

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



ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VANADIO (IV)

Sistema: H^+ -V(IV)- ácido iminodiacético (IDA)

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Yusmery Yusmy
Tineo Silva, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, mayo de 2019

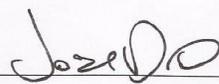
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela (UCV), como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VANADIO (IV)

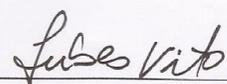
Sistema: $H^+V(IV)$ - ácido iminodiacético (IDA)

presentado por la Br. Yusmery Yusmy Tineo Silva, C.I. 13126927, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos establecidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.


Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)


Dr. José D. Martínez
(Tutor)


Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

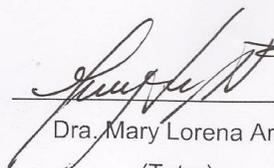

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

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

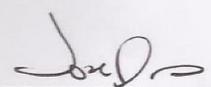
CERTIFICAMOS: que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VANADIO V(IV)
Sistema: H^+ -V(IV)- ácido iminodiacético (IDA)

que presenta la Br. Yusmery Yusmy Tineo Silva, C.I. 13126927, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y por ello autorizamos su presentación.



Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)



Dr. José D. Martínez
(Tutor)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas: H⁺-IDA y H⁺-V(IV)-IDA, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en disolución acuosa de KCl 3,0 M a una temperatura constante de 25°C. Los datos del sistema H⁺-H₂C (H₂C = IDA) fueron analizados empleando programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, y fueron obtenidas las constantes de acidez en términos del $\log \beta_{p0r}$, a partir de estos valores fueron calculados los correspondientes valores de pK_a .

Tabla I. Constantes de desprotonación del IDA en términos de $\log \beta_{p0r}$ obtenidas y valores calculados de pK_a (KCl 3,0 M a 25°C).

Reacciones	$\log \beta_{p0r} (3\sigma)$	pK_a
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC^-$	9,64(1)	2,08(3)
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	12,51(2)	2,87(3)
$C^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$	14,59(1)	9,64(1)

Para el caso del sistema H⁺-V(IV)-IDA, fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Ci}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bi}(pH)$, la siguiente tabla muestra los resultados obtenidos.

Tabla II. Constantes de formación del sistema H⁺-V(IV)-IDA en términos de $\log \beta_{pqr}$ obtenidas (KCl 3,0 M a 25°C).

Especie	p q r	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
VOC	0,1,1	9,3(1)	9,3(1)	9,2(1)	9,2(2)
[OHVOC] ⁻	-1,1,1	4,1(1)	4,1(2)	4,1(2)	4,2(1)
[VOC ₂] ²⁻	0,1,2	16,4(1)	16,3(1)	16,37(9)	16,32(8)
[HVOC ₂] ⁻	1,1,2	21,80(5)	21,79(5)	21,85(4)	21,85(4)
H ₂ VOC ₂	2,1,2	24,58(8)	24,57(8)	24,58(6)	24,61(7)
[H ₄ VOC ₂] ²⁺	4,1,2	29,44(8)	29,46(6)	29,46(5)	29,47(5)
$\sigma(\theta_C)$		0,024			
$\sigma(\theta_B)$			0,075		
$\sigma(\theta_{Ci})$				0,041	
$\sigma(\theta_{Bi})$					0,065

AGRADECIMIENTOS

Primero a Mi Dios por estar siempre en cada pasó que doy en mi vida, por siempre alumbrarme en los momentos que pensaba que no había salida.

Un fuerte y profundo agradecimiento emotivo a mi tía Estromelia García que siempre me ha dado ese empuje para así no detenerme y ser cada día una mejor persona con valores, respeto y disciplina para llegar a este gran éxito

A mi hijo Azael Jesús que de una u otra forma siempre me apoyo y ayudo en distintas maneras siempre me ha empujado a seguir adelante.

A mi madre de crianza mi abuela Carmen García (QEPD) por ser una madre dedicada, siempre buscando lo mejor de mí, por haber estado presente en diversas etapas de mi vida. Por acobijarme en el periodo más importante de mi vida y por dejarme un norte.

A mi madre Irma Silva (QEPD) por haberme traído a este mundo.

A mi padre Orlando Tineo por su amor y dedicación.

A mi hermano Johnny Freites (QEPD) y mi herma Mayela Freites por esos momentos gratos llenos de locuras, tristezas y risas.

A mi amiga y hermana Dayse Rivera por ser ese empuje extra que siempre se necesita, por siempre dar sin esperar nada a cambio.

A todos mis compañeros y amigos universitarios que hicieron vida profesional conmigo en especial a Dubrazca Vega por ser alguien que me ayuda a superarme en todos los aspectos de mi vida. Por ser esa amiga incondicional que todo el mundo desea tener.

A todos esos grandes profesionalmente universitarios que durante mi formación académica, me brindaron ese aporte científico para así culminar esta fase de mi vida, en especial a mi profesora, tutora y amiga Dra. Mary Lorena Araujo y al profesor Dr. José Daniel Martínez, por su paciencia, comprensión y disposición ante el desarrollo de mi TEG, muchísimas gracias.

A la profesora María Rodríguez por generar en mí ese espíritu de alcanzar el conocimiento y no rendirme.

A mis amigos Henry Gil, Cesar Quintero, Carlos Piñango, Carlos Ferreira, Hermen Bastardo y Alfredo Novoa por su por su gratificante amistad y por todo el apoyo y su importante compañía en aciertos y tropiezos durante el desarrollo de esta carrera.

A mi gran amigo Luciano Salviatti que a pesar de la distancia que nos separa nunca me ha dejado desamparada y por todo el inmenso apoyo brindado.

También agradezco a todos los profesores por brindarme el conocimiento necesario para ser un excelente químico.

Gracias a los docentes del CES, quienes con buena disposición siempre me ayudaron y me brindaron conocimiento cuando lo necesite, principalmente a la profesora Nataly Nunes, al profesor Julián Jaramillo y al profesor Yohar Hernández.

Agradezco a la casa que vence las sombras por darme la enseñanza y la educación, por hacerme una futura profesional llena de ética, criterio y dedicación.

ÍNDICE

SÍMBOLOS	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Química del vanadio (IV) ¹	2
1.2. Química del ligando, ácido iminodiacético (IDA) ¹	4
1.3. Complejos V(IV)- IDA	6
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	8
2.1. Ley de acción de masas y escala de actividades	9
2.2. Constantes de estabilidad	10
2.3. Análisis de los datos en equilibrio	13
3. OBJETIVOS	17
3.1. Objetivo general	18
3.2. Objetivos específicos.....	18
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	19
4.1. Reactivos y disoluciones empleados	20
4.2. Medidas de <i>emf</i> (H)	20
4.3. Materiales utilizados	21
4.4. Instrumentos de medida.....	21
4.5. Procedimiento para realizar las medidas de <i>emf</i> (H)	22
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
5.1. Sistema H ⁺ - IDA (H ₂ C)	25
5.2. Sistema H ⁺ -V(IV)-IDA.....	28
6. CONCLUSIONES	39
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	41

SÍMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales analíticas de protones, metal V(IV), ligando
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de protones, metal V(IV), ligando
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_pB_qC_r^{p+q+r}$, brevemente (p, q, r)
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz de protones
E y E_o	Potencial (mV) y potencial estándar de la pila REF//S/EV
EV y REF	Electrodo de vidrio, electrodo de referencia
J	Parámetro relacionado con el potencial de unión líquida de la pila REF//S/EV
{H} y {OH}	Disoluciones de ácido fuerte HCl 0,1 M y base fuerte KOH 0,1 M
{Mi}	Medio iónico inerte KCl 3,0 M
M, mM	mol/L, milimol/L respectivamente
pH	$-\log h$
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_C, θ_B	Nº medio de moles de H^+ asociados por mol de ligando, por mol de V(IV)
S	Disolución problema en el reactor
T	Disolución titulante
R	Relación ligando:metal

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del vanadio (IV) ¹

El vanadio es el elemento químico n° 23, designado por el símbolo V, este metal gris plateado pertenece a la primera serie de transición de la tabla periódica, su peso atómico es de 50.95. Posee una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ con sus capas internas completas y tiene dos isótopos estables.² Un isótopo V(51), que supone el 99.76% del vanadio natural, y el isótopo V(50), radioactivo con un periodo de semi-desintegración de 6×10^{15} años, que supone el 0.24% del vanadio natural.³

El vanadio se encuentra en muchos depósitos, pero en pocos de ellos se encuentra concentrado, obteniéndose gran parte del elemento del petróleo venezolano. Los minerales más importantes que contienen vanadio son, la carnotita $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la vanadinita $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. El vanadio metálico es insoluble en la mayoría de los ácidos no oxidantes y en álcalis. Sin embargo, reacciona rápidamente con ácido nítrico y con disolución de peroxodisulfato.⁴

Se utiliza ampliamente en los procesos industriales, incluyendo la producción de aleaciones de acero y de hierro colado, principalmente una aleación de hierro llamada ferrovanadio, en aleaciones resistentes a la temperatura, en la industria del vidrio, en la fabricación de pigmentos y como catalizador.^{3,5}

El vanadio en disolución acuosa posee un amplio intervalo de estados de oxidación que van desde +2 a +5, la química de ellos es de gran importancia por su relevancia en los procesos biológicos e industriales.³ En el ser humano, el elemento se encuentra en trazas, en nuestro organismo el vanadio actúa como catalizador en la reducción de nitrógeno.⁶

El vanadio en estado de oxidación (IV) presenta disoluciones de color azul y su química está basada exclusivamente en el ión vanadilo $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, brevemente VO^{2+} , **figura 1**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando especies

VOOH^+ , $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$.⁷⁻¹¹ A $\text{pH} = 4$ precipita el hidróxido gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$, este se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos (IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$,²⁰ $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-n}$.¹²

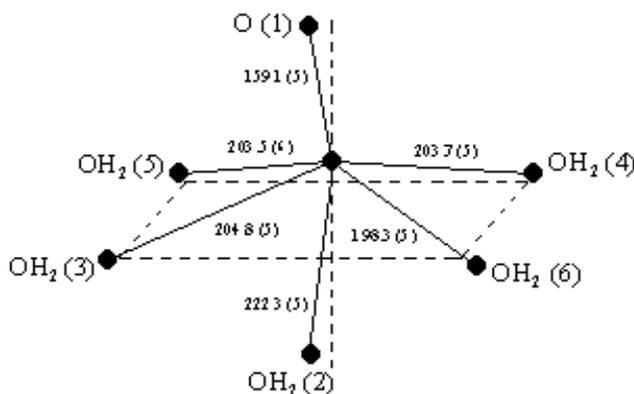


Figura 1. Estructura del ion vanadilo en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.^{1,10}

El vanadio (IV) es el estado de oxidación más estable bajo condiciones ordinarias, las disoluciones acuosas de V(III) son oxidadas por el aire a V(IV) y el V(V) es reducido a V(IV) por agentes reductores suaves. Los compuestos de vanadio (IV) se caracterizan por ser paramagnéticos, presentando a temperatura ambiente valores de $\mu = 1,7 - 1,8$ M.B, como corresponde a un electrón desapareado (d^1).^{13,1}

Los compuestos de vanadio (IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo (VO^{2+}) de configuración electrónica externa d^1 . La química del vanadio (IV) está dominada por la formación de oxo-especies y se conoce un amplio intervalo de compuestos del ion vanadilo VO^{2+} . Este catión es uno de los iones diatómicos más estables que se conocen, tiene una geometría de bipirámide tetragonal.^{14,15,1} Además los complejos del ion VO^{2+} son muy estables, particularmente con ligandos que poseen átomos donadores electronegativos como el F, N y el O.¹⁶ Cuando el ligando es polidentado, el ion VO^{2+} al igual que otros iones metálicos, forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados, debido al efecto

quelato.¹⁷ La mayoría de estos complejos son de color azul marino, característico del ion VO²⁺ que presenta bandas en el IR, en el intervalo 950 a 100 cm⁻¹, características del enlace V=O, este es bastante fuerte y posee carácter parcialmente de triple enlace con la distancia V=O muy corta (1,55 – 1,68) Å.^{18,19,1}

Como se mencionó anteriormente, el V(IV) se hidroliza en el intervalo 2 ≤ pH ≤ 3 formando especies VOOH⁺, VO₂(OH)₂ y VO(OH)₂.⁸⁻¹¹ La **tabla 1**, muestra las constantes de estabilidad de las hidroxoespecies de vanadio (IV), obtenidas en KCl 3,0 M y a 25°C, según la reacción general [1].¹

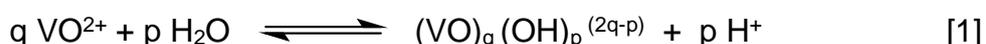


Tabla 1. Constantes de estabilidad reportadas para la hidrólisis del ión VO²⁺, en KCl 3,0 M y a 25°C por medio de medidas de fuerza electromotriz.¹¹

Especie	$-\log \beta_{pq}(3\sigma)$
[VO(OH)] ⁺	6,4 (> 5,6)
[(VO) ₂ (OH) ₂] ²⁺	7,45 (4)
VO(OH) ₂	10,0 (>9,7)
σ(θ _B)	0,002

1.2. Química del ligando, ácido iminodiacético (IDA)¹

El ácido iminodiacético (IDA) es un ligando tridentado. Este ácido iminopolicarboxílico posee la estructura mostrada en la en la **figura 2**. Es un ácido diprótico que posee dos grupos carboxílicos y un nitrógeno básico, el cual es capaz de asociar otro protón y formar una especie ácida H₃C⁺, esto ha sido confirmado por medidas de IR y RMN.^{21,22} Por otra parte, el ácido iminodiacético es capaz de coordinarse con una gran cantidad de iones metálicos para formar complejos con relaciones ligando: metal **R** = 1:1 y 2:1.

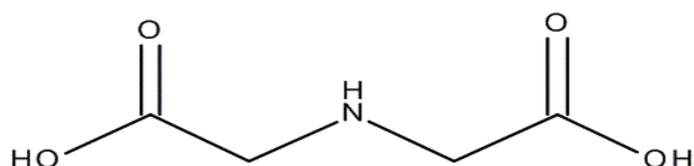


Figura 2. Estructura química del ácido iminodiacético.¹

En 1942 y 1943 Brintzinger y Pfeiffer,^{23,24} caracterizaron algunos complejos metálicos de algunos ácidos iminopolicarboxílicos. En 1945, Schwarzenbach y col.,²⁵ iniciaron un estudio sobre la habilidad de formación de complejos de estas sustancias desde un punto de vista fisicoquímico, y desarrollaron una teoría basada en las constantes de disociación de los ácidos y la estabilidad de los complejos que ellos forman. Estos ligandos forman complejos estables con muchos cationes bajo condiciones variables, pero no son detectables por cualquier reactivo común. Schwarzenbach se refirió a ellos como complexonas, se observó que en estos compuestos los grupos α -aminoácidos son la base estructural para la formación del complejo, en donde un grupo carboximetil está enlazado a un átomo de nitrógeno; posteriormente concluyo que debe contener al menos un grupo $-N(CH_2COOH)_2$, siendo el más simple de ellos el ácido iminodiacético.^{22,24,1}

El ácido iminodiacético forma con el ion calcio complejos muy estables, solubles en agua, por ello tiene cierta aplicación para corregir la dureza del agua.^{1,25}

El IDA también es utilizado para realizar gammagrafía de la vesícula biliar, realizada en el departamento de medicina nuclear, con el propósito de evaluar problemas en el hígado y/o las vías biliares.^{1,26}

En la **tabla 2** se muestran los valores de las constantes de acidez en términos de pK_a reportadas en diferentes escalas de actividades, para el sistema H^+ -ácido iminodiacético (IDA) a 25°C.

Tabla 2. Constantes de acidez reportadas en la bibliografía en términos de pK_a en diferentes escalas de actividades, para el sistema H^+ -ácido iminodiacético (IDA) a 25°C.

Condiciones mi, T °C		pK_1	pK_2	pK_3	Ref.
KCl	3,0 M, 25°C	2,05(2)	3,22(3)	9,77(2)	1
KCl	3,0 M, 25°C	1,08	3,85	9,60	27
KCl	0,2M, 25°C		2,54	9,29	28
NaNO ₃	1,0M, 25°C		2,65	9,16	29
KNO ₃	0,1M, 25°C		2,63(1)	9,32(1)	30
KNO ₃	0,1M, 35°C		2,85	9,22	31
KNO ₃	0,1M, 25°C		2,73	9,33	32
KNO ₃	0,1M, 25°C		-	8,50	33
KNO ₃	0,1M, 25°C		2,77(4)	9,40(3)	34
NaClO ₄	0,1M, 25 °C		2,59(1)	9,28(1)	35
NaClO ₄	0,5M, 25 °C	1,76(1)	2,56(1)	9,17(1)	36
NaClO ₄	0,5M, 25 °C		2,57	9,12	37
NaClO ₄	1,0M, 25 °C		2,64	9,32	38
NaClO ₄	3,0M, 25 °C	1,92(4)	2,77(3)	9,68(5)	39

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

Se observa que los valores de pK_a de este sistema son bastante similares entre sí, a pesar de estar reportados en diferentes escalas de actividades.

1.3. Complejos V(IV)- IDA

En la **tabla 3**, se resumen los trabajos encontrados en la bibliografía sobre el estudio de la formación de complejos del sistema H^+ -V(IV)-IDA, en diferentes medios iónicos.

Tabla 3. Especiación y constantes de formación del sistema H⁺-V(IV)-IDA reportados en la bibliografía en diferentes condiciones experimentales.

Complejo	log β _{pqr}						
VOC	-16,37(6)	8,84(2)	8,98(3)	9,22(15)	9,30		7,7 < 8,2
[HVOC] ⁺					11,25		12,3(1)
[H ₃ VOC] ⁺³	16,53(8)						17,14(4)
[VOC ₂] ²⁻		15,32(6)					15,2 < 15,6
[HVOC ₂] ⁻		20,08(9)					22,19(5)
H ₂ VOC ₂							25,30(5)
[H ₄ VOC ₂] ²⁺							29,8(1)
[H(VO) ₂ C] ⁺³	-26,16(4)						
[OHVOC] ⁻	-22,16(5)					-5,5	
[(OH) ₂ (VO) ₂ C ₂] ²⁻		9,56(4)			-8,21		
Ref.	27	28	30	40	41	42	1

E. Alberico y col.,⁴² en 1994, empleando medidas de EPR indican la presencia de los complejos [HVOC]⁺, VOC y [OHVOC]⁻. No reportan constantes de formación de estas especies.

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

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas y escala de actividades

En 1879, Guldberg y Waage formularon la generalización conocida con el nombre de la ley de acción de masas: la velocidad de reacción es proporcional a las masas activa de las sustancias reaccionantes. Esta ley es la base de muchos principios y procedimientos importantes de diferentes áreas de la química; el conocimiento completo de esta ley y de sus aplicaciones es esencial para el manejo cuantitativo de las reacciones químicas. ^{1,43}

Por ejemplo, considerando un sistema de cuatro componentes en disolución acuosa, si se tiene la interacción de varios reactivos A, B, C para formar uno o varios complejos $A_p B_q C_r$, brevemente (p,q,r), según el esquema general de reacciones [2], se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [3], ^{1,43}



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [3]$$

donde a, b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente. ^{1,43}

El balance de masas correspondiente para la reacción [2], establece que el número de átomos de un reactivo dado (bien sea A, B, C) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias. ^{1,43}

Para este caso se tienen los balances de masas [4-6]

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [4]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [5]$$

$$L = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqr} \beta_{pqr}^{-1} a^p b^q c^r \quad [6]$$

Biederman y Sillén ⁴⁴ demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico. ^{1,43}

Es decir, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [3] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y, análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. Por lo tanto, la Ley de acción de masas se reduce a la ecuación [7]. ^{1,45,46}

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

2.2. Constantes de estabilidad

Las constantes de formación de complejos en solución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares. ^{1,47}

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor,

tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁴⁷

Con frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.⁴⁷

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [8].^{1,47}

$$\Delta G = - RT \ln(\beta) \quad [8]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [9], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.⁴³

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad [9]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que, si un proceso determina un aumento del número de partículas

independientes, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema.²⁵

Como se mencionó anteriormente, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁴⁷

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.⁴⁷

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor sea su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debe aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.⁴⁷

2.3. Análisis de los datos en equilibrio

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones θ_C y θ_B por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [10] y [11], o bien una equivalente a esta Z_C que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [11], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.⁴⁷

$$\theta_C = \frac{H-h+a}{C} \qquad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \qquad [10]$$

$$Z_C = \frac{h-H-a}{C} \qquad Z_B = \frac{h-H-a}{B} \qquad [11]$$

Donde h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^- y las letras mayúsculas H , C y B las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal.

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{47,50}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{50,51} SGOGS,⁵³ LEAST,⁵⁴ MINQUAD y SUPERQUAD,⁵⁵ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [12] y [13].⁴⁷

$$B = b + \sum \sum_{pq} q \beta h^p b^q \quad [12]$$

$$B Z = H-h = \sum \sum_{pq} q \beta h^p b^q \quad [13]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B, Z, h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁵⁶

La ecuación [13] también puede expresarse como [14].

$$BZ = h-H-\Delta = \sum \sum_{pq} p \beta h^{-p} b^q \quad [14]$$

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [15],⁵⁶ la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

$$E = E_0 - 59.154 \log h + jh \quad [15]$$

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E₀ y j, representan el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida respectivamente, donde ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente. Para determinar los valores de los parámetros E₀ y j, se realiza una titulación ácido-base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP, ⁵¹ minimizando la función [16], empleando el método de mínimos cuadrados.¹

$$U = \sum (h-H)^2 \quad [16]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc.), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.⁵² El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁵⁴

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [17], por ejemplo, para un complejo H_pB_qC_r.

$$\theta_C(pH, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C})_{ns} \quad [17]$$

Se puede suponer entonces un modelo [18] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [18]$$

Cuyos correspondientes valores calculados del modelo [18] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [19],⁵⁵

$$\theta_c^*(pH, H, B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [19]$$

Donde nk representa las nk constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o, j y en las concentraciones H, B y C los denominaremos nks según la expresión [20].

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [20]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [21], donde ns, es el n° de experimentos y ($n = ns \cdot np$) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.⁵⁸

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns \cdot np) - nk)}} \quad [21]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [22].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [22]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{fondo}(\theta_f)$.⁵⁸ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.⁴⁷

El análisis θ_f en particular consiste en abstraer del número total de moles de protones liberados $B \cdot \theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se

ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP⁵¹ y (LETAGROP/FONDO)⁵⁸ a fin de analizar las funciones [23, 24].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*) \quad [23]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*) \quad [24]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [25].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [25]$$

OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Estudiar la formación de los complejos de vanadio (IV) con el ácido iminodiacético (IDA), por medio de medidas $emf(H)$ a 25 °C y en KCl 3,0 M como medio iónico .

3.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar las constantes de acidez del ligando IDA por medio de medidas $emf(H)$ a 25 °C y en KCl 3,0 M como medio iónico.
- ✓ Estudiar la especiación y determinar las constantes de formación de los complejos de vanadio(IV) con el ácido iminodiacético (IDA), mediante $emf(H)$ a 25 °C y en KCl 3,0 M.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones empleados

Tabla 4. Reactivo y disoluciones empleadas

Reactivos	Disoluciones
HCl 0,1 M , 98.9 % Merck	{H} = la disolución de HCl fue preparada por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y adición de un volumen de una disolución madre de HCl y finalmente, aforo a 1,0 L. Esta disolución se estandarizó frente a la disolución valorada {OH}.
KOH 0,1 M	{OH} = esta disolución KOH se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada, posteriormente se adicionó un volumen de una disolución madre de KOH y finalmente, aforo a 1,0 L. Esta disolución se normalizo con KHC8H4O4 recristalizado y seco.
KCl Merck p.a.	{mi} = disolución de medio iónico 3,0 M se preparará por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1,0 L.
Ftalato ácido de potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich	Producto comercial
VOSO ₄ .5H ₂ O Merck p.a.	V(IV) = fue empleado por pesada directa del VOSO ₄ .5H ₂ O
Ácido iminodiacético (IDA) Fluka p.a.	El ácido iminodiacético fue empleado por pesada directa del producto comercial seco.
N ₂ libre de CO ₂	
Agua tridestilada	

4.2. Medidas de *emf*(H)

La medidas de *emf*(H) es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite medir al menos una de las

concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila [26], donde REF = KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt;



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [26] viene dado por la ecuación [27], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59,16 \log h \quad [27]$$

4.3. Materiales utilizados

- Material volumétrico previamente calibrado.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pH2401-8.
- Potenciómetro Orión 420 A+.
- Baño - termostato Lauda Brinkman.
- Reactor de vidrio Metrohm (100 mL) EA 876-20 con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatizable.
- Balanza Analítica.
- Sistema de agitación.
- Frascos lavadores de N_2 .
- Cilindro de N_2 .

4.4. Instrumentos de medida

En la **figura 3**, se muestra el esquema del equipo empleado en este trabajo de investigación.

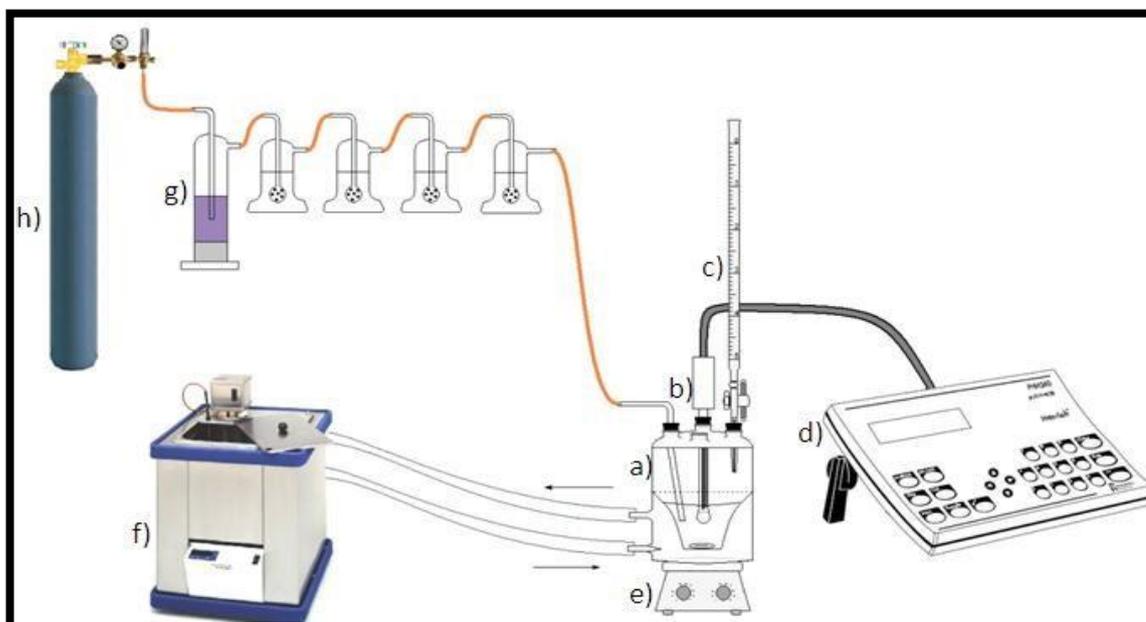


Figura 3. Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. c) Bureta. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. f) Termostato de agua. g) Frascos lavadores. h) Cilindro de N₂.⁵⁴

4.5. Procedimiento para realizar las medidas de *emf(H)*

Las medidas de *emf(H)*, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25,0 °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25 °C. El reactor fue provisto de una tapa de 5 bocas disponibles, en las cuáles se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida del gas.

La disolución del reactor se mantuvo con agitación magnética bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que

contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y KCl 3,0 M respectivamente, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostataado a 25,0 °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila [26].

En el estudio del sistema H⁺ - IDA, después de culminada la *etapa 1* se realiza una *etapa 2* donde se adiciono por pesada una cantidad de ligando, seguidamente se adicionó desde una bureta porciones de la disolución {OH}.

En el estudio del sistema H⁺-V(IV)-IDA, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se adicionó por pesada una cantidad de VOSO₄.5H₂O, seguidamente de una cantidad pesada de IDA seco; al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución {OH}, con la finalidad de obtener los datos para determinar la estequiometria (p,q,r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas. Fueron empleadas las relaciones metal: ligando **R** = 1:2 y 1:8

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema H⁺- IDA (H₂C)

Los datos del sistema H⁺-H₂C, fueron analizados mediante el programa computacional LETAGROP,⁵⁰ minimizando la función U₂ [22], donde θ_c representa el número medio de protones asociados por mol de ligando según el nivel de reacciones [28].



La **figura 4**, muestra los resultados obtenidos de la función $\theta_c(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación en términos de $\log \beta_{por}$ dadas en la **tabla 5**. Se observa un buen ajuste entre el modelo propuesto y los datos experimentales.

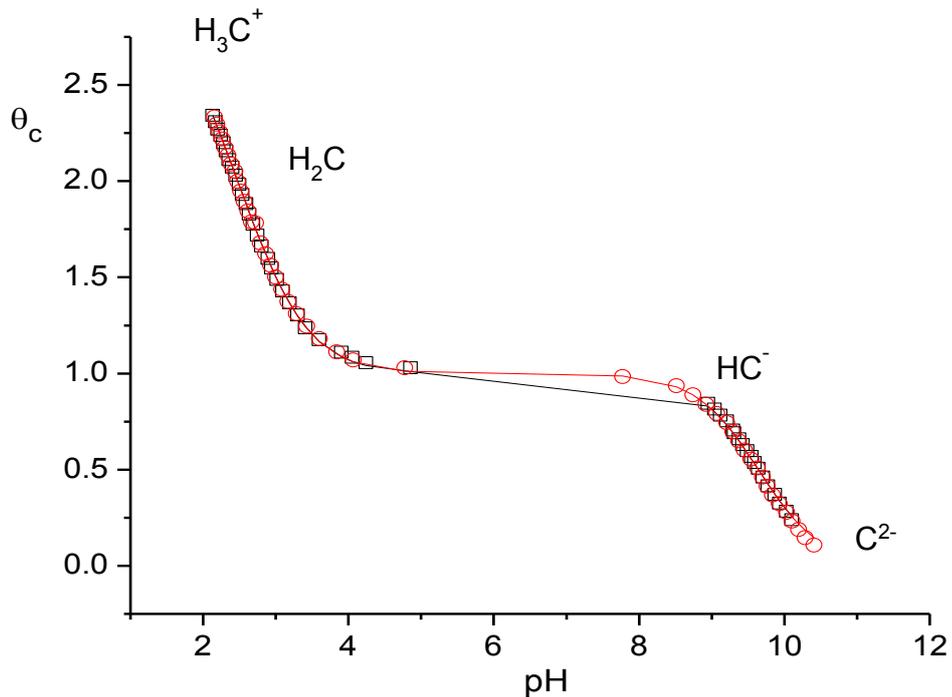


Figura 4. Datos de θ_c en función del pH del sistema H⁺-IDA (KCl 3,0 M, 25° C).

De la figura anterior se observa que a $pH = 2$ y $\theta_C \approx 3$, existe la especie protonada H_3C^+ . Para valores de $\theta_C = 2$ está presente la especie neutra H_2C , la cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar los iones HC^- y C^{2-} .

En la **tabla 5**, reúne los valores de las constantes de protonación en términos de $\log \beta_{por}$ y los valores de pK_a calculados.

Tabla 5. Valores de las constantes de protonación del IDA, en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a obtenidos en KCl 3.0 M, 25°C.

Reacciones	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	pK_a
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC^-$	9,64(1)	2,08(3)
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	12,51(2)	2,87(3)
$C^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$	14,59(1)	9,64(1)
$\sigma(\theta_C)$	0,012	

De la tabla anterior se deduce que el valor del $pK_{a1} = 2,08(3)$ corresponde a la desprotonación de uno de los grupos carboxílicos, el $pK_{a2} = 2,87(3)$ pertenece a la desprotonación del segundo grupo carboxílico y el $pK_{a3} = 9,64(2)$ a la desprotonación del grupo imino presente en el IDA.

A partir de los datos de la **tabla 5**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 5**.

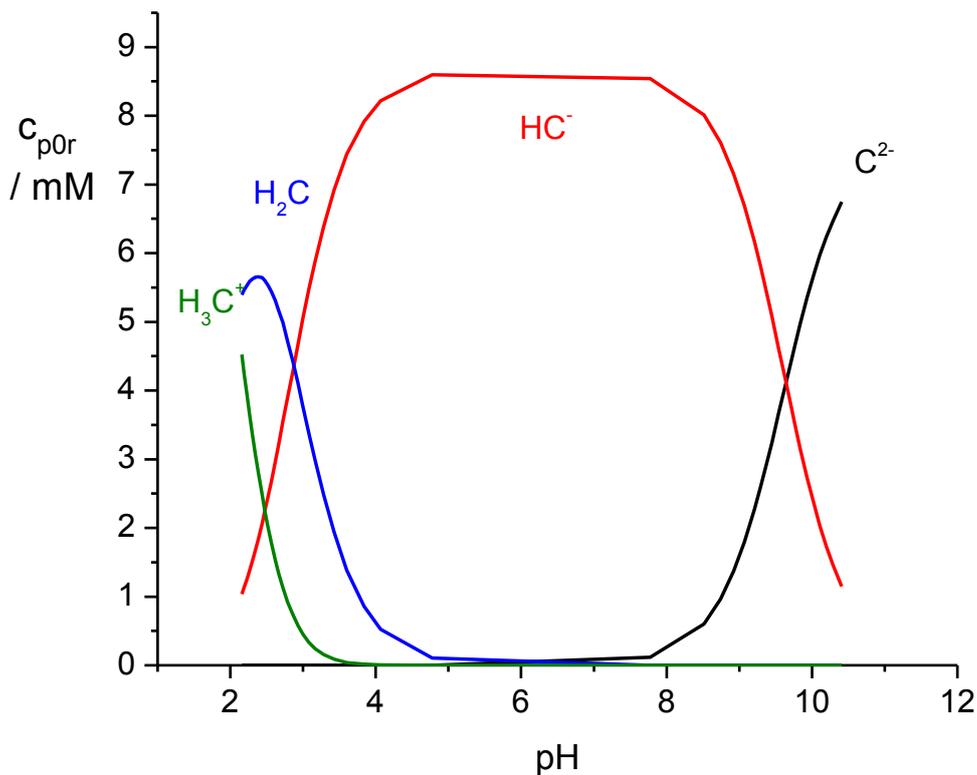


Figura 5. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -IDA (KCl 3,0 M, 25°C).

En la figura anterior se observa que a $pH \leq 2$ la especie abundante es H_3C^+ , mientras que para el intervalo $2 \leq pH \leq 4$ la especie predominante es H_2C . La especie más abundante de este sistema es el ion HC^- predominante en el intervalo $3 \leq pH \leq 10$. Finalmente, a $pH \geq 9$ la especie más abundante es C^{2-} . Por otro lado la intersección de las curvas representan los valores de pK_a reportados en la **tabla 5**; el pK_{a1} corresponde al paso de H_3C^+ a H_2C , el valor de pK_{a2} de H_2C a HC^- y el pK_{a3} de HC^- a C^{2-} .

A modo comparativo en la **tabla 6**, se muestran los valores de pK_a para el IDA, obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura en las mismas condiciones.

Tabla 6. Tabla comparativa de los valores de pK_a para el ácido iminodiacético (KCl 3,0 M, 25°C).

Condiciones	pK_1	pK_2	pK_3	Ref.
KCl 3,0 M, 25°C	2.05(2)	3.22(3)	9.77(2)	1
KCl 3,0 M, 25°C	1.08	3.85	9.60	27
KCl 0,2 M, 25°C	-	2.54	9.29	28
KCl 3,0 M, 25°C	2.08(3)	2.87(3)	9.64(1)	Este trabajo

Nota: en algunos trabajos no reportan los errores de los pK_a .

Los valores obtenidos en este trabajo son bastante similares a los valores reportados en la bibliografía.

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

Los datos del sistema H^+ - vanadio(IV) – ácido iminodiacético fueron analizados de acuerdo al nivel de reacciones [29], empleando los programas de mínimos cuadrados LETAGROP⁵⁰ y LETAGROP/FONDO.⁵⁹ Fueron analizadas las funciones $\theta_c(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Cr}(pH)$ y $\theta_{Br}(pH)$.



El modelo que mejor ajusto fue el formado por las especies VOC, [OHVOC]⁻, [VOC₂]²⁻ [(HVOC₂)⁻, H₂VOC₂ y [H₄VOC₂]²⁺. La **figura 6** muestra los resultados expresados según la función $\theta_c(pH)$ para las relaciones $R = 2$ y 8 del sistema H^+ -V(IV)- IDA, donde θ_c representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando. Las curvas de trazo continuo fueron construidas mediante el modelo propuesto y las constantes de estabilidad mostradas en la **tabla 7**. Se obtuvo un excelente ajuste del modelo teórico (línea continua) a los datos experimentales (puntos). Fueron empleadas dos relaciones R 2 y 8.

Tabla 7. Resultados obtenidos del análisis de las diferentes funciones de formación para el sistema H^+ -V(IV)-IDA (KCl 3.0 M a 25 °C).

Especie	p q r	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
VOC	0,1,1	9,3(1)	9,3(1)	9,2(1)	9,2(2)
$[VOC_2]^{2-}$	0,1,2	16,4(1)	16,3(1)	16,37(9)	16,32(8)
$[HVOC_2]^-$	1,1,2	21,80(5)	21,79(5)	21,85(4)	21,85(4)
H_2VOC_2	2,1,2	24,58(8)	24,57(8)	24,58(6)	24,61(7)
$[H_4VOC_2]^{2+}$	4,1,2	29,44(8)	29,46(6)	29,46(5)	29,47(5)
$[OHVOC]^-$	-1,1,1	4,1(1)	4,1(2)	4,1(2)	4,2(1)
$\sigma(\theta_c)$		0,024			
$\sigma(\theta_B)$			0,075		
$\sigma(\theta_{cf})$				0,041	
$\sigma(\theta_{Bf})$					0,065

De la tabla anterior se observa que la función con menor dispersión fue $\theta_c(pH)$. Las constantes obtenidas para cada caso son bastante similares entre sí.

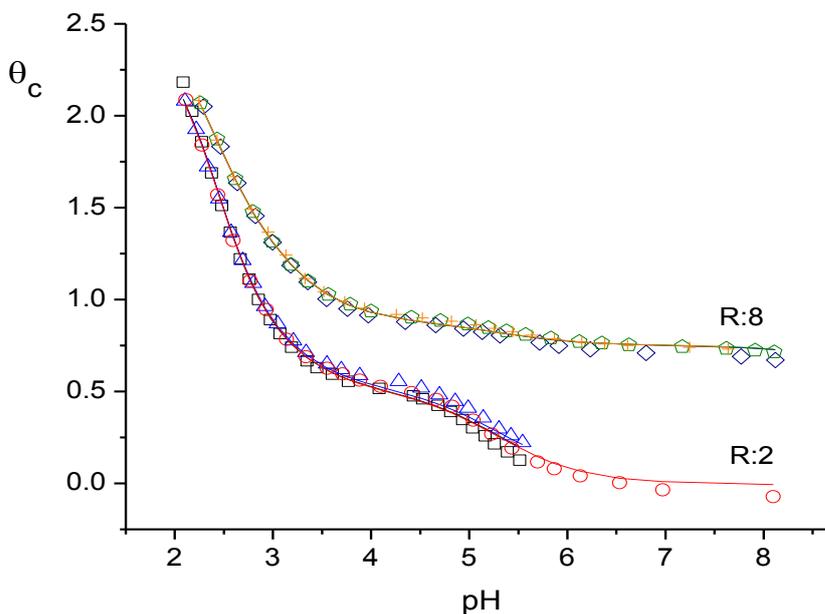


Figura 6. Grafica de la función $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ -V(IV)-IDA obtenidos en KCl 3.0 M, 25 °C $R = 2$ y $.8$.

De la figura anterior se observa un excelente ajuste del modelo de especies propuesto (curva de trazo continuo) con los datos (puntos). Para este estudio fueron empleadas dos relaciones metal:ligando R . Se observa como las curvas tienden a superponerse

a pH cercanos a 2, luego se separan a medida que aumenta R , esto puede atribuirse a la gran cantidad de protones involucrados en la formación de los complejos.

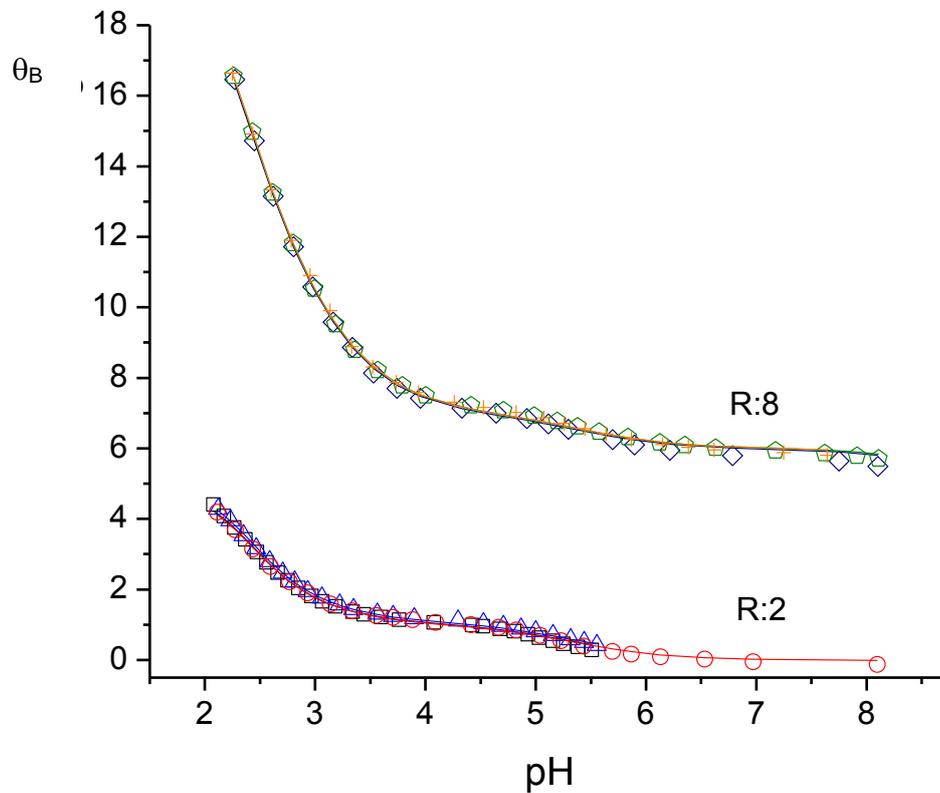


Figura 7. Grafica de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema $H^+ - V(IV) - IDA$ obtenidos en KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2$ y .8.

En la **figura 7**, se observa que las curvas de esta función se separan marcadamente al aumentar la relación R .

La **figura 8**, muestra los resultados, pero ahora expresados con la función $\theta_{Cr}(pH)$ para las relaciones R empleadas.

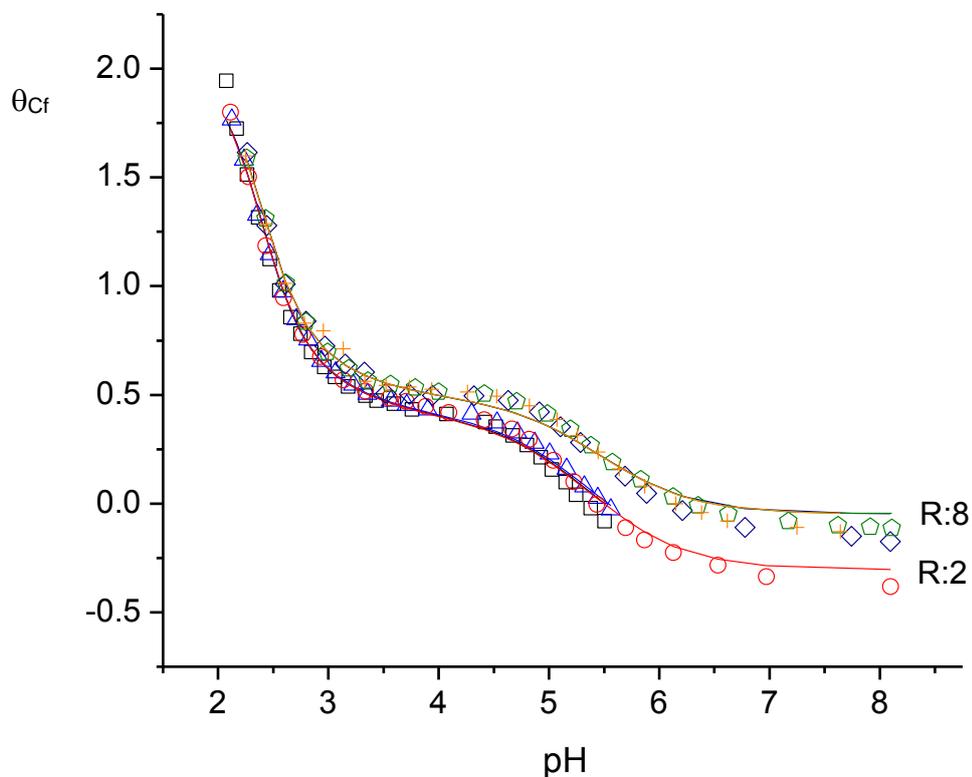


Figura 8. Datos θ_{Cf} (pH) para el sistema H^+ -vanadio (IV) - IDA obtenidos en KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2$ y $.8$.

De la figura anterior se observa que las curvas se superponen al aumentar la relación R , hasta $pH \sim 4$, en este intervalo la formación de los complejos se hacen independientes de la concentración del ligando presente. A partir de $pH \sim 4$ las curvas se separan.

La **figura 9**, muestra los resultados, de la función θ_{Bf} (pH) para todas las relaciones R empleadas.

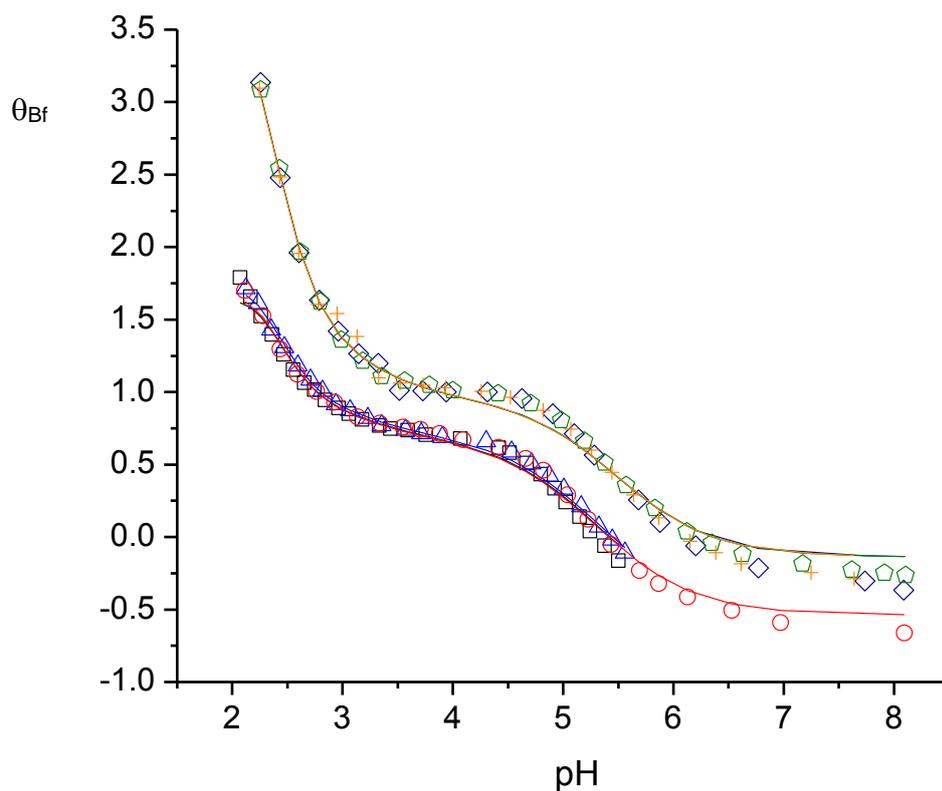


Figura 9. Datos θ_{Bf} (pH) para el sistema H^+ -vanadio (IV) - IDA obtenidos en KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2$ y .8.

Se observa que al minimizar esta función θ_{Bf} (pH) las curvas se mantienen equidistantes al aumentar la relación R , atribuidos al modo de cálculo y al cambio de nivel cuando se analiza esta función $\theta_{Bf}(pH)$.

A partir de las constantes obtenidas, **tabla 7** fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para todas las relaciones empleadas, **figuras 10 y 11**.

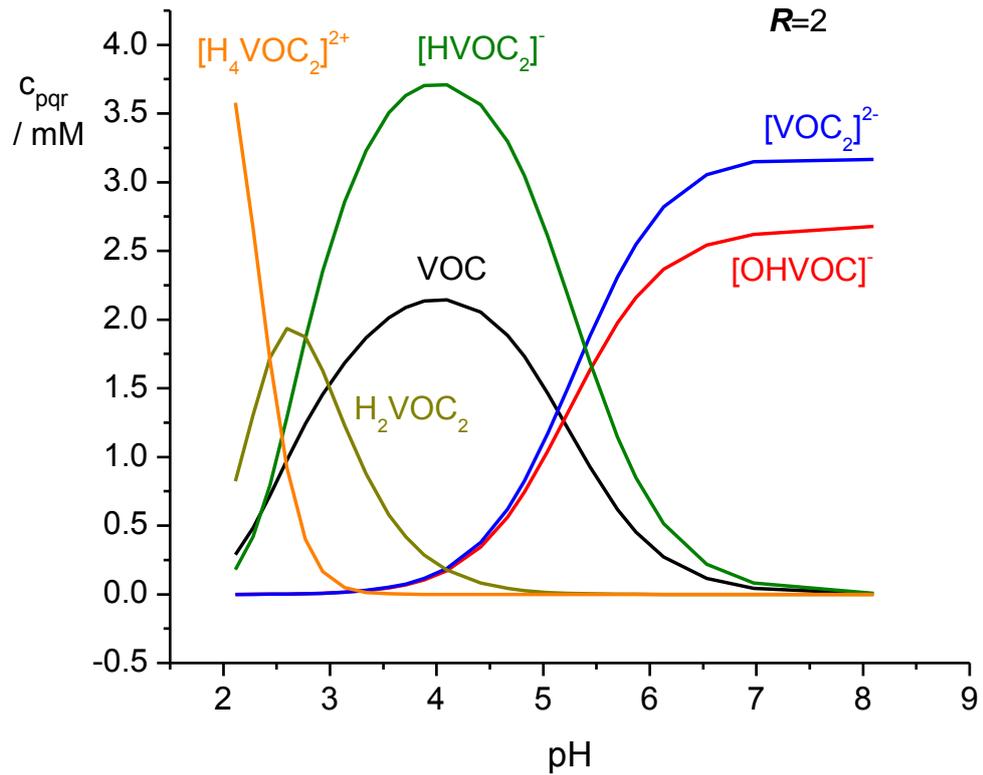


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-vanadio (IV)-IDA para **R = 2** (KCl 3.0 M, 25 °C).

De la figura anterior se observa que la especie $[HVOC_2]^-$ es la más abundante en el intervalo $2 \leq pH \leq 6$, por esta misma zona coexiste el complejo neutro VOC. Hacia pH más ácidos menores a 2, el complejo $[H_4VOC_2]^{2+}$ es la especie predominante, en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$, está presente el complejo H_2VOC_2 . A a $pH \geq 5$, coexisten el complejo $[VOC_2]^{2-}$ y la hidroxoespecie $[OHVOC]^-$, la primera más abundante que la segunda.

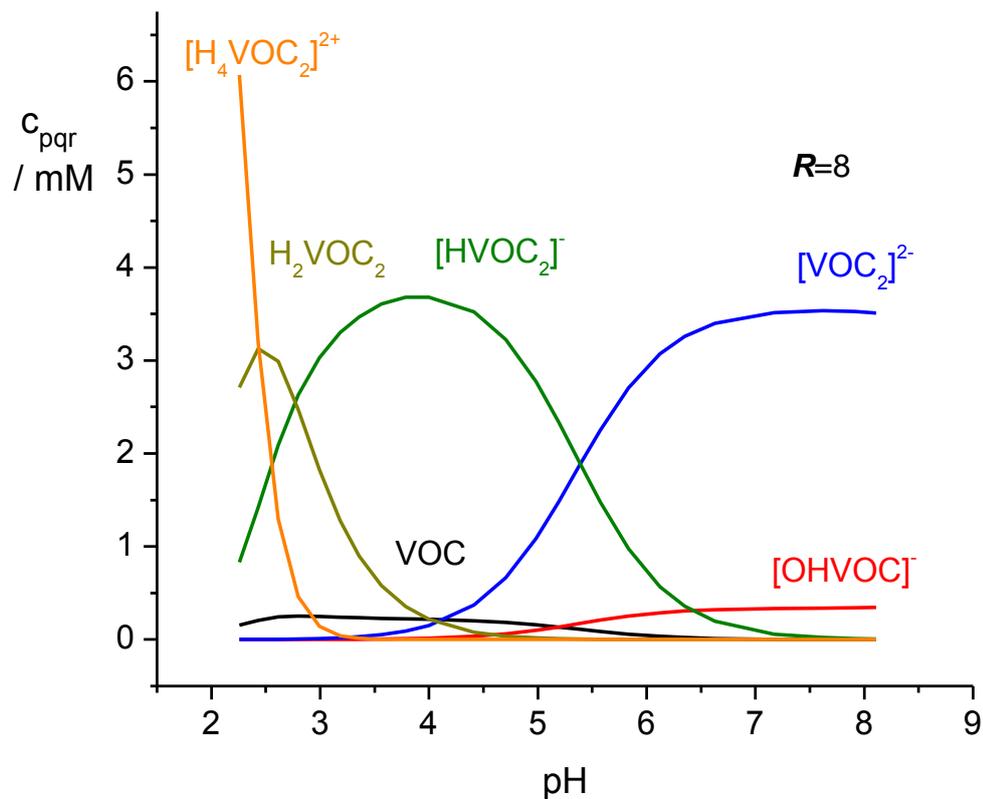


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(IV)-IDA para $R = 8$ (KCl 3.0 M, 25 °C).

De la figura anterior se observa que al aumentar la relación R , los complejos $[HVOC_2]^-$ y VOC disminuyeron su concentración y las especies más ácidas $[H_4VOC_2]^{2+}$ y H_2VOC_2 , aumentaron su concentración. El complejo $[VOC_2]^{2-}$ aumento su proporción, mientras que la hidroxoespecie $[OHVOC]^-$ la disminuyo marcadamente.

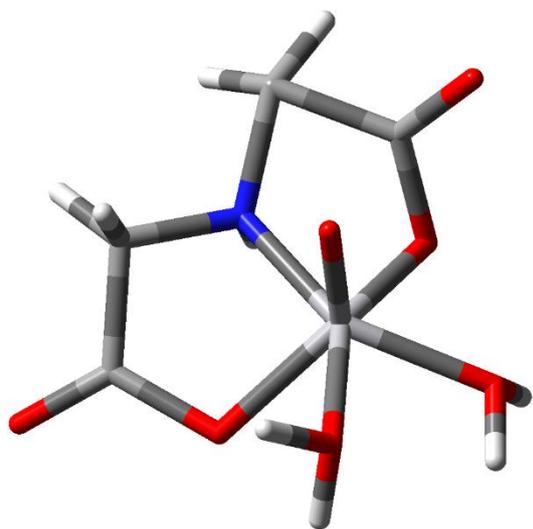
A modo comparativo, la **tabla 8**, reúne los complejos y sus respectivas constantes de formación obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía.

Tabla 8. Tabla comparativa de los complejos y constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$, del sistema H^+ -V(IV)-IDA encontrados en este trabajo y los reportados en la bibliografía a 25° C y en KCl 3,0 M.

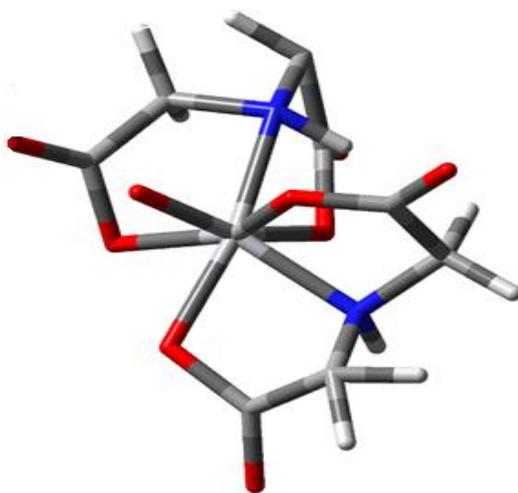
Complejo	$\log \beta_{pqr}$							
VOC	-16,37(6)	8,84(2)	8,98(3)	9,22(15)	9,30		7,7 < 8,2	9,3(1)
[HVOC] ⁺					11,25		12,3(1)	-
[H ₃ VOC] ⁺³	16,53(8)						17,14(4)	
[VOC ₂] ²⁻		15,32(6)					15,2 < 15,6	16,4(1)
[HVOC ₂] ⁻		20,08(9)					22,19(5)	21,80(5)
H ₂ VOC ₂							25,30(5)	24,58(8)
[H ₄ VOC ₂] ²⁺							29,8(1)	29,44(8)
[H(VO) ₂ C] ⁺³	-26,16(4)							
[OHVOC] ⁻	-22,16(5)					-5,5		4,1(1)
[(OH) ₂ (VO) ₂ C ₂] ²⁻		9,56(4)			-8,21			
Ref.	27	28	30	40	41	42	1	Este trabajo

En la tabla anterior se observa en forma general, cierta controversia en los modelos de especies propuestos por otros autores y el modelo encontrado en este trabajo. Solo hay un trabajo cuya especiación es bastante parecida, pero las constantes reportadas en este trabajo están mejor ajustadas.

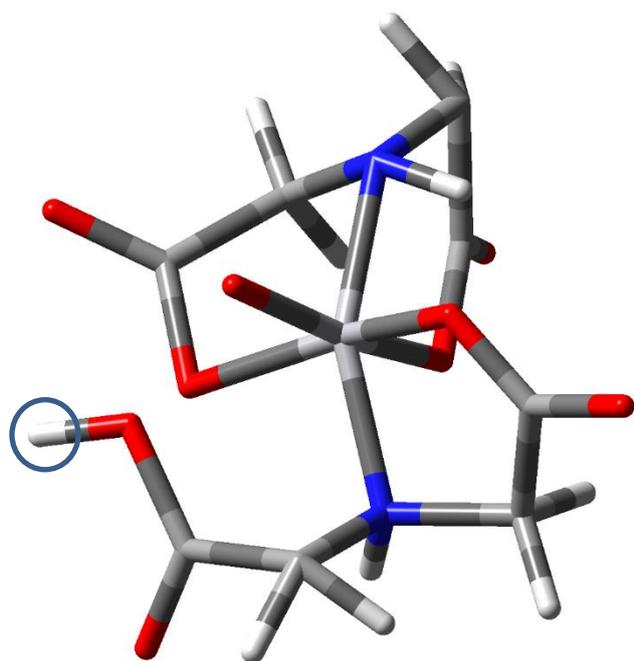
En la **figura 12** se muestran las posibles estructuras de los complejos reportados en este trabajo.



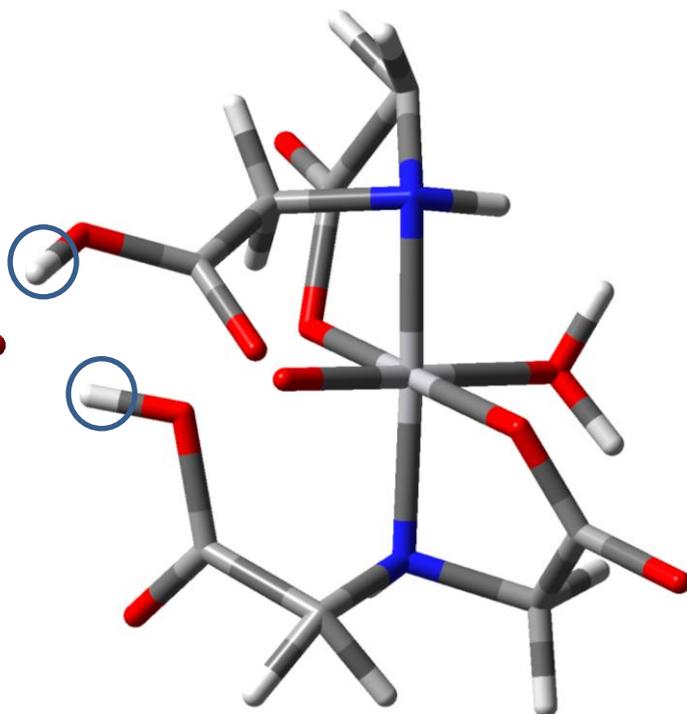
VOC



$[VOC_2]^{2-}$



$[HVOC_2]^{-}$



H_2VOC_2



Figura 12. Posibles estructuras de los complejos obtenidos en el estudio del sistema H^+ -V(IV)-IDA.

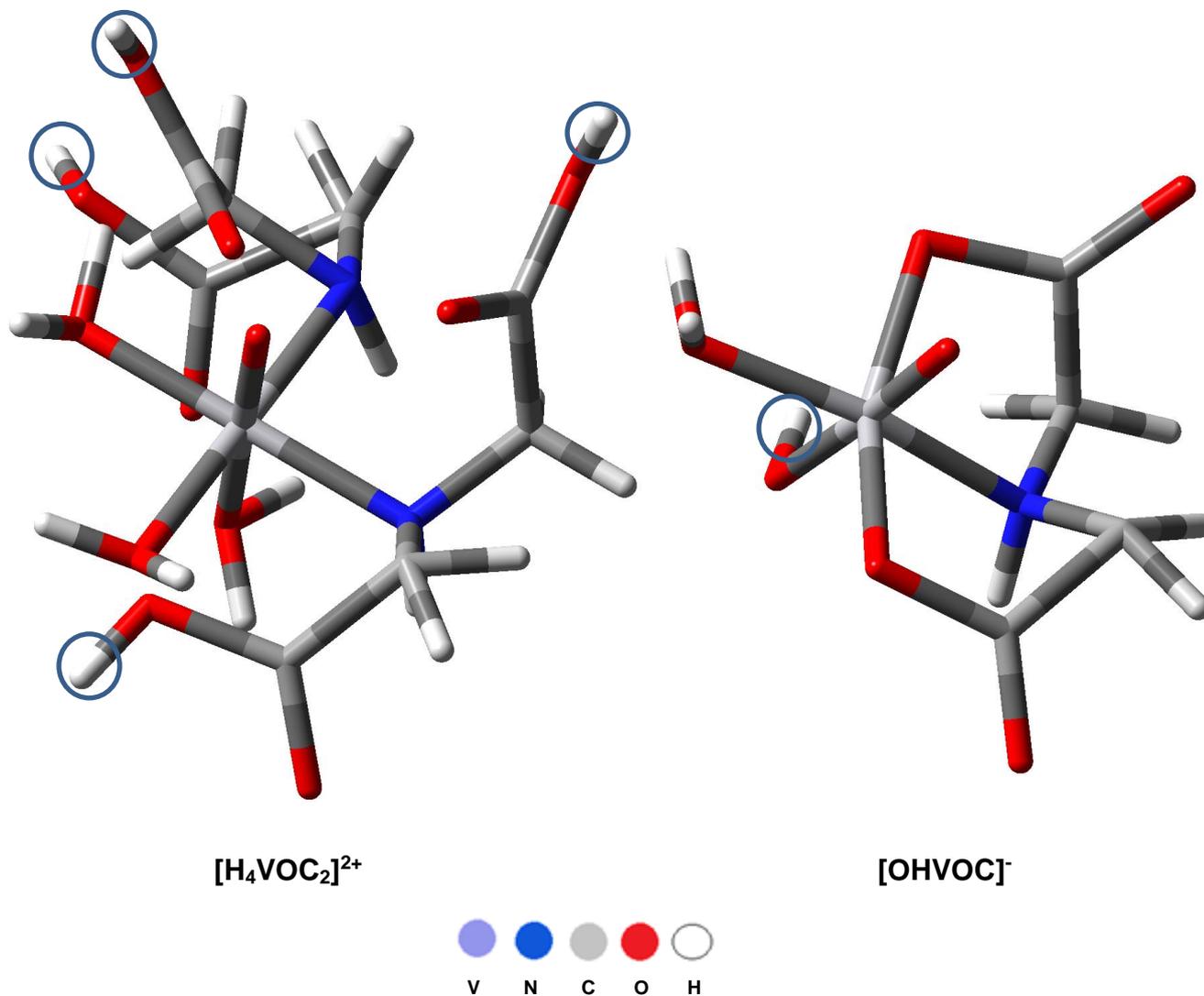


Figura 12. Continuación...

En la figura anterior se propone que para el complejo VOC, el IDA se enlaza al vanadilo (IV) en forma tridentada, formando dos anillos quelato de 5 miembros. Para el caso de ácido $[VOC_2]^{2-}$ se propone que las dos moléculas de IDA se enlacen de forma tridentada, cada uno de ellos por el átomo de nitrógeno y por cada carboxílico, sin embargo, esta propuesta supone una heptacoordinación del átomo de vanadio. En cuanto a la especie ácida de este complejo $[HVOC_2]^-$ se propone que una de las

moléculas de IDA esta enlazada de forma tridentada, mientras que la otra está en forma bidentada y el protón se encuentra sobre el grupo carboxílico de esa molécula de IDA. Para el caso de la especie H_2VOC_2 las dos moléculas de IDA se encuentran en forma bidentada y los protones están sobre los grupos carboxílicos de cada molécula de IDA. En el complejo $[H_4VOC_2]^{2+}$ ambas moléculas de IDA están enlazadas de forma monodentada y los 4 protones sobre los grupos carboxílicos. Finalmente, para la hidroxoespecie $[OHVOC]^-$ la molécula de IDA se encuentra enlazada al átomo de vanadio en forma tridentada y el OH está enlazado directamente al átomo de vanadio.

6. CONCLUSIONES

1. Empleando medidas de $emf(H)$, en KCl 3,0 M a 25°C, se determinaron las constantes de acidez del ácido iminodiacético (IDA), $pK_{a1}=2,08(3)$, $pK_{a2}=2,87(3)$ y $pK_{a3}=9,64(1)$ que corresponden a la desprotonación de cada uno de los grupos carboxílico y la desprotonación del grupo imino presente en el IDA.
2. En el estudio del sistema $H^+ - V(IV) - IDA$ el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: VOC , $[OHVOC]^-$, $[VOC_2]^{2-}$, $[HVOC_2]^-$, H_2VOC_2 , $[H_4VOC_2]^{2+}$.
3. Fueron determinadas las constantes de formación de los complejos encontrados en este trabajo: VOC ($\log \beta_{pqr} = 9,3(1)$); $[VOC_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = 16,4(1)$); $[HVOC_2]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 21,80(5)$); H_2VOC_2 ($\log \beta_{pqr} = 24,58(8)$); $[H_4VOC_2]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 29,44(8)$) y $[OHVOC]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 4,1(1)$).
4. Existe cierta controversia en los modelos de especies propuestos por otros autores y el modelo encontrado en este trabajo. Solo hay un trabajo cuya especiación es bastante parecida, pero las constantes reportadas en este trabajo están mejor ajustadas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. N. Egurrola, *Especiación de los complejos del sistema H^+ - V(IV,V)- IDA*, TEG, Esc. de Química, Fac. Ciencias, UCV (2014).
2. J. Huheey, *Química Inorgánica Avanzada*, Cuarta edición, Ediciones Harla, Mexico, p. 26 (1978).
3. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Quinta edición, Interscience, p. 832 (1988).
4. A. Sharpe, *Química Inorgánica*. Editorial Reverte, S.A. Segunda edición. España. p. 650- 651 (1993).
5. K. Pyrzynska, T. Wierzbicki, *Determination of vanadium species in environmental samples*, *Talanta* 64, p. 823- 829 (2004).
6. H. Elsi, *Química Bioinorgánica*. Secretaría General de Organización de Estados Americanos OEA, Washington (1984).
7. J. Molina, *Estudio de los complejos de V(IV) con la fenilalanina mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M a 25 °C)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2005).
8. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem*, 1,111 (1962)
9. S. Mateo y F. Brito, *An.Fís. Quím.* Madrid, 64B, 115 (1968).
10. S. Baes y M. Mesmer, *The hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, New & Sons, New York, pp. 197- 201 (1976).
11. S. Mateo y F Brito, *An. Quím*, 68,37 (1972).

12. D. Richens, C. chem, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey and Sons, New York, pp 197- 201, (1976)
13. M. Cuenca, *Complejos de oxovanadio (IV) con aroilhidrazonas*, Tesis Doctoral, Fac. de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid (1994).
14. R. Wilkins, *The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes*. Boston (1974).
15. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).
16. R. Gillard, Mc. Cleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 3 (1987).
17. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 111 (1962).
18. J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
19. J.M. Goncalves, *Termodinámica del sistema vanadio (IV)-acetilacetona (KCl 3,0 M, 25 °C)*, TEG, Fac. de Ciencias, UCV. Caracas (1973).
20. M. Mahroof-Tahir, O.P. Anderson, A.D. Keramidis, M.M. Miller, D.C. Crans, R. B. Goldfarb, *Inorg. Chem.*, 36, 1657-1668 (1997).
21. K. Nakamoto, Y. Morimoto and A.E. Martell, *J. Chem. Soc.*, 84, 2081 (1962).
22. D. Chapman, D. Lloyd and R. H Price, *J. Chem. Soc.* 3645 (1963).
23. H. Brintzinger, *Inorg. Chem.*, 249, 114 (1942), 37: 3685 (1943).
24. P. Pfeiffer, W afferman, *Ber Inorg. Chem.*, 75B, 1-12(1942) y, 36: 6141(1942).

25. G. Schwarzenbach, *Determinación de la dureza del agua con complexona*, *Helv. Chim. Acta* 29,811 (1946).
26. J. Mallol, *Medicamentos radiactivos. Radiofármacos y productos radiofarmacéuticos*, Ediciones Díaz de Santos, vol 1, p. 70- 72, Madrid (1995).
27. M. López, *Estudios sobre complejos de Vanadio (IV), Vanadio (V) con el ácido iminodiacético (IDA) por medio de medidas de fuerzas electromotrices a 25°C y en KCl 3,0 M*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (2000).
28. D. Sanna, I. Bódi, S. Bouhsina, G. Micera, T. Kiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3275–3282 (1999).
29. S. Musso, G. Anderegg, H. Ruegger, *Inorg. Chem.*, 34, 3329 (1995).
30. J. Felcman, F. Da Silva, *Talanta*, vol 30, No. 8, pp 565- 570 (1983).
31. O. Pachauri, J. Tandon, *Zhur. Obsh. Kim*, 47, 433 (1977).
32. A. Jain, R. Sharma, G. Chaturvedi, *Pol. J. Chem.*, 52, 259, (1978).
33. P. Reddy, J. Shamanthakamani, *J. of Inorg. and Nucl. Chem.*, vol. 40, 1673 (1978).
34. S. Singh, J. Tandon, *J. Prakt. Chem.*, 315, 23, (1973).
35. K. Zare, P. Lagrange, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1372 (1979).
36. A. Alberti, A. Napoli, *Inorg. nucl. Chem.*, vol. 33, pp. 89 (1971)
37. F. Gaizer, J. Lazar, J. Kiss, E. Poczik, *Polyhedron*, 11, 257 (1992).

38. G. Anderegg, S. Malik, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1498 (1976).
39. N. Kaden, P. Fllab, *Chimia Ital.*, vol 20, No. 51(1966).
40. S. Singh, J. Tandon, *J. Prakt. Chem.*, 315, 23, (1973).
41. G. Anderegg, S. Malik, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1498 (1976).
42. E. Alberico, G. Micera, D. Sanna, A. Dessi, *Polyhedron*, vol. 13, 11, 1763-1771 (1994).
43. M.L. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrotriácético (NTA), Nitrodicécticopropiónico (NDAP) Nitrotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3,0 M a 25 °C*, Trabajo de Ascenso, Facultad de Ciencias, UCV. Caracas (2002).
44. G. Biederman y L. G Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5,p. 425 (1952).
45. G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, end *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
46. J. D. Martínez, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*, Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
47. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
48. W.H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie N. F.*, **31**, 760 – 789 (1887).
49. N. Ingrid, L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).

50. L. Sillén, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *Arkiv Kemi.*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).
51. F. Brito, J. Gonçalves Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–1993).
52. M.L. Araujo, Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en solución acuosa, Trabajo de ascenso a profesor Titular CES, UCV (2007).
53. D. Jacewicz, A. Dabrowska, B. Banecki, I. Kolisz, M. Wozniak, L. Chmurzynski, *Transit. Met. Chem.*, 30, 209–216 (2005).
54. A. Acevedo, Estudio de la formación de complejos de valencia mixta V(IV;V) con la leucina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M, 25° C), TEG, Esc. de Química, Fac. Ciencias, UCV (2014).
55. N. Ingrid, W. Kokołowicz, L.G. Sillén, B. Warnqvist. *Talanta*. vol. 14. pp. 1261-1286 (1967).
56. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968). A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
57. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
58. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie* N. F. 31, 760 – 789 (1887).
59. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinaea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).