecuación como referencia, se compara con el  $pK_2^*$  determinado experimentalmente —previa conversión de salinidad a fuerza iónica según la expresión indicada previamente— y puede verse que ambas constantes coinciden razonablemente bien (Figura 4.17).

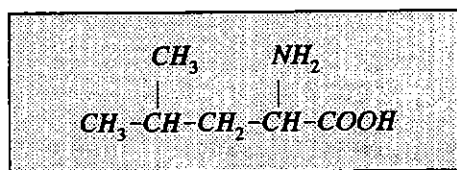
#### 4.2.4.3. Ampliación al estudio de otros aminoácidos en NaCl

Como continuación del trabajo iniciado con la glicina dedicado a la determinación de constantes estequiométricas de ionización y al estudio de la dependencia de éstas con la fuerza iónica del medio, se ha considerado interesante ampliar el estudio de forma sistemática a otros aminoácidos presentes en aguas naturales. Se pretende así contribuir, con datos de posible interés, a los estudios de especiación en agua de mar.

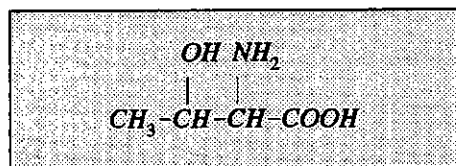
Se han considerado los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina:



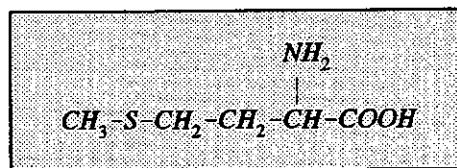
*L-alanina*



*L-leucina*



*L-treonina*



*L-metionina*

En primer lugar —del mismo modo que se hizo para la glicina— se estudió el comportamiento en NaCl como paso inicial, complicando después el sistema para simular con mayor aproximación el comportamiento esperado en agua de mar y estuarios.

Los valores experimentales de las constantes de disociación de los citados aminoácidos en NaCl y a una temperatura de 25°C son los que aparecen en la *Tabla 4.30*. Al final de cada columna se incluyen los límites entre los que varía el error medio de dichos  $pK^*$ s.

Tabla 4.30  
 $pK^*$ s estequiométricos de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina  
 y metionina en disolución de NaCl a 25°C

$l, m$ NaCl	$\alpha$ -alanina	leucina	treonina	metionina
	$pK_1^*$			
0.05	2.534	2.516	2.392	2.399
0.17	2.521	2.504	2.357	2.343
0.39	2.478	2.470	2.338	2.324
0.56	2.554	2.356	2.398	2.405
0.86	2.627	2.623	2.480	2.488
1.25	2.700	2.693	2.585	2.560
$\sigma$	(0.003-0.01)	(0.008-0.02)	(0.001-0.03)	(0.001-0.02)
	$pK_2^*$			
0.05	9.868	9.739	9.095	9.234
0.17	9.780	9.661	9.015	9.167
0.22	9.777	9.657	9.029	9.145
0.39	9.704	9.618	8.979	-
0.56	9.723	9.641	8.992	9.150
0.86	9.821	9.710	9.063	9.223
1.25	9.892	9.766	9.135	9.277
$\sigma$	(0.001-0.02)	(0.003-0.006)	(0.001-0.03)	(0.002-0.04)

Se han incluido en el *Apéndice IV* algunas curvas de valoración típicas para los aminoácidos mencionados, donde queda reflejado con claridad que todos ellos presentan valores de  $pK^*$  muy semejantes.

La matriz de correlación ( $R$ ) y su inversa ( $R^{-1}$ ) entre las variables explicativas de la ecuación (284) para estos cuatro aminoácidos, así como las correspondientes matrices FIV para algunos valores del parámetro de ridge ( $k$ ), son las que figuran en el *Esquema 4.8*.

*Esquema 4.8*  
*Matrices correspondientes al primer equilibrio de ionización en NaCl*

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9689 & 0.9639 \\ 0.9689 & 1.0000 & 0.8699 \\ 0.9639 & 0.8699 & 1.0000 \end{pmatrix} \quad R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 1004.016 & -538.1879 & -499.6016 \\ -538.1879 & 292.5982 & 264.2282 \\ -499.6016 & 264.2282 & 252.7139 \end{pmatrix}$$

*Matrices de los FIV para algunos valores de k*

$$FIV(0.006) = \begin{pmatrix} 9.682353 & -4.922482 & -4.727976 \\ -4.924825 & 6.276455 & -0.843336 \\ -4.727976 & -0.843336 & 6.08551 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.008) = \begin{pmatrix} 5.772195 & -2.830491 & -2.779713 \\ -2.830491 & 5.053573 & -1.786284 \\ -2.779713 & -1.786284 & 5.013285 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 3.849169 & -1.801772 & -1.820522 \\ -1.801772 & 4.406418 & -2.203124 \\ -1.820522 & -2.203124 & 4.437659 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.020) = \begin{pmatrix} 1.112259 & -0.345825 & -0.449313 \\ -0.345825 & 3.204040 & -2.507789 \\ -0.449313 & -2.507789 & 3.321293 \end{pmatrix}$$

Para el segundo equilibrio de ionización, las variables explicativas son las mismas si bien existe una diferencia en el número de puntos experimentales por lo que las matrices de correlación y FIVs no van a coincidir con las mostradas para el primer equilibrio.

De igual modo, se ha considerado aparte la metionina puesto que se ha despreciado uno de los puntos experimentales por presentar un error mayor que el admitido en este tipo de

medidas. Así pues, las matrices de correlación y su inversa para este segundo equilibrio (ec. 285), correspondientes a los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina y treonina, son las recogidas en el *Esquema 4.9*.

*Esquema 4.9*  
*Matrices de correlación y FIVs correspondientes al segundo equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina y treonina en NaCl*

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9706 & 0.9667 \\ 0.9706 & 1.0000 & 0.8789 \\ 0.9667 & 0.8789 & 1.0000 \end{pmatrix} \quad R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 847.7408 & -450.6958 & -423.3945 \\ -450.6958 & 244.0044 & 221.2322 \\ -423.3945 & 221.2322 & 215.8545 \end{pmatrix}$$

*Matrices de los FIV para algunos valores de k*

$$FIV(0.007) = \begin{pmatrix} 8.442379 & -4.234453 & -4.117344 \\ -4.234453 & 6.071649 & -1.363094 \\ -4.117344 & -1.363094 & 5.961111 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.008) = \begin{pmatrix} 6.652878 & -3.283814 & -3.222349 \\ -3.283814 & 5.509610 & -1.781801 \\ -3.222349 & -1.781801 & 5.456304 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 4.452113 & -2.115620 & -2.120935 \\ -2.115620 & 4.779336 & -2.256845 \\ -2.120935 & -2.256845 & 4.794593 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.020) = \begin{pmatrix} 1.284741 & -0.441892 & -0.529941 \\ -0.441892 & 3.412219 & -2.617871 \\ -0.529941 & -2.617871 & 3.511415 \end{pmatrix}$$

Las matrices correspondientes a la metionina son:

## Esquema 4.10

*Matrices de correlación y FIV correspondientes al segundo equilibrio de ionización de la metionina en NaCl*

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9757 & 0.9695 \\ 0.9757 & 1.0000 & 0.8943 \\ 0.9695 & 0.8943 & 1.0000 \end{pmatrix} \quad R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 922.2361 & -500.5560 & -446.4607 \\ -500.5560 & 276.6777 & 237.85612 \\ -446.4607 & 237.8561 & 221.1290 \end{pmatrix}$$

*Matrices de los FIV para algunos valores de k*

$$FIV(0.007) = \begin{pmatrix} 7.926396 & -3.967634 & -3.821824 \\ -3.967634 & 6.397298 & -1.986505 \\ -3.821824 & -1.986505 & 6.265723 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.008) = \begin{pmatrix} 6.237462 & -3.053160 & -3.001571 \\ -3.053160 & 5.829334 & -2.358013 \\ -3.001571 & -2.358013 & 5.794215 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 4.167055 & -1.934151 & -1.994219 \\ -1.934151 & 5.084499 & -2.762847 \\ -1.994219 & -2.762847 & 5.163444 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.020) = \begin{pmatrix} 1.203648 & -0.348584 & -0.537977 \\ -0.348584 & 3.633099 & -2.941236 \\ -0.537977 & -2.941236 & 3.842148 \end{pmatrix}$$

En las *Tablas 4.31* y *4.32* se detallan los coeficientes de regresión obtenidos tanto por MCO como por RR.



Tabla 4.31

Parámetros de interacción de Pitzer, *ec* (284), para el primer equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en NaCl a 25°C, obtenidos mediante MCO y RR

$k$	$pK_1^*$	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$\sigma$
<i><math>\alpha</math>-alanina</i>					
0	2.549 (0.053)	0.678 (0.444)	-1.587 (0.992)	-0.351 (0.200)	0.028
0.006	2.536 (0.042)	0.091 (0.060)	-0.274 (0.200)	0.081 (0.071)	0.039
0.008	2.534 (0.042)	0.076 (0.047)	-0.274 (0.182)	0.091 (0.065)	0.039
0.010	2.532 (0.042)	0.067 (0.039)	-0.214 (0.171)	0.096 (0.062)	0.040
0.020	2.527 (0.043)	0.047 (0.040)	-0.155 (0.175)	0.105 (0.064)	0.040
<i>leucina</i>					
0	2.576 (0.047)	0.699 (0.392)	-1.614 (0.881)	-0.367 (0.295)	0.025
0.006	2.517 (0.040)	0.095 (0.058)	-0.263 (0.191)	0.079 (0.068)	0.037
0.008	2.514 (0.040)	0.079 (0.045)	-0.225 (0.174)	0.089 (0.063)	0.038
0.010	2.513 (0.040)	0.070 (0.037)	-0.201 (0.164)	0.095 (0.060)	0.038
0.020	2.508 (0.131)	0.049 (0.121)	-0.141 (0.534)	0.104 (0.193)	0.039
<i>treonina</i>					
0	2.449 (0.026)	0.656 (0.221)	-1.587 (0.493)	-0.298 (0.165)	0.014
0.006	2.393 (0.032)	0.092 (0.045)	-0.324 (0.151)	0.116 (0.054)	0.029
0.008	2.390 (0.032)	0.078 (0.036)	-0.286 (0.138)	0.125 (0.050)	0.030
0.010	2.389 (0.032)	0.069 (0.030)	-0.262 (0.131)	0.130 (0.048)	0.030
0.020	2.383 (0.048)	0.050 (0.044)	-0.200 (0.195)	0.136 (0.075)	0.045
<i>metionina</i>					
0	2.482 (0.033)	1.075 (0.282)	-2.487 (0.629)	-0.629 (0.211)	0.018
0.006	2.390 (0.050)	0.132 (0.072)	-0.384 (0.239)	0.067 (0.085)	0.046
0.008	2.387 (0.051)	0.108 (0.057)	-0.327 (0.219)	0.083 (0.079)	0.047
0.010	2.384 (0.051)	0.093 (0.047)	-0.290 (0.208)	0.093 (0.075)	0.048
0.020	2.378 (0.053)	0.062 (0.049)	-0.203 (0.215)	0.110 (0.078)	0.050

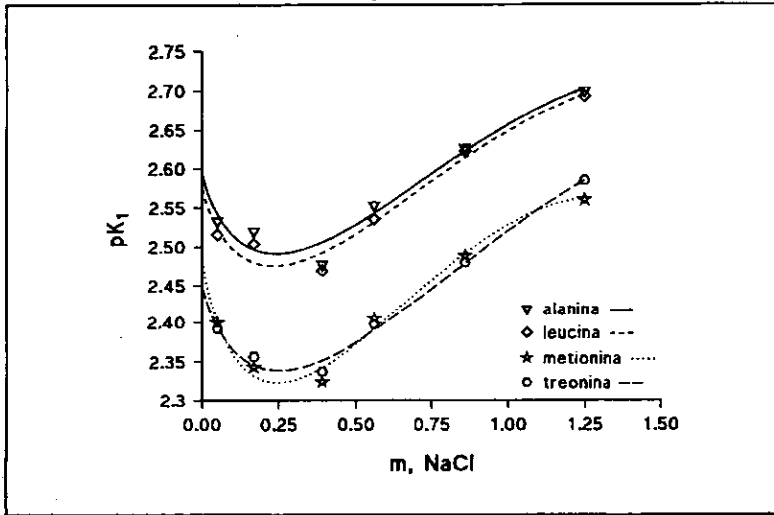
**Tabla 4.32**  
**Parámetros de interacción de Pitzer, ec. (285), para el segundo equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en NaCl a 25°C, obtenidos mediante MCO y RR**

$k$	$pK_2^*$	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$s^2$
<b><math>\alpha</math>-alanina</b>					
0	10.078 (0.050)	0.488 (0.383)	-0.676 (0.858)	-0.142 (0.289)	0.028
0.007	10.040 (0.033)	0.122 (0.044)	0.141 (0.154)	0.129 (0.055)	0.031
0.008	10.039 (0.033)	0.117 (0.039)	0.152 (0.148)	0.132 (0.053)	0.032
0.010	10.038 (0.032)	0.111 (0.032)	0.168 (0.138)	0.136 (0.050)	0.032
0.020	10.035 (0.031)	0.097 (0.017)	0.205 (0.118)	0.144 (0.043)	0.032
<b>leucina</b>					
0	9.930 (0.026)	0.465 (0.199)	-1.462 (0.445)	-0.183 (0.150)	0.014
0.007	9.896 <sub>3</sub> (0.021)	0.120 (0.028)	0.299 (0.099)	0.075 (0.035)	0.020
0.008	9.895 <sub>8</sub> (0.021)	0.116 (0.025)	0.308 (0.095)	0.078 (0.034)	0.020
0.010	9.895 <sub>0</sub> (0.021)	0.110 (0.021)	0.321 (0.089)	0.083 (0.032)	0.020
0.020	9.894 <sub>6</sub> (0.020)	0.097 (0.011)	0.346 (0.077)	0.094 (0.028)	0.021
<b>treonina</b>					
0	9.275 (0.033)	0.285 (0.255)	-0.087 (0.570)	-0.037 (0.193)	0.018
0.007	9.257 (0.021)	0.103 (0.098)	0.315 (0.098)	0.099 (0.035)	0.020
0.008	9.256 <sub>5</sub> (0.021)	0.101 (0.024)	0.320 (0.093)	0.101 (0.033)	0.020
0.010	9.256 <sub>6</sub> (0.020)	0.098 (0.020)	0.326 (0.087)	0.103 (0.031)	0.020
0.020	9.256 <sub>6</sub> (0.020)	0.091 (0.011)	0.339 (0.074)	0.108 (0.027)	0.020
<b>metionina</b>					
0	9.419 (0.024)	0.470 (0.181)	-0.408 (0.411)	0.200 (0.134)	0.012
0.007	9.384 (0.022)	0.121 (0.028)	0.371 (0.106)	0.058 (0.038)	0.021
0.008	9.383 <sub>2</sub> (0.022)	0.117 (0.029)	0.379 (0.107)	0.062 (0.039)	0.021
0.010	9.383 <sub>3</sub> (0.022)	0.111 (0.029)	0.390 (0.108)	0.067 (0.039)	0.021
0.020	9.385 (0.023)	0.098 (0.030)	0.408 (0.112)	0.078 (0.041)	0.022

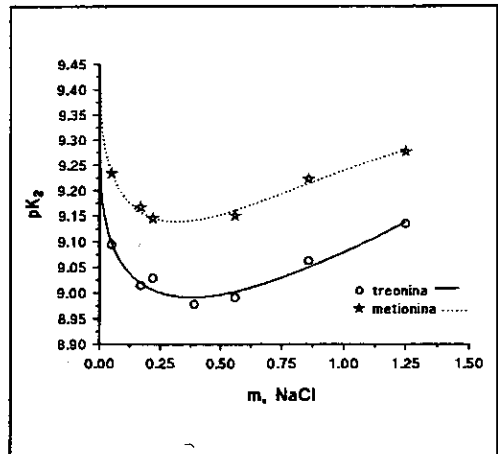
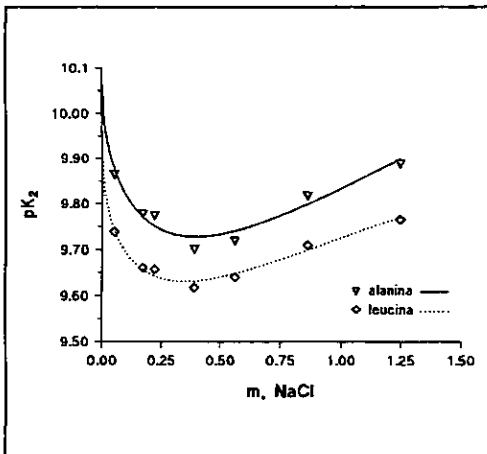
Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar de cada uno de los parámetros determinados mediante la regresión. Puede verse, también, cómo varía el error del ajuste,  $\sigma$ , al variar el valor del parámetro  $k$ .

En las Figuras 4.18 y 4.19 se aprecia que el modelo de Pitzer ajusta perfectamente los datos experimentales cuando se efectúa el tratamiento mediante MCO.

**Figura 4.18**  
Ajuste del  $pK_1^*$  experimental de algunos aminoácidos en NaCl a 25°C según el modelo de Pitzer

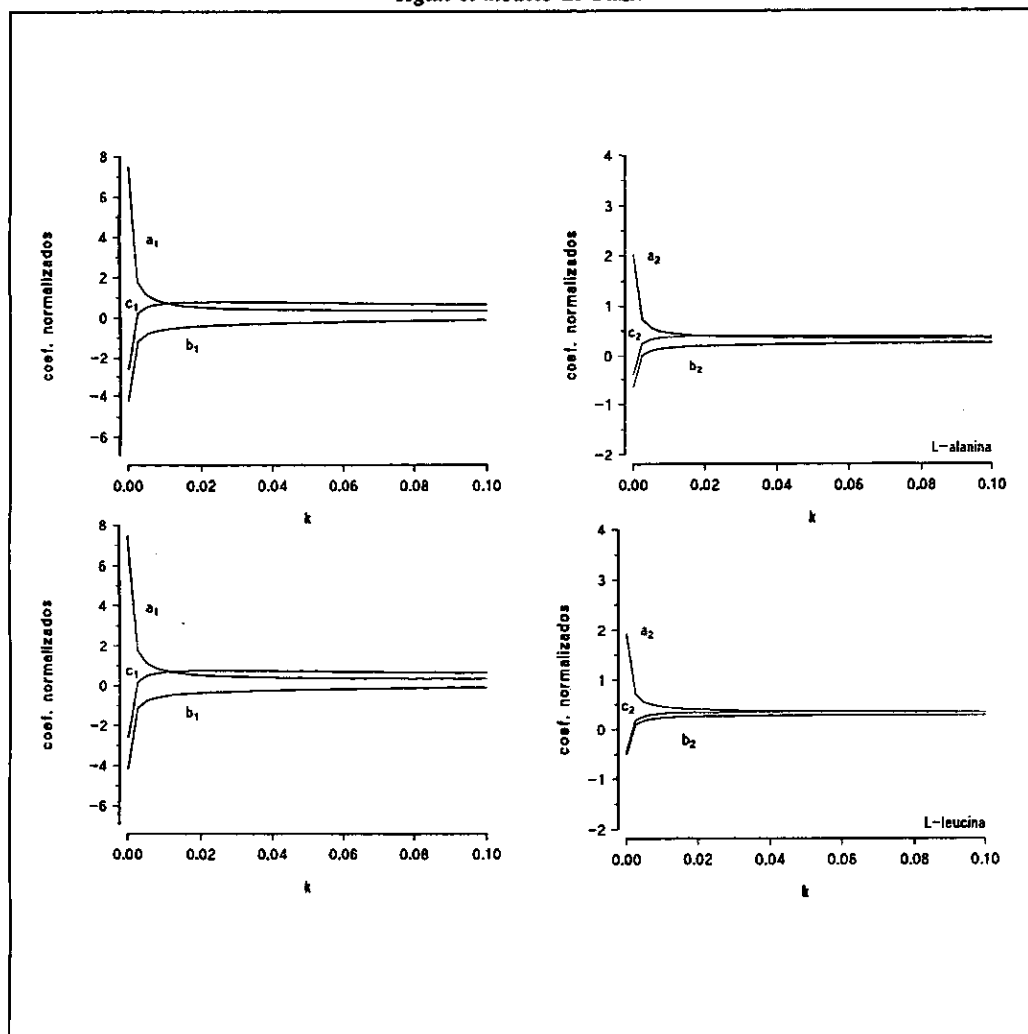


**Figura 4.19**  
Ajuste del  $pK_2^*$  experimental de algunos aminoácidos en NaCl a 25°C según el modelo de Pitzer



Se pone de manifiesto, también, la diferencia existente entre la curva de ajuste obtenida mediante **MCO** y las resultantes de la aplicación de la técnica **RR**. Se constata que no existe apenas diferencia entre las curvas obtenidas para los valores de  $k=0.006$ ,  $0.008$ ,  $0.010$  y  $0.020$ , de lo que se deduce que a partir de la representación de los ajustes no puede extraerse ninguna conclusión definitiva sobre el valor de  $k$  aconsejable. Se observa, sin embargo, a partir de la traza ridge, que el citado parámetro tendrá un valor  $\leq 0.02$ . Puede comprobarse que, a medida que nos alejamos del valor  $k=0$ , los coeficientes de regresión alcanzan una zona de estabilización. Este hecho queda plasmado no sólo en las figuras de la traza ridge (4.20-4.21) sino también en las tablas que recogen los coeficientes de regresión para los valores de  $k$  considerados (*Tablas 4.31-4.32*).

Figura 4.20  
Traza ridge correspondiente a los coeficientes de regresión de la  $\alpha$ -alanina y leucina según el modelo de Pitzer



**Figura 4.21**  
*Traza ridge correspondiente a los coeficientes de regresión de la treonina y metionina según el modelo de Pitzer*

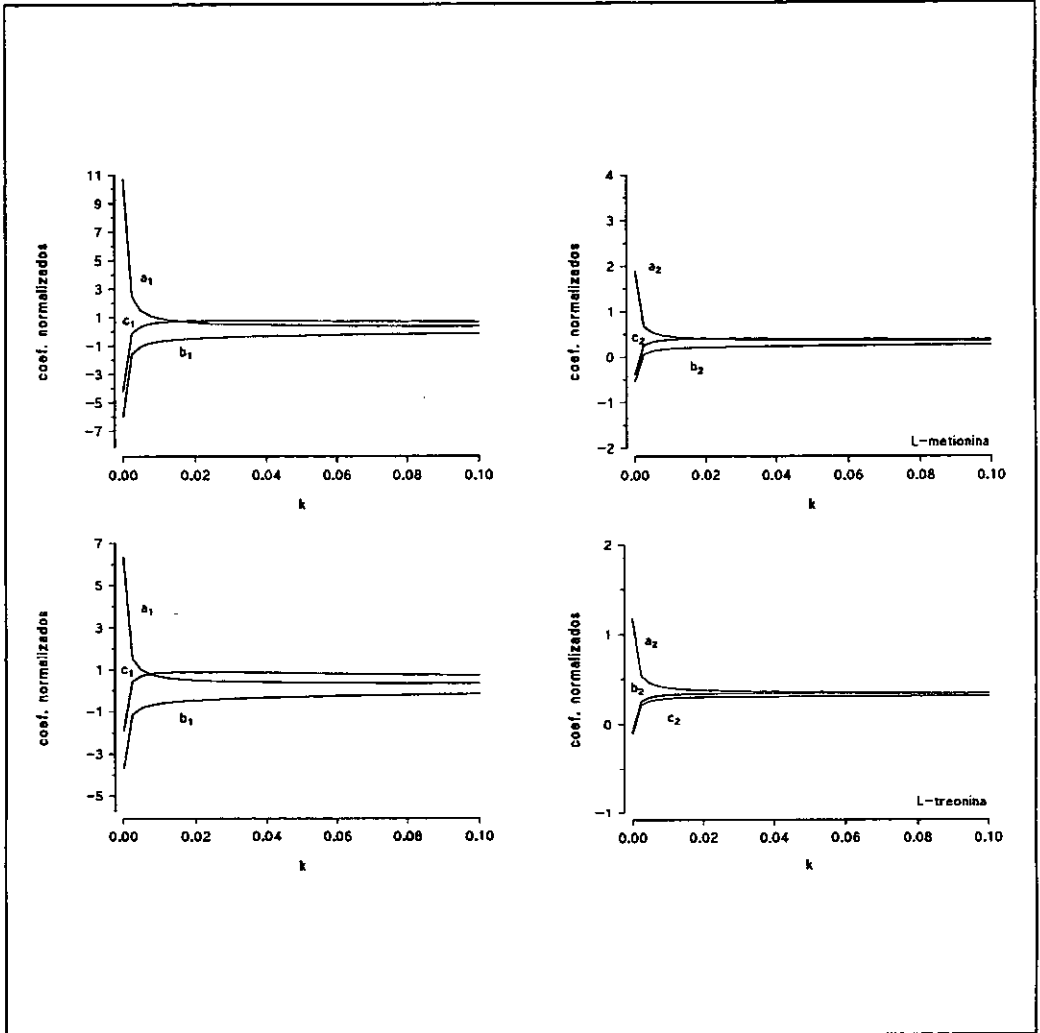


Figura 4.22

Comparación entre el ajuste de los datos experimentales del primer equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en NaCl por MCO y por RR para algunos valores del parámetro ridge

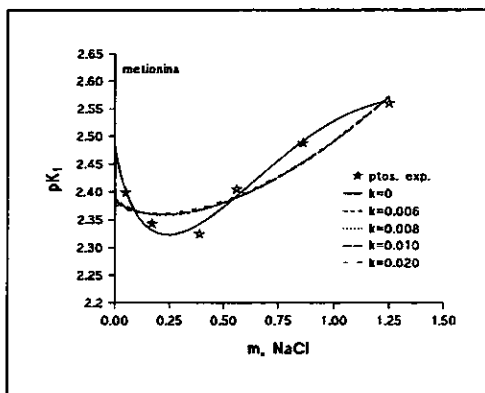
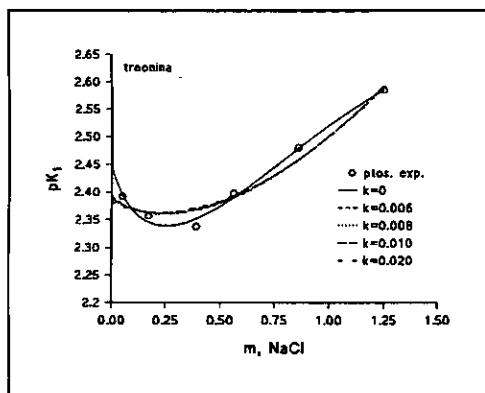
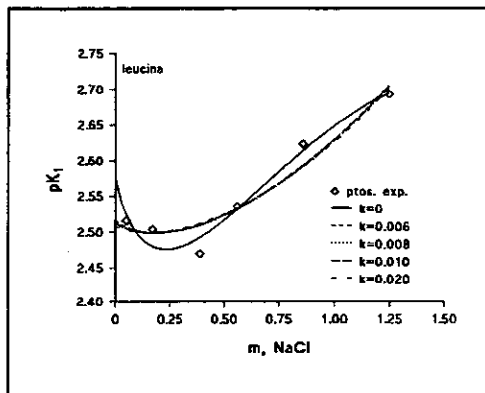
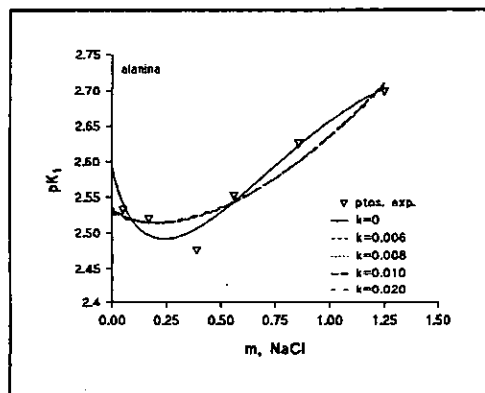
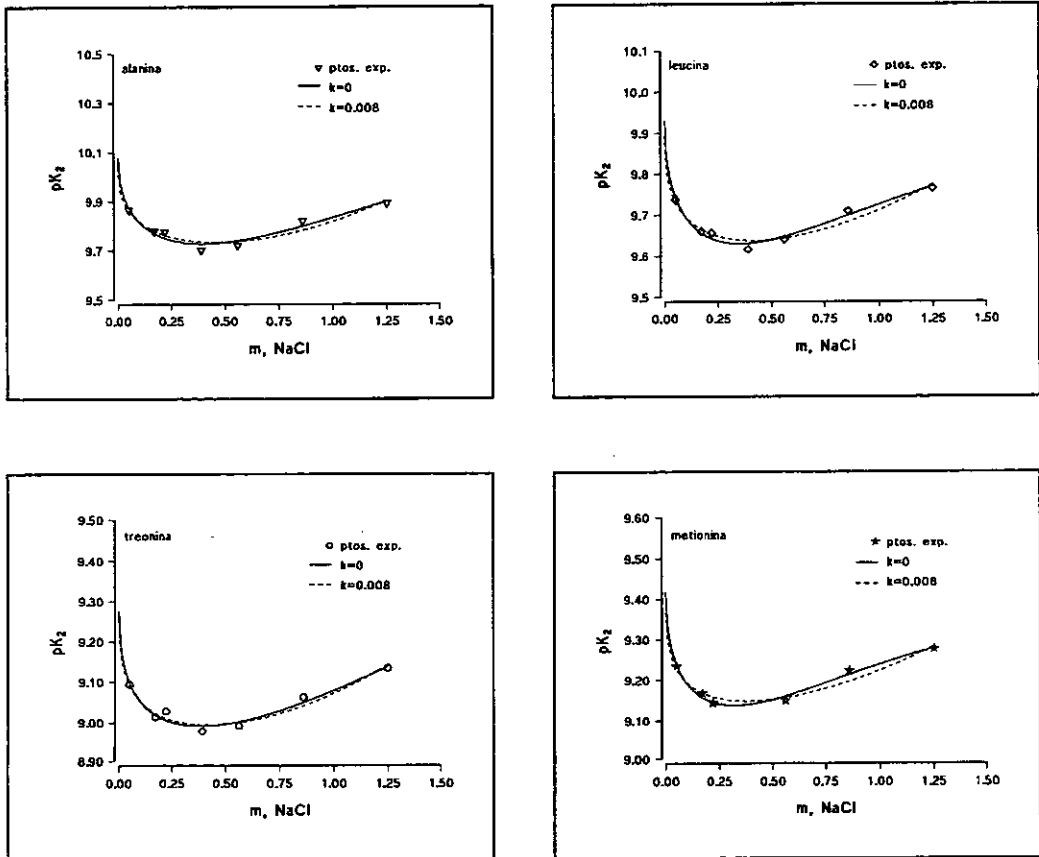


Figura 4.23

Comparación entre el ajuste de los datos experimentales del segundo equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en NaCl por MCO y por RR para algunos valores del parámetro ridge



Puesto que apenas se observa diferencia entre las figuras para los valores de  $k \neq 0$ , se han representado únicamente las curvas correspondientes a  $k=0$  y  $k=0.008$  en la Figura 4.23.



#### 4.2.4.4. Ampliación al estudio de otros aminoácidos en ASW

Se ha llevado a cabo también el análisis de las constantes de ionización de los aminoácidos estudiados en el *Apartado 4.2.4.3* en ASW, variando la salinidad y, por lo tanto, la fuerza iónica del medio siguiendo un desarrollo análogo al efectuado previamente para la glicina.

**Tabla 4.33**  
*pK's estequiométricos de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en agua de mar sintética a 25°C ( $\sigma$ =desviación estándar)*

<i>I,m</i> (ASW)	$\alpha$ -alanina	leucina	treonina	metionina
	<b>pK<sub>1</sub></b>			
0.00 <sup>(*)</sup>	2.549	2.576	2.449	2.482
0.087	2.478	2.424	2.293	2.251
0.26	2.415	2.414	2.261	2.271
0.43	2.414	2.388	2.223	2.261
0.53	2.422	2.396	2.290	2.272
0.62	2.465	2.473	2.342	2.384
$\sigma$	(0.01-0.06)	(0.03-0.06)	(0.006-0.05)	(0.006-0.06)
	<b>pK<sub>2</sub></b>			
0.00 <sup>(*)</sup>	10.078	9.930	9.275	9.419
0.087	9.715	9.583	8.985	9.087
0.26	9.626	9.514	8.842	9.010
0.43	9.614	9.474	8.767	8.973
0.53	9.581	9.452	8.791	8.963
0.62	9.589	9.482	8.790	9.001
$\sigma$	(0.005-0.003)	(0.001-0.03)	(0.001-0.01)	(0.01-0.02)

<sup>(\*)</sup>Se emplearon en el ajuste los valores extrapolados obtenidos al analizar los datos de estos mismos aminoácidos en NaCl

En la *Tabla 4.33* se muestran los valores de los pK's obtenidos experimentalmente por vía potenciométrica. Se presentan a continuación los esquemas donde se detallan las matrices de

correlación y FIVs, las tablas con los coeficientes de regresión que se obtienen por MCO y RR, así como las figuras donde se muestran los datos experimentales y los correspondientes ajustes según el modelo de Pitzer, siguiendo el mismo esquema de trabajo que el empleado anteriormente para la descripción del trabajo en NaCl.

*Esquema 4.11*

*Matrices correspondientes al primer equilibrio de ionización en ASW*

$$R(0) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.9860 & 0.9679 \\ 0.9860 & 1.0000 & 0.9140 \\ 0.9679 & 0.9140 & 1.0000 \end{pmatrix} \quad R^{-1}(0) = \begin{pmatrix} 1283.0298 & -789.9047 & -519.8717 \\ -789.9047 & 492.3846 & 314.5093 \\ -519.8717 & 314.5093 & 216.7223 \end{pmatrix}$$

*Matrices de los FIV para algunos valores de k*

$$FIV(0.006) = \begin{pmatrix} 7.940288 & -4.022392 & -3.740716 \\ -4.022392 & 7.297220 & -2.877312 \\ -3.740716 & -2.877312 & 7.0730115 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.010) = \begin{pmatrix} 3.166334 & -1.135350 & -1.753592 \\ -1.135350 & 5.143729 & -3.670312 \\ -1.753592 & -3.670312 & 5.833157 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.012) = \begin{pmatrix} 2.290451 & -0.620817 & -1.374059 \\ -0.620817 & 4.656324 & -3.707657 \\ -1.374059 & -3.707657 & 5.481197 \end{pmatrix}$$

$$FIV(0.014) = \begin{pmatrix} 1.750008 & -0.311579 & -1.131763 \\ -0.311579 & 4.305441 & -3.671958 \\ -1.131763 & -3.671958 & 5.196405 \end{pmatrix}$$

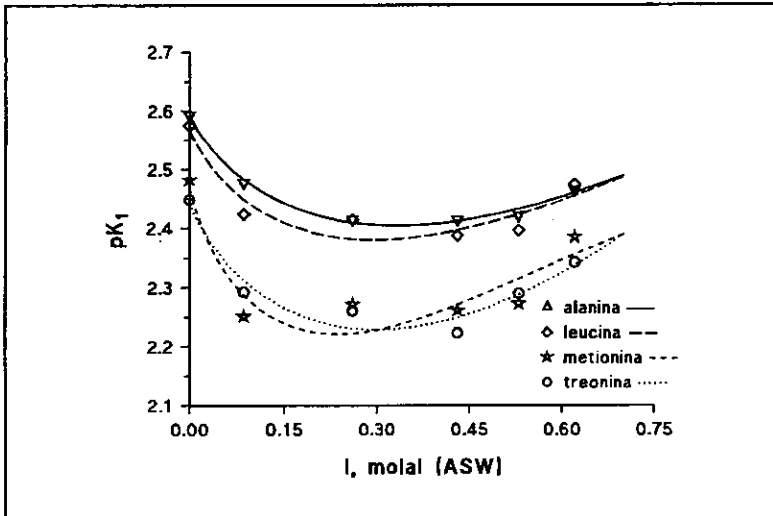
Tabla 4.34  
 Parámetros de interacción de Pitzer, ec (284), para el primer equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en ASW a 25°C, obtenidos mediante MCO y RR

$k$	$pK_1^c$	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$\sigma$
<i><math>\alpha</math>-alanina</i>					
0	2.548 (0.007)	-0.062 (0.226)	-0.528 (0.375)	0.617 (0.293)	0.007
0.006	2.546 (0.007)	-0.049 (0.021)	-0.517 (0.053)	0.559 (0.062)	0.007
0.010	2.543 (0.008)	-0.047 (0.016)	-0.498 (0.053)	0.533 (0.067)	0.008
0.012	2.542 (0.009)	-0.047 (0.014)	-0.489 (0.055)	0.521 (0.071)	0.009
0.014	2.541 (0.010)	-0.046 (0.014)	-0.481 (0.057)	0.509 (0.074)	0.010
<i>leucina</i>					
0	2.568 (0.037)	0.835 (1.228)	-2.211 (2.039)	-0.303 (1.594)	0.038
0.006	2.553 (0.036)	0.005 (0.107)	-0.791 (0.275)	0.704 (0.319)	0.042
0.010	2.550 (0.037)	-0.018 (0.069)	-0.726 (0.236)	0.699 (0.296)	0.043
0.012	2.548 (0.037)	-0.023 (0.059)	-0.704 (0.226)	0.691 (0.289)	0.043
0.014	2.547 (0.037)	-0.027 (0.052)	-0.684 (0.220)	0.681 (0.284)	0.044
<i>treonina</i>					
0	2.443 (0.031)	0.658 (1.038)	-2.072 (1.724)	0.118 (1.348)	0.032
0.006	2.429 (0.031)	-0.014 (0.091)	-0.905 (0.233)	0.909 (0.271)	0.036
0.010	2.425 (0.032)	-0.031 (0.059)	-0.841 (0.203)	0.891 (0.254)	0.037
0.012	2.424 (0.032)	-0.035 (0.051)	-0.818 (0.196)	0.877 (0.251)	0.038
0.014	2.422 (0.032)	-0.038 (0.046)	-0.798 (0.192)	0.862 (0.249)	0.038
<i>metionina</i>					
0	2.469 (0.056)	1.946 (1.850)	-4.301 (3.0721)	-1.349 (2.403)	0.057
0.006	2.440 (0.060)	0.077 (0.177)	-1.147 (0.455)	0.964 (0.528)	0.070
0.010	2.435 (0.061)	0.025 (0.114)	-1.022 (0.389)	0.984 (0.489)	0.071
0.012	2.434 (0.061)	0.012 (0.098)	-0.982 (0.374)	0.978 (0.478)	0.072
0.014	2.432 (0.061)	0.003 (0.086)	-0.949 (0.363)	0.969 (0.470)	0.072

**Tabla 4.35**  
**Parámetros de interacción de Pitzer, ec. (285), para el segundo equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en ASW a 25°C, obtenidos mediante MCO y RR**

$k$	$pK_2^c$	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$\sigma$
<b><i><math>\alpha</math>-alanina</i></b>					
0	10.075 (0.018)	2.418 (0.605)	-4.232 (1.005)	-2.456 (0.786)	0.019
0.006	10.044 (0.043)	0.187 (0.127)	-0.518 (0.326)	0.367 (0.379)	0.050
0.010	10.042 (0.044)	0.123 (0.082)	-0.398 (0.282)	0.430 (0.354)	0.051
0.012	10.041 (0.044)	0.103 (0.071)	-0.364 (0.270)	0.442 (0.346)	0.052
0.014	10.041 (0.044)	0.095 (0.062)	-0.338 (0.261)	0.449 (0.338)	0.052
<b><i>leucina</i></b>					
0	9.924 (0.029)	1.724 (0.948)	-3.029 (1.575)	-1.573 (1.231)	0.029
0.006	9.902 (0.038)	0.145 (0.112)	-0.397 (0.287)	0.416 (0.333)	0.044
0.010	9.900 (0.038)	0.101 (0.072)	-0.309 (0.246)	0.457 (0.309)	0.045
0.012	9.899 (0.038)	0.089 (0.062)	-0.283 (0.235)	0.463 (0.301)	0.045
0.014	9.899 (0.038)	0.081 (0.054)	-0.263 (0.227)	0.466 (0.295)	0.045
<b><i>treonina</i></b>					
0	9.274 (0.015)	0.120 (0.401)	-0.487 (0.799)	0.448 (0.625)	0.015
0.006	9.270 (0.013)	0.016 (0.039)	-0.289 (0.100)	0.550 (0.117)	0.015
0.010	9.269 (0.014)	0.014 (0.026)	-0.269 (0.087)	0.534 (0.109)	0.016
0.012	9.268 (0.014)	0.014 (0.022)	-0.261 (0.085)	0.526 (0.108)	0.016
0.014	9.268 (0.014)	0.013 (0.020)	-0.254 (0.083)	0.517 (0.108)	0.017
<b><i>metionina</i></b>					
0	9.413 (0.025)	1.329 (0.834)	-2.382 (1.385)	-1.004 (1.083)	0.026
0.006	9.396 (0.031)	0.122 (0.092)	-0.362 (0.236)	0.509 (0.274)	0.036
0.010	9.394 (0.031)	0.088 (0.059)	-0.291 (0.202)	0.534 (0.253)	0.037
0.012	9.394 (0.031)	0.079 (0.051)	-0.269 (0.193)	0.536 (0.247)	0.037
0.014	9.393 (0.031)	0.073 (0.045)	-0.252 (0.187)	0.535 (0.243)	0.037

**Figura 4.24**  
**Ajuste del  $pK_1^*$  experimental de algunos aminoácidos**  
**en ASW a 25°C según el modelo de Pitzer**



**Figura 4.25**  
**Ajuste del  $pK_2^*$  experimental de algunos aminoácidos**  
**en ASW a 25°C según el modelo de Pitzer**

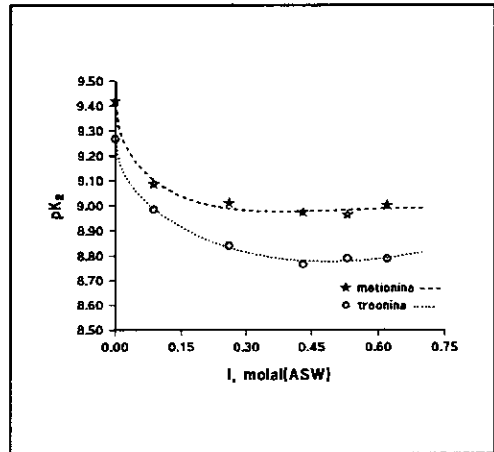
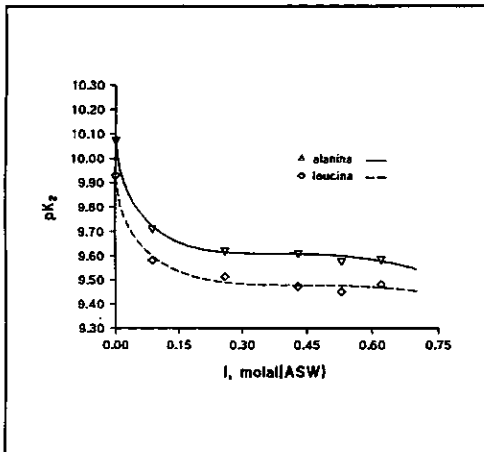
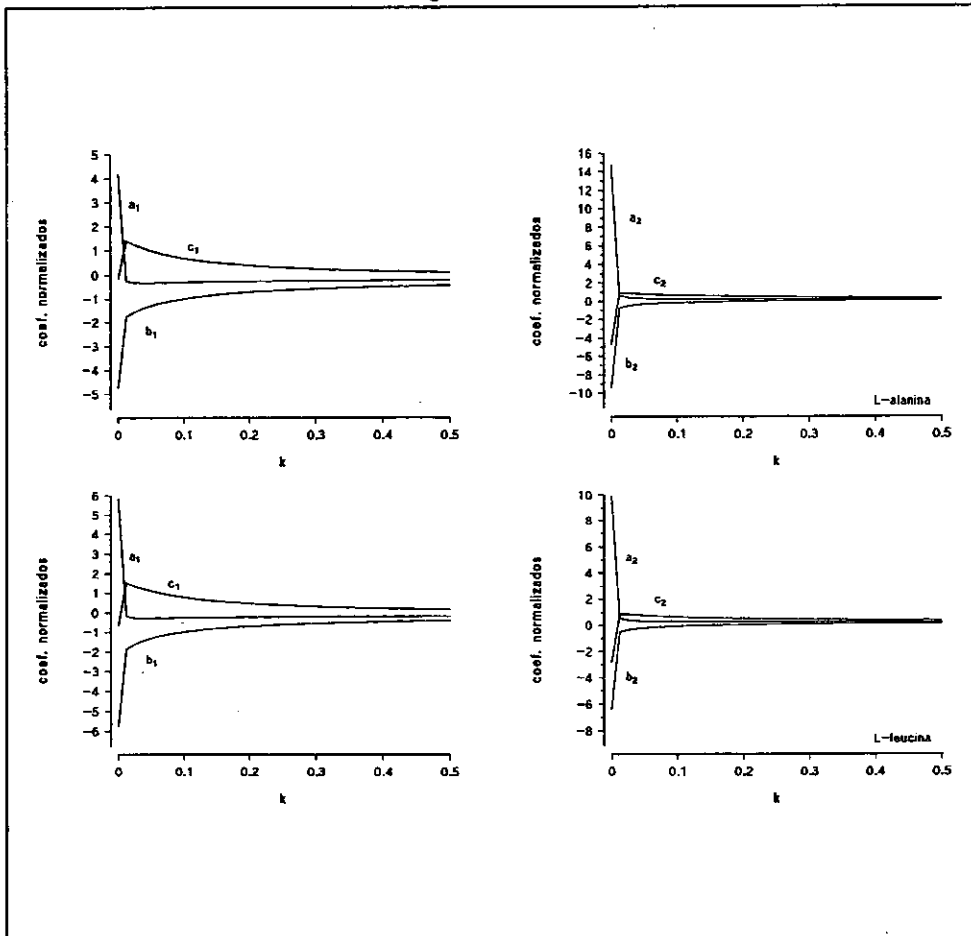


Figura 4.26  
Traza ridge correspondiente a los coeficientes de regresión de la  $\alpha$ -alanina y la leucina  
en ASW según el modelo de Pitzer



**Figura 4.27**  
**Traza ridge correspondiente a los coeficientes de regresión de la metionina y la treonina en ASW según el modelo de Pitzer**

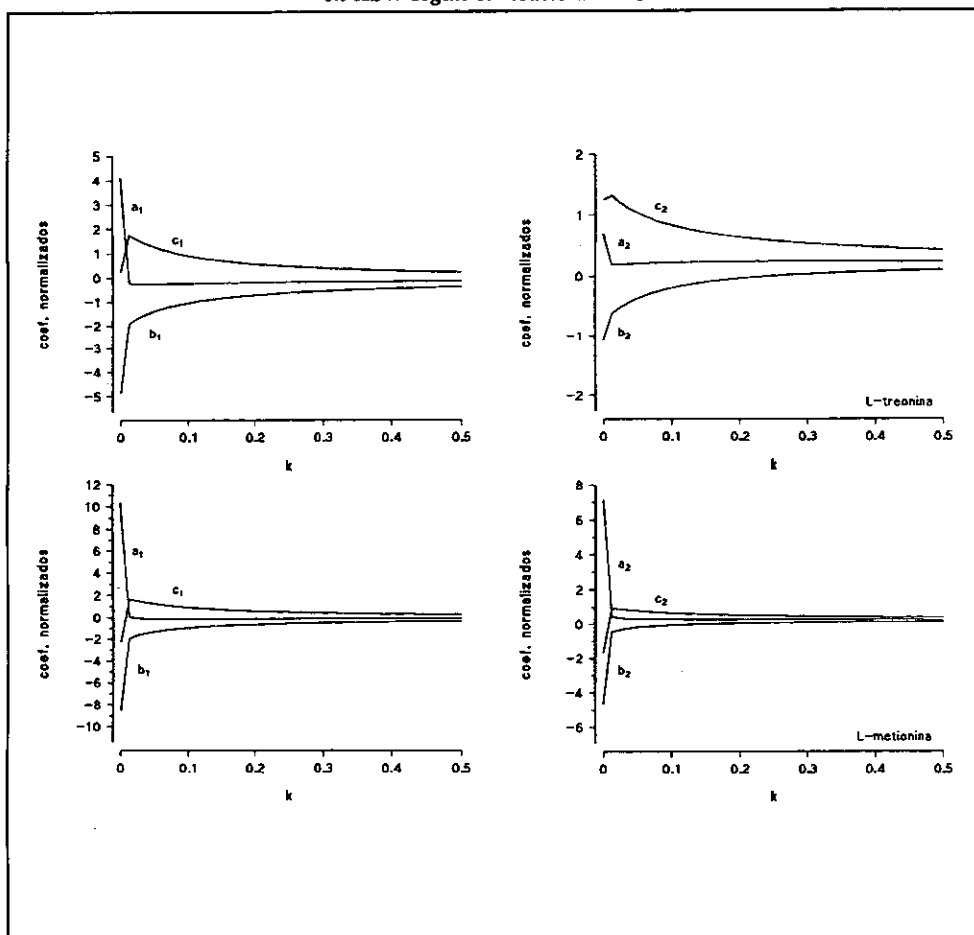


Figura 4.28

Comparación entre el ajuste de los datos experimentales del primer equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en ASW por MCO y por RR

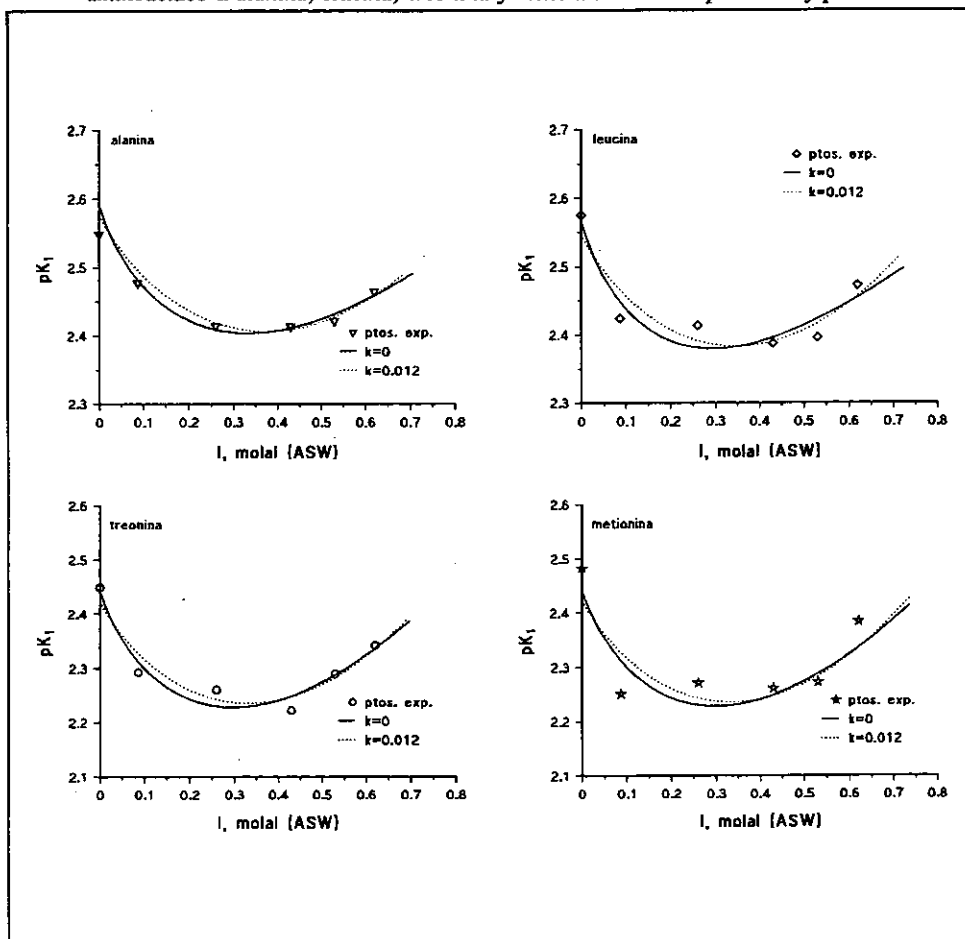
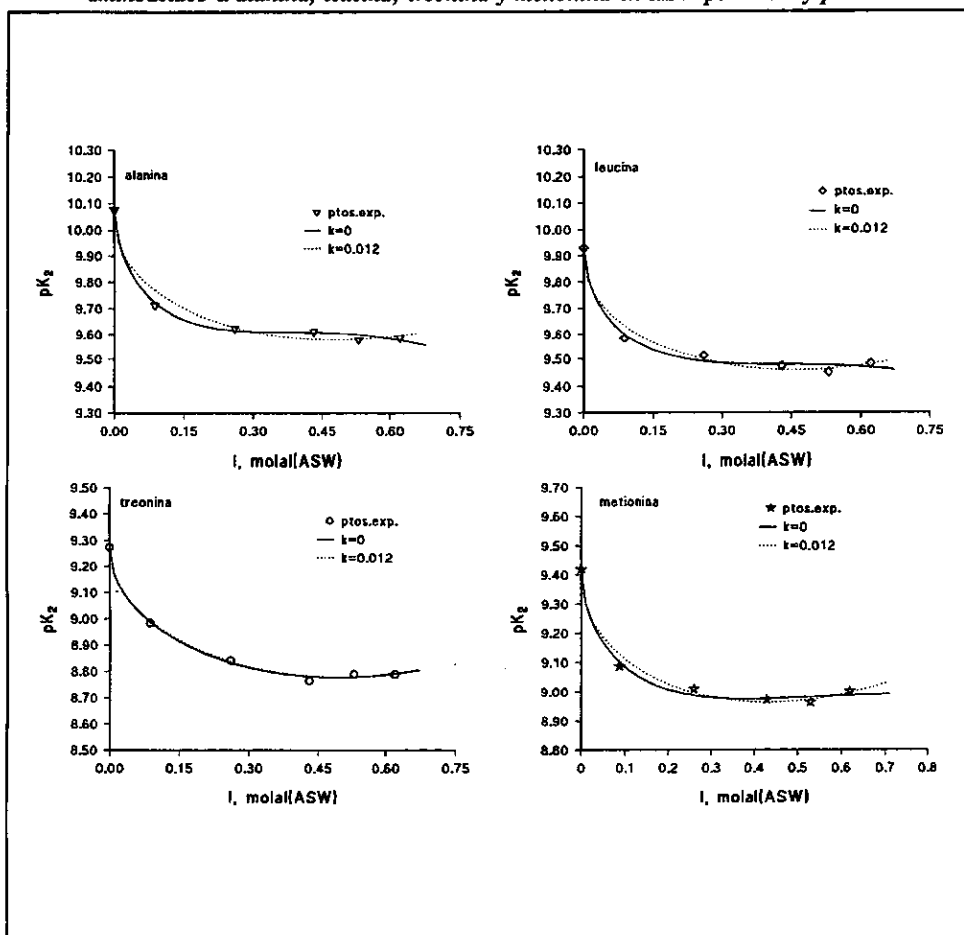




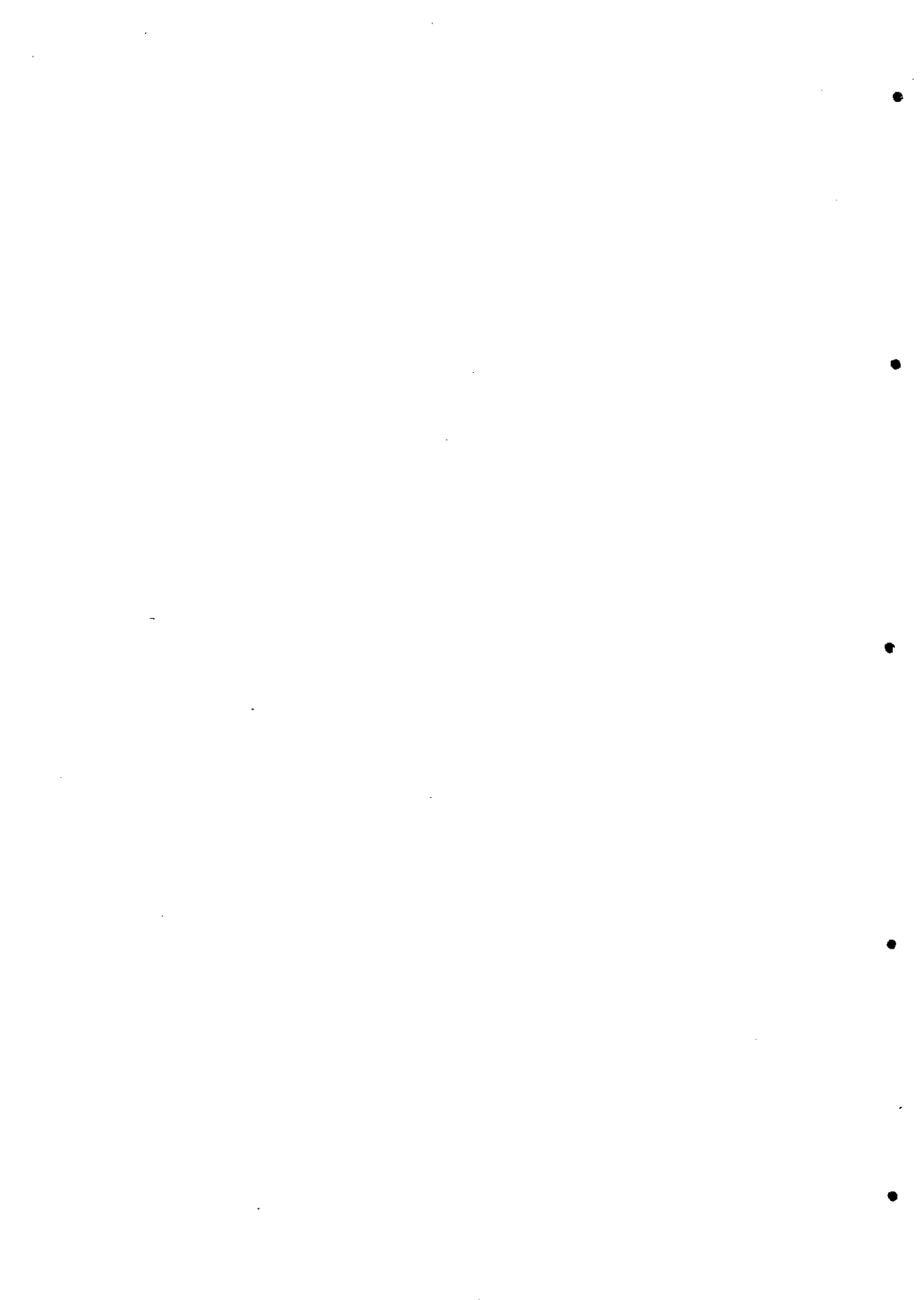
Figura 4.29

Comparación entre el ajuste de los datos experimentales del segundo equilibrio de ionización de los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en ASW por MCO y por RR





#### ***4.2.5. Conclusiones***



1. La existencia de errores sistemáticos en las concentraciones de ácido o base valorantes empleados en el calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones da lugar a distintos efectos en la respuesta del mismo dependiendo del tipo de ecuación asociada al método de calibrado. Un calibrado por adición de ácido o base fuerte sobre una disolución del electrolito soporte permite determinar si el electrodo exhibe comportamiento nernstiano; este tipo de calibrado no evidencia la presencia errores sistemáticos.
2. Los calibrados mediante valoración ácido fuerte-base fuerte, pueden originar un aumento o disminución de la pendiente resultante del ajuste con respecto al valor teórico, según se trate de la zona ácida o básica.
3. El modelo de interacción específica de Pitzer conduce a unas ecuaciones sencillas del  $pK^*$  estequiométrico en función de la fuerza iónica que son características del equilibrio de ionización y poseen aplicación general en amplios intervalos de fuerza iónica.
4. Las variables independientes que resultan de la aplicación del modelo de Pitzer a la determinación del  $pK^*$  a partir de los valores experimentales, presentan un alto grado de correlación, como lo demuestran los valores muy próximos a la unidad de los elementos fuera de la diagonal principal en la matriz de correlación entre dichas variables.
5. Los parámetros de interacción determinados mediante el modelo de Pitzer presentan un alto grado de dependencia con el intervalo de fuerza iónica en el que se determinan. Esto hace que resulte indispensable especificar dicho intervalo cuando se calculan parámetros de interacción.
6. El estudio del comportamiento de las ecuaciones de Pitzer al introducir un error sistemático (realista) en la fuerza iónica no refleja un cambio significativo en los parámetros de interacción que se determinan, lo cual evita tener que pesar el electrolito soporte con gran exactitud y justifica el empleo de ecuaciones empíricas para transformar las concentraciones de la escala de molaridad a molalidad sin que sea estrictamente necesario recurrir a la determinación de la densidad de las disoluciones.
7. La introducción de un error aleatorio en el  $pK^*$  no hace que se aprecie una variación significativa en los parámetros de interacción, siempre y cuando se mantenga este error por debajo del límite convencionalmente aceptado para este tipo de determinaciones —0.06 unidades de  $pK$ .

8. El factor que afecta de una forma más notable a los parámetros que se determinan mediante el ajuste de los datos experimentales según las ecuaciones del modelo es la existencia de multicolinealidad entre las variables explicativas. Dicho fenómeno hace que los coeficientes de regresión obtenidos por el método de mínimos cuadrados vengan afectados de errores anormalmente altos.

9. Se ha constatado que las ecuaciones de Pitzer permiten un ajuste satisfactorio de los datos experimentales y queda justificado su uso para el estudio de sistemas del tipo de los descritos en la presente memoria, en particular en agua de mar sintética.

10. No se puede afirmar de manera categórica que el empleo de la técnica alternativa de regresión ridge para el ajuste de los datos experimentales conduzca a resultados válidos que garanticen que los parámetros de interacción conservan su significado físico.

## *Bibliografía*





1. G.N.LEWIS, M.RANDALL, *Thermodynamics*, revisado por K.S.Pitzer, L.Brewer, 2ª Ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1961)
2. H.B.GRAY, G.P.HAIGHT Jr., *Principios básicos de química*, Cap. 3, Ed. Reverté, Barcelona (1981)
3. F.MACINTYRE, *Mar. Chem.*, 4, 205 (1976)
4. H.D.HARNED, R.A.ROBINSON, Vol.2: *Multicomponent Electrolyte Solutions* en *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, D.D.Eley, J.E.Mayer, F.C.Tompkins, R.Maxwell (Eds.), Pergamon Press, Oxford (1968)
5. È.GUNTELBERG, *Z. Phys. Chem.*, 123, 199 (1926)
6. K.S.PITZER, *J. Phys. Chem.*, 77, 268 (1973)
7. K.S.PITZER, G.MAYORGA, *J. Sol. Chem.*, 3, 539 (1974)
8. G.SCATCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 2636 (1961)
9. H.L.FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.*, 32, 1351 (1960)
10. Y.C.WU, R.M.RUSH, G.SCATCHARD, *J. Phys. Chem.*, 73, 2047 (1969)
11. G.SCATCHARD, R.M.RUSH, J.S.JOHNSON, *J. Phys. Chem.*, 74, 3786 (1970)
12. K.S.PITZER, Cap.3: *Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation*, en K.S.Pitzer (2ªEd.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, Boca Ratón (1991)
13. M.D.SEYMOUR, *J. Chem. Educ.*, 54(4), 225 (1977)
14. F.J. MILLERO, M.L. SOHN, *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton (1992)
15. J.M.ANTELO, F.ARCE, J.CASADO, M.SASTRE, A.VARELA, *J. Chem. Eng. Data*, 29, 10 (1984)
16. F.REY, A.VARELA, J.M.ANTELO, F.ARCE, *J. Chem. Eng. Data*, 34, 35 (1989)
17. M.S.SUN, D.K.HARRIS, V.R.MAGNUSON, *Can. J. Chem.*, 58, 1253 (1980)
18. M.S.K.NIAZI, J.MOLLIN, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 2605 (1987)
19. A.ALBERT, E.P.SERJEANT, *The Determination of Ionization Constants*, 3ª Ed., Chapman y Hall, Londres (1984)
20. B.NOSZAL, Cap. 2: *Acid-Base Properties of Bioligands en Coordination Chemistry*, K.Burger (Ed.), Ellis Horwood, N.Y. (1990)
21. P.G. DANIELE, C. RIGANO, S. SAMMARTANO, *Ann. Chim.*, 73, 741 (1983)
22. A.DE ROBERTIS, C.DE STEFANO, G.PATANÉ, *Thermochim. Acta*, 209, 7 (1992)
23. A. CASALE, C. DE STEFANO, S. SAMMARTANO, P.G. DANIELE, *Talanta*, 36(9), 903 (1989)

24. P.G.DANIELE, C.RIGANO, S.SAMMARTANO, *Ann. Chim.*, 73, 741 (1983)
25. A. CASALE, P.G. DANIELE, A. DE ROBERTIS, S. SAMMARTANO, *Ann. Chim.*, 78, 249 (1988)
26. A. DE ROBERTIS, C. DE STEFANO, C. RIGANO, S. SAMMARTANO, *J. Sol. Chem.*, 19, 569 (1990)
27. R.HERRERO, X.L.ARMESTO, F.ARCE, M.SASTRE DE VICENTE, *J. Sol. Chem.*, 21(11), 1185 (1992)
28. R.HERRERO, I.BRANDARIZ, S.FIOL, M.SASTRE DE VICENTE, *Collect. Czech. Commun.*, 58, 1269 (1993)
29. I.BRANDARIZ, R.HERRERO, M.SASTRE DE VICENTE, *J. Chim. Phys.*, 90, 63 (1993)
30. I.BRANDARIZ, F.ARCE, X.L.ARMESTO, F.PENEDO, M.SASTRE DE VICENTE, *Monatshefte für Chemie*, 124, 249 (1993)
31. R.HERRERO, I.BRANDARIZ, M.SASTRE DE VICENTE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97(1), 59 (1993)
32. I.BRANDARIZ, S.FIOL, R.HERRERO, T.VILARIÑO, M.SASTRE DE VICENTE, *J. Chem. Eng. Data*, 38, 531 (1993)
33. G.SCATCHARD, Cap.3: *Thermodynamics and Simple Electrostatic Theory en Proteins, Aminoacids and Peptides as Ions and Dipolar Ions*, E.J. Cohn, J.T. Edsall, . Reinhold Publisher Corporation, New York, USA (1943)
34. I.BRANDARIZ, Tesina de licenciatura: *Interacciones iónicas de la l-valina en medios salinos. Análisis de algunos modelos semiempíricos*, Universidad de La Coruña (1991)
35. F.A.LONG, W.F.MCDEVIT, *Chem. Rev.*, 51, 119 (1952)
36. S.FIOL, I.BRANDARIZ, R.HERRERO, T.VILARIÑO, M.SASTRE DE VICENTE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, en prensa (1994)
37. F.J.MILLERO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2121 (1983)
38. M.WHITFIELD, D.R.TURNER, Cap.1: *Sea Water as a Electrochemical Medium en Marine Electrochemistry. Practical Introduction*, , M. Whitfield, D.Jagner (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., N.Y. (1981)
39. S.M.LIBES, *An Introduction to Marine Biogeochemistry*, Cap. 3, John Wiley & Sons, Inc. New York (1992)
40. S.AHRLAND, Cap.7: *Trace Metal Complexation by Inorganic Ligands in Seawater en The Determination of Trace Metals in Natural Waters*, Ed. T.S.West, H.W.Nürnberg, IUPAC Analytical Chemistry Division, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1988)
41. A.C.M.BOURG, Cap.9: *Physicochemical Speciation of Trace Elements in Oxygenated Estuarine Waters en The Determination of Trace Metals in Natural Waters*, Ed. T.S.West, H.W.Nürnberg, IUPAC Analytical Chemistry Division, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1988)
42. K.H.KHOO, R.W.RAMETTE, C.H.CULBERSON, R.G.BATES, *Anal. Chem.*, 49(1), 29 (1977)
43. F.J.MILLERO, *Limnol. Oceanogr.*, 31(4), 839 (1986)

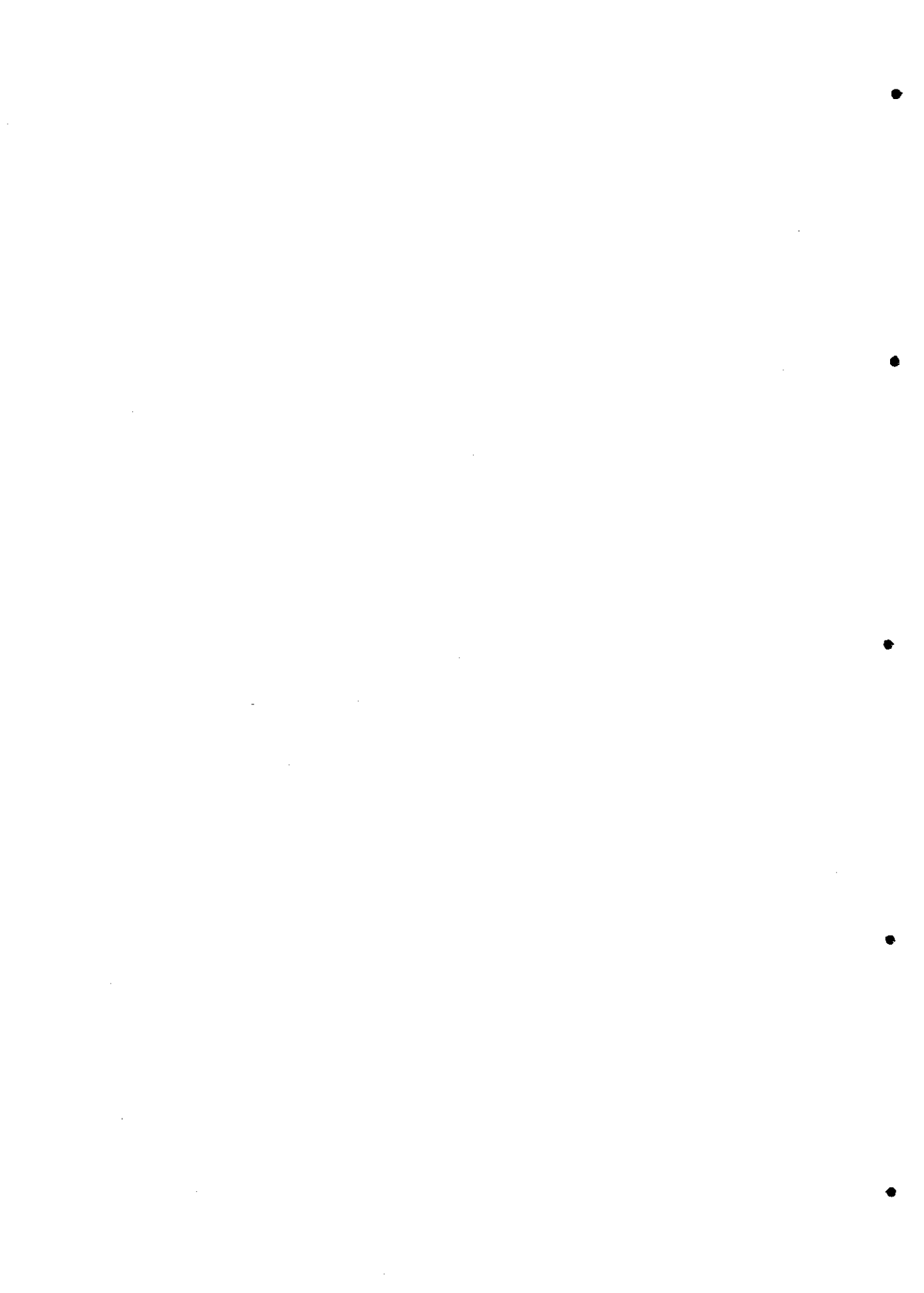
44. J.V.LEYENDEKKERS, *Thermodynamics of Sea Water*, Parte I, Marcel Dekker, Nueva York (1976)
45. F.J.MILLERO y K.KREMLING, *Deep Sea Res.*, 23, 1129 (1976)
46. M.WHITFIELD, *Mar. Chem.*, 1, 251 (1973)
47. F.J.MILLERO, *Mar. Chem.*, 30, 205 (1990)
48. R.L.BASSETT, D.C.MELCHIOR, *Cap. 1: Chemical Modeling of Aqueous Systems en Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, D.C.Melchior, R.L.Bassett (Eds.), ACS Symposium Series, Washington D.C. (1990)
49. D.L.PARKHURST, *Cap.3: Ion-Association Models and Mean Activity Coefficients of Various Salts en Chemical Modeling of Aqueous Systems III*, D.C.Melchior, R.L.Bassett (Eds.), ACS Symposium Series, Washington D.C. (1990)
50. S.M.CLEGG, M.WHITFIELD, *Cap.6: Activity Coefficientes in Natural Waters en Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2ªEd., K.S.Pitzer (Ed.), CRC Press, Boca Raton (1991)
51. L.G.SILLEN, A.E.MARTELL, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, The Chemical Society, N<sup>o</sup>. 17,25 (1964,1971)
52. A.E.MARTELL, R.M.SMITH, *Critical Stability Constants*, Vols. 1-6, Plenum Press, N.Y. (1974-1989)
53. D.DYRSEN, M.WEDBORG, *Equilibrium Calculations of the Speciation of Elements in Sea Water*, Vol.5 The Sea, E.D.Goldberg (Ed.), John Wiley & Sons, N.Y. (1975)
54. D.R.KESTER, R.M.PYTKOWICZ, *Limnol. Oceanogr.*, 14, 686 (1968)
55. T.M.FLORENCE, G.E.BATLEY, *Talanta*, 23, 179 (1976)
56. R.M. GARRELS, M.E. THOMPSON, *Am. J. Sci.*, 260, 57 (1962)
57. D.R. KESTER, R.M. PYTKOWICZ, *Mar. Chem.*, 3, 365 (1975)
58. K.S.JOHNSON, R.M.PYTKOWICZ, *Am. J. Sci.*, 278, 1428 (1978)
59. J.H.WEARE, *Rev. Mineral*, 17, 143 (1987)
60. F.J.MILLERO, V.THURMOND, *J. Sol. Chem.*, 12(6), 401 (1983)
61. W.STUMM, J.J.MORGAN, *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2ªEd, John Wiley & Sons, New York (1981)
62. L.G. SILLEN, *The Physical Chemistry of Seawater*, Oceanography, American Association for the Advancement of Science, Publi. 67, Washington D.C., 549 (1961)
63. A.G.DICKSON, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2299 (1984)
64. B.E.CONWAY, *Ionic Hydration Chemistry and Biophysics*, Elsevier (1981)
65. D.DYRSEN, I.HANSSON, *Mar. Chem.*, 72-74, 137 (1972)
66. F.J.MILLERO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45(11), 2085 (1981)

67. F.J.MILLERO, P.J.MILNE, V.L.THURMOND, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48(5), 1141 (1984)
68. F.FERNANDEZ, Tesis doctoral *Fisicoquímica dos equilíbrios iónicos en agua de mar e a súa aplicación en oceanoloxía*. Universidad de Santiago de Compostela (1984)
69. F.J.MILLERO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2121 (1983)
70. O.JOHANSSON, M.WEDBORG, *J. Sol. Chem.*, 9, 37 (1980)
71. F.J.MILLERO, J.P.HERSHEY, G.JOHNSON, J-Z. ZHANG, *J. Atmos. Chem.*, 8, 377 (1989)
72. F.M.M.MOREL, J.G.HERING, *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1993)
73. G.K.PAGENKOPF, *Introduction to Natural Water Chemistry*, Vol. 3, Caps. 4 y 5 de *Environmental Science and Technology Series*, M. Dekker, Inc. (Eds.). New York (1978)
74. E.M.THURMAN, Cap.6: *Amino Acids en Organic Geochemistry of Natural Waters*, M.Nijkoff, Dr. W.Junk Publishers, 2ª Ed., Dordrech (1985)
75. R.W.RAMETTE, C.H.CULBERSON, R.G.BATES, *Anal. Chem.*, 49(6), 867 (1977)
76. F.J.MILLERO, J.P.HERSHEY, M.FERNANDEZ, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 707 (1987)
77. R.G.BATES, J.G.CALAIS, *J. Sol. Chem.*, 10(4), 269 (1981)
78. J.B.CZERINSKI, A.G.DICKSON, R.G.BATES, *J. Sol. Chem.*, 11(2), 79 (1982)
79. R.G.BATES, W.P.ERICKSON, *J. Sol. Chem.*, 15(11), 891 (1986)
80. F.J.MILLERO, J-Z.ZHANG, S.FIOL, S.SOTOLONGO, R.N.ROY, K.LEE, S.MANE, *Mar. Chem.*, 44, 143 (1993)
81. J.BAGG, *Mar. Chem.*, 41, 337 (1993)
82. F.KIMURA, P.D'ARAY, M.E.SUGAMORI, G.C.BENSON, *Thermochimica Acta*, 64, 149 (1983)
83. G.ROUX, G.PERRON, J.E.DESNOYERS, *Can. J. Chem.*, 56, 2808 (1978)
84. K.H.KHOO, C.H.CULBERSON, R.G.BATES, *J. Sol. Chem.*, 6, 281 (1977)
85. D.R.TURNER, M.WHITFIELD, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3231 (1987)
86. P.G.DANIELE, C.RIGANO, S.SAMMARTANO, *Anal. Chem.*, 57, 2956 (1985)
87. E.E.SCHREIER, R.A.ROBINSON, *J. Biol. Chem.*, 246, 2870 (1971)
88. A.SABBATINI, A.VACCA, P.GANS, *Talanta*, 21, 53 (1974)
89. M.MELOUN, J.HAVEL, E.HÖGFELDT, *Computation of Solution Equilibria: A Guide to Methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*, John Wiley & Sons, New York (1988)
90. A.BRAIBANTI, G.OSTACOLI, P.PAOLETTI, L.D.SAMMARTANO, *Pure and Appl. Chem.*, 57(12), 1721 (1987)

91. P.GANS, *Cap.10: Potentiometric Titrations en Data Fitting in the Chemical Sciences*, John Wiley & Sons, Chichester (1992)
92. M.MELOUN, M.BARTOS, E.HÖGFELDT, *Talanta*, 35(12), 981 (1988)
93. L.G.SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 18(5), 1085 (1964)
94. F.ARCE, M.E.SASTRE DE VICENTE, J.A.SANTABALLA, *Aspectos teórico- prácticos de la medida del pH*, Monografía editada por el Servicio de Publicaciones de la Universidad de Santiago de Compostela (1986)
95. D.W.OXTOBY, N.H.NACHTRIEB, W.A.FREEMAN, *Cap.9: Acid-base Equilibria en Chemistry: Science of Change*, Saunders College Publishing, USA (1990)
96. A.JOHANSSON, *Talanta*, 22, 945 (1975)
97. H.K.J.POWELL, M.C.TAYLOR, *Talanta*, 30(11), 885 (1983)
98. P.MAY, *Talanta*, 30(11), 899 (1983)
99. N.R.DRAPER, H.SMITH, *Applied Regression Analysis*, 2ªEd., John Wiley & Sons, New York (1981)
100. D.PEÑA, *Estadística, modelos y métodos. Vol.2: Modelos lineales y series temporales*, 2ªEd., Alianza Universidad Textos, Madrid (1989)
101. J.JOHNSTON, *Métodos de econometría*, 3ªEd., Ed. Vicens-Vives, Barcelona (1975)
102. W.E.DEMING, *Statistical Adjustment of Data*, Dover Publications, Inc., N.Y. (1964)
103. A.W.BOWMAN, D.R.ROBINSON, *Introduction to Regression and Analysis of Variance*, Adam Hilger, ESM, Cambridge (1990)
104. A.E.HOERL, R.W.KENNARD, *Technometrics*, 12, 65 (1970)
105. D.W.MARQUARDT, R.D.SNEE, *The American Statistician*, 29, 3 (1975)
106. R.A.THISTED, *J. Am. Stat. Association*, 75, No. 369 (1980)
107. A.E.HOERL, R.W.KENNARD, K.F.BALDWIN, *Communications in Statistics*, 4, 105 (1975)
108. J.F.LAWLESS, P.WANG, *Commun. Statis.-Theor. Meth.*, A5(4), 307 (1976)
109. G.SMITH, F.CAMPBELL, *Journal of the American Statistical Association*, 75(369), 92 (1980)
110. R.C.VAN NOSTRAND, Comentario en *Journal of the American Statistical Association*, 75(369), 92 (1980)
111. A.VACCA, A.SABATINI, *Miniquad y Miniquv en Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, D.J.Legget (Ed.), Plenum, New York (1985)
112. F.PENEDO, F.ARCE, Resultados no publicados
113. STATGRAPHICS, *Statistical Graphics System*, por Statistical Corporation, Versión 4.0 (1989)

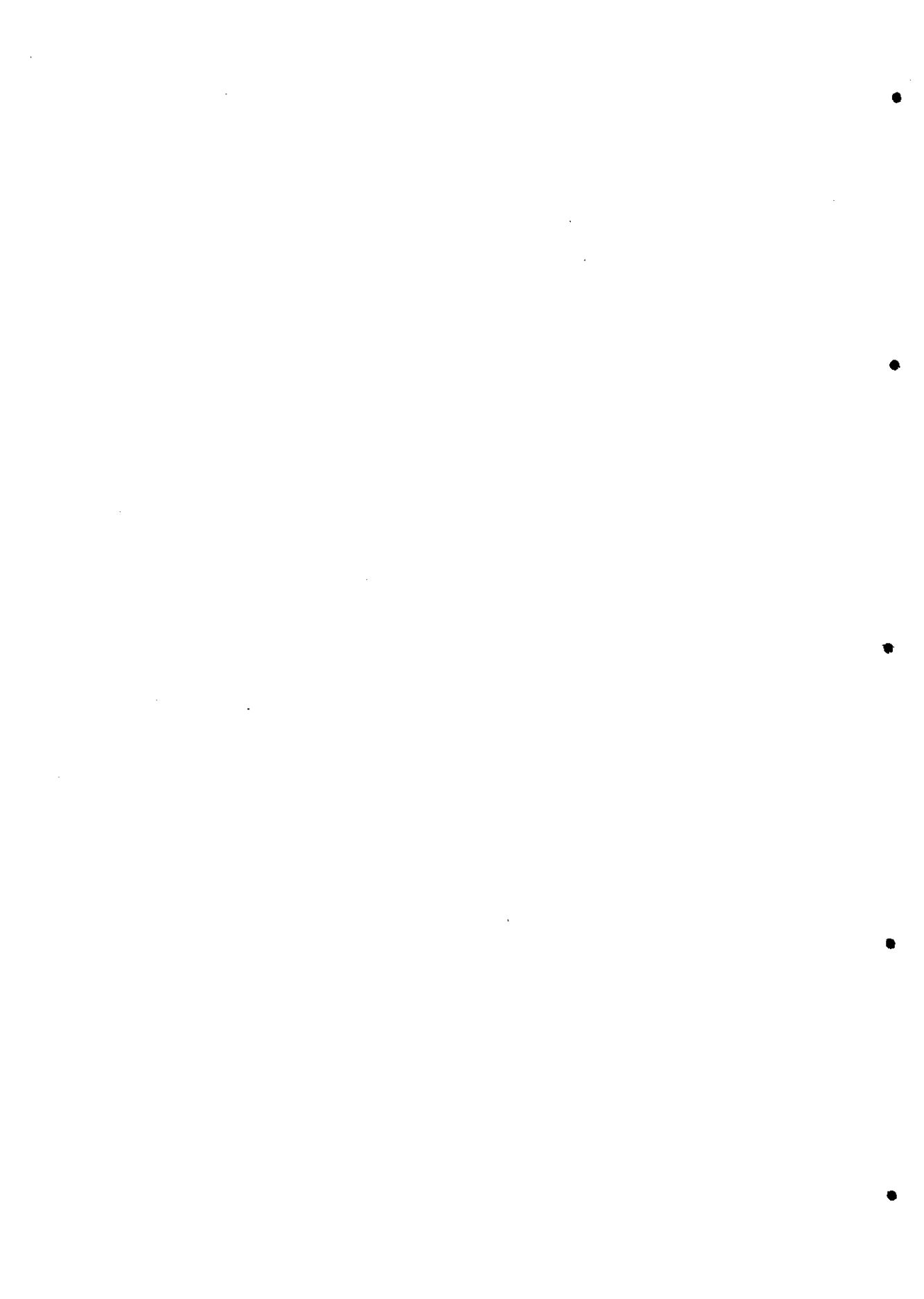
114. SOLO, *Statistical Package* de BMDP Statistical Software Inc., Versión 03 8/88
115. FIG-P, *Scientific Fig. Processor*, Biosoft Corporation, Durham. Versión 6.0 (1992)
116. LOTUS 1-2-3, *Hoja de Cálculo* de Lotus Development Corporation, Versión 2 (1982)
117. WORDPERFECT, *Procesador de Texto*, Versión 5.1 de WordPerfect Corporation, Orem, Utah (1989)
118. M.MINCBERG, *WordPerfect 5.1 a su alcance*, Osborne/McGraw Hill, Madrid (1991)
119. C.PEREIRA, Tesis doctoral *Contribución al estudio de teórico-experimental de mezclas líquidas: Sistema n-cetosa+dicloroalcano*, Universidad de Santiago de Compostela (1992)
120. P.W.LINDER, R.G.TORRINGTON, D.R.WILLIAMS, *Analysis using glass electrodes*, Open University Press (1984)
121. P.MAY, D.R.WILLIAMS, P.W.LINDER, R.G.TORRINGTON, *Talanta*, 29, 249 (1982)
122. S.FIOL, Tesina de licenciatura, *Determinación de parámetros de interacción iónica de la  $\beta$ -alanina en medios salinos concentrados*, Universidad de Santiago de Compostela (1990)
123. R.G.BATES, *Determination of pH: Theory and Practise*, Wiley, New York, (1973)
124. A.MACHADO, T.VASCONCELOS, *Rev. Port. Quim.*, 28, 120 (1986)
125. K.S.PITZER, Cap.7: *Theory: Ion Interaction Approach*, en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, R.M.Pytkowicz (Ed.), Vol.1, , CRC Press, Boca Raton (1979)
126. R.A.ROBINSON, R.H.STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London (1959)
127. *Handbook of Chemistry and Physics*, 67 Ed., CRC Press, Boca Raton (1986-87)
128. J.P.HERSHEY, F.J.MILLERO, *Mar. Chem.*, 18, 101 (1986)
129. S.SARADA, J.ANANTHASWAMY, *J. Sol. Chem.*, 20(8), 841 (1991)
130. A.DE ROBOTIS, C.DE STEFANO, C.RIGANO, S.SAMMARTANO, *J. Sol. Chem.*, 19, 569 (1990)
131. J.P.HERSHEY, M.FERNANDEZ, F.J.MILLERO, *J. Sol. Chem.*, 18, 9 (1989)
132. M.IZAGUIRRE, F.J.MILLERO, *J. Sol. Chem.*, 16, 827 (1987)
133. F.R.RUCKDESCHER, *Basic Scientific Subroutines*, Vol.1, McGraw-Hill (1981)
134. K.S.PITZER, G.MAYORGA, *J. Phys. Chem.*, 77 2300 (1973)
135. H.T.KIM, W.J.FREDERICK, *J. Chem. Eng. Data*, 33, 177 (1988)
136. T.H.LILLEY, Cap.1: *Thermodynamic of Peptides and Model Systems*, en M.N.Jones (Ed.) *Studios in Modern Thermodynamics*. 8, Elsevier, Amsterdam (1988)
137. T.KISS, I.SOVAGO, A.GERGELY, *Pure & Appl. Chem.*, 63(4), 597 (1991)
138. D.R.TURNER, M.WHITFIELD, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3231 (1987)

139. F.J.MILLERO, *Thalassia Jugoslavica*, 18(1-4), 253 (1982)
140. M.KENDALL, Cap.7, *Multivariate Analysis*, Ch. Griffin and Company, Ltd., London (1980)
141. P.G.DANIELE, A.DE ROBERTIS, C.DE STEFANO, S.SAMMARTANO, C.RIGANO, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2353 (1985)
142. P.F.M.VAN GAANS, *J. Sol. Chem.*, 20(7), 703 (1990)
143. G.B.WETHERIL, P.DUCOMBE, M.KENWARD, J.KÖLLERSTRÖM, S.R.PAUL, B.J.VOWDEN, Cap.4, *Regression Analysis with Applications*, Chapman and Hall, London (1986)
144. A.E.MARTELL, R.M.SMITH, *Critical Stability Constants. Vol.1: Amino Acids*, Plenum Press, New York (1974)
145. A.E.MARTELL, R.M.SMITH, *Critical Stability Constants. Vol.5: First Supplement*, Plenum Press, New York (1982)
146. A.E.MARTELL, R.M.SMITH, *Critical Stability Constants. Vol.6: Second Supplement*, Plenum Press, New York (1989)
147. D.D.PERRIN, *Organic Ligands*, IUPAC Chemical Data Series, n°.22, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Part B, Pergamon Press, Oxford (1979)
148. P.M.HARDY, Cap.2: *The Protein Amino Acids en Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*, Ed. G.C.Garret, Chapman and Hall, London (1985)
149. T.KISS, Cap.3 de *Biocoordination Chemistry: Coordination Equilibria in Biologically Active Systems*, Ed. K.Burger, Ellis Horwood, New York (1990)
150. I.SOVAGO, T.KISS, A.GERGELY, *Pure & Appl. Chem.*, 65(5), 1029 (1993)
151. A.E.HOERL, R.W.KENNARD, *Comm. Stat.*, Part A 5, 77 (1976)
152. R.HERRERO, I.BRANDARIZ, S.FIOL, T.VILARIÑO, M.SASTRE DE VICENTE, *An. Quim.*, 89, 602 (1994)
153. R.HERRERO, Tesina de licenciatura *Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a equilibrios de monoprotonación: Interacción de la trietanolamina con haluros alcalinos*, Universidad de La Coruña (1991)





## *Apéndices*



## APENDICE I

### Conversión de las Concentraciones de la Escala de Molaridad a la de Molalidad

Para expresar la concentración del HCl en la escala de molalidad se emplearon las tablas que figuran en la ref.[127]. Se calcula la concentración molal que corresponde a cada concentración molar mediante la oportuna transformación:  $m_i = (1000 \cdot C_i) / C_w$ , donde  $m_i$  es concentración expresada en molalidad —mol/K agua—  $C_i$  la concentración en mol/dm<sup>3</sup> y  $C_w$  la concentración total de agua —g/dm<sup>3</sup> y se realiza el ajuste a una función polinómica de la concentración molar.

Los datos del HCl conducen a la siguiente función de conversión de escala:

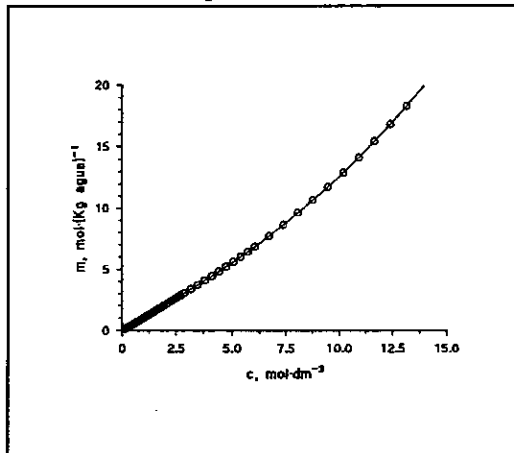
$$m_{\text{HCl}} = 0.0031 + 0.9949c + 0.0224c^2 - 8.3 \cdot 10^{-5}c^3 + 5.1 \cdot 10^{-5}c^4 \quad (\text{I.1})$$

(9.6 · 10<sup>-4</sup>)
(0.0011)
(3.8 · 10<sup>-4</sup>)
(4.6 · 10<sup>-5</sup>)
(2 · 10<sup>-5</sup>)

donde se indican entre paréntesis los errores que acompañan a cada uno de los coeficientes. El error del ajuste es  $\sigma = 0.0016$ .

En la *Figura I.1* se muestran los valores calculados (○) y la curva de ajuste (—).

**Figura I.1**  
*Representación de los Datos de la Tabla I.1  
para el HCl*



**Tabla I.1**  
**Conversión de la Concentración de HCl**  
**de la Escala de Molaridad (c) a Molalidad (m)**

<i>c</i> (mol/dm <sup>3</sup> )	<i>C<sub>w</sub></i> <sup>(a)</sup> (g/dm <sup>3</sup> )	<i>m</i> (mol/Kg agua)	<i>c</i> (mol/dm <sup>3</sup> )	<i>C<sub>w</sub></i> <sup>(a)</sup> (g/dm <sup>3</sup> )	<i>m</i> (mol(Kg agua)
0.137	995.7	0.138	3.175	936.8	3.389
0.275	993.1	0.277	3.480	930.7	3.739
0.414	990.5	0.418	3.788	924.4	4.098
0.553	987.9	0.560	4.098	918.1	4.464
0.693	985.3	0.703	4.412	911.8	4.839
0.833	982.6	0.848	4.728	905.3	5.223
0.975	979.9	0.995	5.047	898.7	5.616
1.116	977.2	1.142	5.369	892.0	6.019
1.259	974.4	1.292	5.694	885.3	6.432
1.402	971.7	1.443	6.022	878.4	6.856
1.546	968.9	1.596	6.686	864.5	7.734
1.691	966.1	1.750	7.361	850.1	8.659
1.836	963.3	1.906	8.047	835.3	9.634
1.928	960.4	2.007	8.745	820.1	10.663
2.129	957.5	2.223	9.454	804.5	11.751
2.276	954.6	2.384	10.173	788.4	12.903
2.424	951.7	2.547	10.901	771.8	14.124
2.573	948.8	2.712	11.639	754.6	15.424
2.722	945.8	2.878	12.385	736.9	16.807
2.872	942.8	3.046	13.137	718.6	18.281

<sup>(a)</sup> *C<sub>w</sub>* = Concentración total de agua en g/dm<sup>3</sup>

**Tabla I.2**  
**Conversión de la Concentración de NaOH**  
**de la Escala de Molaridad (c) a Molalidad (m)**

$c$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$C_w^{(a)}$ (g/dm <sup>3</sup> )	$m$ (mol/Kg agua)	$c$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$C_w^{(a)}$ (g/dm <sup>3</sup> )	$m$ (mol(Kg agua)
0.125	998.9	0.125	3.079	996.7	3.089
0.252	999.4	0.252	3.392	995.2	3.408
0.381	999.9	0.381	3.710	993.5	3.734
0.510	1000.3	0.510	4.034	991.6	4.068
0.641	1000.6	0.641	4.364	989.4	4.411
0.774	1000.8	0.773	4.699	987.0	4.761
0.907	1001.0	0.906	5.040	984.5	5.119
1.043	1001.1	1.042	5.386	981.7	5.486
1.179	1001.1	1.178	5.737	978.6	5.862
1.317	1001.0	1.316	6.094	975.4	6.248
1.456	1000.9	1.455	6.825	968.1	7.050
1.597	1000.7	1.596	7.576	959.9	7.892
1.739	1000.5	1.738	8.349	950.8	8.781
1.882	1000.2	1.882	9.142	940.6	9.719
2.027	999.9	2.027	9.956	929.4	10.712
2.173	999.5	2.174	10.788	917.2	11.762
2.321	999.1	2.323	11.639	904.0	12.875
2.470	998.6	2.473	12.508	889.7	14.059
2.620	998.0	2.625	12.394	874.3	14.176
2.772	996.7	2.781	13.295	857.9	15.497

<sup>(a)</sup>  $C_w$  = Concentración total de agua en g/dm<sup>3</sup>

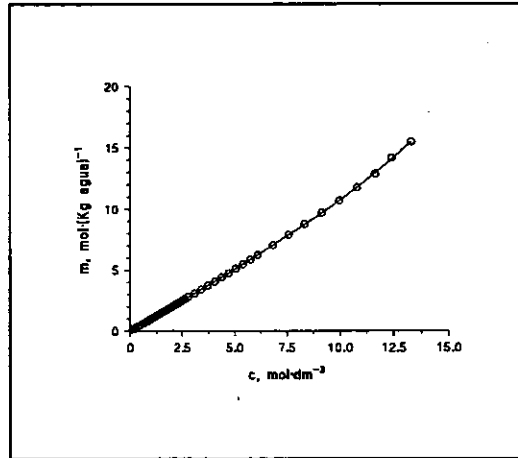
Se hizo lo mismo para el NaOH, al que corresponden los datos de la *Tabla I.2* y la *Figura I.2* —donde (○) se refiere a los valores de  $m$  calculados y (—) al ajuste a una función polinómica de grado cuatro en  $c$  ( $\sigma=0.038$ ):

$$m_{NaOH} = 0.0185 + 0.9612c + 0.0163c^2 - 1.8 \cdot 10^{-3}c^3 + 1.3 \cdot 10^{-4}c^4 \quad (I.2)$$

(0.022)      (0.026)      (8.7·10<sup>-3</sup>)      (1.0·10<sup>-3</sup>)      (4·10<sup>-5</sup>)

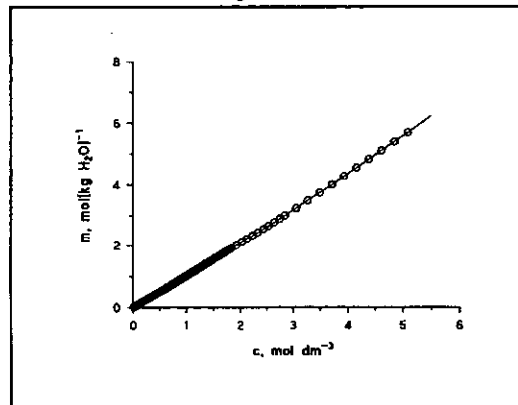
*Figura I.2*

*Representación de los datos de la Tabla 1.2  
para el NaOH*



Se repitió el mismo proceso para el NaCl — *Tabla 1.3 y Figura 1.3*:

*Figura 1.3*



La función de ajuste — con  $\sigma=1.74 \cdot 10^{-3}$  — viene dada por la expresión (I.3).

$$m_{\text{NaCl}} = \underset{(4.7 \cdot 10^{-5})}{1.6 \cdot 10^{-4}} + \underset{(0.0001)}{1.0009} c + \underset{(5.8 \cdot 10^{-5})}{0.0180} c^2 + \underset{(8.3 \cdot 10^{-6})}{0.0011} c^3 \quad (\text{I.3})$$

**Tabla I.3**  
**Conversión de la Concentración de NaCl**  
**de la Escala de Molaridad (c) a Molalidad (m)<sup>(e)</sup>**

<i>c</i>	<i>C<sub>w</sub></i>	<i>m</i>	<i>c</i>	<i>C<sub>w</sub><sup>(e)</sup></i>	<i>m</i>	<i>c</i>	<i>C<sub>w</sub></i>	<i>m</i>
0.017	997.9	0.017	0.470	990.0	0.475	0.995	980.2	1.015
0.034	997.7	0.034	0.488	989.7	0.493	1.032	979.5	1.054
0.051	997.4	0.051	0.505	989.4	0.510	1.069	978.8	1.092
0.069	997.1	0.069	0.523	989.0	0.529	1.106	978.1	1.131
0.086	996.8	0.086	0.541	988.7	0.547	1.144	977.4	1.170
0.103	996.5	0.103	0.559	988.4	0.566	1.181	976.6	1.209
0.120	996.2	0.120	0.577	988.0	0.584	1.218	975.9	1.248
0.137	995.9	0.138	0.595	987.7	0.602	1.256	975.2	1.288
0.155	995.6	0.156	0.613	987.4	0.621	1.294	974.4	1.328
0.172	995.3	0.173	0.631	987.1	0.639	1.331	973.7	1.367
0.189	995.0	0.190	0.649	986.7	0.658	1.369	972.9	1.407
0.207	994.7	0.208	0.667	986.4	0.676	1.407	972.2	1.447
0.224	994.4	0.225	0.685	986.1	0.695	1.445	971.4	1.488
0.241	994.1	0.242	0.703	985.7	0.713	1.484	970.7	1.529
0.259	993.8	0.261	0.721	985.4	0.732	1.522	969.6	1.569
0.276	993.5	0.278	0.739	985.1	0.750	1.560	969.1	1.610
0.294	993.1	0.296	0.757	984.7	0.769	1.599	968.3	1.651
0.311	992.8	0.313	0.775	984.4	0.787	1.637	967.6	1.692
0.329	992.5	0.331	0.794	984.0	0.807	1.676	966.8	1.734
0.346	992.2	0.349	0.812	983.7	0.825	1.715	966.0	1.775
0.364	991.9	0.367	0.830	983.4	0.844	1.754	965.2	1.817
0.382	991.6	0.385	0.848	983.0	0.863	1.793	964.4	1.859
0.399	991.3	0.403	0.866	982.7	0.881	1.832	963.6	1.901
0.418	991.0	0.422	0.885	982.3	0.901	1.930	961.6	2.007
0.435	990.6	0.439	0.921	981.6	0.938	2.029	959.5	2.115
0.452	990.3	0.456	0.958	980.9	0.977	2.129	957.5	2.223

(continuación Tabla I.3)

<i>c</i>	<i>C<sub>v</sub></i>	<i>m</i>	<i>c</i>	<i>C<sub>v</sub></i>	<i>m</i>	<i>c</i>	<i>C<sub>v</sub></i>	<i>m</i>
2.229	955.4	2.333	2.845	942.2	3.020	4.153	913.1	4.548
2.330	953.3	2.444	3.056	937.6	3.259	4.382	907.9	4.827
0.432	951.1	2.557	3.270	932.9	3.505	4.613	902.6	5.111
2.534	948.9	2.670	3.486	928.1	3.756	4.848	897.1	5.404
2.637	946.7	2.785	3.706	923.2	4.014	5.085	891.6	5.703
2.741	944.5	2.902	3.928	918.2	4.278			

Las magnitudes que se presentan en la *Tabla I.3* están expresadas en las mismas unidades que en las *Tablas I.1* y *I.2*.

*Conversión del pK de  
la escala de molaridad a la de molalidad*

Para un equilibrio de ionización como el que presentan los aminoácidos en disolución acuosa:



la constante de equilibrio se puede expresar como:

$$\begin{aligned}
 K_c^* &= \frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]} = \frac{\left(\frac{\text{moles } AH}{V}\right)\left(\frac{\text{moles } H^+}{V}\right)}{\left(\frac{\text{moles } AH_2^+}{V}\right)} = \\
 &= \frac{m_{AH} m_{H^+}}{m_{AH_2^+}} \frac{\text{masa agua}}{V} = K_m^* \frac{\text{masa agua}}{V}
 \end{aligned} \quad (I.5)$$

donde:

*V* = volumen disolución

*K<sub>c</sub>*<sup>\*</sup> = constante de equilibrio expresada en la escala de molaridad

*K<sub>m</sub>*<sup>\*</sup> = constante de equilibrio expresada en la escala de molalidad

Expresando el término (masa agua)/*V* en función de magnitudes conocidas o que



puedan determinarse experimentalmente, podremos relacionar ambas constantes,  $K_c^*$  y  $K_m^*$ .

$$\frac{\text{masa agua}}{V} = \left( \frac{\text{masa}_{dis}}{V} - \frac{\text{masa}_i}{V} \right) = \rho - C_i M_i = \frac{C_i}{m_i} \quad (1.6)$$

donde:

$\text{masa}_{dis}$  = masa de disolución

$\text{masa}_i$  = masa de soluto

$m_i$  = concentración molal de soluto (moles/Kg agua)

$C_i$  = concentración molar de soluto (moles/dm<sup>3</sup>)

$M_i$  = masa molecular del soluto

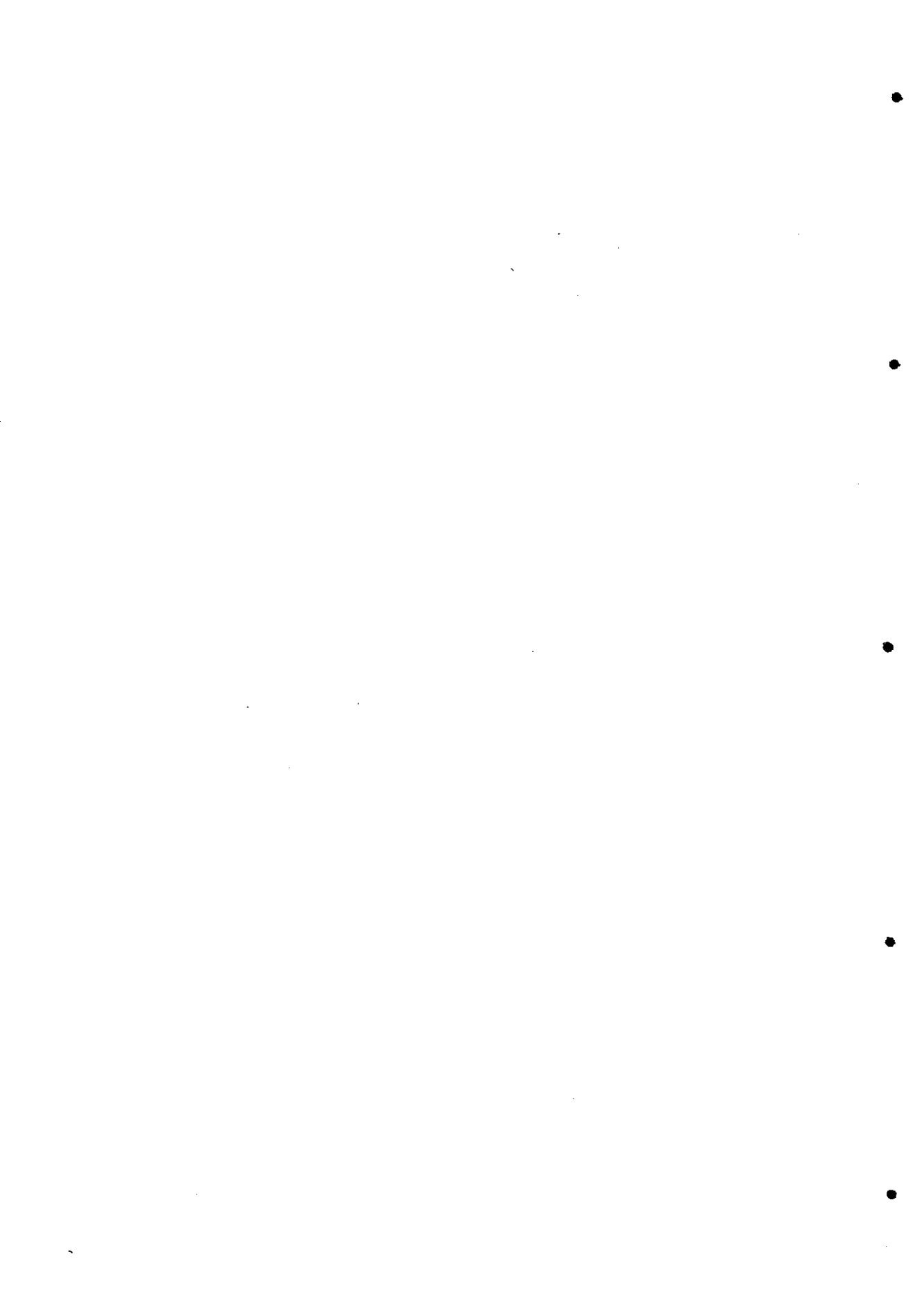
$\rho$  = densidad de la disolución

Hecho esto se plantea la siguiente relación:

$$pK_c^* = pK_m^* - \log(\rho - C_i M_i) \quad (1.7)$$

o bien:

$$pK_c^* = pK_m^* - \log\left(\frac{C_i}{m_i}\right) \quad (1.8)$$



## APENDICE II

### Tablas de calibrados experimentales

En este apéndice se han incluido algunas tablas con los datos obtenidos en las experiencias de calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones según los dos procedimientos detallados en los *Apartados 4.2.1.1.1 y 4.2.1.1.2*.

Se puede apreciar que cuando se realiza el calibrado por el *procedimiento 1* —valoración ácido-base fuerte— se obtienen pendientes que se alejan del valor teórico de Nernst mientras que, cuando se realiza por el *procedimiento 2*, los valores de la pendiente parecen más próximos a dicho valor teórico. En ambos casos se ha mantenido el pH dentro de los intervalos recomendados [124].

Estos resultados se emplearon como referencia para realizar la simulación de los calibrados a partir de las ecuaciones características que definen cada uno de los procedimientos.

Al pie de cada tabla se han indicado los valores del potencial formal —representado por  $E^0$  cuando se trata del intervalo ácido y por  $E^{0'}$  cuando se trata del básico— y de la pendiente — $s$  y  $s'$ — obtenidos mediante un ajuste por mínimos cuadrados a una recta.

**Tabla II.1**  
**Procedimiento 2. Adición de HCl 0.1018 M sobre una disolución de NaCl (I=1 M, NaCl)**

$v$	$E$	$pH$	$v$	$E$	$pH$	$v$	$E$	$pH$
0.50	401.9	2.901	1.03	420.0	2.592	1.57	430.2	2.415
0.53	403.4	2.876	1.06	420.8	2.580	1.60	431.2	2.407
0.56	404.8	2.852	1.09	421.5	2.568	1.63	431.6	2.399
0.59	406.1	2.830	1.12	422.2	2.557	1.66	432.1	2.391
0.62	407.3	2.809	1.15	422.9	2.546	1.69	432.5	2.384
0.65	408.5	2.788	1.18	423.5	2.535	1.72	433.0	2.377
0.68	409.7	2.769	1.21	424.2	2.524	1.75	433.4	2.370
0.72	411.1	2.745	1.24	424.8	2.514	1.78	433.8	2.363
0.75	412.1	2.727	1.27	425.4	2.504	1.81	434.2	2.356
0.78	413.1	2.711	1.30	426.0	2.494	1.84	434.6	2.349
0.81	414.1	2.705	1.33	426.6	2.485	1.87	435.0	2.342
0.84	415.0	2.679	1.36	427.2	2.475	1.90	435.4	2.336
0.87	415.9	2.664	1.42	428.2	2.457	1.93	435.8	2.329
0.90	416.7	2.650	1.45	428.7	2.448	1.96	436.2	2.323
0.93	417.6	2.636	1.48	429.2	2.440	2.00	436.7	2.314
0.96	418.3	2.622	1.51	429.7	2.431	$E^{\circ} = 573.9$ $s = -59.3$		
1.00	419.3	2.605	1.54	430.2	2.423			

Tabla II.2  
 Procedimiento 1. Adición de NaOH 0.0470 M sobre una disolución de NaCl (I=1 M, NaCl)

$v$	$E$	$pOH$	$v$	$E$	$pOH$
0.56	-38.6	3.188	1.12	-54.9	2.893
0.59	-39.8	3.165	1.15	-55.6	2.881
0.62	-41.1	3.144	1.18	-56.1	2.871
0.65	-42.2	3.124	1.21	-56.7	2.860
0.68	-43.3	3.105	1.25	-57.4	2.846
0.73	-44.9	3.074	1.28	-57.9	2.836
0.76	-45.9	3.057	1.31	-58.4	2.827
0.79	-46.9	3.041	1.34	-58.9	2.817
0.82	-47.8	3.025	1.40	-59.9	2.799
0.85	-48.7	3.009	1.43	-60.3	2.790
0.88	-49.5	2.995	1.46	-60.7	2.781
0.91	-50.2	2.981	1.49	-61.2	2.773
0.94	-50.9	2.967	1.52	-61.6	2.764
0.97	-51.6	2.953	1.55	-62.0	2.756
1.00	-52.4	2.941	1.58	-62.4	2.748
1.03	-53.1	2.928	1.61	-62.8	2.740
1.06	-53.7	2.916	$E^0 = -211.1$ $s' = 54.0$		
1.09	-54.3	2.904			

**Tabla II.3**  
**Procedimiento 1. Valoración de HCl 0.0114 M con NaOH 0.4836 M (I=1 M, NaCl)**

$v$	$E$	$pH$	$v$	$E$	$pOH$
0.44	436.1	2.224	1.01	-55.8	3.081
0.47	434.8	2.251	1.02	-58.2	3.023
0.50	433.0	2.280	1.03	-60.4	2.972
0.53	431.0	2.311	1.04	-62.2	2.927
0.57	427.8	2.356	1.05	-64.2	2.886
0.61	425.0	2.406	1.06	-65.8	2.848
0.64	422.5	2.448	1.07	-67.4	2.814
0.67	419.6	2.494	1.08	-68.8	2.782
0.70	416.2	2.545	1.09	-70.3	2.752
0.73	412.7	2.682			
0.76	408.0	2.671			
0.78	404.5	2.723			
0.81	398.2	2.814			
0.83	392.4	2.887			

$$E^o = 578.1 / E^{o'} = 191.0$$

$$s = -63.6 / s' = 44.0$$

**Tabla II.4**  
**Procedimiento 2. Adición de HCl 0.1106 M sobre una disolución de NaCl (I=0.25 M, NaCl)**

$v$	$E$	$pH$	$v$	$E$	$pH$
0.48	393.1	2.882	1.21	416.6	2.488
0.50	394.3	2.865	1.24	417.2	2.478
0.53	395.8	2.840	1.27	417.7	2.468
0.57	397.6	2.808	1.30	418.4	2.458
0.60	399.0	2.787	1.33	418.9	2.449
0.63	400.2	2.766	1.36	419.5	2.439
0.67	401.8	2.739	1.39	420.1	2.430
0.70	402.8	2.721	1.42	420.6	2.421
0.73	403.8	2.703	1.45	421.1	2.412
0.76	404.8	2.686	1.48	421.6	2.404
0.79	405.8	2.669	1.51	422.1	2.395
0.82	406.7	2.653	1.54	422.6	2.387
0.85	407.7	2.638	1.57	423.1	2.379
0.88	408.5	2.623	1.60	423.6	2.371
0.91	409.4	2.609	1.63	424.0	2.363
0.94	410.2	2.595	1.66	424.5	2.356
0.97	411.0	2.582	1.69	424.9	2.348
1.00	411.7	2.564	1.72	425.4	2.341
1.03	412.5	2.556	1.76	426.0	2.331
1.06	413.2	2.554	1.79	426.3	2.324
1.09	413.9	2.532	1.82	426.8	2.317
1.12	414.6	2.521	1.85	427.1	2.311
1.15	415.3	2.510	1.89	427.1	2.311
1.18	415.9	2.499	$E^0 = 564.2$ $s = -59.3$		

**Tabla II.5**  
**Procedimiento 2. Adición de NaOH 0.0510 M sobre una disolución de NaCl (I=0.25 M, NaCl)**

$v$	$E$	$pOH$	$v$	$E$	$pOH$
0.51	-46.4	3.192	1.12	-66.0	2.857
0.54	-47.9	3.168	1.15	-66.6	2.846
0.58	-49.8	3.137	1.18	-67.2	2.835
0.61	-51.1	3.116	1.21	-67.9	2.825
0.64	-52.4	3.095	1.24	-68.4	2.814
0.67	-53.6	3.076	1.27	-69.0	2.804
0.70	-54.7	3.057	1.30	-69.6	2.794
0.73	-55.8	3.039	1.33	-70.1	2.785
0.76	-56.7	3.022	1.36	-70.6	2.775
0.79	-57.7	3.005	1.39	-71.1	2.766
0.82	-58.6	2.989	1.42	-72.0	2.748
0.85	-59.5	2.974	1.45	-72.5	2.740
0.88	-60.3	2.959	1.48	-72.5	2.740
0.91	-61.1	2.945	1.51	-72.9	2.732
0.94	-61.9	2.931	1.54	-73.4	2.723
0.97	-62.6	2.918	1.57	-73.8	2.715
1.00	-63.3	2.905	1.60	-74.2	2.707
1.03	-64.0	2.893	1.63	-74.6	2.700
1.06	-64.7	2.880	$E^{\circ} = -228.0$ $s = -57.0$		
1.09	-65.3	2.869			



Tabla II.6  
 Procedimiento 1. Valoración de HCl 0.0135 M con NaOH 0.2004 M (I=0.25 NaCl)

$v$	$E$	$pH$	$v$	$E$	$pOH$
1.73	423.1	2.331	2.86	-65.0	3.128
1.76	422.2	2.345	2.89	-67.9	3.053
1.79	421.3	2.360	2.91	-69.4	3.010
1.82	420.3	2.375	2.94	-71.5	2.952
1.85	419.3	2.390	2.97	-73.5	2.901
1.88	418.2	2.406	3.00	-75.3	2.901
1.91	417.1	2.422	3.03	-77.0	2.814
1.94	416.0	2.439	3.06	-78.5	2.776
1.97	414.9	2.457	3.09	-80.0	2.742
2.03	412.4	2.495	3.12	-81.4	2.710
2.06	411.1	2.515			
2.09	409.6	2.536			
2.12	407.9	2.559			
2.15	406.2	2.582			
2.18	404.4	2.607			
2.21	402.4	2.633			
2.24	400.5	2.660			
2.27	398.0	2.690			
2.30	395.6	2.722			
2.34	391.6	2.769			

$$E^0 = 588.5 / E^{0'} = -187.0$$

$$s = -70.7 / s' = 39.0$$

**Tabla II.7**  
**Procedimiento 2. Adición de HCl 0.0713 M sobre una disolución de NaCl (I=0.1 M, NaCl)**

<i>v</i>	<i>E</i>	<i>pH</i>	<i>v</i>	<i>E</i>	<i>pH</i>
0.75	390.5	2.882	2.16	416.8	2.437
0.78	391.5	2.865	2.22	417.4	2.426
0.83	393.1	2.839	2.28	418.1	2.415
0.87	394.3	2.819	2.34	418.7	2.404
0.92	395.7	2.795	2.40	419.3	2.394
0.97	397.0	2.773	2.45	419.8	2.386
1.04	398.8	2.743	2.50	420.3	2.377
1.09	399.9	2.723	2.56	420.8	2.368
1.14	401.1	2.704	2.63	421.5	2.357
1.19	402.1	2.686	2.70	422.1	2.346
1.24	403.2	2.669	2.75	42.5	2.338
1.28	403.9	2.661	2.82	423.1	2.328
1.33	404.8	2.639	2.90	423.8	2.317
1.38	405.8	2.624	2.95	424.2	2.310
1.44	406.8	2.606	3.00	424.6	2.303
1.49	407.7	2.592	3.06	425.0	2.295
1.55	408.6	2.575	3.13	425.6	2.286
1.60	409.4	2.562	3.25	426.5	2.271
1.65	410.1	2.549	3.30	426.9	2.265
1.70	410.9	2.536	3.35	427.3	2.259
1.75	411.6	2.524	3.48	428.2	2.244
1.85	413.0	2.501	3.55	428.6	2.236
1.90	413.6	2.490	3.65	429.3	2.225
1.95	414.2	2.480	3.75	429.9	2.214
2.00	414.9	2.469	3.85	430.5	2.203
2.05	415.5	2.459	$E^0 = 560.5$ $s = -59.0$		
2.10	416.1	2.449			

Tabla II.8

Procedimiento 2. Adición de NaOH 0.0611 M sobre una disolución de NaCl (I=0.1 M, NaCl)

$v$	$E$	$pOH$	$v$	$E$	$pOH$
0.43	-58.3	3.187	0.94	-77.6	2.853
0.46	-60.1	3.158	0.97	-78.2	2.840
0.49	-61.7	3.131	1.00	-78.9	2.827
0.52	-63.2	3.106	1.03	-79.6	2.814
0.55	-64.7	3.081	1.06	-80.3	2.802
0.58	-66.0	3.059	1.09	-81.0	2.790
0.61	-67.2	3.037	1.12	-81.6	2.779
0.64	-68.4	3.017	1.15	-82.2	2.768
0.67	-69.5	2.997	1.18	-82.8	2.757
0.70	-70.6	2.978	1.21	-83.3	2.746
0.73	-71.6	2.9600	1.24	-83.9	2.736
0.76	-72.6	2.943	1.27	-84.5	2.726
0.79	-73.4	2.927	1.30	-85.0	2.716
0.82	-74.4	2.911	1.33	-85.5	2.706
0.85	-75.2	2.895	1.35	-85.9	2.700
0.88	-76.0	2.881	$E^{0'} = -237.4$ $s' = -56.0$		
0.91	-76.8	2.867			

**Tabla II.9**  
**Procedimiento 1. Valoración de HCl 0.0077 M con NaOH 0.06678M (I=0.1 NaCl)**

$v$	$E$	$pH$	$v$	$E$	$pOH$
0.80	427.6	2.206	4.95	-71.3	3.212
0.90	426.8	2.219	5.00	-73.0	3.162
1.00	426.0	2.232	5.05	-74.7	3.117
1.20	424.4	2.259	5.10	-76.2	3.077
1.30	423.5	2.274	5.20	-78.8	3.006
1.45	422.2	2.296	5.30	-81.2	2.946
1.60	420.7	2.319	5.35	-82.3	2.180
1.70	419.6	2.335	5.45	-64.3	2.868
1.80	418.6	2.352	5.55	-86.1	2.824
1.90	417.5	2.369	5.60	-87.0	2.803
2.01	416.3	2.388	5.70	-88.6	2.765
2.10	415.3	2.405	5.75	-89.3	2.747
2.20	414.0	2.424	5.80	-90.0	2.730
2.50	409.9	2.487	5.85	-90.8	2.714
2.60	408.3	2.510			
2.70	406.8	2.534			
3.00	401.3	2.614			
3.15	398.1	2.660			
3.30	394.3	2.711			
3.45	390.1	2.768			
3.55	386.7	2.811			
3.65	382.8	2.858			

$$E^0 = 581.5 / E^{0'} = -192.8$$

$$s = -69.3 / s' = 37.8$$

---

**APENDICE III**

---

***Recopilación de constantes de estabilidad de algunos aminoácidos***

---

Se han seleccionado algunos valores de los  $pK_s$  de los aminoácidos glicina,  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina encontrados en la bibliografía. Todos ellos fueron determinados a 25°C. En la primera columna de las tablas se ha indicado la fuerza iónica a la que fueron determinados y en algunos casos se ha incluido también el electrolito empleado. Las correspondientes a fuerza iónica cero se obtuvieron, bien por extrapolación a dilución infinita o calculando los coeficientes de actividad mediante el empleo de alguna fórmula teórica o empírica. La gran mayoría de estas constantes fueron determinadas mediante técnica potenciométrica con electrodo de vidrio, electrodo de hidrógeno, etc.

Tabla III.1. Glicina

<i>I</i>	$\log K_{\text{NH}}$	$\log K_{\text{NH}}$	Ref.	<i>I</i>	$\log K_{\text{NH}}$	$\log K_{\text{NH}}$	Ref.
0.0	2.35	9.78	(137)	1.0(NaCl)	2.412	9.659	(137)
0.0	-	9.67		0.0	2.35	9.78	
0.1	2.41	9.75		0.1	2.36 $\pm$ 0.04	9.57 $\pm$ 0.04	(144)
0.0	2.3508	-		0.5	2.36 $\pm$ 0.04	9.54 $\pm$ 0.01	
0.01	2.35	9.78		0.0	2.35 $\pm$ 0.00	9.778 $\pm$ 0.00	
0.0	2.3503	9.7796		0.1	2.36 $\pm$ 0.04	9.56 $\pm$ 0.04	(145)
0.1(NaCl)	2.38	9.76		1.0	2.37 $\pm$ 0.06	9.63 $\pm$ 0.06	
0.01	-	9.73		0.5	2.36 $\pm$ 0.04	9.55 $\pm$ 0.02	
0.0	2.335	9.78		3.0	2.74 $\pm$ 0.06	10.14 $\pm$ 0.07	
0.15	-	9.68		0.1	2.36 $\pm$ 0.04	9.56 $\pm$ 0.02	(146)
0.0	-	9.778		1.0	2.45 $\pm$ 0.05	9.62 $\pm$ 0.06	
0.01	-	9.66		0.5	2.36 $\pm$ 0.04	9.54 $\pm$ 0.03	
0.0	2.41	10.20		3.0	2.74 $\pm$ 0.06	-	
0.12(NaCl)	2.370	9.52		2.0	2.61	9.82	
1.0(NaCl)	2.407	9.629		0.1	2.33	9.68	(147)
1.0(NaCl)	2.47	9.67		0.0	-	9.78	
1.0(NaCl)	2.413	9.654		0.2(KCl)	2.36	9.55	
1.0(NaCl)	2.420	9.656		0.1	2.34	9.60	(148)
1.0(NaCl)	2.457	9.652		0.1	2.36	9.56	(149)

Tabla III.2.  $\alpha$ -Alanina

$I$	$\log K_{AH}$	$\log K_{AH}$	Ref.	$I$	$\log K_{AH}$	$\log K_{AH}$	Ref.
0.0	2.340	9.870	[150]	3.0	2.27 $\pm$ 0.04	10.25 $\pm$ 0.04	
0.0	2.348	9.866		0.1	2.31 $\pm$ 0.04	9.71 $\pm$ 0.02	[146]
0.0	2.34	9.87		1.0	2.30 $\pm$ 0.01	9.72 $\pm$ 0.05	
0.0	2.37	9.89		0.0	2.348	9.867	
0.0	2.63	9.89		0.5	2.31 $\pm$ 0.02	9.65 $\pm$ 0.05	
0.12(NaCl)	2.35	9.67		2.0	2.62	9.87	
?	2.61	9.72		3.0	2.75 $\pm$ 0.04	10.25 $\pm$ 0.05	
0.1	2.30 $\pm$ 0.03	9.69 $\pm$ 0.04	[144]	0.5(KCl)	2.45	9.81	[147]
0.5	2.29 $\pm$ 0.01	9.66 $\pm$ 0.02		0 corr.	2.28	9.902	
0.0	2.348	9.867		0.05(KCl)	2.284	9.723	
0.1	2.31 $\pm$ 0.04	9.70 $\pm$ 0.02	[145]	0.5(KCl)	2.44	9.82	
1.0	2.30 $\pm$ 0.01	9.72 $\pm$ 0.05		0.2(KCl)	2.35	9.68	[148]
0	2.348	9.867		0.1	2.31	9.70	[149]
0.5	2.31 $\pm$ 0.02	9.65 $\pm$ 0.05		0.1	2.34	9.69	

Tabla III.3. Leucina

<i>I</i>	$\log K_{AB}$	$\log K_{AB}$	Ref.
0.0	2.328	9.744	[150]
0.1(NaCl)	-	9.68	
0.1	2.35±0.01	9.57±0.01	[144]
1.0	2.37	9.62	
0.0	2.329	9.747	
0.1	2.27±0.09	9.28±0.02	[145]
1.0	-	(9.48)	
0.0	2.329	9.747	
0.5	2.34±0.08	9.59±0.01	
0.1	2.30±0.05	9.59±0.03	[146]
1.0	2.36	(9.48)	
0.0	2.329	9.747	
0.5	2.34±0.08	9.59±0.01	
0.1(KCl)	2.34	9.58	[147]
0.1	2.27	9.57	[148]
0.1	2.36	9.60	[149]



Tabla III.4. Tyeonina

<i>I</i>	$\log K_{AH}$	$\log K_{AH}$	<i>Ref.</i>
0.1	2.21±0.04	8.97±0.02	[144]
1.0	2.34	8.86	
0.0	2.088	9.100	
0.1	2.20±0.04	8.96±0.03	[145]
1.0	2.16	8.97	
0.0	2.088	9.100	
0.5	2.21	8.92	
3.0	2.41	9.35	
0.1	2.21±0.05	8.96±0.03	[146]
1.0	2.25±0.09	8.97±0.01	
0.0	2.088	9.100	
0.5	2.24±0.04	8.92±0.06	
3.0	2.41	9.35	
0.16	-	9.07	[147]
0.5	2.21±0.01	8.92±0.01	
0.05(KCl)	2.24	8.98	
0.05(KCl)	2.17	8.98	
0.1	2.10	8.96	[148]
0.1	2.71	9.62	[149]

Tabla III.5. Metonina

<i>I</i>	$\log K_{AB}$	$\log K_{AB}$	Ref.
0.1	2.20±0.04	9.05±0.02	[144]
0.1	2.26	9.13	
0.1	2.10±0.08	9.06±0.02	[145]
1.0	2.26	9.00	
3.0	2.70	9.69	
0.5	2.10	9.07	
0.1	2.10±0.08	9.06±0.02	[146]
1.0	2.22±0.04	9.02±0.02	
0.5	2.15±0.05	9.08±0.01	
3.0	2.70	9.69	
0.1(KCl)	2.24	9.17	[147]
0.1	2.10	9.05	[148]
0.1	2.28	9.21	[149]

## APENDICE IV

### Curvas típicas de valoración

En el presente apéndice se han incluido algunas curvas típicas de la valoración de una disolución de aminoácido+HCl con NaOH, tanto en NaCl como en ASW, variando la fuerza iónica.

Figura IV.1

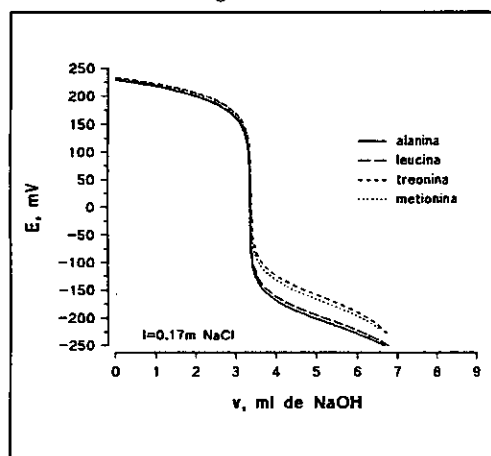


Figura IV.2

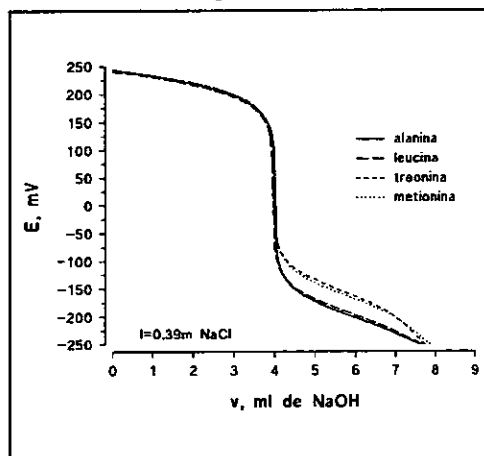


Figura IV.3

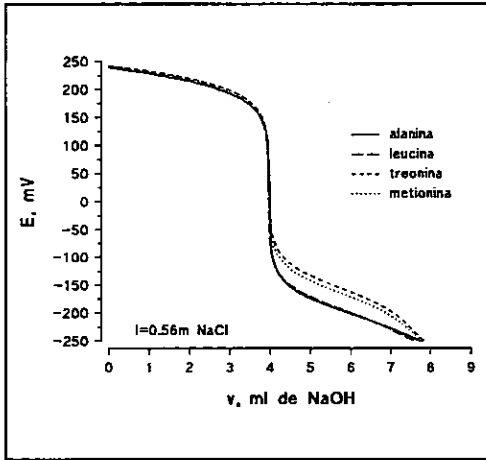


Figura IV.4

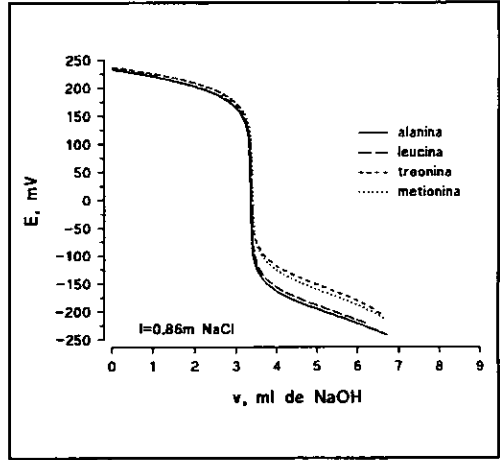


Figura IV.5

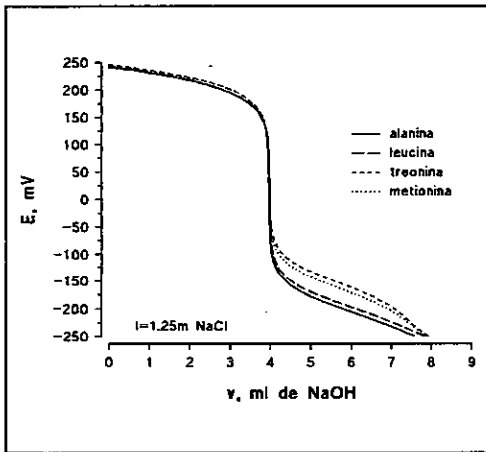


Figura IV.6

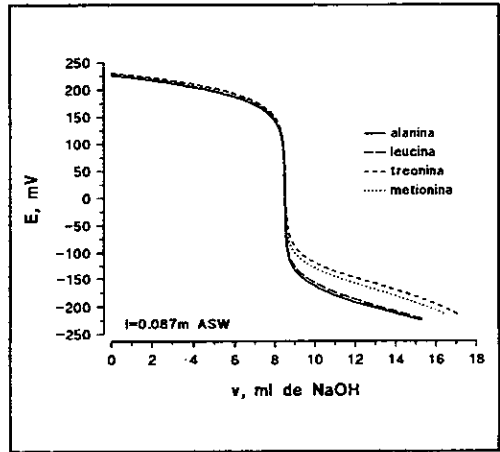


Figura IV.7

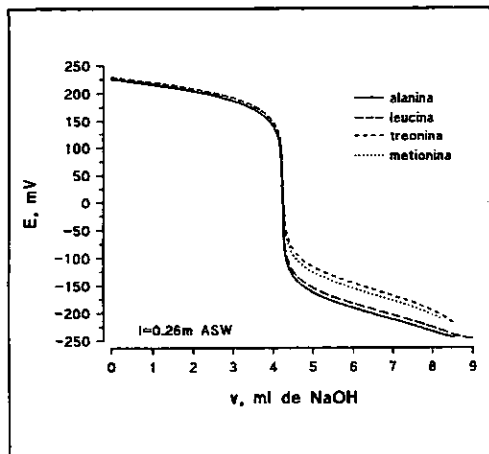


Figura IV.8

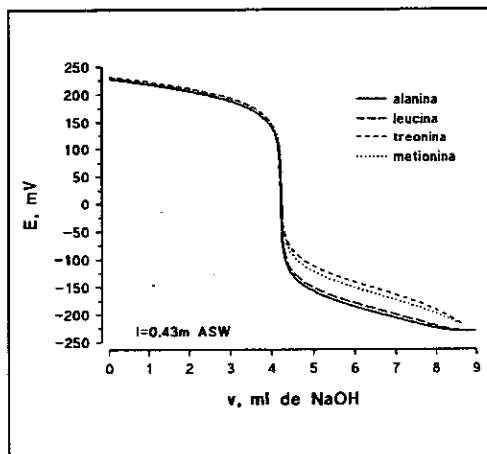


Figura IV.9

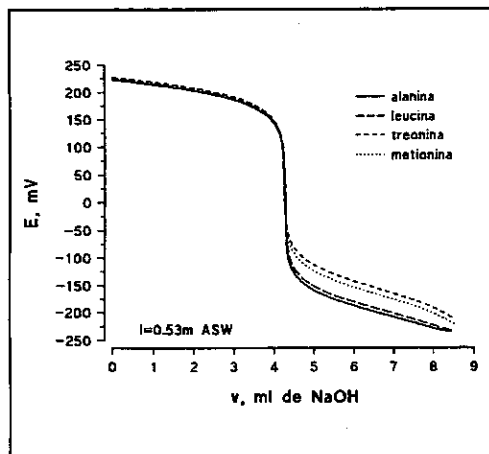
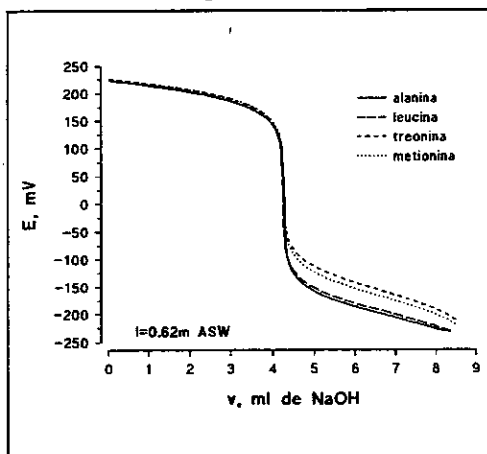
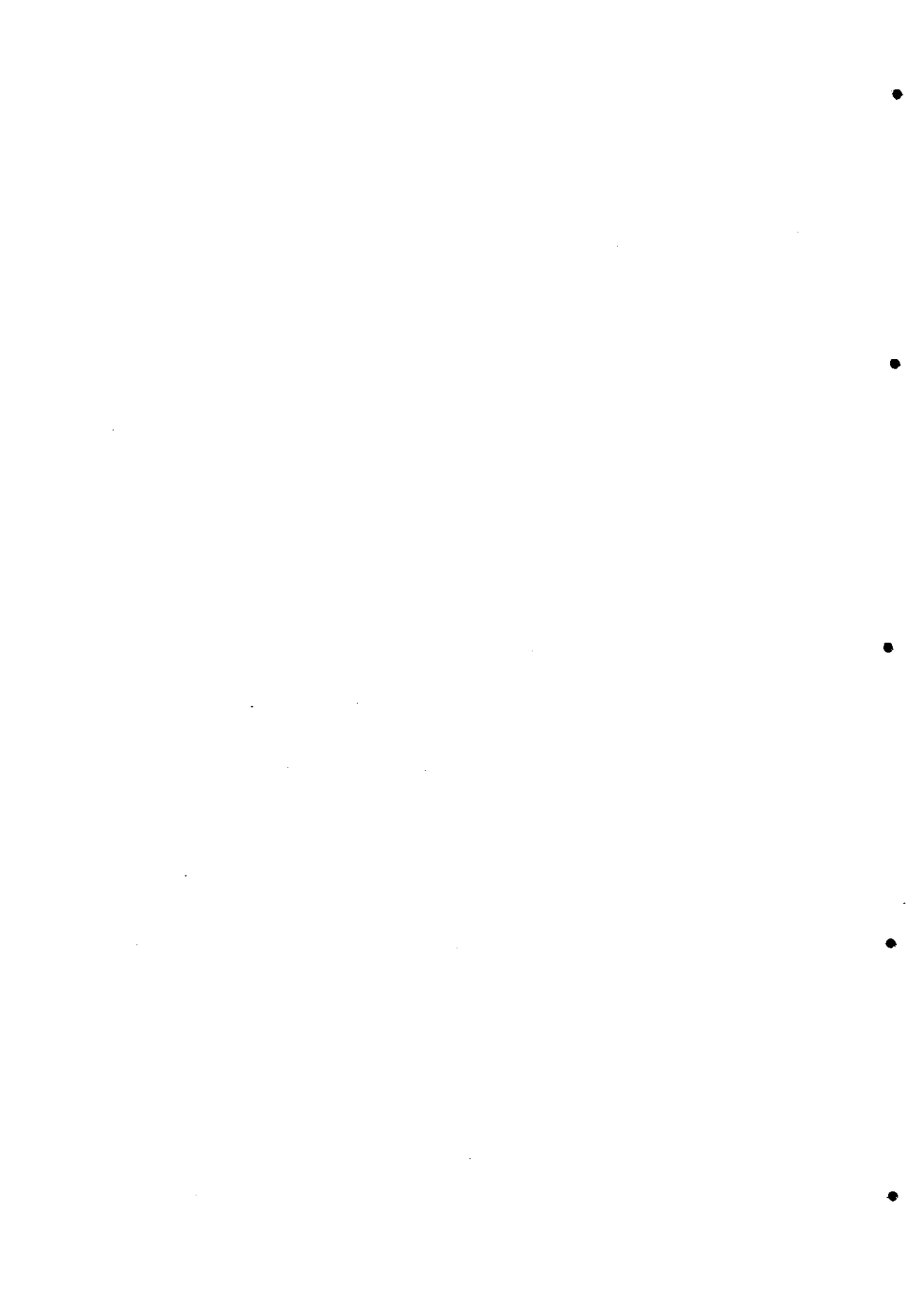


Figura IV.10





---

**APENDICE V**

---

---

***Tablas con los coeficientes estandarizados de la RR***

---

A continuación se han incluido algunas tablas donde figuran los coeficientes normalizados obtenidos al aplicar la regresión ridge a las ecuaciones (284) y (285) para los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en NaCl y a las ecuaciones análogas en ASW a 25°C.

Los valores de  $k$  corresponden al parámetro ridge; si bien este puede variar entre 0 y 1, se han considerado únicamente los valores iniciales ( $k < 0.5$ ) para ilustrar la variación brusca que experimentan los coeficientes estandarizados del modelo a medida que aumenta  $k$ .

Los coeficientes normalizados —  $a_i$ ,  $b_i$  y  $c_i$  — se relacionan con los coeficientes normales de las ecuaciones (284) y (285) mediante las expresiones que se recogen en el *Apéndice VII*. Los subíndices 1 y 2 se refieren al primer y segundo equilibrio de ionización del aminoácido, respectivamente.

Tabla V.1  
Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la glicina en NaCl a 25°C

$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$
0	6.900016	-4.403327	-1.806170	0.2375	0.270456	-0.051240	0.583945
0.0125	0.518328	-0.757041	1.099712	0.2500	0.269213	-0.041070	0.571797
0.0250	0.387830	-0.599284	1.072006	0.2625	0.268010	-0.031665	0.560400
0.0375	0.344517	-0.505033	1.018317	0.2750	0.266841	-0.022945	0.549681
0.0500	0.323298	-0.434546	0.965762	0.2875	0.265701	-0.014844	0.539579
0.0625	0.310810	-0.377852	0.918090	0.3000	0.264587	-0.007304	0.530036
0.0750	0.302585	-0.330622	0.875555	0.3125	0.263495	-0.000272	0.521005
0.0875	0.296726	-0.290426	0.837673	0.3250	0.262424	0.006296	0.512443
0.1000	0.292295	-0.255703	0.803842	0.3375	0.261370	0.012441	0.504310
0.1125	0.288782	-0.225366	0.773496	0.3500	0.260332	0.018199	0.496573
0.1250	0.285887	-0.198619	0.746144	0.3625	0.259309	0.023602	0.489200
0.1375	0.283426	-0.174858	0.721370	0.3750	0.258300	0.028678	0.482164
0.1500	0.281277	-0.153611	0.698826	0.3875	0.257303	0.033452	0.475441
0.1625	0.279359	-0.134507	0.678221	0.4000	0.256318	0.037948	0.469007
0.1750	0.277617	-0.117243	0.659311	0.4125	0.255344	0.042186	0.462842
0.1875	0.276009	-0.101575	0.641888	0.4250	0.254380	0.046186	0.456928
0.2000	0.274509	-0.087297	0.625779	0.4375	0.253426	0.049964	0.451249
0.2125	0.273093	-0.074240	0.610834	0.4500	0.252481	0.053536	0.445788
0.2250	0.271746	-0.062262	0.596926	0.4625	0.251545	0.056915	0.440532



Tabla V.2  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Fitzer para la glicina en NaCl a 25°C

$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	-2.678635	1.889646	1.862706	0.2375	0.304646	0.265711	0.357779
0.0125	0.222091	0.248224	0.532153	0.2500	0.303821	0.265981	0.354645
0.0250	0.273205	0.232813	0.490917	0.2625	0.302970	0.266160	0.351660
0.0375	0.290292	0.233768	0.468175	0.2750	0.302097	0.266256	0.348808
0.0500	0.298538	0.237507	0.451739	0.2875	0.301206	0.266280	0.346077
0.0625	0.303153	0.241608	0.438698	0.3000	0.300299	0.266237	0.343457
0.0750	0.305911	0.245449	0.427857	0.3125	0.299379	0.266135	0.340936
0.0875	0.307586	0.248866	0.418587	0.3250	0.298450	0.265980	0.338508
0.1000	0.308572	0.251843	0.410499	0.3375	0.297512	0.265777	0.336163
0.1125	0.309092	0.254409	0.403336	0.3500	0.296567	0.265530	0.333897
0.1250	0.309280	0.256607	0.396915	0.3625	0.295616	0.265243	0.331702
0.1375	0.309227	0.258480	0.391102	0.3750	0.294662	0.264921	0.329573
0.1500	0.308990	0.260069	0.385795	0.3875	0.293705	0.264566	0.327507
0.1625	0.308611	0.261410	0.380914	0.4000	0.292746	0.264181	0.325498
0.1750	0.308122	0.262533	0.376396	0.4125	0.291785	0.263770	0.323542
0.1875	0.307545	0.263466	0.372191	0.4250	0.290824	0.263334	0.321637
0.2000	0.306897	0.264232	0.368259	0.4375	0.289863	0.262875	0.319779
0.2125	0.306191	0.264851	0.364564	0.4500	0.288903	0.262397	0.317966
0.2250	0.305438	0.265339	0.361078	0.4625	0.287943	0.261899	0.316194

Tabla V.3  
Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la glicina en ASW a 25°C

$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
0	21.032306	-13.513482	-8.787138	0.2375	-0.225339	-0.453838	0.011800
0.0125	0.129311	-1.142548	0.287084	0.2500	-0.224830	-0.444520	0.004593
0.0250	-0.080501	-0.950511	0.313007	0.2625	-0.224269	-0.435806	-0.002081
0.0375	-0.147621	-0.854334	0.288456	0.2750	-0.223668	-0.427634	-0.008274
0.0500	-0.179090	-0.788159	0.257360	0.2875	-0.223033	-0.419949	-0.014031
0.0625	-0.196534	-0.737221	0.227127	0.3000	-0.222371	-0.412707	-0.019392
0.0750	-0.207138	-0.695822	0.199423	0.3125	-0.221687	-0.405865	-0.024393
0.0875	-0.213949	-0.661086	0.174488	0.3250	-0.220986	-0.399389	-0.029065
0.1000	-0.218468	-0.631309	0.152160	0.3375	-0.220270	-0.393246	-0.033435
0.1125	-0.221516	-0.605384	0.132164	0.3500	-0.219543	-0.387409	-0.037529
0.1250	-0.223572	-0.582536	0.114219	0.3625	-0.218807	-0.381853	-0.041369
0.1375	-0.224938	-0.562202	0.098066	0.3750	-0.218065	-0.376556	-0.044975
0.1500	-0.225806	-0.543956	0.083479	0.3875	-0.217317	-0.371498	-0.048365
0.1625	-0.226310	-0.527469	0.070260	0.4000	-0.216565	-0.366661	-0.051555
0.1750	-0.226539	-0.512479	0.058242	0.4125	-0.215811	-0.362029	-0.054560
0.1875	-0.226560	-0.498776	0.047281	0.4250	-0.215055	-0.357588	-0.057393
0.2000	-0.226419	-0.486191	0.037255	0.4375	-0.214299	-0.353324	-0.060067
0.2125	-0.226152	-0.474581	0.028057	0.4500	-0.213542	-0.349226	-0.062591
0.2250	-0.225785	-0.463830	0.019599	0.4625	-0.212787	-0.345283	-0.064977

Tabla V.4  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la glicina en ASW a 25°C

$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	6.372260	-2.947764	-2.592473	0.2375	0.312236	0.351742	0.221712
0.0125	0.467981	0.451068	0.031310	0.2500	0.310493	0.348460	0.223261
0.0250	0.402272	0.461722	0.083750	0.2625	0.308807	0.345336	0.224621
0.0375	0.378105	0.453518	0.112658	0.2750	0.307173	0.342356	0.225811
0.0500	0.364721	0.442853	0.133039	0.2875	0.305585	0.339505	0.226851
0.0625	0.355804	0.432420	0.148650	0.3000	0.304039	0.336773	0.227755
0.0750	0.349199	0.422804	0.161108	0.3125	0.302531	0.334149	0.228539
0.0875	0.343966	0.414081	0.171300	0.3250	0.301057	0.331624	0.229214
0.1000	0.339620	0.406186	0.179783	0.3375	0.299616	0.329190	0.229790
0.1125	0.335887	0.399026	0.186934	0.3500	0.298204	0.326840	0.230277
0.1250	0.332599	0.392504	0.193022	0.3625	0.296820	0.324568	0.230683
0.1375	0.329645	0.386533	0.198244	0.3750	0.295462	0.322368	0.231015
0.1500	0.326951	0.381041	0.202752	0.3875	0.294127	0.320236	0.231280
0.1625	0.324463	0.375963	0.206663	0.4000	0.292815	0.318165	0.231484
0.1750	0.322142	0.371247	0.210069	0.4125	0.291525	0.316153	0.231632
0.1875	0.319960	0.366848	0.213046	0.4250	0.290254	0.314196	0.231728
0.2000	0.317894	0.362727	0.215652	0.4375	0.289002	0.312289	0.231777
0.2125	0.315927	0.358854	0.217939	0.4500	0.287769	0.310431	0.231783
0.2250	0.314045	0.355200	0.219948	0.4625	0.286552	0.308618	0.231749

Tabla V.5  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la  $\alpha$ -alanina en NaCl a 25°C

$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
0	7.537787	-4.265618	-2.616248	0.0550	0.375544	-0.230377	0.736646
0.006	1.010529	-0.736592	0.601852	0.0575	0.371737	-0.222302	0.731731
0.008	0.844238	-0.638261	0.674814	0.0600	0.368233	-0.214557	0.726836
0.010	0.740333	-0.573651	0.716991	0.0625	0.364994	-0.207116	0.721972
0.015	0.596657	-0.475477	0.765761	0.0650	0.361990	-0.199956	0.717147
0.020	0.522486	-0.416029	0.781399	0.0675	0.359195	-0.193058	0.712370
0.0225	0.497392	-0.393237	0.783752	0.0700	0.356587	-0.186404	0.707645
0.0250	0.477176	-0.373372	0.783994	0.0725	0.354146	-0.179978	0.702977
0.0275	0.460536	-0.355724	0.782754	0.0750	0.351856	-0.173766	0.698369
0.0300	0.446596	-0.339808	0.780457	0.0775	0.349701	-0.167756	0.693824
0.0325	0.434745	-0.325282	0.777392	0.0800	0.347670	-0.161935	0.689342
0.0350	0.424543	-0.311899	0.773768	0.0825	0.345750	-0.156294	0.684926
0.0375	0.415663	-0.299472	0.769733	0.0850	0.343933	-0.150824	0.680576
0.0400	0.407863	-0.287861	0.765400	0.0875	0.342208	-0.145514	0.676293
0.0425	0.400953	-0.276952	0.760850	0.0900	0.340569	-0.140358	0.672076
0.0450	0.394786	-0.266658	0.756149	0.0925	0.339009	-0.135348	0.667926
0.0475	0.389247	-0.256908	0.751344	0.0950	0.337521	-0.130477	0.663841
0.0500	0.384242	-0.247642	0.746473	0.0975	0.336099	-0.125739	0.659822
0.0525	0.379695	-0.238812	0.741566	0.1000	0.334739	-0.121128	0.655867

Tabla V. 6  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la  $\alpha$ -alanina en NaCl a 25°C

$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$k$	$a_3$	$b_3$	$c_3$
0	2.027512	-0.672720	-0.394650	0.0550	0.359659	0.239553	0.394229
0.007	0.507001	0.140740	0.357815	0.0575	0.358406	0.240867	0.393351
0.008	0.488030	0.151471	0.366297	0.0600	0.357233	0.242108	0.392463
0.010	0.460607	0.167301	0.378044	0.0625	0.356133	0.243284	0.391568
0.015	0.422268	0.190605	0.392518	0.0650	0.355095	0.244400	0.390670
0.0200	0.402144	0.203956	0.398163	0.0675	0.354115	0.245459	0.389771
0.0225	0.395241	0.208860	0.399501	0.0700	0.353184	0.246468	0.388872
0.0250	0.389626	0.213022	0.400253	0.0725	0.352299	0.247428	0.387976
0.0275	0.384958	0.216628	0.400587	0.0750	0.351455	0.248345	0.387084
0.0300	0.381006	0.219801	0.400616	0.0775	0.350647	0.249219	0.386197
0.0325	0.377608	0.222632	0.400418	0.0800	0.349874	0.250056	0.385315
0.0350	0.374648	0.225184	0.400049	0.0825	0.349130	0.250855	0.384440
0.0375	0.372039	0.227504	0.399550	0.0850	0.348415	0.251621	0.383571
0.0400	0.369718	0.229630	0.398950	0.0875	0.347725	0.252354	0.382710
0.0425	0.367635	0.231590	0.398273	0.0900	0.347059	0.253056	0.381857
0.0450	0.365749	0.233406	0.397537	0.0925	0.346414	0.253730	0.381012
0.0475	0.364032	0.235097	0.396755	0.0950	0.345789	0.254377	0.380175
0.0500	0.362457	0.236677	0.395937	0.0975	0.345182	0.254997	0.379346
0.0525	0.361005	0.238159	0.395093	0.1000	0.344593	0.255593	0.378526

Tabla V.7  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la leucina en NaCl a 25°C

$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
0	7.459128	-4.161995	-2.619724	0.0550	0.381658	-0.187796	0.706231
0.006	1.009520	-0.676909	0.561992	0.0575	0.377879	-0.180229	0.701782
0.008	0.845187	-0.580352	0.634692	0.0600	0.374398	-0.172978	0.697341
0.010	0.742499	-0.517098	0.676956	0.0625	0.371180	-0.166016	0.692920
0.015	0.600482	-0.421490	0.726547	0.0650	0.368194	-0.159323	0.688529
0.020	0.527145	-0.364054	0.743304	0.0675	0.365415	-0.152879	0.684174
0.0225	0.502326	-0.342154	0.746251	0.0700	0.362821	-0.146667	0.679862
0.0250	0.482327	-0.323127	0.747090	0.0725	0.360392	-0.140672	0.675597
0.0275	0.465863	-0.306271	0.746447	0.0750	0.358112	-0.134880	0.671383
0.0300	0.452067	-0.291108	0.744739	0.0775	0.355967	-0.129278	0.667222
0.0325	0.440335	-0.277303	0.742257	0.0800	0.353944	-0.123857	0.663116
0.0350	0.430232	-0.264610	0.739204	0.0825	0.352031	-0.118605	0.659068
0.0375	0.421438	-0.252846	0.735730	0.0850	0.350219	-0.113514	0.655077
0.0400	0.413709	-0.241873	0.731945	0.0875	0.348500	-0.108575	0.651144
0.0425	0.406861	-0.231580	0.727933	0.0900	0.346865	-0.103782	0.647271
0.0450	0.400748	-0.221881	0.723756	0.0925	0.345308	-0.099125	0.643456
0.0475	0.395255	-0.212706	0.719464	0.0950	0.343822	-0.094600	0.639699
0.0500	0.390290	-0.203997	0.715093	0.0975	0.342402	-0.090200	0.636001
0.0525	0.385778	-0.195707	0.710675	0.1000	0.341044	-0.085920	0.632361

Tabla V.8  
Coeficientes normalizados según el modelo de Pfizer para la leucina en NaCl a 25°C

$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	1.938287	-0.460780	-0.509946	0.0550	0.362252	0.352020	0.283677
0.007	0.502521	0.298755	0.209028	0.0575	0.361020	0.351761	0.284348
0.008	0.484580	0.307751	0.218184	0.0600	0.359866	0.351474	0.284967
0.010	0.458630	0.320479	0.231514	0.0625	0.358781	0.351164	0.285541
0.015	0.422289	0.337218	0.250491	0.0650	0.357756	0.350836	0.286072
0.020	0.403153	0.344931	0.260754	0.0675	0.356785	0.350490	0.286566
0.0225	0.396570	0.347242	0.264354	0.0700	0.355862	0.350131	0.287024
0.0250	0.391206	0.348932	0.267320	0.0725	0.354983	0.349761	0.287451
0.0275	0.386737	0.350170	0.269815	0.0750	0.354144	0.349381	0.287849
0.0300	0.382945	0.351072	0.271950	0.0775	0.353340	0.348992	0.288219
0.0325	0.379677	0.351718	0.273801	0.0800	0.352568	0.348597	0.288565
0.0350	0.376824	0.352164	0.275425	0.0825	0.351825	0.348196	0.288887
0.0375	0.374305	0.352454	0.276863	0.0850	0.351110	0.347790	0.289187
0.0400	0.372058	0.352619	0.278147	0.0875	0.350419	0.347381	0.289468
0.0425	0.370037	0.352682	0.279301	0.0900	0.349751	0.346969	0.289729
0.0450	0.368204	0.352663	0.280345	0.0925	0.349103	0.346554	0.289972
0.0475	0.366530	0.352577	0.281292	0.0950	0.348476	0.346137	0.290199
0.0500	0.364992	0.352435	0.282157	0.0975	0.347865	0.345719	0.290410
0.0525	0.363571	0.352247	0.282949	0.1000	0.347272	0.345300	0.290606

Tabla V.9  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la treonina en NaCl a 25 °C

$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
0	6.374886	-3.727885	-1.939580	0.0550	0.364020	-0.282835	0.812725
0.006	0.896614	-0.757270	0.752263	0.0575	0.360827	-0.274234	0.806639
0.008	0.757076	-0.672017	0.810630	0.0600	0.357886	-0.265959	0.800619
0.010	0.669897	-0.615145	0.843241	0.0625	0.355167	-0.257986	0.794675
0.015	0.549374	-0.526459	0.877534	0.0650	0.352644	-0.250295	0.788810
0.020	0.487177	-0.470701	0.884455	0.0675	0.350296	-0.242867	0.783030
0.0225	0.466140	-0.448786	0.883479	0.0700	0.348103	-0.235686	0.777338
0.0250	0.449194	-0.429419	0.880823	0.0725	0.346049	-0.228736	0.771734
0.0275	0.435248	-0.412000	0.877015	0.0750	0.344121	-0.222005	0.766222
0.0300	0.423566	-0.396116	0.872403	0.0775	0.342307	-0.215481	0.760800
0.0325	0.413635	-0.381479	0.867229	0.0800	0.340594	-0.209152	0.755469
0.0350	0.405086	-0.367876	0.861662	0.0825	0.338975	-0.203009	0.750229
0.0375	0.397647	-0.355148	0.855826	0.0850	0.337441	-0.197043	0.745080
0.0400	0.391110	-0.343172	0.849809	0.0875	0.335984	-0.191244	0.740020
0.0425	0.385320	-0.331852	0.843679	0.0900	0.334598	-0.185605	0.735047
0.0450	0.380152	-0.321111	0.837486	0.0925	0.333278	-0.180119	0.730162
0.0475	0.375510	-0.310887	0.831268	0.0950	0.332017	-0.174780	0.725363
0.0500	0.371314	-0.301127	0.825055	0.0975	0.330811	-0.169580	0.720648
0.0525	0.367502	-0.291789	0.818868	0.1000	0.329657	-0.164514	0.716015



Tabla V.10  
Coeficientes normalizados según el modelo de Puzer para la treonina en NaCl a 25°C

$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	1.180273	-0.085802	-0.102405	0.0550	0.351698	0.338377	0.308805
0.007	0.427841	0.311898	0.273538	0.0575	0.350916	0.338152	0.308977
0.008	0.418387	0.316588	0.278243	0.0600	0.350175	0.337911	0.309123
0.010	0.404682	0.323211	0.285047	0.0625	0.349470	0.337658	0.309247
0.015	0.385366	0.331860	0.294551	0.0650	0.348797	0.337394	0.309350
0.020	0.375062	0.335771	0.299502	0.0675	0.348152	0.337120	0.309435
0.0225	0.371475	0.336914	0.301180	0.0700	0.347533	0.336838	0.309503
0.0250	0.368525	0.337729	0.302528	0.0725	0.346936	0.336549	0.309556
0.0275	0.366045	0.338305	0.303633	0.0750	0.346361	0.336255	0.309594
0.0300	0.363919	0.338704	0.304551	0.0775	0.345804	0.335956	0.309619
0.0325	0.362068	0.338966	0.305323	0.0800	0.345265	0.335652	0.309633
0.0350	0.360435	0.339123	0.305978	0.0825	0.344741	0.335344	0.309635
0.0375	0.358977	0.339196	0.306537	0.0850	0.344232	0.335034	0.309627
0.0400	0.357662	0.339201	0.307018	0.0875	0.343735	0.334721	0.309609
0.0425	0.356465	0.339153	0.307433	0.0900	0.343251	0.334406	0.309583
0.0450	0.355366	0.339060	0.307792	0.0925	0.342778	0.334089	0.309548
0.0475	0.354352	0.338930	0.308103	0.0950	0.342315	0.333771	0.309505
0.0500	0.353409	0.338770	0.308372	0.0975	0.341862	0.333451	0.309455
0.0525	0.352527	0.338584	0.308604	0.1000	0.341418	0.333131	0.309398

**Tabla V.11**  
*Coefficientes normalizados según el modelo de Pfizer para la melitonina en NaCl a 25 °C*

$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
0	10.775331	-6.026148	-4.221836	0.0550	0.407732	-0.267569	0.722349
0.006	1.326345	-0.929867	0.450067	0.0575	0.402275	-0.258458	0.718121
0.008	1.085621	-0.791409	0.559878	0.0600	0.397258	-0.249755	0.713847
0.010	0.935211	-0.701652	0.625007	0.0625	0.392626	-0.241424	0.709549
0.015	0.727243	-0.568504	0.705310	0.0650	0.388336	-0.233435	0.705240
0.020	0.619906	-0.490802	0.737018	0.0675	0.384349	-0.225762	0.700935
0.0225	0.583603	-0.461775	0.744744	0.0700	0.380634	-0.218382	0.696643
0.0250	0.554362	-0.436856	0.749275	0.0725	0.377163	-0.211273	0.692374
0.0275	0.530302	-0.415018	0.751535	0.0750	0.373910	-0.204419	0.688133
0.0300	0.510154	-0.395569	0.752139	0.0775	0.370856	-0.197802	0.683927
0.0325	0.493032	-0.378019	0.751516	0.0800	0.367981	-0.191408	0.679759
0.0350	0.478298	-0.362014	0.749970	0.0825	0.365268	-0.185223	0.675634
0.0375	0.465483	-0.347290	0.747724	0.0850	0.362705	-0.179236	0.671555
0.0400	0.454231	-0.333646	0.744942	0.0875	0.360277	-0.173436	0.667523
0.0425	0.444271	-0.320926	0.741750	0.0900	0.357974	-0.167813	0.663541
0.0450	0.435389	-0.309004	0.738244	0.0925	0.355785	-0.162357	0.659609
0.0475	0.427417	-0.297782	0.734498	0.0950	0.353702	-0.157061	0.655730
0.0500	0.420220	-0.287179	0.730571	0.0975	0.351716	-0.151916	0.651902
0.0525	0.413688	-0.277126	0.726509	0.1000	0.349820	-0.146915	0.648127

Tabla V.12  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la metionina en NaCl a 25°C

$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	1.905989	-0.398798	-0.535173	0.0550	0.360468	0.392127	0.242513
0.007	0.489763	0.362296	0.156086	0.0575	0.359293	0.391182	0.243816
0.008	0.473276	0.370134	0.164834	0.0600	0.358190	0.390233	0.245050
0.010	0.449461	0.380883	0.177850	0.0625	0.357150	0.389284	0.246221
0.015	0.416133	0.393782	0.197442	0.0650	0.356166	0.388337	0.247334
0.020	0.398554	0.398470	0.209072	0.0675	0.355232	0.387394	0.248393
0.0225	0.392491	0.399450	0.213452	0.0700	0.354343	0.386457	0.249402
0.0250	0.387540	0.399899	0.217223	0.0725	0.353494	0.385525	0.250365
0.0275	0.383406	0.399972	0.220532	0.0750	0.352681	0.384602	0.251283
0.0300	0.379889	0.399773	0.223479	0.0775	0.351902	0.383687	0.252161
0.0325	0.376852	0.399375	0.226235	0.0800	0.351153	0.382780	0.253001
0.0350	0.374193	0.398830	0.228551	0.0825	0.350431	0.381883	0.253805
0.0375	0.371839	0.398173	0.230766	0.0850	0.349734	0.380996	0.254574
0.0400	0.369734	0.397434	0.232809	0.0875	0.349060	0.380119	0.255311
0.0425	0.367835	0.396632	0.234705	0.0900	0.348407	0.379251	0.256017
0.0450	0.366108	0.395783	0.236472	0.0925	0.347774	0.378394	0.256695
0.0475	0.364528	0.394899	0.238125	0.0950	0.347159	0.377547	0.257345
0.0500	0.363072	0.393991	0.239676	0.0975	0.346561	0.376710	0.257969
0.0525	0.361723	0.393065	0.241136	0.1000	0.345979	0.375884	0.258568

Tabla V.13  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la  $\alpha$ -alanina en ASW a 25°C

$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$k$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
0	-0.588512	-1.857180	1.840956	0.2375	-0.264183	-0.655289	0.346301
0.0125	-0.437748	-1.712883	1.543849	0.2500	-0.260859	-0.637358	0.327154
0.0250	-0.409933	-1.545308	1.349334	0.2625	-0.257725	-0.620660	0.309423
0.0375	-0.388478	-1.410548	1.194346	0.2750	-0.254759	-0.605069	0.292962
0.0500	-0.370998	-1.300041	1.067825	0.2875	-0.251948	-0.590473	0.277643
0.0625	-0.356380	-1.207791	0.962591	0.3000	-0.249274	-0.576777	0.263354
0.0750	-0.343924	-1.129604	0.873709	0.3125	-0.246728	-0.563897	0.249999
0.0875	-0.333154	-1.062474	0.797663	0.3250	-0.244296	-0.551760	0.237492
0.1000	-0.323727	-1.004192	0.731878	0.3375	-0.241970	-0.540300	0.225758
0.1125	-0.315387	-0.953101	0.674425	0.3500	-0.239741	-0.529459	0.214730
0.1250	-0.307941	-0.907934	0.623831	0.3625	-0.237601	-0.519187	0.204349
0.1375	-0.301241	-0.867703	0.578950	0.3750	-0.235543	-0.509438	0.194563
0.1500	-0.295169	-0.831630	0.538877	0.3875	-0.233562	-0.500170	0.185323
0.1625	-0.289630	-0.799092	0.502890	0.4000	-0.231651	-0.491347	0.176587
0.1750	-0.284549	-0.769585	0.470403	0.4125	-0.229806	-0.482936	0.168318
0.1875	-0.279865	-0.742696	0.440937	0.4250	-0.228022	-0.474907	0.160480
0.2000	-0.275525	-0.718084	0.414098	0.4375	-0.226295	-0.467234	0.153043
0.2125	-0.271488	-0.695465	0.389557	0.4500	-0.224622	-0.459890	0.145978
0.2250	-0.267717	-0.674601	0.367036	0.4625	-0.222999	-0.452856	0.139260

Tabla V.14  
Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la  $\alpha$ -alanina en ASW a 25 °C

$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	14.773516	-9.521296	-4.704137	0.2375	0.259951	0.036316	0.486770
0.0125	0.690667	-0.732352	0.883062	0.2500	0.258754	0.043460	0.477696
0.0250	0.451288	-0.501755	0.892723	0.2625	0.257603	0.050032	0.469176
0.0375	0.374086	-0.388142	0.853907	0.2750	0.256491	0.056091	0.461155
0.0500	0.337437	-0.311887	0.811149	0.2875	0.255412	0.061691	0.453587
0.0625	0.316611	-0.254646	0.771340	0.3000	0.254361	0.066875	0.446432
0.0750	0.303415	-0.209225	0.735636	0.3125	0.253335	0.071684	0.439653
0.0875	0.294395	-0.171965	0.703894	0.3250	0.252330	0.076152	0.433218
0.1000	0.287864	-0.140704	0.675668	0.3375	0.251344	0.080310	0.427099
0.1125	0.282911	-0.114041	0.650480	0.3500	0.250375	0.084184	0.421270
0.1250	0.279007	-0.091005	0.627897	0.3625	0.249421	0.087800	0.415709
0.1375	0.275827	-0.070897	0.607546	0.3750	0.248481	0.091178	0.410394
0.1500	0.273161	-0.053193	0.589116	0.3875	0.247553	0.094337	0.405309
0.1625	0.270871	-0.037493	0.572345	0.4000	0.246636	0.097295	0.400437
0.1750	0.268860	-0.023481	0.557014	0.4125	0.245730	0.100067	0.395762
0.1875	0.267063	-0.010909	0.542939	0.4250	0.244834	0.102667	0.391271
0.2000	0.265429	0.006426	0.529968	0.4375	0.243947	0.105108	0.386951
0.2125	0.263925	0.010691	0.517968	0.4500	0.243068	0.107401	0.382793
0.2250	0.262522	0.020020	0.506830	0.4625	0.242197	0.109556	0.378784

Tabla V.15  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la leucina en ASW a 25°C

$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$
0	5.849415	-5.775785	-0.670790	0.2375	-0.208508	-0.625635	0.392500
0.0125	-0.170426	-1.824489	1.525500	0.2500	-0.205929	-0.607259	0.373142
0.0250	-0.251759	-1.587340	1.372241	0.2625	-0.203482	-0.590168	0.355199
0.0375	-0.267520	-1.427871	1.229931	0.2750	-0.201157	-0.574227	0.338525
0.0500	-0.268825	-1.304395	1.109013	0.2875	-0.198942	-0.559323	0.322992
0.0625	-0.265556	-1.204043	1.006664	0.3000	-0.196828	-0.545353	0.308492
0.0750	-0.260720	-1.120270	0.919381	0.3125	-0.194808	-0.532230	0.294926
0.0875	-0.255434	-1.049039	0.844245	0.3250	-0.192874	-0.519877	0.282210
0.1000	-0.250157	-0.987614	0.778971	0.3375	-0.191020	-0.508225	0.270268
0.1125	-0.245079	-0.934038	0.721785	0.3500	-0.189239	-0.497215	0.259035
0.1250	-0.240273	-0.886858	0.671301	0.3625	-0.187526	-0.486793	0.248451
0.1375	-0.235761	-0.844967	0.626426	0.3750	-0.185877	-0.476912	0.238463
0.1500	-0.231538	-0.807506	0.586290	0.3875	-0.184286	-0.467528	0.229024
0.1625	-0.227588	-0.773792	0.550191	0.4000	-0.182751	-0.458603	0.220091
0.1750	-0.223891	-0.743280	0.517559	0.4125	-0.181266	-0.450104	0.211627
0.1875	-0.220427	-0.715525	0.487926	0.4250	-0.179830	-0.442000	0.203597
0.2000	-0.217175	-0.690162	0.460903	0.4375	-0.178439	-0.434261	0.195969
0.2125	-0.214116	-0.666889	0.436166	0.4500	-0.177090	-0.426863	0.188716
0.2250	-0.211232	-0.645451	0.413442	0.4625	-0.175781	-0.419783	0.181812

Tabla V.16  
Coeficientes normalizados según el modelo de Fitzer para la leucina en ASW a 25°C

$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	9.949677	-6.406188	-2.840698	0.2500	0.272708	0.078256	0.484240
0.0125	0.552840	-0.520247	0.864309	0.2625	0.271697	0.084666	0.475493
0.0250	0.394932	-0.350968	0.851942	0.2750	0.270710	0.090535	0.467294
0.0375	0.344800	-0.262938	0.810899	0.2875	0.269741	0.095921	0.459587
0.0500	0.321399	-0.202146	0.769901	0.3000	0.268787	0.100875	0.452326
0.0625	0.308307	-0.155770	0.732877	0.3125	0.267846	0.105441	0.445467
0.0750	0.300114	-0.118608	0.700137	0.3250	0.266916	0.109656	0.438975
0.0875	0.294558	-0.087934	0.671255	0.3375	0.265995	0.113554	0.432818
0.1000	0.290543	-0.062096	0.645691	0.3500	0.265081	0.117165	0.426966
0.1125	0.287486	-0.040001	0.622944	0.3625	0.264175	0.120513	0.421396
0.1250	0.285050	-0.020882	0.602587	0.3750	0.263276	0.123622	0.416083
0.1375	0.283031	-0.004179	0.584262	0.3875	0.262382	0.126512	0.411009
0.1500	0.281302	0.010531	0.567676	0.4000	0.261493	0.129202	0.406155
0.1625	0.279778	0.023574	0.552586	0.4125	0.260609	0.131707	0.401504
0.1750	0.278401	0.035208	0.538792	0.4250	0.259731	0.134042	0.397042
0.1875	0.277134	0.045638	0.526126	0.4375	0.258856	0.136220	0.392756
0.2000	0.275948	0.055032	0.514447	0.4500	0.257986	0.138253	0.388634
0.2125	0.274824	0.063527	0.503637	0.4625	0.257121	0.140152	0.384665
0.2250	0.273748	0.071236	0.493597	0.4750	0.256259	0.141926	0.380838

Tabla V.17  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la treonina en ASW a 25 °C

$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$
0	4.136981	-4.859779	0.234214	0.2375	-0.196120	-0.645736	0.466108
0.0125	-0.227293	-1.906963	1.737974	0.2500	-0.193227	-0.625922	0.444719
0.0250	-0.277110	-1.672084	1.554386	0.2625	-0.190497	-0.607499	0.424886
0.0375	-0.281106	-1.506178	1.393235	0.2750	-0.187917	-0.590322	0.406449
0.0500	-0.275938	-1.375523	1.258157	0.2875	-0.185472	-0.574266	0.389267
0.0625	-0.268451	-1.268491	1.144466	0.3000	-0.183151	-0.559223	0.373220
0.0750	-0.260599	-1.178750	1.047791	0.3125	-0.180943	-0.545097	0.358200
0.0875	-0.253030	-1.102241	0.964710	0.3250	-0.178838	-0.531805	0.344115
0.1000	-0.245955	-1.036150	0.892608	0.3375	-0.176828	-0.519273	0.330881
0.1125	-0.239419	-0.978439	0.829480	0.3500	-0.174907	-0.507437	0.318426
0.1250	-0.233407	-0.927578	0.773771	0.3625	-0.173066	-0.496237	0.306684
0.1375	-0.227880	-0.882396	0.724263	0.3750	-0.171300	-0.485623	0.295598
0.1500	-0.222793	-0.841978	0.679986	0.3875	-0.169604	-0.475549	0.285116
0.1625	-0.218098	-0.805597	0.640163	0.4000	-0.167972	-0.465972	0.275190
0.1750	-0.213754	-0.772668	0.604161	0.4125	-0.166400	-0.456857	0.265779
0.1875	-0.209724	-0.742715	0.571463	0.4250	-0.164885	-0.448168	0.256846
0.2000	-0.205973	-0.715346	0.541639	0.4375	-0.163422	-0.439876	0.248356
0.2125	-0.202472	-0.690235	0.514332	0.4500	-0.162008	-0.431953	0.240277
0.2250	-0.199196	-0.667108	0.489240	0.4625	-0.160640	-0.424375	0.232582



Tabla V.18  
 Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la treonina en ASW a 25°C

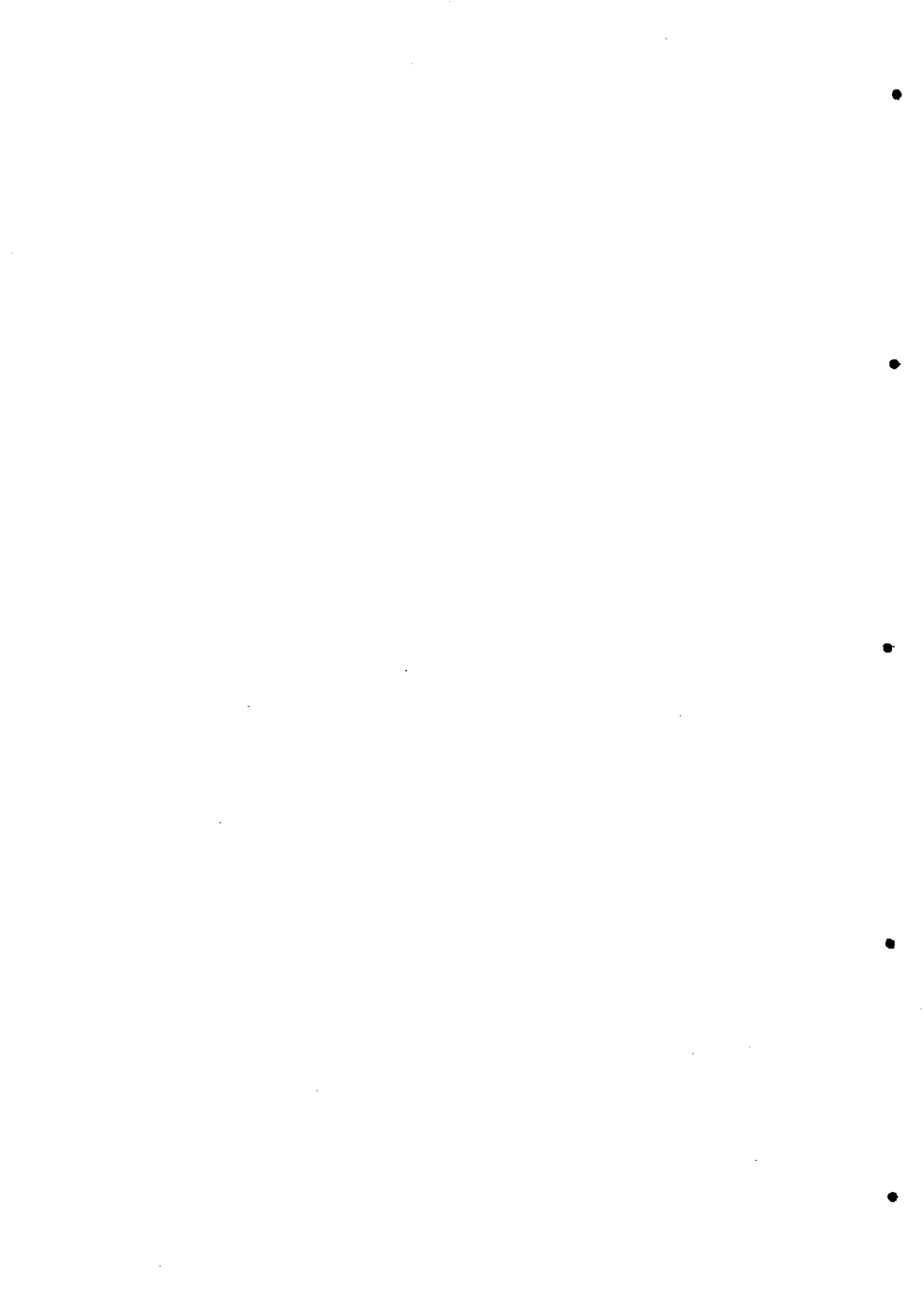
$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	1.271115	-1.482375	1.071000	0.2500	0.232384	-0.021697	0.599108
0.0125	0.194633	-0.674146	1.357286	0.2625	0.232778	-0.012007	0.585727
0.0250	0.189427	-0.558955	1.242937	0.2750	0.233077	-0.003078	0.573235
0.0375	0.193915	-0.472559	1.147666	0.2875	0.233292	0.005170	0.561539
0.0500	0.199446	-0.403388	1.068695	0.3000	0.233432	0.012804	0.550562
0.0625	0.204626	-0.346427	1.002405	0.3125	0.233505	0.019887	0.540235
0.0750	0.209188	-0.298636	0.946010	0.3250	0.233517	0.026469	0.530497
0.0875	0.213125	-0.257958	0.897445	0.3375	0.233475	0.032598	0.521296
0.1000	0.216497	-0.222926	0.855173	0.3500	0.233383	0.038313	0.512585
0.1125	0.219378	-0.192457	0.818026	0.3625	0.233247	0.043652	0.504322
0.1250	0.221837	-0.165732	0.785110	0.3750	0.233071	0.048646	0.496470
0.1375	0.223933	-0.142117	0.755724	0.3875	0.232858	0.053323	0.488998
0.1500	0.225718	-0.121115	0.729316	0.4000	0.232612	0.057710	0.481874
0.1625	0.227235	-0.102328	0.705441	0.4125	0.232336	0.061829	0.475074
0.1750	0.228520	-0.085438	0.683739	0.4250	0.232032	0.065700	0.468573
0.1875	0.229604	-0.070182	0.663917	0.4375	0.231703	0.069343	0.462350
0.2000	0.230512	-0.056346	0.645730	0.4500	0.231351	0.072774	0.456385
0.2125	0.231266	-0.043749	0.628976	0.4625	0.230979	0.076008	0.450661
0.2250	0.231885	-0.032242	0.613484	0.4750	0.230587	0.079059	0.445162

Tabla V.19  
Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la melonina en ASW a 25 °C

$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$k$	$a_1$	$b_1$	$c_1$
0	10.354801	-8.537763	-2.271217	0.2375	-0.130453	-0.586023	0.492949
0.0125	0.050267	-1.931614	1.644371	0.2500	-0.128434	-0.566653	0.472293
0.0250	-0.105844	-1.638001	1.509927	0.2625	-0.126516	-0.548662	0.453122
0.0375	-0.146666	-1.454897	1.368517	0.2750	-0.124692	-0.531907	0.435284
0.0500	-0.160406	-1.317153	1.244993	0.2875	-0.122955	-0.516262	0.418647
0.0625	-0.164540	-1.206820	1.139204	0.3000	-0.121299	-0.501620	0.403094
0.0750	-0.164618	-1.115513	1.048398	0.3125	-0.119719	-0.487885	0.388525
0.0875	-0.162844	-1.038327	0.969900	0.3250	-0.118208	-0.474974	0.374851
0.1000	-0.160215	-0.972051	0.901497	0.3375	-0.116763	-0.462813	0.361991
0.1125	-0.157218	-0.914434	0.841426	0.3500	-0.115378	-0.451339	0.349878
0.1250	-0.154104	-0.863835	0.788290	0.3625	-0.114049	-0.440493	0.338449
0.1375	-0.151004	-0.819014	0.740977	0.3750	-0.112773	-0.430224	0.327649
0.1500	-0.147987	-0.779015	0.698594	0.3875	-0.111547	-0.420487	0.317427
0.1625	-0.145086	-0.743085	0.660419	0.4000	-0.110366	-0.411240	0.307740
0.1750	-0.142318	-0.710624	0.625864	0.4125	-0.109229	-0.402447	0.298548
0.1875	-0.139687	-0.681145	0.594442	0.4250	-0.108132	-0.394073	0.289813
0.2000	-0.137190	-0.654250	0.565752	0.4375	-0.107073	-0.386090	0.281505
0.2125	-0.134823	-0.629608	0.539455	0.4500	-0.106050	-0.378470	0.273592
0.2250	-0.132580	-0.606943	0.515268	0.4625	-0.105060	-0.371188	0.266048

Tabla V.20  
Coeficientes normalizados según el modelo de Pitzer para la metionina en ASW a 25°C

$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$k$	$a_2$	$b_2$	$c_2$
0	7.140213	-4.665456	-1.686222	0.2500	0.275349	0.088257	0.495893
0.0125	0.462937	-0.455424	0.917534	0.2625	0.274579	0.094520	0.486951
0.0250	0.353229	-0.315399	0.885086	0.2750	0.273807	0.100254	0.478571
0.0375	0.319554	-0.237158	0.836914	0.2875	0.273032	0.105516	0.470695
0.0500	0.304454	-0.181202	0.792164	0.3000	0.272253	0.110355	0.463276
0.0625	0.296363	-0.137684	0.752781	0.3125	0.271470	0.114813	0.456270
0.0750	0.291509	-0.102399	0.718399	0.3250	0.270682	0.118928	0.449640
0.0875	0.288337	-0.073047	0.688297	0.3375	0.269891	0.122733	0.443352
0.1000	0.286108	-0.048189	0.661782	0.3500	0.269096	0.126254	0.437377
0.1125	0.284436	-0.026848	0.638269	0.3625	0.268298	0.129519	0.431689
0.1250	0.283104	-0.008329	0.617278	0.3750	0.267497	0.132549	0.426266
0.1375	0.281984	0.007886	0.598419	0.3875	0.266693	0.135363	0.421085
0.1500	0.281000	0.022190	0.581374	0.4000	0.265887	0.137981	0.416130
0.1625	0.280103	0.034891	0.565885	0.4125	0.265080	0.140417	0.411382
0.1750	0.279260	0.046230	0.551739	0.4250	0.264271	0.142686	0.406828
0.1875	0.278452	0.056405	0.538759	0.4375	0.263461	0.144801	0.402453
0.2000	0.277664	0.065574	0.526799	0.4500	0.262651	0.146773	0.398245
0.2125	0.276888	0.073869	0.515735	0.4625	0.261840	0.148613	0.394193
0.2250	0.276118	0.081399	0.505463	0.4750	0.261029	0.150330	0.390288



## APENDICE VI

### Aplicación del modelo de Pitzer a aminoácidos en ASW

La aplicación del modelo propuesto por Pitzer para los coeficientes de actividad de cationes (M) y aniones (X) en agua de mar sintética —constituida por las especies NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>— conduce a las siguientes expresiones generales en su forma más sencilla [139]:

$$\ln \gamma_M = z_M^2 f^I + 2m_{Cl}(B_{MCl} + EC_{MCl}) + 2m_{SO_4}(B_{MSO_4} + EC_{MSO_4}) + \sum_c \sum_a m_c m_a (z_X^2 B_{ca}^1 + z_X C_{ca}) \quad (\text{VI.1})$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 f^I + 2m_{Na}(B_{NaX} + EC_{NaX}) + 2m_{Mg}(B_{MgX} + EC_{MgX}) + 2m_{Ca}(B_{CaX} + EC_{CaX}) + 2m_K(B_{KX} + EC_{KX}) + \sum_c \sum_a m_c m_a (z_X^2 B_{ca}^1 + z_X C_{ca}) \quad (\text{VI.2})$$

Se ha visto en el Capítulo 4 que al desarrollar la constante del primer equilibrio de ionización de los aminoácidos aparecen los logaritmos de los coeficientes de actividad de las dos especies cargadas —las dos con carga positiva (M)— con signos opuestos. Esto hace que se anulen entre sí las contribuciones de  $f^I$  y del término con el sumatorio extendido a todos los aniones y cationes del medio procedentes de ambas especies —  $\ln \gamma_{AH_2^+}$  y  $\ln \gamma_{H^+}$ . La expresión del pK

para el primer equilibrio resulta, consecuentemente, bastante sencilla, ya que solo permanecen los coeficientes de interacción entre los iones constituyentes del medio iónico y los iones involucrados en el equilibrio de ionización.

Una vez suprimidos los términos que se anulan se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \ln K_1^* = & \ln K_1^T - \ln \gamma_{AH} - \ln \gamma_{H^+} + \ln \gamma_{AH_2^+} = \ln K_1^T - 2I \sum_i \lambda_{AH,i} - \\ & - 2m_{Cl} \left[ \beta_{MCl}^0 + \frac{\beta_{MCl}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{MCl}^\phi}{2} \right] - 2m_{SO_4} \left[ \beta_{MSO_4}^0 + \frac{\beta_{MSO_4}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{MSO_4}^\phi}{2\sqrt{2}} \right] + \\ & + 2m_{Cl} \left[ \beta_{M'Cl}^0 + \frac{\beta_{M'Cl}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{M'Cl}^\phi}{2} \right] + 2m_{SO_4} \left[ \beta_{M'SO_4}^0 + \frac{\beta_{M'SO_4}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{M'SO_4}^\phi}{2\sqrt{2}} \right] \end{aligned} \quad (VI.5)$$

donde  $M=H^+$ ,  $M'=AH_2^+$ , el subíndice  $i$  se extiende a todos los iones constituyentes del medio iónico y las funciones de la fuerza iónica  $f^{(i)}$  son las descritas en el *Capítulo 4*:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= 2I \\ f^{(2)} &= 1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I}) \\ f^{(3)} &= I^2 \end{aligned} \quad (VI.6)$$

Agrupando por variables en la ecuación (VI.5) se llega a una expresión sencilla análoga a la encontrada para aminoácidos en disolución de un electrolito simple:

$$\begin{aligned} \ln K_1^* = & \ln K_1^T + \left[ -\lambda_{AH,i} - c\beta_{MCl}^0 - y_5\beta_{MSO_4}^0 + c\beta_{M'Cl}^0 + y_5\beta_{M'SO_4}^0 \right] f^{(1)} + \\ & + \left[ -c\beta_{MCl}^1 - y_5\beta_{MSO_4}^1 + c\beta_{M'Cl}^1 + y_5\beta_{M'SO_4}^1 \right] f^{(2)} + \\ & + \left[ -caC_{MCl}^\phi - \frac{y_5a}{\sqrt{2}} C_{MSO_4}^\phi + caC_{M'Cl}^\phi + \frac{y_5a}{\sqrt{2}} C_{M'SO_4}^\phi \right] f^{(3)} \end{aligned} \quad (VI.7)$$

donde se han sustituido las concentraciones de cada ion por las expresiones que se detallan en el *Capítulo 4* (*Apartado 4.2.4.2.2*). Dividiendo (VI.7) entre  $- \ln 10$  se obtiene:

$$pK_1^* = pK_1^T + A_1 f^{(1)} + B_1 f^{(2)} + C_1 f^{(3)} \quad (\text{VI.8})$$

En el caso del segundo equilibrio, los logaritmos de las dos especies cargadas —una positiva (M) y otra negativa (X)— aparecen con el mismo signo; por lo tanto las contribuciones que en el primer equilibrio se anulan, se suman en este caso, originando que la correspondiente ecuación resulte algo más compleja. La ecuación logarítmica para el segundo equilibrio es de la forma:

$$\ln K_2^* = \ln K_2^T - \ln \gamma_A - \ln \gamma_B + \ln \gamma_Z \quad (\text{VI.9})$$

Sustituyendo los logaritmos de los coeficientes de actividad para  $M=H^+$  y  $X=A^-$  en la ecuación (VI.9) se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln k_2^* = & \ln K_2^T - f^{(4)} - 2m_{Na}(B_{NaX} + EC_{NaX}) - 2m_{Mg}(B_{MgX} + EC_{MgX}) - \\ & - 2m_{Ca}(B_{CaX} + EC_{CaX}) - 2m_K(B_{KX} + EC_{KX}) - \\ & - \sum_c \sum_a m_c m_a (z_X^2 B_{ca}^1 + z_X C_{ca}) - f^{(4)} - 2m_{Cl}(B_{MCl} + EC_{MCl}) - \\ & - 2m_{SO_4}(B_{MSO_4} + EC_{MSO_4}) + 2I \sum_i \lambda_{AH,i} - \sum_c \sum_a m_c m_a (z_X^2 B_{ca}^1 + z_X C_{ca}) \end{aligned} \quad (\text{VI.10})$$

Se desarrolla, a continuación, el término que incluye el sumatorio para todos los iones —cationes (c) y aniones (a)— del electrolito:

$$\begin{aligned} SUM = & m_{NaCl} m_{Cl} B_{NaCl}^1 + m_{Na} m_{Cl} C_{NaCl} + m_{Na} m_{SO_4} B_{NaSO_4}^1 + \\ & + m_{Na} m_{SO_4} C_{NaSO_4} + m_{Mg} m_{Cl} B_{MgCl}^1 + m_{Mg} m_{Cl} C_{MgCl} + \\ & + m_{Mg} m_{SO_4} B_{MgSO_4}^1 + m_{Mg} m_{SO_4} C_{MgSO_4} + m_{Ca} m_{Cl} B_{CaCl}^1 + \\ & + m_{Ca} m_{Cl} C_{CaCl} + m_{Ca} m_{SO_4} B_{CaSO_4}^1 + m_{Ca} m_{SO_4} C_{CaSO_4} + \\ & + m_K m_{Cl} B_{KCl}^1 + m_K m_{Cl} C_{KCl} + m_K m_{SO_4} B_{KSO_4}^1 + \\ & + m_K m_{SO_4} C_{KSO_4} \end{aligned} \quad (\text{VI.11})$$

Se ha designado por **SUM** al sumatorio indicado y se han omitido las cargas  $z_i$  por ser 1 para todas las especies **M** y **X** que intervienen en los equilibrios.

Puede observarse, para este segundo equilibrio, que las contribuciones electrostáticas se suman  $2f^{(4)}$ , lo mismo que las contribuciones de los electrolitos incluidas en el término **SUM**. Por otra parte, dicho término incluye los coeficientes **B**<sup>1</sup> para las especies 2:2 CaSO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub>, que aportan dos nuevas funciones de la fuerza iónica:

$$B_{ca}^1 = \frac{\beta_{ca}^{(1)}}{0.98I^2} [-1 + (1 + 1.4\sqrt{I} + 0.98I)\exp(-1.4\sqrt{I})] + \frac{\beta_{ca}^{(2)}}{72I^2} [-1 + (1 + 12\sqrt{I} + 72I)\exp(-12\sqrt{I})] \quad (\text{VI.12})$$

Estas nuevas funciones se designarán por  $f^{(6)} = -1 + (1 + 1.4\sqrt{I} + 0.98I)\exp(-1.4\sqrt{I})$  y  $f^{(7)} = -1 + (1 + 12\sqrt{I} + 72I)\exp(-12\sqrt{I})$ , respectivamente.

Desarrollando los términos de la ecuación (VI.11):

$$\begin{aligned} \ln K_2^* = \ln K_2^T + 2I \sum_i \lambda_{AH,i} - 2f^{(4)} - 2SUM - 2m_{Na} \left[ \beta_{NaX}^0 + \frac{\beta_{NaX}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{NaX}^\phi}{2} \right] - \\ - 2m_{Mg} \left[ \beta_{MgX}^0 + \frac{\beta_{MgX}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{MgX}^\phi}{2} \right] - 2m_{Ca} \left[ \beta_{CaX}^0 + \frac{\beta_{CaX}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{CaX}^\phi}{2} \right] - \\ - 2m_K \left[ \beta_{KX}^0 + \frac{\beta_{KX}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{KX}^\phi}{2} \right] - 2m_{Cl} \left[ \beta_{MCl}^0 + \frac{\beta_{MCl}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{MCl}^\phi}{2} \right] - \\ - 2m_{SO_4} \left[ \beta_{MSO_4}^0 + \frac{\beta_{MSO_4}^1}{2I} f^{(2)} + aI \frac{C_{MSO_4}^\phi}{2} \right] \end{aligned} \quad (\text{VI.13})$$

y agrupando en el primer miembro los  $pK^*$ s determinados experimentalmente y todos aquellos



coeficientes que acompañan a funciones de la fuerza iónica distintas de las  $f^{(1)}$ ,  $f^{(2)}$  o  $f^{(3)}$ , se obtiene:

$$Y_2' = \ln K_2^* + 2f^{(4)} + 2 \left[ bc\beta_{NaCl}^1 + y_2 c\beta_{KCl}^1 + y_3 c\beta_{CaCl}^1 + y_4 c\beta_{MgCl}^1 + by_5\beta_{NaSO_4}^1 + y_2 y_5\beta_{KSO_4}^1 \right] + \quad (VI.14)$$

$$+ 2y_5 I^2 \left[ \frac{\beta_{MgSO_4}^1 y_4}{0.98I^2} + \frac{\beta_{CaSO_4}^1 y_3}{0.98I^2} \right] f^{(6)} + 2y_5 I^2 \left[ \frac{\beta_{MgSO_4}^{(2)} y_4}{72I^2} + \frac{\beta_{CaSO_4}^{(2)} y_3}{72I^2} \right] f^{(7)}$$

donde pueden sustituirse los coeficientes  $b$ ,  $c$ ,  $y_i$  y  $\beta$  por sus valores numéricos [139], [125]:

$$\begin{array}{ll} \beta_{NaCl}^1 = 0.2664 & \beta_{KCl}^1 = 0.2122 \\ \beta_{CaCl}^1 = 1.614 & \beta_{MgCl}^1 = 1.6815 \\ \beta_{NaSO_4}^1 = 1.113 & \beta_{MgSO_4}^1 = 3.3430 \\ \beta_{CaSO_4}^1 = 2.650 & \beta_{KSO_4}^1 = 0.77925 \\ \beta_{MgSO_4}^{(2)} = -37.23 & \beta_{CaSO_4}^{(2)} = -55.7 \end{array} \quad (VI.15)$$

La función  $Y_2$  ( $Y_2 = Y_2' / (-\ln 10)$ ) puede obtenerse a partir de la expresión:

$$Y_2 = \ln K_2^* - 0.8686f^{(4)} - 0.2882f^{(5)} - 0.0119f^{(6)} + 0.002f^{(7)} \quad (VI.16)$$

Finalmente, agrupando por variables, de manera análoga a como se hizo en la ecuación (VI.7), se llega a la ecuación:

$$\begin{aligned}
 Y_2' = \ln K_2^T + & \left[ \sum_i \lambda_{AH,i} - b\beta_{NaX}^0 - \gamma_4 \beta_{MgX}^0 - \gamma_3 \beta_{CaX}^0 - \gamma_2 \beta_{KX}^0 - c\beta_{MCl} - \gamma_5 \beta_{MSO_4}^0 \right] f^{(1)} + \\
 & + \left[ -b\beta_{NaX}^1 - \gamma_4 \beta_{MgX}^1 - \gamma_3 \beta_{CaX}^1 - \gamma_2 \beta_{KX}^1 - c\beta_{MCl}^1 - \gamma_5 \beta_{MSO_4}^1 \right] f^{(2)} + \\
 & + \left[ -baC_{NaX}^\phi - \gamma_4 aC_{MgX}^\phi - \gamma_3 aC_{CaX}^\phi - \gamma_2 aC_{KX}^\phi - caC_{MCl}^\phi - \gamma_5 aC_{MSO_4}^\phi - 2bc \frac{C_{NaSO_4}^\phi}{2} - 2by_5 \frac{C_{NaSO_4}^\phi}{2\sqrt{2}} \right] f^{(3)} + \\
 & + \left[ -2y_4 c \frac{C_{MgCl}^\phi}{2\sqrt{2}} - 2y_4 y_5 \frac{C_{MgSO_4}^\phi}{2\sqrt{4}} - 2y_3 c \frac{C_{CaCl}^\phi}{2\sqrt{2}} - 2y_3 y_5 \frac{C_{CaSO_4}^\phi}{2\sqrt{4}} - 2y_2 c \frac{C_{KCl}^\phi}{2} - 2y_2 y_5 \frac{C_{KSO_4}^\phi}{2\sqrt{2}} \right] f^{(3)}
 \end{aligned} \tag{VI.17}$$

que puede expresarse de forma más sencilla como:

$$Y_2 = pK_2^T + A_2 f^{(1)} + B_2 f^{(2)} + C_2 f^{(3)} \tag{VI.18}$$

## APENDICE VII

### *Aplicación de la RR al modelo de interacción específica de Pitzer*

Como se ha dicho, la regresión ridge, **RR**, es un procedimiento debido a Hoerl y Kennard [151], que se diferencia ligeramente del método **MCO**. La esencia de la **RR** es que se introduce un sesgo,  $k$ , en los parámetros estimados pero se asegura una menor varianza del ajuste. Así, los parámetros estimados con **RR** tienen una menor exactitud pero son más precisos que los obtenidos por **MCO**. El programa empleado para ajustar los datos experimentales a los modelos indicados fue el **STATGRAPHICS** [113], que permite realizar el ajuste por ambos métodos, **MCO** y **RR**. Se empleó, además, el programa **SOLO** [114] (**BMDP**) para comprobar el ajuste por **MCO** y la hoja de cálculo **LOTUS 1-2-3** para las operaciones con matrices y la transformación de los estimadores ridge expresados en términos de correlación,  $b_j$ , a los correspondientes estimadores normales,  $B_j$ .

Si se considera un modelo lineal que relacione  $Y_i$  con  $X_{ij}$ :

$$Y_i = B_0 + \sum_j B_j X_{ij} + E_i \quad (\text{VII.1})$$

donde  $Y_i$  es el vector de las observaciones dependientes,  $B_0$  es la ordenada en el origen,  $B_j$ 's son los coeficientes de regresión asociados,  $X_{ij}$  es la matriz de las variables independientes o explicativas y  $E_i$  es el vector error. Los coeficientes correspondientes a la **RR** que se obtienen con el **STATGRAPHICS** vienen expresados en términos de correlación ( $b_j$ ) que provienen de expresar la ecuación (VII.1) en su forma estandarizada:

$$y_i = 0 + \sum_j b_j z_{ij} + e_i \quad (\text{VII.2})$$

donde<sup>1</sup>  $z_{ij} = (X_{ij} - \text{mean}(X_j)) / \text{stdev}(X_j)$  son las nuevas variables centradas y expresadas en forma de correlación y los coeficientes  $b_j$  han sido transformados en los correspondientes  $B_j$  a través de las ecuaciones:

$$B_j = \frac{b_j \text{stdev}(Y)}{\text{stdev}(X_j)} \quad (\text{VII.3})$$

$$B_0 = \text{mean}(Y) - \sum_j B_j \text{mean}(X_j)$$

Si consideramos el modelo de Pitzer:

$$pK_1^* = pK_1^T + A_1 f^{(1)} + B_1 f^{(2)} + C_1 f^{(3)} \quad (\text{VII.4})$$

$$Y_2 = pK_2^T + A_2 f^{(1)} + B_2 f^{(2)} + C_2 f^{(3)} \quad (\text{VII.5})$$

los coeficientes que se estiman, bien sea por MCO o por RR, son los  $A_i$ ,  $B_i$  y  $C_i$  que expresados en términos de correlación serían  $a_i$ ,  $b_i$  y  $c_i$ . Las variables explicativas del modelo son las  $f^{(n)}$  y se estudia la correlación existente entre ellas a través de las matrices  $R$ .

El error estándar de la  $Y_i$  estimada es (residual mean square):

$$s^2 = \frac{\sum_i \left[ Y_i - \left( B_0 + \sum_j B_j X_{ij} \right) \right]^2}{GL} \quad (\text{VII.6})$$

donde  $GL$  = número de grados de libertad.

Las varianzas en los  $B_j$ 's vienen dadas por:

<sup>1</sup>  $\text{mean}(X)$  = valor medio de  $X$ ,  $\text{stdev}(X)$  = desviación estándar de  $X$

$$\text{var}(B_j) = \frac{s^2 R^{jj}}{(N - 1) \text{stdev}(X_j)^2} \quad (\text{VII.7})$$

$$\text{var}(B_0) = s^2 \left[ \frac{1}{N} + \sum_j \sum_{j^*} \frac{R^{jj^*} \text{mean}(X_j) \text{mean}(X_{j^*})}{(N - 1) \text{stdev}(X_j) \text{stdev}(X_{j^*})} \right] \quad (\text{VII.8})$$

siendo  $R^{jj^*}$  los elementos de  $\mathbf{R}^{-1}$ .

En la **RR** la matriz  $\mathbf{R}^{-1}$  es estabilizada por la inclusión del parámetro ridge ( $k > 0$ ) a los valores de la diagonal, y por **I** (matriz identidad). La expresión para la varianza queda de la forma:

$$\text{var} B_j(k) = \frac{s^2(k)}{(N - 1) \text{stdev}(X_j)^2} (\mathbf{R} + k\mathbf{I})^{-1} \mathbf{R} (\mathbf{R} + k\mathbf{I})^{-1} \quad (\text{VII.9})$$

La solución del problema empleando **RR** conduce a la siguiente ecuación matricial para los coeficientes normalizados  $b_j$ :

$$b(k) = (\mathbf{R} + k\mathbf{I})^{-1} \mathbf{R}_{xy} \quad (\text{VII.10})$$

en donde  $\mathbf{R}^{-1}$  es el inverso de la matriz de correlación entre las variables independientes y  $\mathbf{R}_{xy}$  es el vector de correlación entre la variable dependiente y las independientes. Como caso particular, si  $k=0$  se tiene **MCO**. La **RR** se emplea para obviar el problema de la multicolinealidad, también llamada colinealidad. El problema surge cuando existe una dependencia lineal entre los vectores de las variables explicatorias,  $\mathbf{X}_{ij}$ . El efecto de la multicolinealidad consiste en aumentar la varianza de los estimadores **MCO**. De hecho, si  $\mathbf{R}$ , o más concretamente su determinante,  $\det(\mathbf{R})$ , se aproxima a cero debido a las altas correlaciones entre las variables  $\mathbf{X}_{ij}$ ,  $\mathbf{R}^{-1}$  resulta erróneamente determinada, resultando unos valores altos de las varianzas y soluciones inestables para los  $b_j$ 's.

Un procedimiento frecuentemente utilizado para la estimación del parámetro ridge supone

la representación de la *traza ridge*, es decir, la representación de los coeficientes  $b_j$  frente a  $k$ . Una vez obtenida dicha representación puede elegirse el valor de  $k$  mediante un análisis visual como aquel valor en el que los coeficientes alcanzan valores prácticamente constantes después de un cambio brusco inicial.

UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
Servicio de Bibliotecas



1700744480