

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA V(IV,V)
CON LA α -ALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (KCI 3.0 M, 25° C)

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la **Br. Herliana Flores**, para
optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Marzo de 2014

Drs. Mary Lorena Araujo Freschi y José Daniel Martínez Valera, Profesores e Investigadores Titulares del Centro de Equilibrio en Solución (CES) de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA V(IV,V)
CON LA α -ALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (KCl 3.0 M, 25° C)**

que presenta la Br. Herliana Flores, C.I. 19015176, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del CES bajo nuestra dirección durante el año 2013-2014 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Marzo 2014

Dra. Mary Lorena Araujo Freschi (Tutor)

Dr. José Daniel Martínez Valera (Tutor)

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

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA V(IV,V)
CON LA α -ALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (KCl 3.0 M, 25° C)**

presentado por la Br. Herliana Flores, C.I. 19015176, cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez Valera
(Tutor)

Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

Agradecimientos

Agradezco especialmente a mi familia y amigos por su apoyo académico y sentimental, por sus palabras y gestos de apoyo y por su compañía.

Además, quiero agradecer a todos aquellos profesores que me inspiraron, instruyeron o animaron a seguir adelante, con su innegable amor a hacia el estudio de la ciencia y hacia la Ilustre Universidad Central de Venezuela.

Y finalmente, quisiera dar las gracias por la existencia misma de esta ilustre universidad, cuya estructura física y organizativa me permitió vivir múltiples experiencias, que han moldeado mi carácter y han ampliado mi forma de ver el mundo.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - V(IV,V) - α -alanina, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25 ° C, utilizando como medio iónico inerte KCl a 3.0 M. Para el análisis de los datos experimentales se utilizó el programa LETAGROP.

Los resultados del estudio del sistema H^+ - α -alanina, se muestran a continuación:

Tabla i. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{p00r}$ y constantes de acidez, en términos de pK_a del sistema H^+ - α -alanina (L) en KCl 3M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{p00r} (3\sigma)$
$H^+ + L^- \rightleftharpoons HL$	9.86(1)
$2H^+ + L^- \rightleftharpoons H_2L^+$	12.57(1)
Dispersión	0.012
pK_{a1}	2.71(1)
pK_{a2}	9.86(2)

Los resultados del estudio del sistema H^+ - V(IV,V) - α -alanina, se muestran a continuación:

Tabla ii. Constantes de equilibrio del sistema H^+ - V(IV,V) - α -alanina en términos del $\log \beta_{pqrs}$ obtenidas en KCl 3M a 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$
$[H(HV_2O_3)L]^{4+}$	35.77 (3)
$[HV_2O_3L]^{3+}$	32.5>32.8 ^a
$[V_2O_3L]^{2+}$	30.91 (2)
$[(OH)_2V_2O_3L]$	23.79 (3)
$[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$	46.0 (1)
$[V_2O_3L_2]^+$	39.9(1)
$\sigma(\theta_L)$	0.042

^a constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

INDICE

	Pág
SÍMBOLOS.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Química del V, V(IV) y V(V).....	2
1.2 Complejos de vanadio de valencia mixta (IV,V).....	12
1.3 Química de los aminoácidos.....	15
1.3.1 Química del ligando (α -alanina).....	19
1.4 Complejos de V(IV), V(V) y valencia mixta (IV,V) con α -alanina.....	23
1.4.1 Complejos V(IV)- α -alanina	23
1.4.2 Complejos V(V)- α -alanina.....	25
1.4.3 Complejos de vanadio de valencia mixta (IV,V) y α -alanina...	25
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	26
2.1 Soluciones Electrolíticas, actividades y ley límite de Debye-Hückel.....	26
2.2 Ley de acción de masas.....	28
2.3 Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$	29
3. OBJETIVOS.....	31
3.1 Objetivo general.....	31
3.2 Objetivos específicos.....	31
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
4.1 Reactivos a emplear.....	32
4.2 Preparación de disoluciones.....	32
4.3 Instrumentos y equipos de medida.....	33
4.4 Procedimiento para realizar las medidas de $emf(H)$	34
4.4.1 Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -HL...	35
4.4.2 Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -V(IV,V)-HL	35
4.5 Análisis de los datos.....	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
5.1 Sistema H^+ - α -alanina (HL).....	39
5.2 Sistema H^+ - V(IV,V)- α -alanina.....	42
6. CONCLUSIONES.....	60
7. APÉNDICE.....	61
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

SÍMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales analíticas de protones, metal V (V), metal V (IV), ligando
h, b, c, ℓ	Concentraciones en equilibrio de protones, metal V (V), metal V (IV), ligando
β_{pqrs}	Constante de estabilidad de un complejo $H_pB_qC_rL_s^{p+q+r-s}$, brevemente (p, q, r,s)
c_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r,s)
$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz
E	Potencial (mV) de la pila REF//S/EV
E_o	Potencial estándar del electrodo (mV)
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte HCl 100mM
{OH}	Disolución madre de base fuerte KOH 100 mM
j	Parámetro relacionado con el potencial de unión líquida de la pila
{mi}	Medio iónico inerte KCl 3000 mM
M, mM	mol/L, milimol/L respectivamente
pH	$-\log h$
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
U	Suma de mínimos cuadrados
$\theta_L, \theta_B, \theta_C$	Nº medio de moles de H^+ asociados por mol de ligando y metal V (V), metal V (IV) respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Química del V, V(IV) y V(V)

El vanadio posee el número atómico 23, su configuración electrónica es $[\text{Ar}]4s^23d^3$, y está ubicado en el grupo 5 de la primera serie de metales de transición. La abundancia del vanadio en la corteza terrestre es del orden de 0,02 %. Está muy distribuido, se conocen más de sesenta minerales que lo contienen, los más importantes son un sulfuro complejo llamado patronita, la vanadita, y la carnotita. Comercialmente se le emplea en la preparación de aleaciones de acero y en la fundición de hierro, a la cual confiere ductibilidad y resistencia al choque, por eso la producción comercial de vanadio consiste fundamentalmente en una aleación de hierro llamada ferrovanadio. El metal puro es parecido al titanio en su resistencia a la corrosión, su dureza y su color gris acero. En trozos grandes a temperatura ambiente no es atacado por aire, los álcalis ni por los ácidos no oxidantes distintos al HF. Se disuelve en HNO_3 , H_2SO_4 concentrado y en agua regia. ¹

La cantidad de vanadio total presente en el cuerpo humano se estima que es de 100-200 μg .² Desde el siglo XIX se sabe que el vanadio posee actividad hipoglicémica; un estudio en seres humanos demostró que el exceso de azúcar en la orina (glucosuria) disminuía en el 66% de los pacientes cuando recibían una dosis diaria de 4-5 mg de metavanadato de sodio (NaVO_3).^{2,3}

En la década del 80, se hicieron pruebas con ratas diabéticas STZ (modelos de ratas con diabetes mellitus tipo 1 inducidas por streptozotocina) con sulfato de vanadilo

y ortovanadato de sodio, ambas sales de vanadio no sólo disminuyeron el nivel de glucosa en la sangre, también disminuyeron la glucosuria y poliuria.^{2,4,5}

Si bien inicialmente el uso de sales de vanadio como Na_3VO_4 , VOSO_4 o NaVO_3 logró corregir los altos niveles de glucosa en la sangre, también se observó la presencia de efectos gastrointestinales adversos y deshidratación durante el tratamiento. Adicionalmente se reportaron otros efectos tóxicos como hepatotoxicidad y nefrotoxicidad, entre otros.^{2,5} Estos efectos secundarios serían el resultado de una pobre absorción de estas sales por parte del intestino conduciendo a mayores dosis y limitando su uso. Para el desarrollo de potenciales agentes terapéuticos de vanadio era necesario mejorar la bioabsorción, eficiencia y tolerancia de los compuestos de vanadio administrados. Los primeros compuestos que demostraron una actividad antidiabética superior a las sales inorgánicas fueron los complejos de peroxovanadio (V).^{2,5}

El vanadio existe normalmente en cuatro estados de oxidación distintos: +5, +4, +3 y +2, que corresponden a las configuraciones electrónicas d^0 , d^1 , d^2 y d^3 . Se puede usar un agente reductor, como zinc metálico en solución ácida, para reducir el vanadio (V) y dar los iones de vanadio en estados de oxidación inferiores, que tienen colores característicos.⁶

La **tabla N° 1**, resume la estereoquímica del vanadio según su estado de oxidación en algunos de sus compuestos más importantes,¹ y en la **tabla N° 2**, se resumen las características generales del vanadio en sus diferentes estados de oxidación, en disolución acuosa y en función del *pH*, reportados en la bibliografía.

Tabla Nº 1. Estados de oxidación y esteoquímica del vanadio.¹

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplos
V ⁻¹ , d ⁶	6	Octaédrica	V(CO) ₆ ⁻ , Li [V (bipi) ₃].4C ₄ H ₈ O
V ⁰ , d ⁵	6	Octaédrica	V(CO) ₆ , V(dipy) ₃
V ¹ , d ⁴	6	Octaédrica Complejo-π	[V(dipy) ₃] ⁺ [V(CO) ₄ areno] ⁺
V ^{II} , d ³	6	Octaédrica	[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻
V ^{III} , d ²	4	Tetraédrica	[VCl ₄] ⁻
	5	Bipiramidal trigonal	<i>trans</i> - VCl ₃ (SMe ₂) ₂
	6	Octaédrica	[V (NH ₃) ₆] ³⁺ , VF ₃
V ^{IV} , d ¹	4	Tetraédrica	VCl ₄ ,
	5	Piramidal tetragonal	VO(acac) ₂
	6	Octaédrica	VO ₂ (rutilo), K ₂ VCl ₆ , VO(acac) ₂ py
	8	Dodecaédrico	VCl ₄ (diars) ₂
V ^V , d ⁰	4	Tetraédrica	VOCl ₃
	5	Bipiramidal trigonal	VF ₅
	6	Octaédrica	VF ₆ ⁻ , V ₂ O ₅ (muy distorsionado, casi bipiramidal trigonal con un O distante).

Tabla Nº 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa.⁷

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	No reportadas	V ²⁺ , VOH ⁺
+3	Azul-verdoso y marrón	<i>pH</i> < 2.5	V ³⁺ , VOH ²⁺ , V ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ , V ₂ (OH) ₃ ³⁺
+4	Azul marino	<i>pH</i> < 3	VO ²⁺ , VOOH ⁺ , VO ₂ (OH) ₂ ²⁺ , VO(OH) ₂
		4 < <i>pH</i> < 10	VO(OH) ₂ (s), V ₈ O ₄₂ ¹²⁻
+5	Amarillo claro	1 < <i>pH</i> < 4	VO ₂ ⁺ , VO ₂ OH
	Anaranjada	5 < <i>pH</i> < 7	H _n V ₁₀ O ₂₈ ⁿ⁻⁶ ; (n=3-0)
	Incolora	8 < <i>pH</i> < 10	VO ₃ ⁻ , V ₂ O ₆ ²⁻ , HV ₄ O ₁₃ ⁵⁻ , HV ₂ O ₇ ³⁻ , V ₄ O ₁₃ ⁶⁻ , HVO ₄ ²⁻ , V ₂ O ₇ ²⁻
10 < <i>pH</i> < 14		HVO ₄ ²⁻ , V ₂ O ₇ ⁴⁻ , VO ₄ ³⁻	

Los compuestos de vanadio (IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo (VO^{2+}) de configuración electrónica externa d^1 , sobre todo está presente en estructuras de coordinación piramidal o pseudo-octaédrico como catión aislado. En solución acuosa el catión $(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$ es característico de este estado de oxidación existiendo un gran número de complejos derivados del mismo, los cuales se pueden aislar, encontrándose entre las más estables e importantes especies de vanadio manteniendo la unidad VO a través de una amplia serie de reacciones.¹

La estructura del ion VO^{2+} se muestra en la **figura N°1**. Este ion tiene la estructura del rutilo distorsionada donde un enlace (el $\text{V}=\text{O}$) es mucho más corto que los otros.^{8,9}

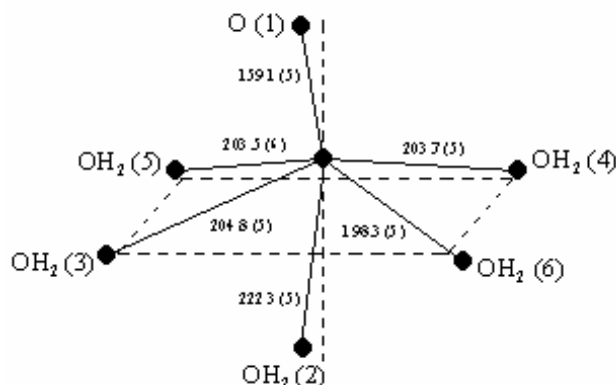


Figura N° 1. Estructura del ión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.^{8,9,10}

El enlace $\text{V}=\text{O}$ es un enlace múltiple que consta de un enlace σ superpuesto a otro de donación $p\pi-d\pi$ de oxígeno a vanadio. El grado de donación depende de la tendencia que presente el átomo de oxígeno a ceder electrones y el átomo de vanadio a aceptarlos. El oxígeno cede electrones a consecuencia de su elevada densidad electrónica por tener la capa de valencia llena y ser un átomo de escaso volumen. Esta tendencia a ceder electrones del oxígeno no se modifica por los ligandos coordinados al

grupo VO^{2+} mientras que las propiedadesceptoras del átomo de vanadio sí resultan afectadas por los ligandos, ya que al coordinarse estos por intermedio de enlaces σ , aumenta la densidad electrónica en el átomo de vanadio, por lo que presentará menor tendencia a aceptar electrones, resultando menor la donación $p\pi-d\pi$. Con ello se produce una disminución en la fuerza del enlace, desplazándose a menores frecuencias la vibración de tensión $\text{V}=\text{O}$. Por lo tanto, cuanto mayor es la capacidad dadora σ de los ligandos menor será el orden de enlace $\text{V}=\text{O}$.^{8,9}

La frecuencia de estiramiento $\text{V}=\text{O}$ es muy sensible a la naturaleza del ligando *trans*, los dadores que aumentan la densidad electrónica sobre el metal reducen al mismo tiempo sus propiedadesceptoras frente al oxígeno y causan, en consecuencia, una disminución en el carácter de doble ligadura del enlace $\text{V}=\text{O}$ y en la frecuencia de estiramiento. Por la misma razón, los espectros EPR y electrónicos del ión VO^{2+} son sensibles a la naturaleza del disolvente. Debido a la intensidad de los enlaces π del VO en los compuestos de vanadio (IV), la interpretación de los espectros electrónicos no es tan simple como lo sería en un complejo octaédrico corriente. Todos estos complejos se hidrolizan fácilmente y son oxidados por el aire.^{8,9}

Los complejos de oxovanadio (IV) suelen presentar índices de coordinación cinco y seis. Con el primero, la estructura más común es pirámide de base cuadrada, aunque el ángulo $\text{O}-\text{V}-\text{X}$ suele ser mayor de 90° ya que el átomo de vanadio no se sitúa en el mismo plano que los cuatro átomos ecuatoriales. En este tipo de compuestos, la introducción de un sexto ligando da lugar a la formación de complejos octaédricos, en los cuales se debilita la fuerza y el orden de enlace $\text{V}=\text{O}$ produciéndose desplazamientos a menores frecuencias de la banda asignada a dicho enlace, siendo más intenso el desplazamiento a mayor carácter básico de Lewis del sexto ligando, influyendo también factores de impedimento estérico.¹¹⁻¹⁴

La sal $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que puede obtenerse en el comercio, es soluble en agua, la solución contiene probablemente el sulfato complejo débil $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OSO}_3\text{H}]^+$. Agregando base se obtiene $\text{VO}(\text{OH})_2$ amarillo, que se disuelve en HClO_4 y otros ácidos para dar el aquo-ión azul $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.¹

El ión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se coordinan a él. En la **figura N°2**, se muestra los niveles de energía su campo cristalino octaédrico.^{8, 16,17}

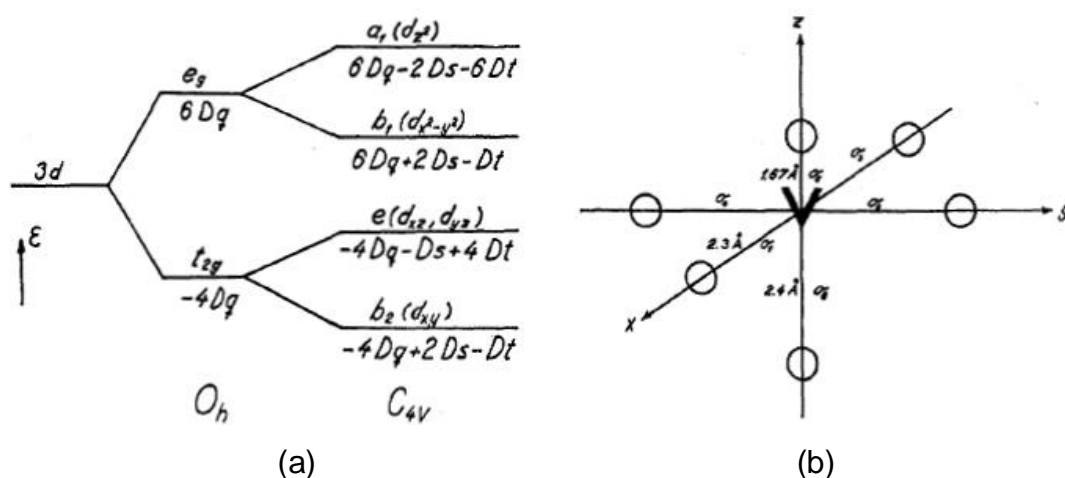


Figura N° 2.(a) Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s-5D_t)>0$, (b) Estructura del ión complejo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.^{8,9}

El vanadio (IV) en disolución es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando las especies VOOH^+ , $[(\text{VO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$.^{7,15-18} En la **figura N° 3** podemos observar cual es la distribución de estas especies al variar el pH en una solución de KCl a 25°C .¹⁸

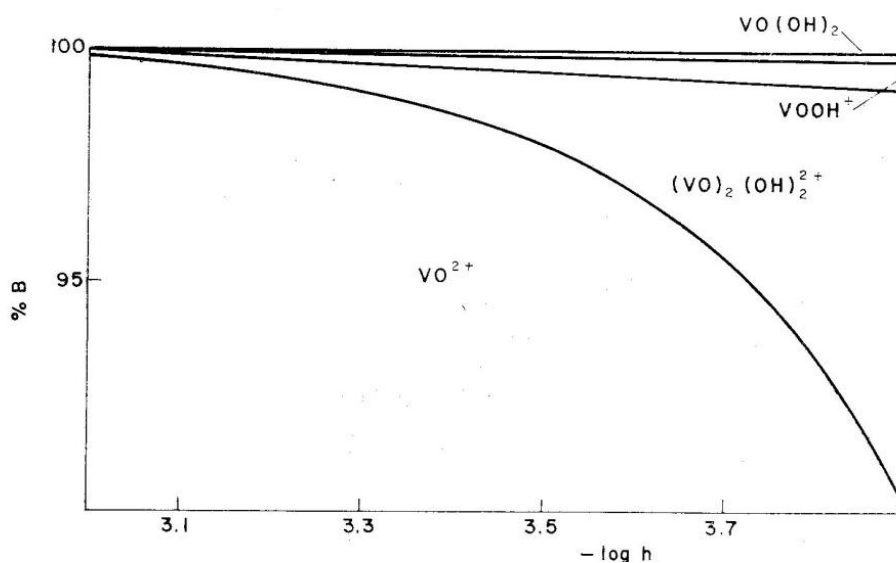


Figura N° 3. Diagrama de distribución de especies del vanadio (IV) (KCl 3.0 M, 25 °C).^{14,18}

En la **tabla N°3** se muestran las constantes de equilibrio para la hidrólisis del VO^{2+} en KCl 3.0 M a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotrices (*emf*).^{14,18}

Tabla N° 3. Constantes de formación de las hidroxoespecies del V(IV), obtenidas en medio iónico KCl 3.0 M a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotrices *emf*(H).^{14,18}

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

Los compuestos de oxovanadio (IV) son paramagnéticos, y presentan, a temperatura ambiente, valores de $\mu = 1.7 - 1.8$ M.B, como corresponde a un electrón desapareado (d^1).^{14,19}

El vanadio (V) por su parte, tiene la configuración electrónica del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este es poco soluble en agua.^{8,20}

El vanadio (V) forma complejos con números de coordinación entre 4 y 8, los cuales presentan principalmente estructuras geométricas tetraédrica, piramidal cuadrado y octaédrica, como se ha sintetizado en la **tabla Nº 4**.^{8,17}

Tabla Nº 4. Estructuras geométricas del vanadio (V).^{8,17}

Valencia	Estructura Geométrica	Ejemplo	
		Fórmula Condensada	Representación en viñetas
V(V)	Tetraédrico	VCl_4^-	
	Piramidal cuadrado	$VO(acac)_2$	
	Octaédrico	$VO(acac)_2py$	
		$[VO_2Ox_2]^{3-}$	

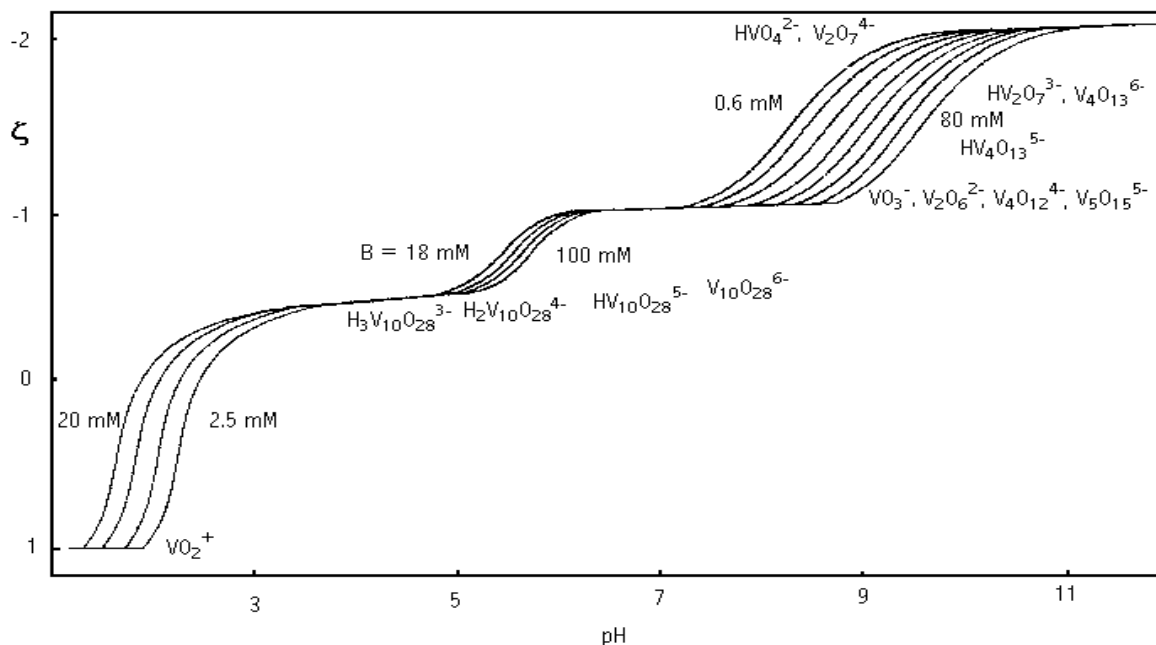
Las soluciones de vanadio (V) se han estudiado tanto en medio alcalino como en medio ácido para decidir cuáles son las especies que se encuentran presentes según el pH . Actualmente se aceptan, en los intervalos de pH , y carga por átomo de V(V) (ζ), las hidroxoespecies indicadas en la **tabla N° 5**⁷

Tabla N° 5. Hidroxoespecies de vanadio (V) formadas en disolución acuosa.⁷

pH	ζ	Complejos
1 - 4	-1 - 0.5	VO_2^+ , $H_nV_{10}O_{28}$ ($n = 3 - 0$)
5 - 7	0.6 - 1	$V_{10}O_{28}^{6-}$, VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_5O_{15}^{5-}$
8 - 10	1 - 2	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$
10 - 14	2 - 3	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}

En la **figura N° 4** se representa esquemáticamente el panorama de especies del vanadio (V) en términos de la carga por átomo de vanadio ζ , en función del pH y B.^{21,22}

En esta figura se observa tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 < \zeta < 1.0$, que se denomina región de inestabilidad. Se forman una serie de decavanadatos $H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso, y en medio alcalino otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y B.^{21,22}



$\zeta \equiv (\mathbf{H} - h) / \mathbf{B}$, $h = 10^{-\text{pH}}$, \mathbf{H} = concentración total (analítica) de H^+ en el nivel HVO_3 ($\zeta = 0$) y

\mathbf{B} = concentración total (analítica) de vanadio

Figura N° 4. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de vanadio (\mathbf{V}), \mathbf{B} .^{14,7}

Este metal es capaz de formar compuestos binarios, tales como haluros y óxido de vanadio, destacando que los primeros están en todos los estados de oxidación, mientras que el segundo sólo para el estado de oxidación 5^+ .¹

En la **tabla N° 6** se muestran las constantes de hidrólisis del ión VO_2^+ en KCl 3.0 M y a 25°C reportadas en la bibliografía, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotriz, según la reacción general [i], mostrada abajo.⁷

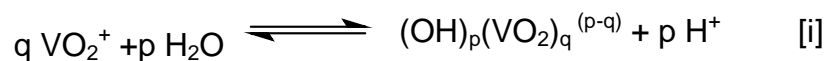


Tabla Nº 6. Constantes de hidrólisis del ión VO_2^+ (KCl 3.0 M, 25 °C).^{7,14}

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

El vanadio (V) también puede formar en disolución acuosa heteropolianiones como el ión $[\text{Mn}^{\text{IV}}_{13}\text{V}^{\text{V}}_{30}]^{9-}$, polivanadatos de valencia mixta como el ión $[\text{V}^{\text{V}}_3\text{V}^{\text{IV}}_7\text{O}_{28}]^{13-}$, peroxivanadatos como el catión $[\text{V}(\text{O}_2)_3\text{bipy}]^+$ y complejos con diferentes tipos de ligandos como $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{NTA})]^{2-}$, $[\text{VO}_2(\text{EDTA})]^{3-}$, etc.^{8,20}

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

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, cuya característica fundamental son sus estados de oxidación diferentes, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplazan estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos. En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada

centro metálico. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aún más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.^{14,23}

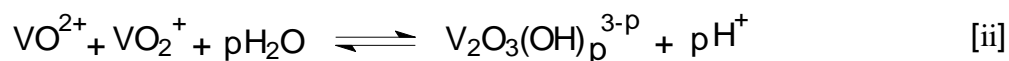
Desde comienzos del siglo XVIII se ha conocido la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.²³ Los compuestos de valencia mixta de vanadio que han recibido gran atención por sus propiedades estructurales y electrónicas, son los óxidos intermedios entre V_2O_3 y V_2O_5 . Hoscheck y Klemm^{24,25} fueron los primeros en realizar un estudio sistemático del sistema, identificaron tres fases de valencia mixta, α -($VO_{1.80}$ - VO_2), α' -(VO_2 - $VO_{2.2}$) y β -($VO_{1.65}$ - $VO_{1.8}$), además del V_2O_3 , el cual tiene una estructura similar a V_2O_5 , basada en unidades octaédricas VO_6 muy distorsionadas.

En 1955, Glemser²⁵ preparó el óxido hidratado con fórmula $V_6O_{20}H_{12}$ al reducir una suspensión de V_2O_5 en cloruro de amonio concentrado y cinc. A través de estudios de rayos X, posteriormente se determinó una estructura compatible con una celda unitaria tetragonal. Este es uno de los óxidos de vanadio valencia mixta de los cuales se conoce más detalle respecto a su estructura.

Entre los años 1959 y 2005 despertó un gran interés en el estudio de los complejos del ión de valencia mixta $V_2O_3^{3+}$ con ligandos como el 8-quinolil, la acetilacetona-2,2'-dipiridina, NTA y otros similares, tanto en estado sólido como en disolución.^{32,26,39-42} El componente V(IV) de estos complejos da lugar a bandas d-d

similares a las de los complejos del ión VO^{2+} , pero adicionalmente se presenta una banda de intervalencias IT en la región 900-1000 nm.²⁶

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio (IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente producto de la formación del ión de valencia mixta $V_2O_3^{3+}$.²³ Este ión se hidroliza dando lugar a la formación de las especies: $V_2O_3^{3+}$, $[V_2O_3(OH)]^{2+}$, $[V_2O_3(OH)_2]^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $[V_2O_3(OH)_4]^-$, según el esquema de reacción [ii].²³



En la **tabla N° 7**, se muestran las diferentes especies y constantes de formación, de la hidrólisis del ion $V_2O_3^{3+}$, obtenidas en KCl 3.0 M, según la reacción general [I].²³

Tabla N°7. Especies y constantes de la hidrólisis del ión $V_2O_3^{3+}$ (KCl 3.0 M, 25 °C), según la reacción general [I].²³

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

El ión $V_2O_3^{3+}$ también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.^{23,27}

La asociación de los iones VO_2^{2+} y VO_2^+ para formar el dímero $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ tiene una constante de asociación ≈ 32 , la cual se puede comparar con el valor 133 que caracteriza la bien conocida asociación de dos iones HCrO_4^- para formar el dímero $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en KCl 3.0 M a 25 °C. ²³

Entre los años 2009 y 2013, en el Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela, se realizaron estudios sobre formación de complejos del ión de valencia mixta $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ con diferentes compuestos, estos fueron: ácido oxálico, valina, glicina, ácido aspártico, ϕ -alanina, ácido glutámico, acac, ácido malónico, arginina y ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetracético (CDTA) entre otros.

1.3. Química de los aminoácidos

El término aminoácido, en su sentido más general, se refiere a cualquier molécula que contenga tanto un grupo amino ($-\text{NH}_2$) como un grupo carboxílico ($-\text{COOH}$).

Las moléculas en las que el grupo amino se encuentra en el átomo de carbono α al carbono del carboxilo, se denominan α -aminoácidos. ²⁸ La estructura general de la mayoría de los α -aminoácidos se muestra en la **figura N° 5**.

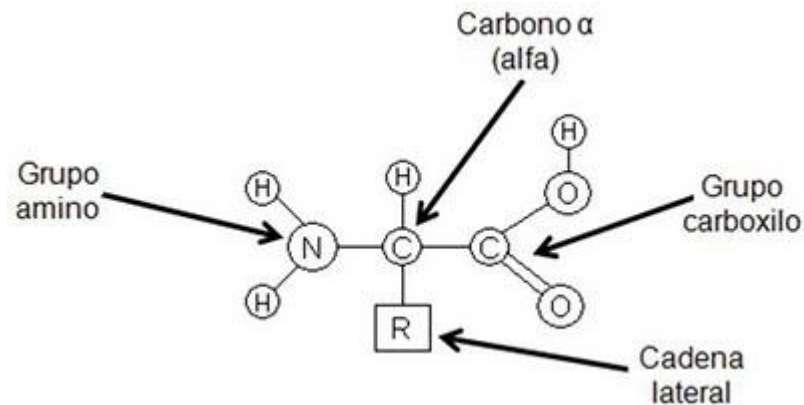


Figura Nº 5. Estructura general de los α -aminoácidos. ³⁰

Los aminoácidos se clasifican atendiendo a naturaleza del grupo R o cadena lateral que poseen, podemos enmarcarlos en 4 grupos:

- a) No polar (hidrofóbico) y sin carga.
- b) Polar (hidrofílico) y sin carga.
- c) Ácido (polar y cargado).
- d) Básico (polar y cargado).

- a) Aminoácidos no polares (hidrofóbicos). Entre estos encontramos a la alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, metionina, fenilalanina y triptófano. Donde el triptófano es un caso límite, porque el -NH del sistema de anillo puede interactuar con el agua, hasta cierto punto.
- b) Aminoácidos polares y sin carga (hidrofílicos). Glicina, serina, glutamina, treonina, cisteína y tirosina. Los aminoácidos polares y sin carga, distintos de la glicina, pueden formar enlaces con el hidrógeno del agua. Son usualmente más solubles que los aminoácidos no polares.
- c) Aminoácidos ácidos. Ácido aspártico y ácido glutámico. Este grupo de aminoácidos contiene un grupo -COOH adicional en la cadena lateral, éste

interactúa con algunas proteínas que contienen iones metálicos, llamados nucleófilos (grupos ricos en electrones que reemplazan a algunos grupos adjuntos a un carbono).

- d) Aminoácidos básicos. Lisina, arginina e histidina. Tienen la capacidad de aceptar un ión hidrógeno. Cuando la lisina recibe un ión hidrógeno forma un simple ión de amonio; mientras que la arginina forma un grupo guanidinio; y la histidina forma un grupo imidazolio.³⁰

Las estructuras de algunos de estos α -aminoácidos se muestran en la **tabla N° 8**.

Tabla N°8. Estructuras de algunos α -aminoácidos y su clasificación.³⁰

Grupo	Ejemplos		
Aminoácidos no polares	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Alanina (Ala, A)</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Valina (Val, V)</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Leucina (Leu, L)</p>
Aminoácidos polares y no cargados	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Glicina (Gly, G)</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Serina (Ser, S)</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Asparagina (Asn, N)</p>

Tabla N° 8. Continuación

Aminoácidos básicos	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Lisina (Lys, K)</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Arginina (Arg, R)</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{Imidazole ring} \end{array}$ <p>Histidina (His, H)</p> </div> </div>
Aminoácidos ácidos	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Ácido aspártico (Asp, D)</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Ácido glutámico (Glu, E)</p> </div> </div>

Los aminoácidos son compuestos anfóteros, que contienen un grupo amino que puede existir en forma catiónica como el ión amonio, y un grupo ácido, el cual puede existir fácilmente como el anión carboxilato. Aunque en el estado cristalino sólido todos los aminoácidos existen en formas zwitteriónicas de alto punto de fusión, no sucede lo mismo en solución acuosa. Esto se observa más fácilmente al estudiar las diversas formas de equilibrio posibles en soluciones ácidas, básicas y neutras,²⁸ tal como se resume en la **figura N°6**.²⁸ en la que se observan los equilibrios ácido-base de un aminoácido común.

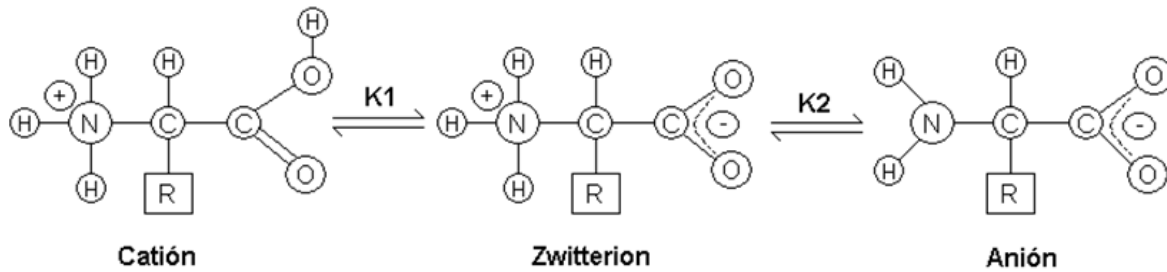


Figura N°6. Formas de equilibrio posibles en soluciones ácidas, neutras y básicas para los aminoácidos.³⁰

Se observa que en las soluciones fuertemente ácidas todos los aminoácidos existen en formas catiónicas, en tanto que en soluciones muy básicas el equilibrio se desplaza cuantitativamente hacia la forma aniónica. En valores de *pH* intermedio cada uno de los dos equilibrios de interés, presenta una constante de ionización asociada y, por lo tanto, tiene las tres especies [aniónica, ión híbrido (zwitteriónica) y catiónica] presentes en la solución en diversos porcentajes.²⁸

Al variar el *pH* de la solución es posible desplazar los equilibrios y concentraciones de las diversas especies de interés. El *pH* en el que resulta una distribución de modo que la concentración de la forma zwitteriónica está en su punto máximo y las concentraciones de las formas aniónica y catiónica son idénticas, recibe el nombre de punto isoeléctrico y tiene un valor fijo para un aminoácido dado. La posición del punto isoeléctrico depende de la magnitud de las dos constantes de equilibrio (K_1 y K_2).²⁸

1.3.1. Química del ligando (α -alanina)

La alanina (abreviado como Ala o A) es un α -aminoácido con fórmula química CH₃CH(NH₂)COOH. Se clasifica como un aminoácido alifático y no polar. Es

además un aminoácido no esencial, lo que significa que puede ser producido por el cuerpo humano, y no necesita obtenerse directamente a través de la dieta. La alanina se encuentra en una amplia variedad de alimentos, en particular en carnes. ²⁹ En la **figura N°7** se muestra la estructura del isómero L-alanina, así como el modelo de la misma en bolas y varillas.

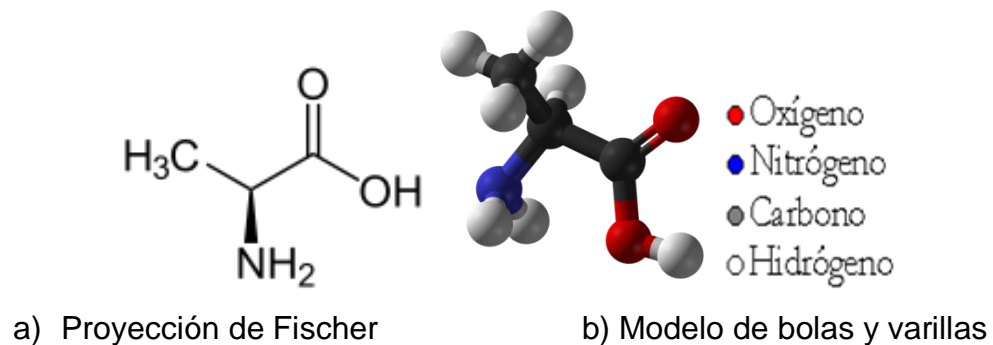


Figura N°7. Estructura de la alanina. ²⁹

La alanina juega un papel clave en el ciclo de la glucosa-alanina entre los tejidos y el hígado. En el músculo y otros tejidos que degradan los aminoácidos para producir energía, los grupos amino se recogen en forma de glutamato por transaminación. Luego el glutamato transfiere su grupo amino a través de la acción de la alaninaaminotransferasa al piruvato, un producto de la glucólisis del músculo, formando alanina y α -cetoglutarato. La alanina formada es llevada a la sangre y transportada al hígado. Una reacción inversa de la reacción de la alaninaaminotransferasa se lleva a cabo en el hígado. El piruvato regenerado forma glucosa a través de la gluconeogénesis, la cual regresa al músculo a través del sistema circulatorio. El glutamato en el hígado entra en las mitocondrias y se degrada en ión amonio a través de la acción de la glutamato deshidrogenasa, que a su vez participan en el ciclo de la urea. ²⁹

El ciclo de la glucosa-alanina permite remover el piruvato y el glutamato del músculo y guiarlos hacia el hígado. La glucosa se regenera a partir de piruvato y luego regresa a los músculos: la carga energética de la gluconeogénesis recae sobre el hígado en lugar de hacerlo en el músculo. De manera que todos los ATP disponibles en el músculo pueden dedicarse a la contracción muscular.²⁹

Las alteraciones en el ciclo de la alanina que aumentan los niveles de alaninaaminotransferasa (ALT) están relacionadas con el desarrollo de la diabetes tipo II. Con un nivel elevado de ALT el riesgo de desarrollar la diabetes de tipo II aumenta, según indicó un estudio de la universidad de Glasgow en Escocia.³¹

En la **tabla N° 9**, se resumen algunas propiedades útiles del aminoácido α -alanina.

Tabla N° 9. Propiedades fisicoquímicas de la α -alanina.^{28, 29}

Propiedades	Aminoácido α -alanina
Fórmula molecular	$C_3H_7NO_2$
Masa molar	89.09 g mol^{-1}
Apariencia	polvo blanco
Densidad	1.424 g / cm^3
Punto de fusión	$258^\circ \text{ C, (subl.)}$
Solubilidad en agua	$167.2 \text{ g / l (} 25^\circ \text{ C)}$
pK_{a1}	2.35
pK_{a2}	9.69
pH punto isoeléctrico	6.02
Configuración absoluta *	L **
Rotación específica $[\alpha]_D^{25}(\text{H}_2\text{O})$	+1.8

(*)Forma encontrada en la naturaleza

(**)Dirección de giro de la luz polarizada levorrotatoria (L)

La **tabla N°10**, reúne las constantes de acidez en términos de pK_a reportados para el sistema H^+ - α -alanina, brevemente HL, en KCl como medio iónico a 25°C.

Tabla N° 10. Constantes de acidez, en términos de pK_a del sistema H^+ - α -alanina (HL), reportadas en la bibliografía.

pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
2.62	10.11	21
2.97(6)	9.90(6)	33
2.68(2)	10.06(1)	35
2.79(1)	9.87(2)	42

Se observa que los valores del pK_a son bastante similares entre sí a pesar del empleo de escala de actividades diferentes.

1.4. Complejos de V(IV), V(V) y valencia mixta (IV,V) con α -alanina

1.4.1 Complejos V(IV)- α -alanina³⁵

Los primeros estudios sobre la formación de complejos entre aminoácidos y metales del grupo II, fueron hechos por D. J. Perkins en 1952,³⁶ empleando medidas de *emf*(H) a 21°C. En la **tabla N° 11** se resume las constantes de estabilidad del complejo BL obtenido con los diferentes metales (B) y la α -alanina (HL).³⁶

Tabla N° 11. Constantes de estabilidad para los sistemas, H⁺-B- α -alanina (B = Be, Zn, Cd, Hg).^{36,35}

Complejo	log β_{011}			
	Be	Zn	Cd	Hg
BL	13.1	9.1	7.6	18.4

*Los errores no fueron reportados

En 1970 O. Farooq y col.,³⁷ empleando medidas potenciométricas reportaron la constante de estabilidad del complejo VOL (log β_{011} = 8.70).

J. Pessoa et al.,³⁸ determinaron las constantes de formación de los complejos formados entre V(IV) y α -alanina, empleando medidas potenciométricas y espectroscópicas UV-Vis, en NaNO₃ 2.25 M a 25°C, en el rango $2 \leq pH \leq 8$. La **tabla N° 12** resume los resultados obtenidos.

Tabla N°12. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -V(IV)- α -alanina en $NaNO_3$ 2.25 M a 25°C. ^{38,35}

Especies	$\log \beta_{pqr}$
$[HVOL]^{2+}$	11.16(1)
$[VOL]^+$	6.87(2)
$[H_2VOL_2]^{2+}$	21.4(2)
VOL_2H	17.6(1)
VOL_2	12.4(1)
$(OH)_2(VO)_2L_2$	5.8(2)
$[OHVOL_2]^-$	4.4(2)
$[(OH)_3(VO)_2L_2]^-$	-0.8(>)
$[(OH)_2VOL]^-$	-6.7(2)

Nizamutdinov y col.,³⁹ empleando medidas de RMN de ^{51}V y UV-Vis, en KCl 1.0 M a 25 °C en el intervalo de $1 \leq pH \leq 10$, estudiaron la formación de los complejos entre V(IV) y la α -alanina entre otros aminoácidos, reportando la formación de los complejos $[VOL]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 6.64(1)$) y la hidroxoespecie $(OH)_2(VO)_2L_2$ ($\log \beta_{pqr} = 5.42(3)$).

F. Garib et al.,⁴⁰ empleando medidas de $emf(H)$ en $NaClO_4$ 1.0 M a 25 °C, reportando la formación del complejo $[HVOL]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 11.46$).

Más recientemente Oropeza,³⁵ estudió el sistema H^+ - V (IV)- α -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, reportando la formación de los complejos $[HVOL]^{2+}$, ($\log \beta_{111} = 11.81(3)$), $[VOL]^+$ ($\log \beta_{011} = 7.14(5)$) y $OHVOL$ ($\log \beta_{-111} = 2.42(4)$). Y concluyó que la α -alanina no es un ligando con grandes capacidades coordinantes frente al vanadio (IV).

1.4.2. Complejos V(V)- α -alanina

Tracey y col., ⁴¹ en 1993 estudiaron la reacción del V(V) con α -alanina en presencia de H_2O_2 por medio de medidas de RMN y RSE en KCl 1.0 M a 22°C, reportando la formación de los peroxicomplejos $VO_3(O_2)_2L$ ($\beta_1 = 10^{0.04}$) y $VO_3(O_2)_2L_2$ ($\beta = 10^{-0.05}$).

Gharib et al., ⁴⁰ en 1995 estudiaron la reacción del V(V) con α -alanina por medio de medidas de *emf*(H) y UV-Vis en el intervalo $1.3 \leq pH \leq 2.3$, en $NaClO_4$ 1.0 M, a 25°C y grandes relaciones $R =$ ligando:metal, reportando la formación de la única especie VO_2L ($\beta_{011} = 10^{11.5(3)}$).

En el 2007, A. Pérez ⁴² estudió la formación de complejos en el sistema $H^+ - VO_2^+ - \alpha$ -alanina en KCl 3.0 M a 25°C, reportando la formación de los complejos: $[HVO_2L]^+$ ($\log \beta_{Pqr} = 12.2(1)$), VO_2L ($\log \beta_{Pqr} = 10.0(1)$) y la hidroxoespecie $[OHVO_2L]^-$ ($\log \beta_{Pqr} = 4.9(4)$).

1.4.3. Complejos V(V,IV)- α -alanina

La especiación del sistema de cuatro componentes $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina no ha sido reportada anteriormente.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Soluciones electrolíticas, actividades y ley límite de Debye-Hückel

Los cristales iónicos con frecuencia se disuelven en disolventes compuestos de moléculas que forman una asociación electrostática con los iones. Esto se denomina solvatación. Cuando se disuelve un cristal iónico, la disolución se compone de una serie de iones en un mar de disolvente; es una disolución electrolítica. Tales disoluciones conducen electricidad, porque los iones positivos y negativos pueden migrar con mucha independencia por la influencia del campo eléctrico.⁴³

En disolución muy diluida, los cationes y aniones están tan separados que sus interacciones son insignificantes, pero a medida que la concentración aumenta los cationes positivos tienden a congregarse cerca de los aniones negativos, y viceversa. Esto tiene el efecto de reducir las conductividades de los iones y su capacidad para intervenir en reacciones. Entonces, en vez de hablar de las concentraciones de los iones es más significativo hacerlo en función de sus “concentraciones efectivas”, o actividades.⁴³

En disoluciones de electrolitos fuertes en que la concentración iónica puede ser elevada, la diferencia entre la concentración y la actividad es importante. El factor que, multiplicado por la concentración del ión da la actividad del mismo, se denomina *coeficiente de actividad*, esta relación se muestra en la ecuación [1].⁴⁴

$$a = \gamma \cdot C \quad [1]$$

Donde a es actividad, γ es coeficiente de actividad y C es concentración.

Todos los disolventes obedecen cada vez mejor la ley de Raoult a medida que se aproximan a la pureza y así la actividad del disolvente tiende al valor de la fracción molar cuando x_A tiende a la unidad, una forma apropiada de expresar esta convergencia es introduciendo el término coeficiente de actividad. A medida que x_A tienda a 1 (disolvente puro), entonces, γ_A también tenderá a 1.⁴³

El coeficiente de actividad de un ión depende de la concentración de todos los iones existentes en la disolución y de su valencia, lo cual define la llamada *fuerza iónica* μ , que es la mitad del valor de la suma de los productos de la concentración de cada ión por el cuadrado de su valencia, como se muestra en la ecuación [2].⁴⁵

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i Z_i^2 \quad [2]$$

Donde el subíndice i se refiere a cada uno de los iones existentes en la disolución.

En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica es mínima, esa capacidad se vuelve constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración).⁴⁶

La ley límite de Debye-Hückel es una teoría que permite calcular las actividades y coeficientes de actividad, pudiéndose explicar las desviaciones de disoluciones iónicas del comportamiento ideal. Esta ley límite supone, entre otras cosas, que los iones se comportan como masas puntuales, no deformables y sin tamaño, y que las interacciones ión-ión e ión-disolvente son únicamente electrostáticas de largo alcance, despreciando otras fuerzas como las de Van der Waals, ión-dipolo, etc. La ley límite de Debye-Hückel suele escribirse, para una sola especie iónica, según la ecuación [3].⁴⁷

$$-\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{\mu} \quad [3]$$

Siendo γ_i el coeficiente de actividad del ión, z_i su carga y μ la fuerza iónica de la disolución. El parámetro A es un conjunto de constantes reunidas que incluye la temperatura y la constante dieléctrica del disolvente; para el agua, a 25°C, la constante A vale 0.512.⁴⁷

2.2 Ley de acción de masas

La ley de acción de masas establece que para una reacción química reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos, tiene un valor constante.⁴⁸

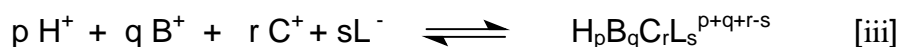
En el estudio de equilibrios en solución, para hacer posible la utilización de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas se usa el método del medio iónico, que implica utilizar una disolución concentrada de una sal inerte (como KCl 3.0M) y mantener la concentración de las especies reaccionantes mucho más baja que la de los iones en el medio.⁸

Experimentalmente, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio. En consecuencia, en la Ley de acción de masas el producto de los coeficientes de actividad serán $\Phi_{pqrs} = 1$ y análogamente al caso clásico de agua como disolvente, las constantes de estabilidad (β_{pqrs}) pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico

elegido, por ejemplo, KCl 3.0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r, s) viene dada, por ejemplo, por la expresión [4].⁴⁹

$$C_{pqrs} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r l^s \quad [4]$$

Donde h , b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B y C involucrados en la reacción [iii].



De la cual se cumple la Ley de acción de masas, según la ecuación [5].

$$C_{pqrs} = \Phi_{pqrs}^{-1} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r l^s \quad [5]$$

Donde β_{pqrs} y ϕ_{pqrs} representan la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r,s) respectivamente.

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.⁵⁰

2.3 Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

La fuerza electromotriz de una pila es la diferencia de potencial existente entre sus electrodos a circuito abierto, es decir, cuando por la misma no circula corriente.

La medida de la $emf(H)$ 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. La concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determina mediante la pila [6],²³



donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg₂Cl₂ /Hg, Pt.; S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila viene dado por la ecuación [7], siendo E_o el potencial normal y j , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_o + j.h + 59,16 \log h \quad [7]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ expuesta en la ecuación [8].²³

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [8]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [7] se transforma en la [9].

$$E - 59.16 \log H = E_o + j.H \quad [9]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [6], valorando una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia.²³

3. OBJETIVOS

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ - V(IV,V) - α -alanina, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a $25^\circ C$, utilizando como medio iónico inerte KCl a 3.0 M, como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el Centro de Equilibrios en Solución (CES), sobre la formación de complejos entre el V(IV), V(V) y valencia mixta con distintos aminoácidos.

Objetivo general

Se determinaron los complejos formados y sus correspondientes constantes de formación al estudiar el sistema H^+ -V(IV)-V(V)- α -alanina empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a $25^\circ C$.

Objetivos específicos

- ✓ Se obtuvieron las constantes de acidez del sistema H^+ - α -alanina utilizando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a $25^\circ C$.
- ✓ Se determinaron las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -V(IV,V)- α -alanina, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a $25^\circ C$

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el procedimiento experimental usado a fin de alcanzar los objetivos planteados.

4.1. Reactivos empleados

1. HCl ampolla 0.100 M FixanalRiedel-de Haën, Sigma-Aldrich
2. KOH ampolla 0.100 M FixanalRiedel-de Haën, Sigma-Aldrich
3. KCl Recristalizado.
4. Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich
5. V_2O_5 . Merck p.a.
6. $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a.
7. KHCO_3 Merck p.a.
8. N_2 libre de CO_2
9. Agua tridestilada
10. α -alanina (Ácido 2-Aminopropanoico) Merckp.a

4.2. Disoluciones preparadas

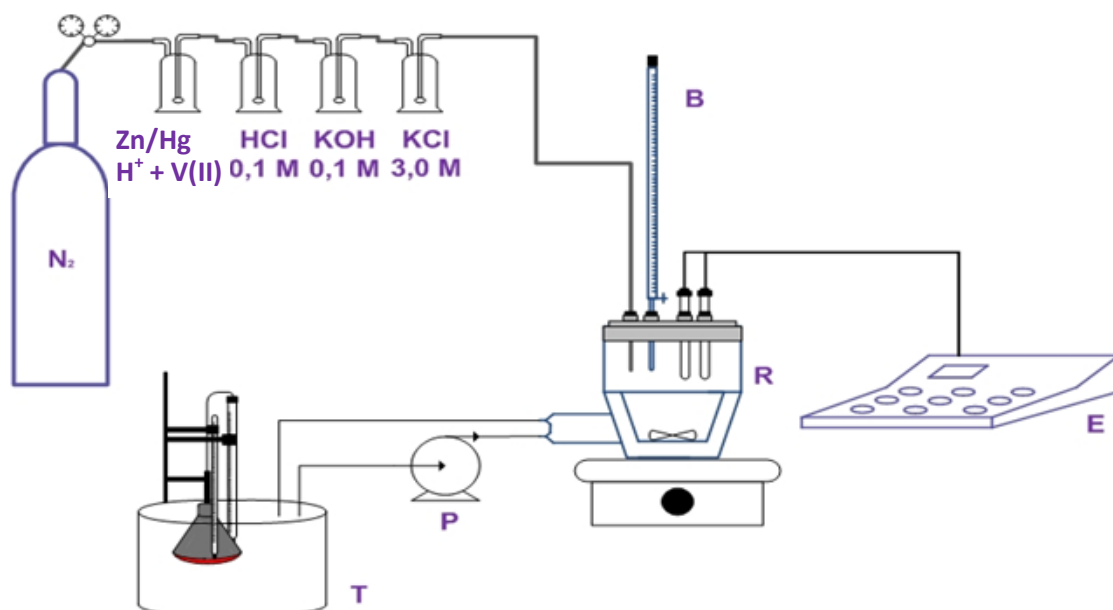
- $\{\text{H}\} = (\text{H}^+ 0.100 \text{ M}, \text{KCl } 3.0 \text{ M})$ la disolución de HCl se preparó a partir de la ampolla comercial de concentración 1.00 M, disolviendo en el medio KCl seco y aforando a 1.0L con agua tridestilada. La solución se valoró frente a la disolución previamente normalizada de $\{\text{OH}\}$.
- $\{\text{OH}\} = (\text{OH}^- 0.100 \text{ M}, \text{KCl } 3.0 \text{ M})$ la disolución se preparó a partir de una ampolla de concentración 1.00M, disolución de KCl seco y aforo a 1.0L con agua tridestilada. La disolución se normalizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.

- {mi} = disolución de medio iónico 3.0 M se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1.0 L.
- V(IV) = empleado por pesada directa del $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- $\{\text{VO}_2^+\}$ = esta disolución se preparó a partir de V_2O_5 disuelto en KOH, (KCl 3.0 M), en atmósfera de N_2 .
- α -alanina = fue empleada por pesada directa del producto comercial seco.

4.3. Instrumentos y equipos de medida

- Material volumétrico previamente calibrado.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- Potenciómetro Orión 420 A+.
- Baño - Termostato de agua fabricado en el Centro de equilibrios en solución (CES).
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.

El esquema del montaje del equipo empleado en este trabajo de investigación se presenta en la **figura N°8**.



N_2 = Cilindro de N_2

B = Bureta calibrada

R = Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5

T = Baño – Térmico fabricado en CES

P = Bomba centrífuga

E = Potenciómetro Orión 420 A

Figura N°8. Esquema del equipo para las medidas de $emf(H)$ de los sistemas H^+ - α -alanina y H^+ -V(IV,V) - α -alanina. ¹⁴

4.4 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, termostatzado a 25.0 °C. El reactor posee una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocan el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo con agitación magnética bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de vasos lavadores que contienen 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 O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 °C.

4.4.1. Procedimiento de medida para el sistema H^+ -HL

La determinación de las constantes de acidez de la α -alanina (HL), se realizó en dos *etapas*, en la primera se determinaron los parámetros E_o y J de la ecuación [10] correspondiente a la pila [6], a través de una valoración de la disolución de {H} frente a la disolución {OH}. En la segunda *etapa* se pesó una cantidad de α -alanina, una vez disuelta se tituló con la disolución {H} o bien de {OH}, según convino.

4.4.2. Procedimiento de medida para el sistema H^+ -V(IV,V)-HL

Para el estudio del sistema H^+ - V(IV, V)- α -alanina, después de culminada la primera *etapa*, en la segunda *etapa*, se añadió una cantidad pesada de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$, seguidamente una alícuota de disolución de $\{VO_2^+\}$ y finalmente, una cantidad pesada de α -alanina seca; al disolverse éste completamente, se agregaron desde una bureta porciones de la disolución {H} o {OH}, con la finalidad de determinar la estequiometria (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad β_{pqrs} de las especies formadas. Se emplearon varias relaciones ligando: metal **R**.

4.5. Análisis de los datos

Los datos se analizaron por medio del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.^{52,53}

Para la primera *etapa* se minimizó la función [10], a fin de obtener los parámetros E_0 y J de la pila [6].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [10]$$

Para el sistema H^+ - α -alanina los datos a recolectar fueron analizados minimizando la función [11], y para el sistema H^+ -V(IV,V)-HL los datos de la *etapa 2* se analizaron minimizando las sumas de mínimos cuadrados [11][12][13]

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [11]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [12]$$

$$U_4 = \sum (E - E^*)^2 \quad [13]$$

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

θ_L = número medio de protones asociados por mol de ligando

h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^-

H y L las concentraciones totales analíticas de protones y ligando (α -alanina)

θ_B = número medio de protones asociados por mol de V(V)

E = potencial (mV) y $B = V(V)$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{fondo}(\theta_f)$.⁵² 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.²³

El análisis θ_f en particular consiste en sustraer 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 LETAGROP⁵³ (LETAGROP/FONDO)⁵² a fin de analizar las funciones [14, 15].²³

Los datos de la *segunda etapa* y dependiendo del sistema, se analizarán minimizando las funciones [14-18].

$$U_5 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [14]$$

$$U_6 = \sum ((\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*))^2 \quad [15]$$

Ahora bien, si tenemos un conjunto de datos [16], por ejemplo para un complejo $H_p B_q C_r L_s$:

$$\theta_C(pH, H, B, C, L)_{ns} \quad [16]$$

se puede suponer entonces un modelo [17] de especies más probable:

$$(p, q, r, s, \ell, \beta_{pqrs})_{ns} \quad [17]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [17] vendrán definidos por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [18],²

$$\theta_c^*(pH, H, B, C, L (p,q,r,s, \beta_{pqrs}))_{nk} \quad [18]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqrs} . Los errores sistemáticos en $E_{o,j}$ y en las concentraciones H, B, C y L , los denominaremos nks según la expresión [19].²³

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

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 [20], donde ns , es el número de experimentos y $(n = ns \cdot np)$ el número de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.^{52, 53}

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

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Sistema H^+ - α -alanina (HL)

Las constantes de acidez del sistema H^+ - α -alanina (HL) fueron determinadas de acuerdo a la reacción [iv]. En la **tabla 13** se resumen los resultados del tratamiento de 5 experimentos conformados por 221 puntos mediante el programa LETAGROP.^{52,53}

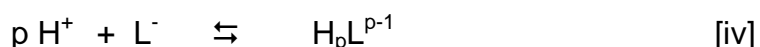


Tabla N° 13. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{p00r}$ y constantes de acidez, en términos de pK_a del sistema H^+ - α -alanina (L) en KCl 3M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{p00r} (3\sigma)$
$H^+ + L^- \rightleftharpoons HL$	9.86(1)
$2H^+ + L^- \rightleftharpoons H_2L^+$	12.57(1)
Dispersión	0.012
pK_{a1}	2.71(1)
pK_{a2}	9.86(2)

La **figura 9** muestra los resultados de la función $\theta_L(pH)$, donde la curva de trazo continuo, representa el modelo de especies y fue construida con las constantes dadas en la tabla anterior, los puntos son los datos experimentales; se puede observar un excelente ajuste del modelo de especies propuesto con los datos experimentales. Se puede observar, que para valores $\theta_L = 2$ y pH ácidos, se forma la especie H_2L^+ . En el intervalo $5 \leq pH \leq 9$ no se obtuvieron muchos puntos, por problemas experimentales, pues pequeñas variaciones en los volúmenes añadidos durante los experimentos

producían grandes variaciones en el pH . En este intervalo existe la α -alanina en la forma neutra HL y a pH mucho más alcalino existe el ion L^- .

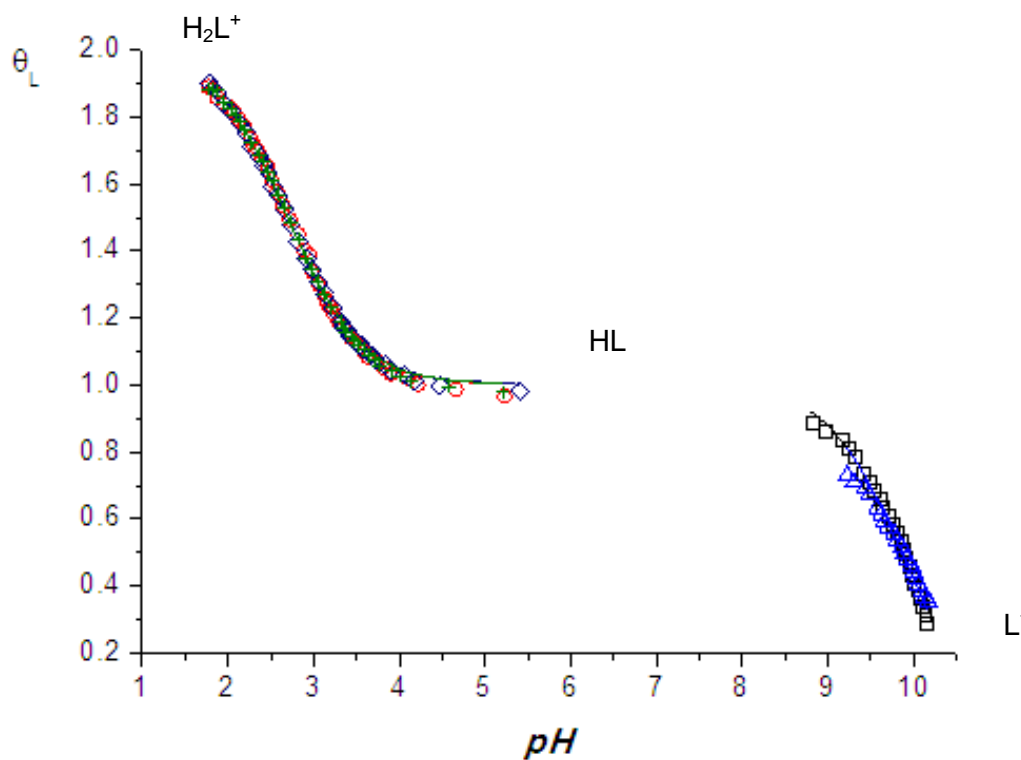


Figura 9. Grafica de la función $\theta_L(pH)$, para el sistema H^+ - α -alanina, obtenida en KCl 3M a 25°C.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 10**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, en términos de la concentración $c_{p00r}(pH)$, para una concentración de ligando de aproximadamente 7 mM, **figura 10**.

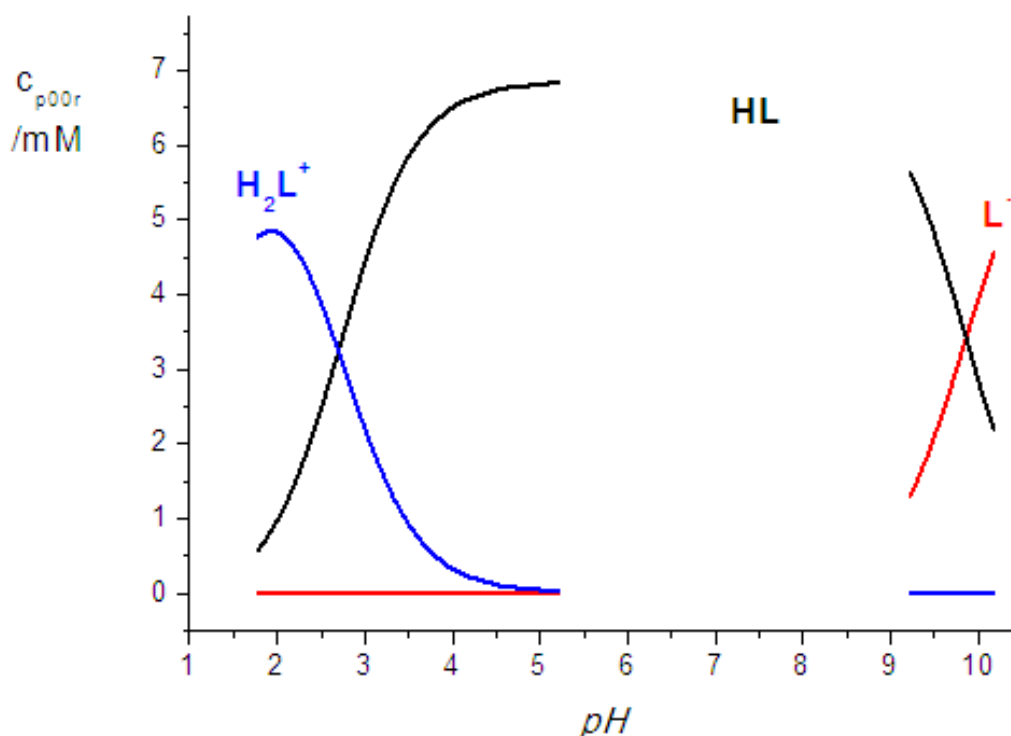


Figura 10. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - α -alanina, obtenido en KCl 3M a 25°C. $[L] \approx 7$ mM

De la figura anterior se puede observar la distribución de las especies H_2L^+ , HL y L^- para el ligando α -alanina en función del pH . En el intervalo $3 \leq pH \leq 5$ predomina la especie neutra HL , a $pH \leq 2$ es abundante la especie protonada H_2L^+ y para $pH \geq 9$ predomina la especie desprotonada L^- .

A modo comparativo, la **tabla 14**, reúne los valores de pK_a obtenidos en este trabajo y los reportados por otros autores, en las mismas condiciones experimentales empleadas en este trabajo.

Tabla N° 14. Constantes de acidez, en términos de pK_a del sistema H^+ - α -alanina (HL) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía en KCl 3M a 25°C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
2.62	10.11	21
2.97(6)	9.90(6)	33
2.68(2)	10.06(1)	35
2.79(1)	9.87(2)	42
2.71(1)	9.86(2)	Este trabajo

De la tabla anterior podemos observar que para el pK_{a1} de este trabajo es muy similar al obtenido por Oropeza³⁵. El pK_{a2} conseguido en este trabajo es muy similar a los resultados reportados por Monterrosa³³ y Pérez.⁴²

5.2 Sistema H^+ - V(IV,V)- α -alanina

Los datos experimentales del sistema H^+ - V(IV,V) - α -alanina, fueron analizados minimizando las funciones $\theta_L(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_C(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$ y $\theta_{Lf}(pH)$, empleando el programa LETAGROP, según el esquema de reacción [v],²³



En la **tabla 15** se resume el modelo de especies, con sus correspondientes constantes de formación, encontrado para este sistema: $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$, $[HV_2O_3L]^{3+}$, $[V_2O_3L]^{2+}$, $[(OH)_2V_2O_3L]$, $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ y $[V_2O_3L_2]^+$.

Tabla 15. Constantes de equilibrio del sistema H^+ - V(IV,V) - α -alanina obtenidas en KCl 3M a 25 °C, en términos del $\log \beta_{pqrs}$ según las diferentes funciones analizadas.

Especies	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$					
	$[H(HV_2O_3)L]^{4+}$	35.77 (3)	35.80 (5)	35.85 (5)	35.90 (5)	35.93 (5)
$[HV_2O_3L]^{3+}$	32.5>32.8 ^a	32.8>33.1 ^a	32.8>33.1 ^a	32.8>33.1 ^a	32.8>33.1 ^a	32.8>33.1 ^a
$[V_2O_3L]^{2+}$	30.91 (2)	31.01 (5)	31.06 (4)	31.11 (4)	31.14 (4)	31.13 (4)
$[(OH)_2V_2O_3L]$	23.79 (3)	23.87 (5)	23.92 (5)	23.97 (5)	24.00(5)	23.99 (4)
$[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$	46.0 (1)	45.7 (1)	45.8 (1)	45.8 (1)	45.8 (1)	45.9 (1)
$[V_2O_3L_2]^+$	39.9(1)	39.83 (7)	39.85 (7)	39.89 (7)	39.91 (7)	39.96 (7)
$\sigma(\theta_L)$	0.042					
$\sigma(\theta_B)$		0.118				
$\sigma(\theta_C)$			0.114			
$\sigma(\theta_{Bf})$				0.118		
$\sigma(\theta_{Cf})$					0.116	
$\sigma(\theta_{Lf})$						0.080

^a constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

De la tabla anterior se deduce, que las constantes obtenidas para las diferentes funciones analizadas, son muy similares entre sí. La función que arrojó menor desviación estándar fue $\theta_L(pH)$, como es habitual en este tipo de sistemas. Se observa además que las constantes para el complejo $[HV_2O_3L]^{3+}$ fueron obtenidas en un intervalo, que indica que dicha constante tiene un error mayor al 20% en su determinación, debido a la baja abundancia de esta especie, lo que se observa con claridad en los diagramas de distribución de especies que se presentan en las **figuras 17-20**.

En las **figuras 11-15** se representan los datos (15 experimentos, 215 puntos) en términos de las funciones de formación estándar θ_L , θ_B , θ_C vs pH y de las funciones de formación *reducida* θ_{Bf} , θ_{Cf} y θ_{Lf} vs (pH) para las relaciones $R = 1, 2, 8$ y variable, es decir, titulando con la disolución de α -alanina. Se observa que solo se pudo abarcar una corta región de pH (por precipitación local), quizás debido a problemas de hidrólisis del metal, bien de V(IV), como la del ion de valencia mixta $[V_2O_3]^{3+}$ libre.

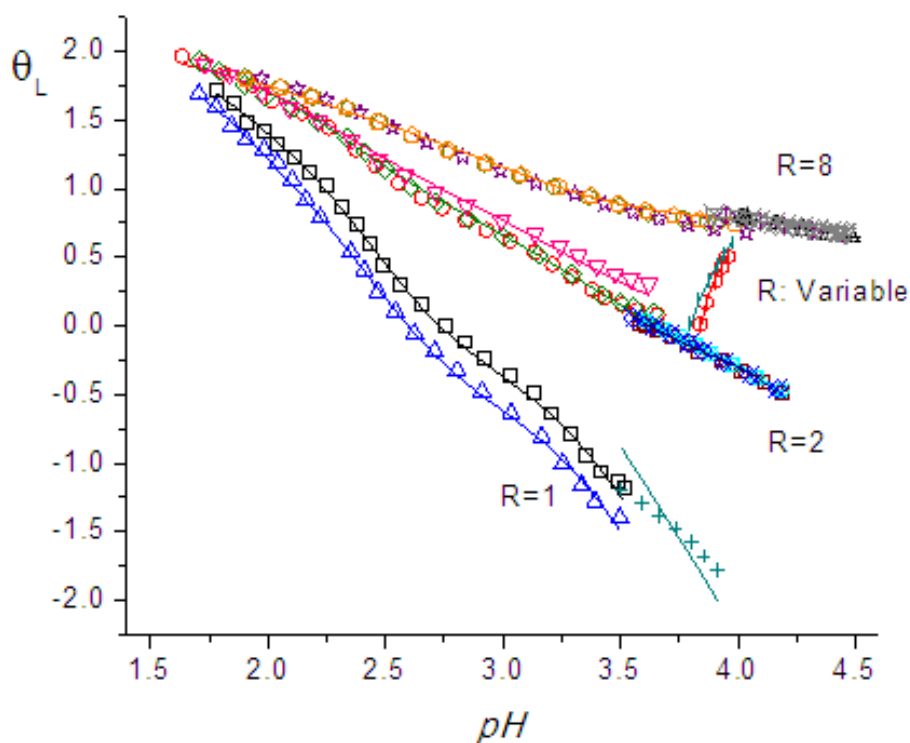


Figura 11. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, para las diversas relaciones R empleadas.

En la figura anterior se muestran los datos de $\theta_L(pH)$, en este caso la minimización del número medio de protones asociados, es por mol de ligando. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron construidas empleando las constantes dadas en la **tabla 15**. En este caso se obtuvo un excelente

ajuste del modelo de especies propuesto ($[\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{4+}$, $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$, $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]$, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$ y $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$) con los datos experimentales. Se observa que todas las curvas tienden a valores de $\theta_L = 2$, excepto cuando se empleó R variable, y a $pH \geq 2$, las curvas se separan entre sí, al aumentar la relación empleada, lo que está asociado a complejos fuertes, en donde las concentraciones relativas de los complejos tiene gran dependencia con la relación ligando/metal.

También fue minimizada la función $\theta_{L_f}(pH)$, **figura 12**, la cual descuenta las contribuciones de las reacciones ácido base del ligando y las hidrolisis del metal, se observa una tendencia a superponerse las curvas a $pH \leq 3$, a partir del cual, las curvas se separan. El comportamiento observado en las curvas, es esperado para sistemas con complejos con constantes de formación altas, donde la formación de los mismos se hace dependiente de la cantidad de ligando añadido, la unión de las curvas a $pH \leq 3$, indica la prevalencia de una única especie para todas las relaciones, en esa región de pH .

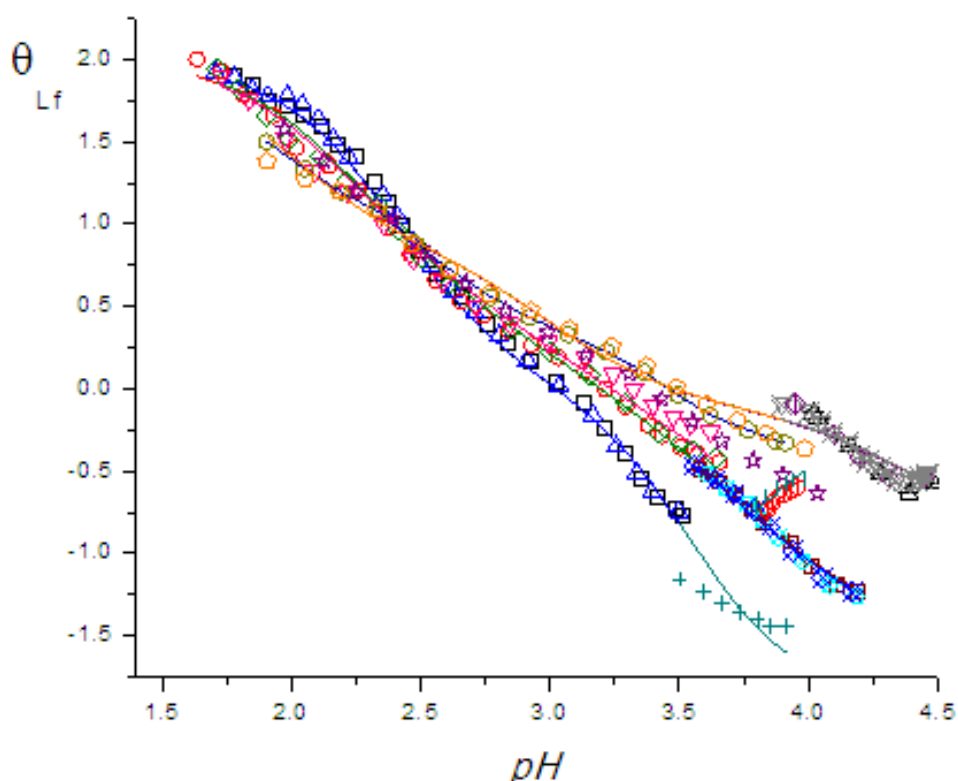


Figura 12. Datos $\theta_{Lf}(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, para las diversas relaciones R empleadas.

En la **figura 13**, se muestran los resultados de este sistema al minimizar la función $\theta_B(pH)$. En este caso θ_B representa el número medio de moles de protones asociados por mol de $V(V)$, se observa un muy buen ajuste del modelo de especies propuesto (curvas continuas) con los datos experimentales (puntos). Las curvas presentan un comportamiento algo diferente al mostrado en la **figura 11**, este comportamiento es un aspecto netamente matemático, pues al aumentar la relación R , aumentamos la concentración del ligando y esto afecta al numerador en la expresión de θ_B , mientras que el denominador B (concentración de $V(V)$) se mantiene constante.

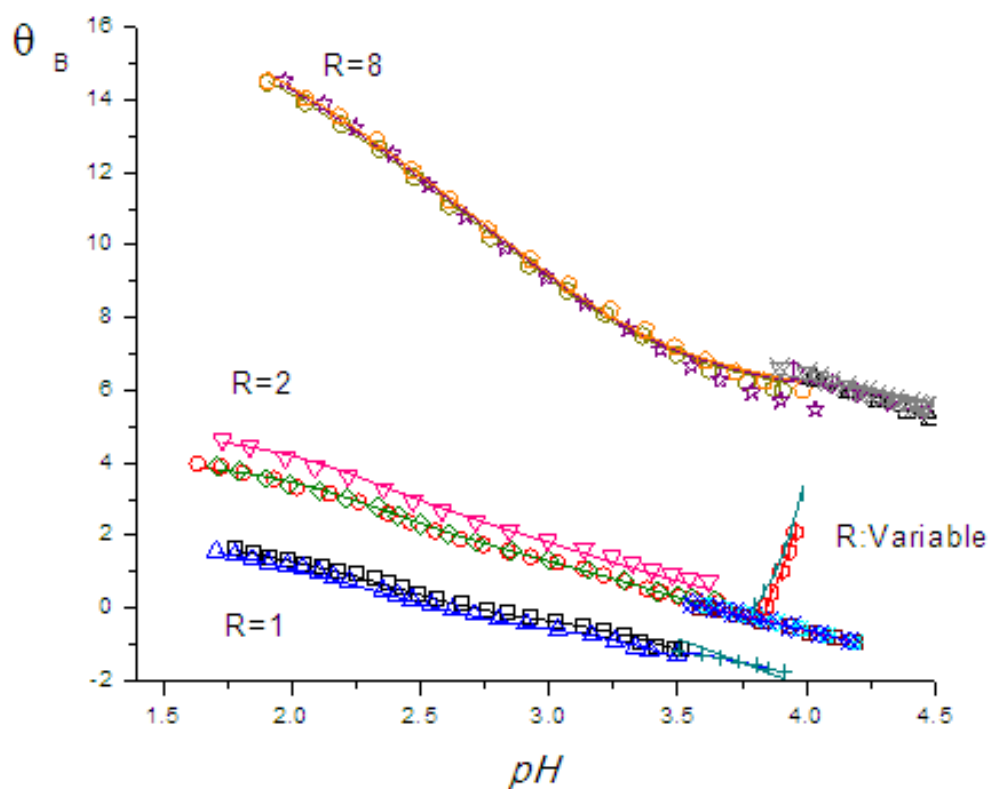


Figura 13. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ - V(IV,V)- α -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, para las diversas relaciones R empleadas.

Se minimizó la función $\theta_{Bi}(pH)$, la **figura 14** muestra los resultados obtenidos, para este caso. El comportamiento de los datos, es similar al mostrado en la **figura 12**, donde las curvas se separan a $pH \geq 3$.

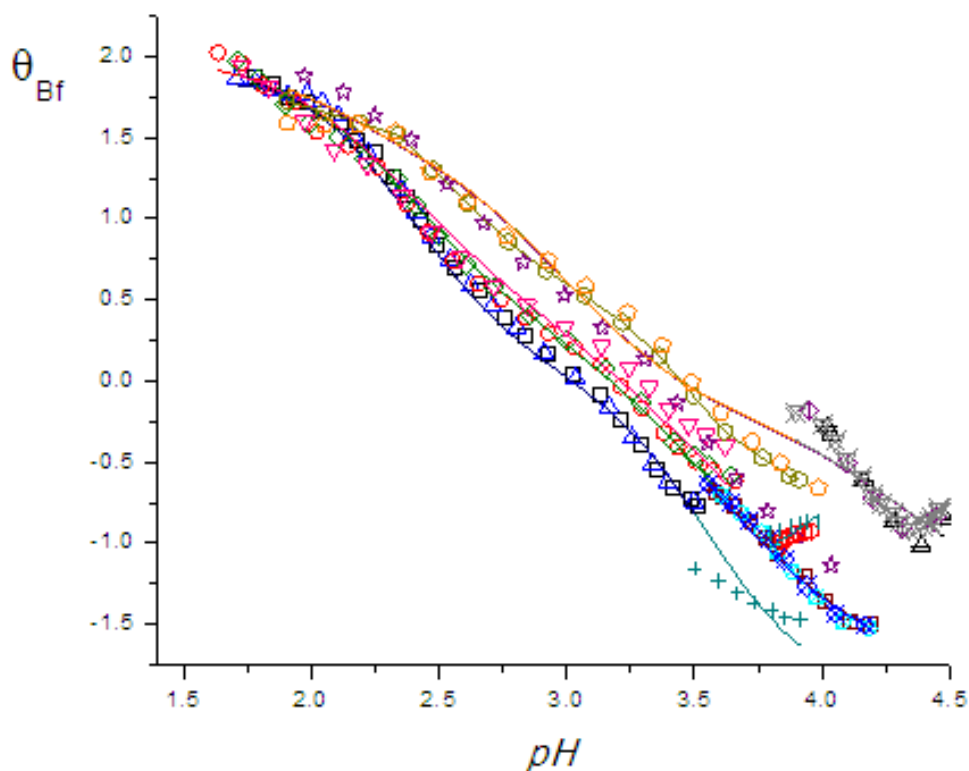


Figura 14. Datos $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, para las diversas relaciones R empleadas.

En la **figura 15**, se muestran los resultados de este sistema al minimizar la función $\theta_c(pH)$. En este caso θ_c representa el número medio de moles de protones asociados por mol de V(IV), se observa un muy buen ajuste del modelo de especies propuesto (curvas continuas) con los datos experimentales (puntos). Las curvas presentan un comportamiento similar al mostrado en la **figura 13**; se separan al aumentar la relación R .

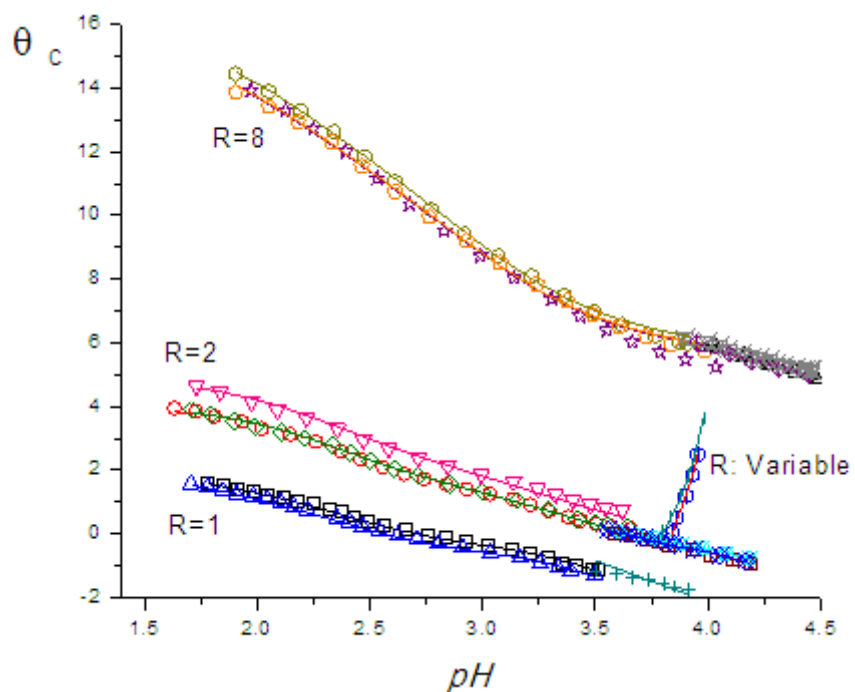


Figura 15. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ - V(IV,V)- α -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, para las diversas relaciones R empleadas.

La **figura 16**, muestra los resultados al minimizar $\theta_{Ci}(pH)$. Similarmente al caso anterior, las curvas $\theta_{Ci}(pH)$, son similares a las de la función $\theta_{Bf}(pH)$, **figura 14**.

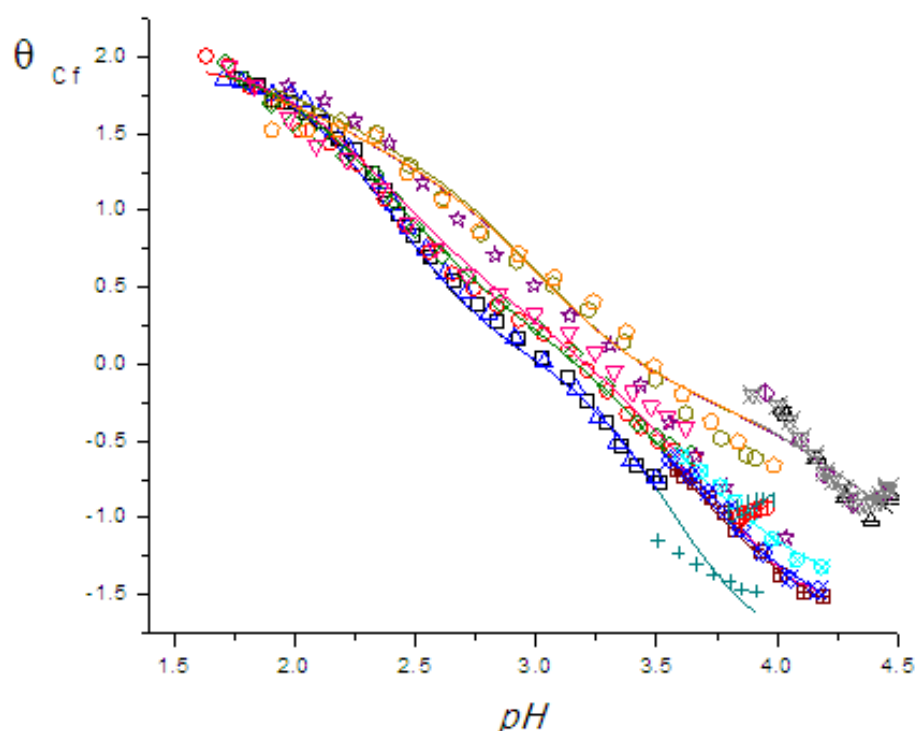


Figura 16. Datos $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, para las diversas relaciones R empleadas.

Finalmente a partir de las constantes dadas en la **tabla 15** fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para cada una de las relaciones R empleadas, **figuras 17-20**, en términos de la concentración c_{pqrs} (mM) (pH).

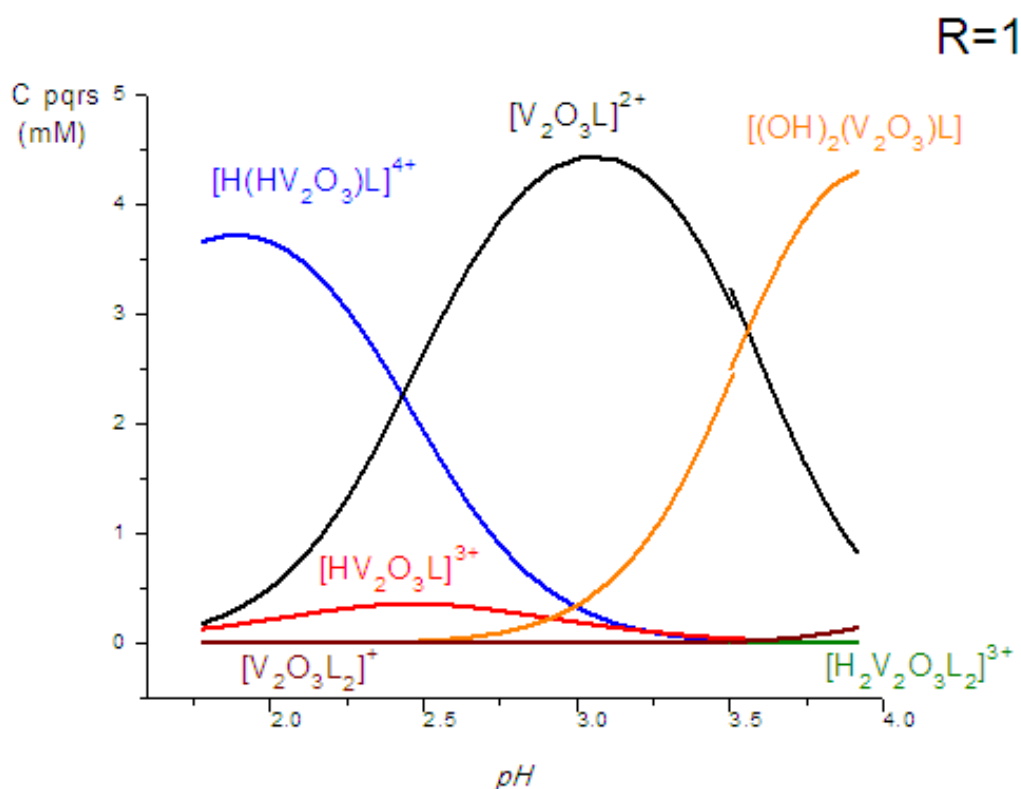


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, para la relación $R= 1$. $[B] \approx 6\text{mM}$; $[C] \approx 6\text{mM}$; $[L] \approx 6\text{m}$.

En la figura anterior se observa la gran abundancia de los complejos $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$, $[V_2O_3L]^{2+}$ y $[(OH)_2V_2O_3L]$. A pH muy ácidos el complejo $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$, es muy abundante, la especie $[HV_2O_3L]^{3+}$, está en pequeña cantidad y la proporción del complejo $[V_2O_3L_2]^+$, es casi despreciable. En el intervalo $2.25 \leq pH \leq 3.25$ el complejo $[V_2O_3L]^{2+}$ es el más abundante de todo el sistema y para valores de $pH \geq 3$ la hidroxoespecie $[(OH)_2V_2O_3L]$ se hace predominante; la concentración del complejo $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ es prácticamente despreciable en esta región.

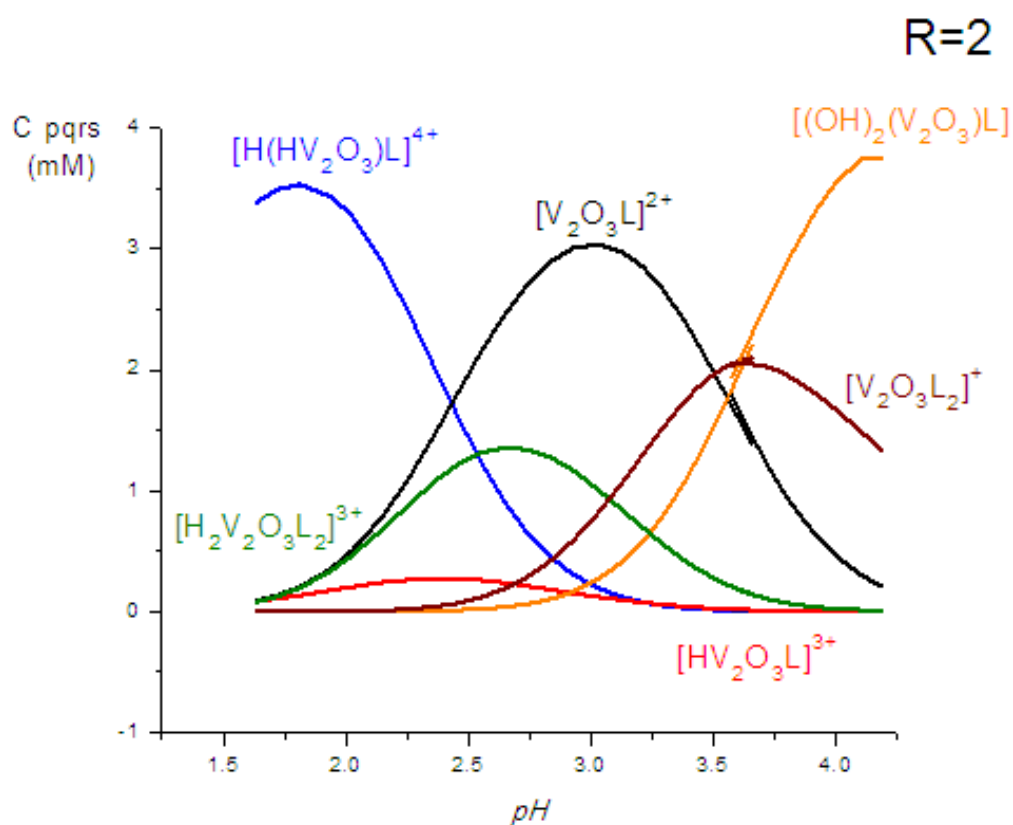


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(IV,V)- α -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C), para la relación $R= 2$. $[B] \approx 6mM$; $[C] \approx 6mM$; $[L] \approx 12mM$

Al pasar a $R= 2$ se observa una disminución en la concentración del complejo $[V_2O_3L]^{2+}$, mientras que las concentraciones de los complejos $[V_2O_3L_2]^+$ y $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ aumentaron considerablemente. La concentración de la especie $[HV_2O_3L]^{3+}$, permanece prácticamente igual, similarmente para los complejos $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$ y $[(OH)_2V_2O_3L]$.

En la **figura 19**, se muestra el diagrama de distribución de especies correspondiente a la relación $R = 8$.

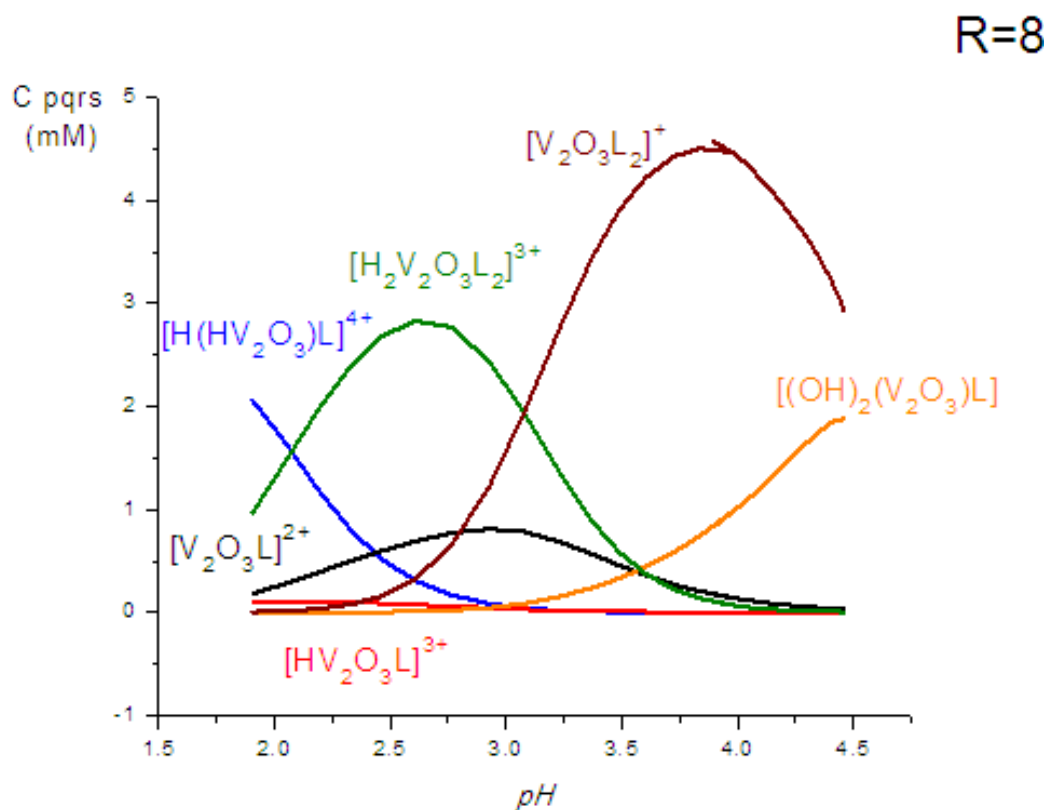


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a $25^\circ C$, para la relación $R=8$. $[B] \approx 6mM$; $[C] \approx 6mM$; $[L] \approx 46mM$.

En la figura anterior se observa la gran abundancia del complejo $[V_2O_3L_2]^+$, en detrimento de la concentración de los complejos $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$, $[V_2O_3L]^{2+}$ y $[(OH)_2V_2O_3L]$. La concentración del complejo $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ aumentó apreciablemente y la concentración de la especie $[HV_2O_3L]^{3+}$ es casi despreciable. La concentración de la hidroxoespecie $[(OH)_2V_2O_3L]$ disminuyó marcadamente. La presencia de exceso de

ligando (una concentración ocho veces más alta) respecto de ión valencia mixta favoreció la formación de complejos con dos moléculas de ligando.

La **figura 20** muestra el diagrama de distribución de especies para la relación R variable, por ello la gráfica esta expresada como c_{pqr} (mM) (R). En este caso la concentración de ligando α -alanina cambia a lo largo de todo el experimento. El rango de pH que se pudo emplear fue $3.8 \leq pH \leq 3.9$, por problemas de inestabilidad en los potenciales medidos.

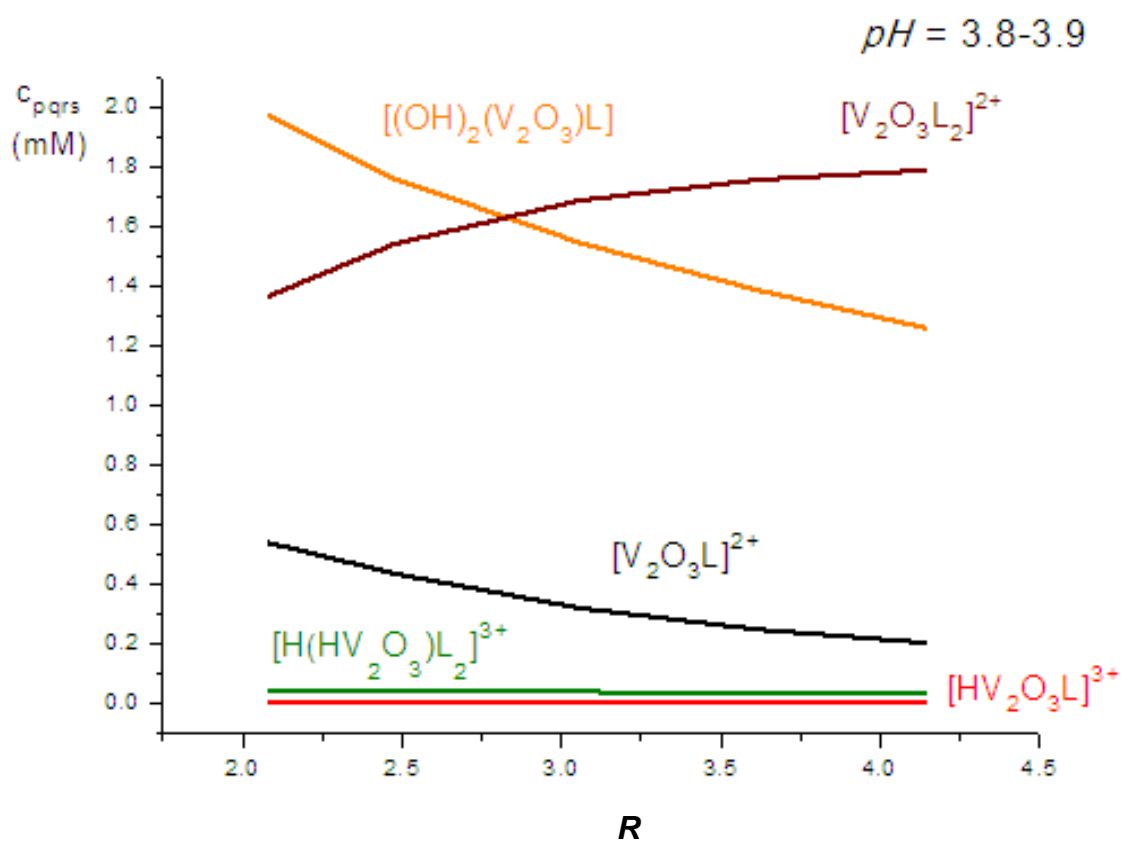


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(IV,V)- α -alanina, obtenidas en KCl 3.0 M a $25^\circ C$, para la relación $2 \leq R \leq 8$ y $3.8 \leq pH \leq 3.9$.

Los complejos $[V_2O_3L_2]^+$ y $[(OH)_2V_2O_3L]$ muestran la mayor proporción a lo largo de todo el intervalo de pH empleado, para este caso. La especie $[H_2V_2O_3L]^{4+}$, no se encuentra presente. El complejo $[V_2O_3L]^{2+}$ se encuentra en muy baja concentración y finalmente la concentración del complejo $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ y la concentración de la especie $[HV_2O_3L]^{3+}$ es prácticamente despreciable.

La **tabla 16** muestra a modo comparativo los valores de las constantes de estabilidad β_{pqrs} para los complejos reportados en la bibliografía de los sistemas H^+ - V(IV,V) - glicina⁵⁵, H^+ - V(IV,V) - valina⁵⁶, H^+ - V(IV,V) - β -alanina⁵⁴ y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 17. Tabla comparativa de las constantes de estabilidad β_{pqrs} de los complejos formados en los sistemas H^+ - V(IV,V) - glicina, H^+ - V(IV,V) - valina, H^+ - V(IV,V) - β -alanina, con las obtenidas en este trabajo (sistema H^+ -V(IV,V) - α -alanina) en las mismas condiciones KCl 3.0 M a 25 °C

Especies	$\log \beta_{pqrs}$			
	Glycina	α -alanina	Valina	β -alanina
$[H(HV_2O_3)L]^{4+}$	-	35.77 (3)	35.62(4)	-
$[HV_2O_3L]^{3+}$	32.6(1)	32.5(<32.8) ^a	33.1(1)	39.8(1)
$[V_2O_3L]^{2+}$	29.2(3)	30.91 (2)	-	Máx 36.1
$[(OH)V_2O_3L]^+$	26.7(1)	-	27.42(9)	32.8(9)
$[(OH)_2V_2O_3L]$	22.6(2)	23.79 (3)	23.1(<23,3) ^a	28.38(8)
$[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$	-	46.0 (1)	45.6(2)	52.75(7)
$[(OH)_3V_2O_3L]^{-1}$	-	-	18.5(<18.8) ^a	-
$[HV_2O_3L_2]^{2+}$	41.08(2)	-	43.30(5)	-
$[V_2O_3L_2]^+$	-	39.9(1)	-	-
$OHV_2O_3L_2$	-	-	36.12(1)	-
$\sigma(\theta_L)$	0.025 ₆	0.042	0.0258 ₆	0.15
pH	1.7 - 4	2.0 – 4.5	2.0 – 4.5	1.5 – 5.0
Referencias	55	Este trabajo	56	54

^a constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

Se observan diferencias en el modelo de especies de todos los sistemas mostrados. Sin embargo, las constantes obtenidas en las especies comunes en los sistemas glicina, α -alanina y valina son bastante similares entre sí, con la siguiente tendencia para el $\log \beta_{pqrs}$ de la especie (A) $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$, valina > α -alanina > glicina, mientras que para la especie (B) $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]$ la tendencia es α -alanina > valina > glicina. En función de estos datos, suponiendo que en la especie (A) el ligando está coordinado de manera monodentado, mientras que para la especie (B) el ligando está formando quelato, tenemos que para la especie (A) la constante aumenta a medida que la cadena R del aminoácido es mayor (H para la glicina, $-\text{CH}_3$ para la α -alanina, y isopropilo para la valina) (ver **figura 21**), esto se atribuye a los efectos inductivos de dichas cadenas, pero cuando se considera la formación del quelato ya los efectos estéricos comienzan a tener gran importancia y por ende el orden es el mostrado.

Respecto a los sistemas α -alanina y β -alanina (Ver **figura 21**) se observan diferencias en el modelo de especies y en las constantes obtenidas en las especies comunes entre sí. Las diferencias son notorias y pueden atribuirse a que la β -alanina forma anillos quelatos de 6 miembros mientras que la α -alanina los forma de 5 miembros, lo que nos indica que el ion vanadio valencia mixta (IV-V) forma complejos más estables con ligandos quelatantes que formen anillos de 6 miembros frente a aquellos que forman anillos de 5 miembros.

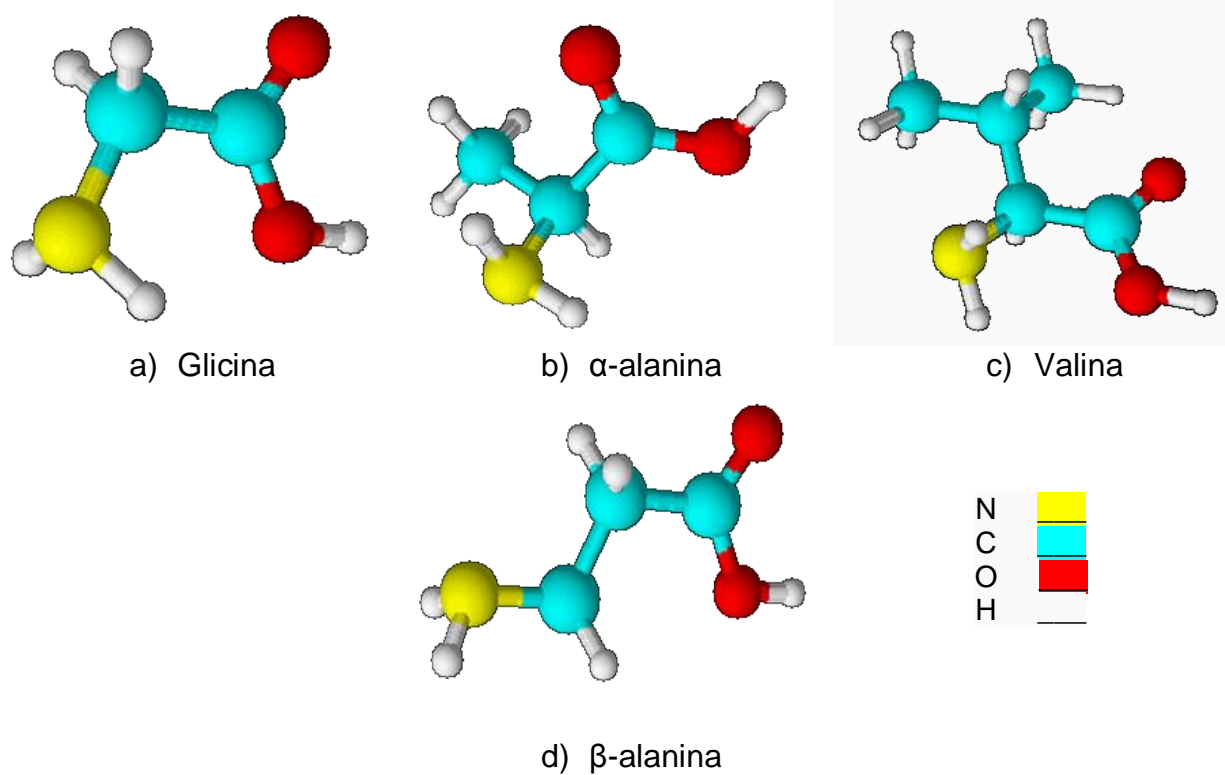


Figura 21. Estructuras de los aminoácidos Glicina, α -alanina, Valina y β -alanina

Las **figuras 22 y 23**, muestran las posibles estructuras propuestas para los complejos formados en el sistema H^+ - V(IV,V) - α -alanina (KCl 3.0 M a 25 °C).

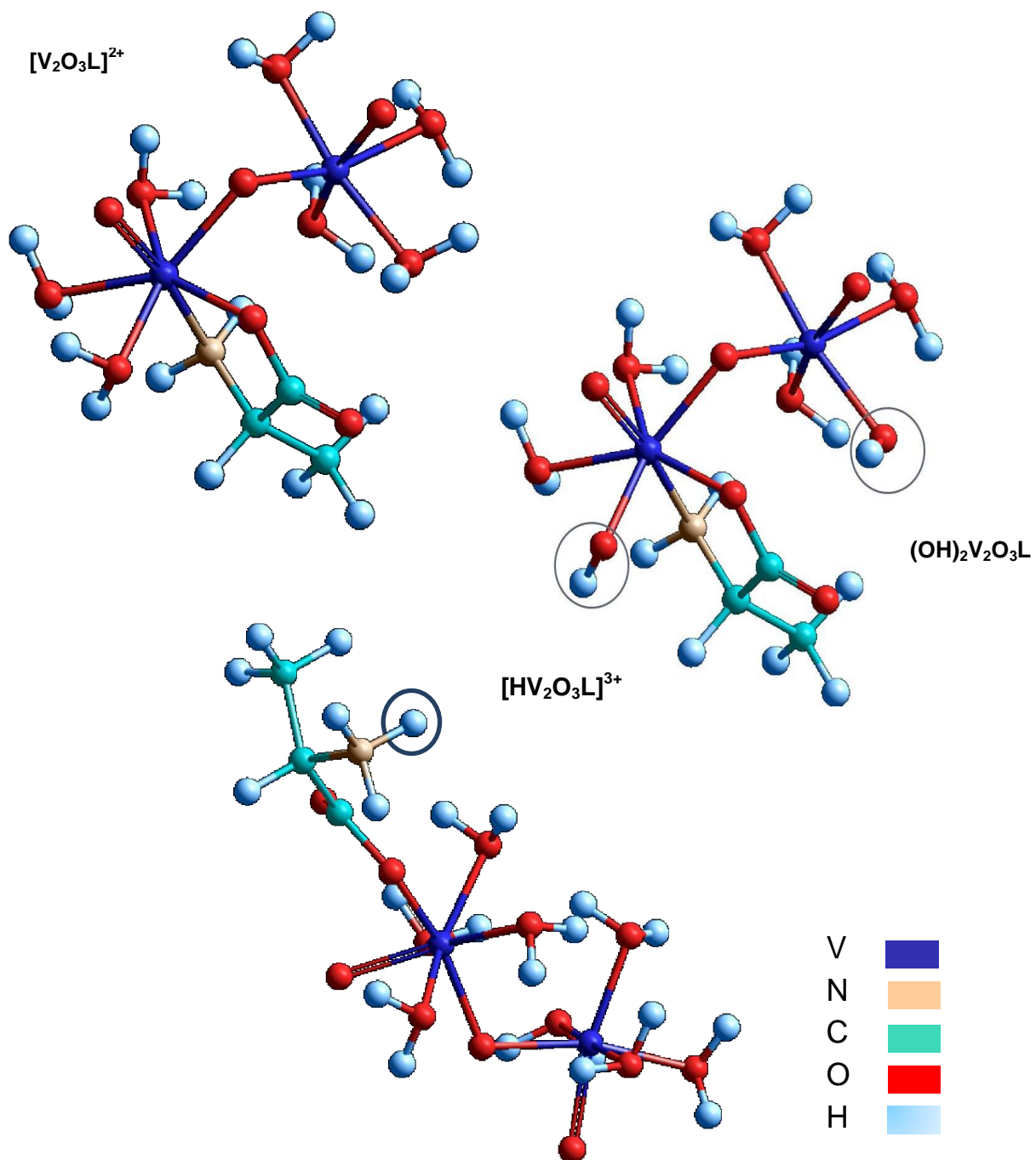


Figura 22. Estructuras propuestas para los complejos $[V_2O_3L]^{2+}$, $(OH)_2V_2O_3L$ y $[HV_2O_3L]^{3+}$.

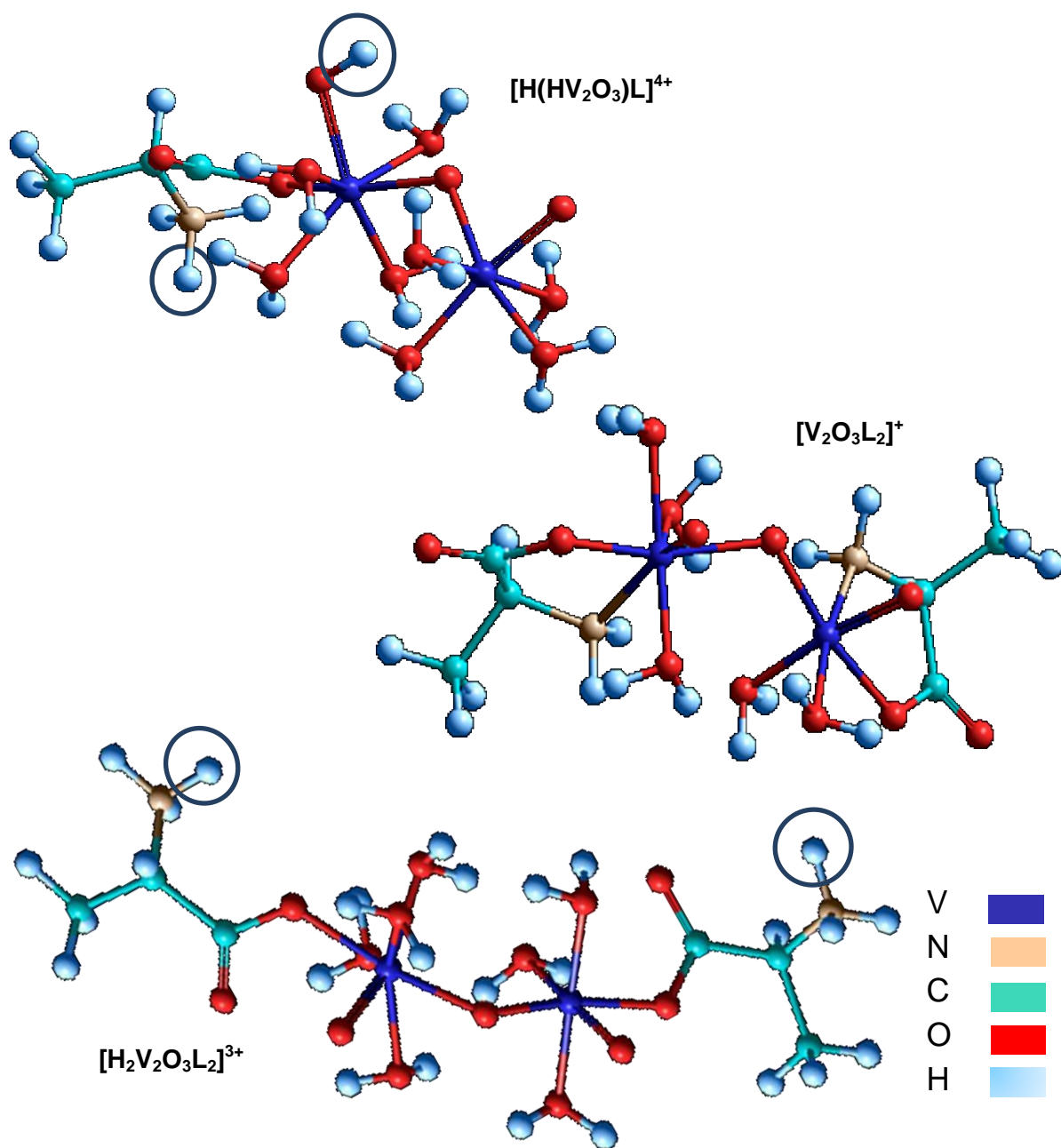


Figura 23. Estructuras propuestas para los complejos $[\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{4+}$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$ y $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{3+}$.

6. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez de la α -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, las cuales son, $\log \beta_{p00r(1)} = 9.86(1)$ y $\log \beta_{p00r(2)} = 12.57(1)$.
- En el estudio del sistema $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, el modelo de especies que mejor ajusto a este sistema fue: $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$, $[HV_2O_3L]^{3+}$, $[V_2O_3L]^{2+}$, $[(OH)_2V_2O_3L]$, $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ y $[V_2O_3L_2]^+$.
- Se determinaron las constantes de estabilidad de las especies $[H_2V_2O_3L]^{4+}$, ($\log \beta_{pqrs} = 35.77(3)$), $[HV_2O_3L]^{3+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 32.5 > 32.8$), $[V_2O_3L]^{2+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 30.91(2)$), $[(OH)_2V_2O_3L]$ ($\log \beta_{pqrs} = 23.79(3)$), $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 46.0(1)$), y $[V_2O_3L_2]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 39.9(1)$) obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.
- Al comparar los sistemas $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina y $H^+ - V(IV,V) - \beta$ -alanina, se observan diferencias en el modelo de especies y en los valores de las constantes para los complejos comunes en ambos sistemas, donde las constantes para el sistema $H^+ - V(IV,V) - \beta$ -alanina son siempre mayores, indicando que el ion valencia mixta (IV-V) forma complejos más estables con ligandos quelatantes que formen anillos de 6 miembros frente a aquellos que forman anillos de 5 miembros.
- Al comparar los sistemas $H^+ - V(IV,V) - \text{glycina}$, $H^+ - V(IV,V) - \alpha$ -alanina y $H^+ - V(IV,V) - \text{valina}$, se observan diferencias tanto en el modelo de especies como en los valores de las constantes de estabilidad para los complejos comunes en los sistemas.

7. APÉNDICE

7.1 Sistema H- α -alanina

Experimento 1 [KOH]= 0.098 M [HCl]= 0.097 M $E_0= 411.43$ $J_H = 3.80$

v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.05	-105.3	8.719	0.9039	0.9322	0.0283
0.10	-115.5	8.884	0.8782	0.9038	0.0256
0.15	-128.8	9.101	0.8532	0.8507	-0.0025
0.20	-133.9	9.186	0.8276	0.8243	-0.0033
0.25	-138.1	9.255	0.802	0.7999	-0.0022
0.35	-145.5	9.378	0.751	0.7506	-0.0004
0.40	-148.8	9.434	0.7256	0.7261	0.0005
0.45	-151.6	9.48	0.7001	0.7042	0.0041
0.50	-156.5	9.562	0.6754	0.6634	-0.012
0.55	-158.9	9.603	0.65	0.6424	-0.0076
0.60	-162.6	9.665	0.6252	0.6089	-0.0163
0.65	-166.5	9.73	0.6008	0.5724	-0.0284
0.70	-168.2	9.759	0.5755	0.5563	-0.0192
0.75	-171.7	9.818	0.5512	0.5226	-0.0286
0.80	-173.4	9.846	0.5261	0.5062	-0.0199
0.85	-175.0	9.873	0.5009	0.4907	-0.0103
0.90	-178.1	9.925	0.477	0.4607	-0.0163
0.95	-179.4	9.947	0.4518	0.4482	-0.0036
1.00	-180.9	9.973	0.4269	0.4338	0.0069
1.05	-183.4	10.015	0.4029	0.4102	0.0072
1.10	-184.7	10.037	0.378	0.398	0.02
1.15	-186.1	10.06	0.3533	0.3851	0.0318
1.20	-188.7	10.104	0.33	0.3615	0.0315
1.25	-190.0	10.126	0.3053	0.3499	0.0446

Experimento 2 [KOH]= 0.098 M [HCl]= 0.097 M $E_0= 411.15$ $J_H = 3.80$

v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.15	-130.4	9.301	0.7254	0.7826	0.0572
0.20	-135.9	9.364	0.7059	0.757	0.0511
0.25	-144.6	9.47	0.6869	0.7092	0.0223

Continuación Experimento 2					
v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.30	-148.4	9.519	0.6674	0.6852	0.0178
0.40	-154.6	9.601	0.6285	0.6435	0.015
0.45	-157.6	9.642	0.6091	0.6215	0.0123
0.50	-160.1	9.677	0.5897	0.6024	0.0128
0.55	-162.6	9.713	0.5703	0.5824	0.0121
0.60	-167.1	9.777	0.5517	0.5461	-0.0056
0.65	-169.1	9.806	0.5324	0.5295	-0.0029
0.70	-172.9	9.862	0.5139	0.4973	-0.0165
0.75	-174.8	9.89	0.4947	0.481	-0.0136
0.80	-176.5	9.916	0.4754	0.4664	-0.009
0.85	-180.0	9.968	0.4572	0.4365	-0.0207
0.90	-181.6	9.993	0.4381	0.4226	-0.0155
0.95	-183.3	10.019	0.4192	0.408	-0.0112
1.00	-184.9	10.044	0.4002	0.3942	-0.006
1.05	-187.8	10.089	0.3823	0.3696	-0.0126
1.10	-189.2	10.111	0.3634	0.3579	-0.0054
1.14	-192.3	10.16	0.3501	0.3325	-0.0176

Experimento 3 [KOH]= 0.098 M [HCl]= 0.097 M $E_0= 411.04$ $J_H = 3.80$

v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.06	94.2	5.224	0.9791	1.0031	0.024
0.11	127.8	4.656	0.9981	1.0113	0.0132
0.16	154	4.213	1.0136	1.0309	0.0173
0.21	161	4.094	1.0321	1.0401	0.008
0.26	172.9	3.893	1.0463	1.0623	0.016
0.31	177.8	3.81	1.0636	1.0744	0.0108
0.36	181.9	3.741	1.0809	1.0862	0.0053
0.41	188.1	3.636	1.0947	1.1072	0.0125
0.46	191	3.587	1.1118	1.1185	0.0066
0.51	193.8	3.54	1.1286	1.1303	0.0017
0.55	196.3	3.498	1.1412	1.1418	0.0006
0.60	200.6	3.425	1.1536	1.1634	0.0098
0.65	202.7	3.389	1.17	1.1749	0.0048
0.70	204.5	3.359	1.1868	1.1852	-0.0016

Continuación Experimento 3					
v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.75	208.1	3.298	1.1979	1.2073	0.0094
0.80	210.4	3.259	1.2119	1.2224	0.0105
0.85	212.6	3.222	1.2255	1.2375	0.012
0.90	214	3.198	1.2416	1.2476	0.0059
0.95	216.2	3.161	1.2541	1.2638	0.0098
1.00	217.6	3.137	1.2693	1.2746	0.0052
1.15	222.4	3.056	1.3097	1.3133	0.0036
1.30	226.7	2.984	1.3481	1.3504	0.0022
1.45	228.7	2.95	1.3985	1.3683	-0.0302
1.55	232.5	2.886	1.4124	1.4033	-0.0091
1.75	236.6	2.816	1.461	1.4423	-0.0187
2.00	242.5	2.717	1.503	1.4994	-0.0035
2.25	247.2	2.637	1.5454	1.545	-0.0004
2.50	251.3	2.568	1.5848	1.5842	-0.0006
2.75	255	2.505	1.6201	1.6187	-0.0013
3.00	258	2.455	1.6597	1.6459	-0.0138
3.25	261.4	2.397	1.6801	1.6755	-0.0046
3.49	264.1	2.351	1.7042	1.6981	-0.006
3.74	266.9	2.304	1.7198	1.7206	0.0008
3.99	269.3	2.264	1.7388	1.739	0.0003
4.49	273.5	2.193	1.7743	1.7693	-0.005
4.99	277.3	2.128	1.7958	1.7945	-0.0013
5.49	280.6	2.072	1.8135	1.8147	0.0012
5.99	283.5	2.024	1.8318	1.8308	-0.001
6.98	288.5	1.94	1.8437	1.8564	0.0127
7.98	292.5	1.873	1.8599	1.8744	0.0145
8.97	295.7	1.819	1.8857	1.8875	0.0018
9.97	298.6	1.77	1.8927	1.8982	0.0055

Experimento 4 [KOH]= 0.098 M [HCl]= 0.097 M $E_o= 409.54$ $J_H = 3.80$

v (mL)	E (mV)	pH	q_L	q_L^*	fel
0.06	83.4	5.401	0.9926	1.002	0.0094
0.11	138.4	4.471	1.0083	1.0172	0.009
0.16	156.4	4.167	1.0233	1.0341	0.0109

Continuación Experimento 4					
v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.21	162.4	4.066	1.0406	1.0427	0.0021
0.26	172.6	3.893	1.0545	1.0623	0.0078
0.31	176.2	3.832	1.0716	1.071	-0.0007
0.36	182.9	3.719	1.0852	1.0902	0.005
0.41	185.4	3.677	1.1023	1.0985	-0.0038
0.46	190.7	3.587	1.1152	1.1184	0.0032
0.51	192.7	3.553	1.1321	1.1268	-0.0053
0.55	196.9	3.482	1.1408	1.1461	0.0053
0.60	199.9	3.432	1.1547	1.1612	0.0065
0.65	201.7	3.401	1.1707	1.1709	0.0002
0.70	205	3.346	1.1826	1.1899	0.0073
0.75	206.3	3.324	1.1991	1.1978	-0.0012
0.90	212.2	3.224	1.2407	1.2368	-0.0039
1.05	217.5	3.134	1.28	1.2761	-0.0039
1.20	222.1	3.056	1.3181	1.3132	-0.0049
1.35	226.4	2.984	1.3537	1.3503	-0.0034
1.50	230.3	2.918	1.3876	1.3856	-0.002
1.75	236.4	2.815	1.4377	1.4432	0.0055
2.00	241.2	2.734	1.4884	1.4896	0.0012
2.25	245.6	2.659	1.534	1.5324	-0.0016
2.50	249.6	2.592	1.5751	1.5709	-0.0042
2.75	253.8	2.521	1.6024	1.6104	0.008
3.00	256.8	2.47	1.6413	1.6378	-0.0035
3.25	260.1	2.414	1.6653	1.6669	0.0016
3.49	262.8	2.368	1.6904	1.6898	-0.0005
3.99	268.3	2.275	1.7191	1.7337	0.0146
4.49	272.4	2.206	1.7603	1.7637	0.0034
4.99	276.2	2.142	1.7858	1.7893	0.0035
5.99	282.5	2.035	1.8212	1.8272	0.006
6.98	287.5	1.951	1.8409	1.8533	0.0124
7.98	291.4	1.885	1.8733	1.8713	-0.002
8.97	294.8	1.827	1.8858	1.8854	-0.0004
9.97	297.7	1.778	1.8989	1.8964	-0.0025

Experimento 5 [KOH]= 0.098 M [HCl]= 0.097 M $E_0 = 410.26$ $J_H = 3.75$

v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.06	95.6	5.199	0.9913	1.0032	0.012
0.11	132.9	4.569	1.0086	1.0138	0.0052
0.16	158.4	4.138	1.0223	1.0364	0.0141
0.21	165.7	4.014	1.0392	1.0478	0.0087
0.26	171.4	3.918	1.056	1.059	0.0031
0.31	180.4	3.766	1.0689	1.0818	0.0129
0.36	184	3.705	1.0854	1.0929	0.0075
0.41	187.4	3.648	1.1016	1.1047	0.0031
0.46	190.3	3.599	1.118	1.1158	-0.0022
0.51	195.5	3.511	1.13	1.1382	0.0082
0.55	197.7	3.473	1.1421	1.1487	0.0065
0.60	199.9	3.436	1.158	1.1598	0.0019
0.65	203.9	3.369	1.1691	1.1819	0.0127
0.70	205.7	3.338	1.1848	1.1925	0.0077
0.75	207.4	3.309	1.2004	1.203	0.0026
0.90	213.4	3.208	1.2419	1.2434	0.0015
1.05	218.6	3.12	1.2818	1.2826	0.0008
1.20	223.2	3.042	1.3201	1.3203	0.0002
1.35	227.5	2.97	1.3556	1.3578	0.0021
1.50	231.3	2.905	1.3901	1.3924	0.0023
1.75	236.4	2.819	1.449	1.4406	-0.0084
2.00	241.5	2.733	1.498	1.49	-0.0081
2.25	246.1	2.655	1.5418	1.5347	-0.0071
2.50	250.3	2.584	1.5801	1.575	-0.0051
2.75	253.8	2.525	1.6196	1.6079	-0.0116
3.00	257.6	2.461	1.6432	1.6426	-0.0006
3.25	260.4	2.413	1.678	1.6672	-0.0108
3.49	263.5	2.361	1.6928	1.6934	0.0007
3.99	268.6	2.275	1.7324	1.7339	0.0015
4.49	272.9	2.202	1.7662	1.7653	-0.0009
4.99	276.7	2.138	1.7905	1.7908	0.0003
5.49	280	2.082	1.8111	1.8113	0.0002
5.99	282.9	2.033	1.829	1.828	-0.0011
6.98	287.9	1.949	1.8467	1.8539	0.0072
7.98	291.8	1.883	1.8775	1.8719	-0.0056

Continuación Experimento 5					
v (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
8.97	295.3	1.824	1.8833	1.8861	0.0028
9.97	298.3	1.774	1.8822	1.8974	0.0151

7.2 Sistema H^+ - V(IV,V) - α -alanina

Experimento	[HCl]tit (M)	[B= V^V](M)	[C= V^{IV}](M)	VT (mL)	Eo	jH
1	0.09765	0.005856	0.005912	40.83	402.3	4.26

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel	θ_B	θ_B^*	fel	θ_C	θ_C^*	fel
0.0	194.8	3.51	-1.1708	-1.2658	-0.0951	-1.115	-1.1848	-0.0698	-1.1044	-1.1701	-0.0657
0.1	196.2	3.486	-1.1311	-1.2088	-0.0777	-1.0772	-1.1311	-0.0538	-1.067	-1.1172	-0.0502
0.3	200.4	3.415	-1.0561	-1.0445	0.0116	-1.0058	-0.9766	0.0292	-0.9963	-0.9651	0.0312
0.6	204.1	3.352	-0.9388	-0.911	0.0278	-0.8941	-0.8517	0.0424	-0.8856	-0.8423	0.0433
1.0	208.1	3.285	-0.7818	-0.7808	0.001	-0.7446	-0.7307	0.0139	-0.7375	-0.7234	0.0141
1.4	212.8	3.205	-0.6305	-0.6469	-0.0164	-0.6005	-0.6072	-0.0068	-0.5948	-0.6023	-0.0075
1.8	217.3	3.129	-0.4824	-0.5354	-0.053	-0.4594	-0.5054	-0.046	-0.4551	-0.5025	-0.0474
2.2	223.5	3.024	-0.3505	-0.3992	-0.0488	-0.3338	-0.3829	-0.0492	-0.3306	-0.3825	-0.0519
2.6	229.6	2.921	-0.2289	-0.271	-0.0421	-0.218	-0.2698	-0.0517	-0.216	-0.2715	-0.0555
3.0	234.8	2.833	-0.1113	-0.1547	-0.0434	-0.106	-0.1685	-0.0625	-0.105	-0.1719	-0.067
3.4	239.5	2.754	0.0004	-0.0368	-0.0372	0.0004	-0.0665	-0.0669	0.0004	-0.0713	-0.0717
4.0	245.5	2.652	0.1618	0.1375	-0.0243	0.1541	0.0847	-0.0694	0.1527	0.0786	-0.0741
4.6	250.9	2.561	0.3094	0.3176	0.0082	0.2946	0.2432	-0.0515	0.2919	0.2362	-0.0557
5.2	255.4	2.485	0.4532	0.4804	0.0272	0.4316	0.3891	-0.0425	0.4275	0.3818	-0.0457
5.8	258.9	2.426	0.604	0.6107	0.0067	0.5753	0.5083	-0.0669	0.5698	0.5008	-0.069
6.4	262	2.374	0.7517	0.7258	-0.0259	0.7159	0.6155	-0.1004	0.7091	0.608	-0.1011
7.0	265.5	2.314	0.8681	0.8521	-0.0161	0.8268	0.7354	-0.0914	0.819	0.7279	-0.0911
7.8	269.3	2.25	1.0291	0.9817	-0.0474	0.9801	0.8611	-0.1189	0.9708	0.8536	-0.1172
8.6	273.8	2.174	1.1188	1.1225	0.0037	1.0655	1.0009	-0.0646	1.0554	0.9932	-0.0622

Continuación Experimento 1											
V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel	θ_B	θ_B^*	fel	θ_C	θ_C^*	fel
9.5	277.6	2.11	1.2423	1.2307	-0.0116	1.1831	1.1103	-0.0728	1.1719	1.1024	-0.0695
10.5	281.8	2.039	1.3262	1.3414	0.0153	1.263	1.2237	-0.0393	1.251	1.2152	-0.0358
11.5	285.2	1.981	1.4175	1.4267	0.0092	1.35	1.3113	-0.0386	1.3372	1.3023	-0.0349
12.9	289.7	1.906	1.4882	1.5335	0.0453	1.4173	1.421	0.0037	1.4039	1.411	0.0071
14.4	293.1	1.849	1.6248	1.6098	-0.015	1.5474	1.4992	-0.0481	1.5327	1.4884	-0.0443
16.4	297.3	1.778	1.7276	1.6947	-0.0329	1.6453	1.5861	-0.0592	1.6297	1.5742	-0.0555

Experimento	[KOH]tit (M)	[B=V ^{iv}](M)	[C=V ^{iv}](M)	VT (mL)	Eo	jH
10	0.09793	0.006003	0.006011	39.83	401.7	5.86

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel	θ_B	θ_B^*	fel	θ_C	θ_C^*	fel
0.00	189.4	3.577	0.0264	0.0405	0.0141	0.0517	0.0646	0.0129	0.0516	0.068	0.0164
0.11	187.6	3.608	0.0049	0.0109	0.0061	0.0095	0.0064	-0.0031	0.0095	0.0093	-0.0002
0.26	185.2	3.648	-0.0247	-0.0272	-0.0025	-0.0484	-0.0691	-0.0207	-0.0483	-0.067	-0.0187
0.51	181	3.719	-0.0743	-0.0901	-0.0158	-0.1453	-0.1944	-0.0491	-0.1451	-0.1937	-0.0486
0.76	177.6	3.777	-0.1246	-0.1371	-0.0125	-0.2439	-0.2886	-0.0447	-0.2435	-0.2888	-0.0453
1.01	174.9	3.822	-0.1756	-0.1721	0.0035	-0.3436	-0.3587	-0.0151	-0.3431	-0.3596	-0.0165
1.35	168.8	3.925	-0.2441	-0.2453	-0.0012	-0.4776	-0.5039	-0.0263	-0.4769	-0.5052	-0.0283
1.75	163.9	4.008	-0.3261	-0.3047	0.0214	-0.638	-0.6178	0.0202	-0.6372	-0.6174	0.0197
2.15	158.1	4.106	-0.4081	-0.3955	0.0126	-0.7985	-0.7827	0.0158	-0.7975	-0.7748	0.0227
2.50	153.3	4.187	-0.4802	-0.5199	-0.0397	-0.9396	-1.001	-0.0613	-0.9384	-0.978	-0.0396

Experimento	[α -ala]tit (M)	[B=V ^{iv}](M)	[C=V ^{iv}](M)	VT (mL)	Eo	jH
16	0.04954	0.005815	0.004888	40.98	402.64	2.50

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel	θ_B	θ_B^*	fel	θ_C	θ_C^*	fel
10.0	175.2	3.841	0.0134	-0.0157	-0.0291	0.0278	-0.0545	-0.0822	0.0331	-0.0669	-0.1
11.9	173.9	3.863	0.1711	0.1626	-0.0085	0.4232	0.3744	-0.0488	0.5035	0.4419	-0.0615
14.7	171.6	3.902	0.3293	0.3347	0.0054	1.0064	0.9888	-0.0176	1.1973	1.1712	-0.0261
17.4	169.7	3.934	0.4336	0.4465	0.0129	1.5685	1.5773	0.0088	1.866	1.8702	0.0042
19.9	168.4	3.956	0.5048	0.5231	0.0183	2.0885	2.124	0.0355	2.4846	2.5198	0.0352

Experimento	[α -ala]tit (M)	[B= V^v](M)	[C= V^{iv}](M)	VT (mL)	E _o	jH
17	0.04954	0.005822	0.005056	40.93	403.06	2.50

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel	θ_B	θ_B^*	fel	θ_C	θ_C^*	fel
10.0	178.1	3.798	0.0184	-0.0049	-0.0234	0.0383	-0.0307	-0.069	0.0441	-0.0366	-0.0807
12.0	176.1	3.832	0.1825	0.1727	-0.0098	0.4554	0.4035	-0.0519	0.5244	0.4617	-0.0627
14.7	173.3	3.88	0.3333	0.332	-0.0013	1.0186	0.9802	-0.0384	1.1729	1.1239	-0.049
17.4	171.3	3.913	0.437	0.4433	0.0063	1.5808	1.5652	-0.0156	1.8203	1.7963	-0.024
19.9	169.7	3.94	0.5079	0.5189	0.011	2.1012	2.1057	0.0045	2.4195	2.4179	-0.0016
24.9	167.3	3.981	0.6068	0.6244	0.0176	3.1411	3.1887	0.0477	3.6169	3.6641	0.0471

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, 2da Edición. Editorial Limusa. Mexico. pp. 841-849. (1975).
2. J. Pacheco, P. Salas, C. Galli, Actividad Insulino-mimética del Vanadio. Universidad Católica del Perú, Lima, Perú. Revista de QUIMICA, vol. 20, No. 1-2 (2006).
3. D. Crans, J. Smee, E. Gaidamasukas, L. Yang, *Chem.Rev.* 104, 849-902 (2004).
4. A. K. Srivastava, M. Z. Mehdi, *Diabetes Medicine*. 22, 2-13 (2004).
5. K. Thompson, C. Orvig, *J.Chem. Soc.* 2885-2892. (2000).
6. G. Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva, Segunda edición 2ª Ed., Prentice Hall, México D.F., pp. 461,462 (2000).
7. ML. Araujo, Termodinámica del vanadio(V) en solución, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV(1991).
8. Z. Pérez, Estudio de la formación de complejos de valencia mixta de V(IV,V) con ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0 M a 25 °C. TEG, Esc. Química, Facultad de Ciencias, UCV (2012).
9. J.Selbin. L.H. Holmes, S.P. McClynn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1359 (1963).
10. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey and Sons, New York, pp. 197-201, (1976).
11. R. Wilkins, The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes, Boston (1974).
12. E.J. Baran, *J. of Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).
13. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem.* 1, 111 (1962).

14. I. Leal, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta del vanadio (IV,V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-n,n,n',n'-tetraacético (CDTA)*. TEG, Esc. Química, Facultad de Ciencias, UCV (2013).
15. Ch. Baes, R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, Nueva York. p.p. 199 (1976).
16. F. Brito, J. Ascanio, M. Franceschetto, *An. Fis. Quim.*, 70, 465 (1974).
17. C. Miralles, *"Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino"*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
18. S. Mateo, F. Brito, *An. Fis. Quim.*, 68, 37 (1972).
19. María Luisa Cuenca Canas, *Complejos de oxovanadio (IV) con aroilhidrazonas*, Tesis Doctoral, Fac. de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid (1994).
20. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 4ta Edición. Editorial LIMUSA, México, p.p. 856, 862-865 (2006).
21. A. Zambrano, *Equilibrios de V(V) en Disolución. 5. Isopolivanadatos (0.4 < z < 0.6, NaCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, LES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (1977).
22. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
23. M.L Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, V₂O₃³⁺ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, Trabajo de Ascenso, Facultad de Ciencias, UCV (2002).
24. E. Hoschek, W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* 242, 63 (1939).
25. O. Glemser, E. Schuarzman, *Anorg. Chem.* 278, 249 (1955).
26. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 21, 3855-3846 (1997).
27. M. Mahrood - Tahir et al., *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).

28. A. Wingrove, R. Caret, *Química Orgánica*, Editorial Harla, Mexico. pp. 1380-1387 (1984).
29. Pagina web: <http://en.wikipedia.org/wiki/Alanine> (Consultado el 2 de Julio 2012).
30. Pagina web: <http://biotecnologiageneral.blogspot.com/2011/09/aminoacidos-peptidos-y-proteinas.html> (Consultado el 2 de Julio 2013).
31. N. Sattar, O. Scherbakova, I. Ford, D. O'Reilly, A. Stanley, E. Forrest, C. Packard, S. Cobbe, J. Shepherd, *Elevated Alanine Aminotransferase Predicts New-Onset Type 2 Diabetes Independently of Classical Risk Factors, Metabolic Syndrome, and C-Reactive Protein in the West of Scotland Coronary Prevention Study*, University of Glasgow, Glasgow, Scotland, U.K. *Medscape* 53, 11 (2004). Disponible en: <http://www.medscape.com/viewarticle/492759> (Consultado el 2 de Julio 2013).
32. M. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso, Facultad de Ciencias, UCV, (2007).
33. J. Monterrosa, *Estudios de formación de complejos ternario entre el sistema vanadio (III) – 2,2-biperidina y los aminoácidos α – alanina Y β –alanina, prolina, glicina* TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
34. A. Salazar, *Complejos de vanadio (V). Sistema VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Escuela de Química, Fac. Ciencias, UCV (2007).
35. Y. Oropeza, *Estudio del sistema H^+ -V(IV)- α -alanina (KCl 3.0M a 25°C)* TEG, Escuela de Química, Fac. Ciencias, UCV (2013).
36. D. J. Perkin, *Biochem. J.*, 51 487 (1952).
37. O. Farooq, *J. Electroanal. Chem.*, 24 464-467 (1970).
38. C. Pessoa J., R.L. Marqués, L.F. Vilas Boas., *Polyhedron*, 7, 14, 1245 (1988).
39. G Nazmutdinova, V. G. Shtyrlin, *Zhur. Neorg. Khim.*, 39, 9, 1510-1516 (1994).
40. F. Gharib, K. Zare, S. Khorrami, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 186 (1995).
41. A. Tracey, J. Jarwal., *Inorg. Chem.*, 32, 4235 (1993).

42. A. Pérez, *Complejos de V(V). Sistema VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
43. D.P. Atkins, Julio De Paula, *Fisicoquímica*, 3ra edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, EEUU pp. 16, 209 (1991).
44. J. Babor y J. Ibarz, *Química General Moderna*, 8^{va} edición. Editorial MARÍN, Barcelona, España p.p. 296, 409 (1935).
45. A. Kumar, V. S. Patwardhan, *Activity Coefficients in mixed aqueous electrolyte solutions with a common ion*, *AIChE Journal*, 793-796 (1992).
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. N.L. Gilbert, M. Randall, *Thermodynamics*, Mac-Graw-Hill Book Co., New York, p. 367 (1923).
48. Pagina web: es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_masas (Revisado el 6 de Julio).
49. G. Biederman y L. G Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
50. F. Basolo y R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
51. N. Ingrid, L.G. Sillén, *ArkivKemi*, 23, 47 (1964).
52. 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, Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).
53. L. Sillén, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *ArkivKemi.*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).
54. M. Pérez, Estudio de formación de complejos de valencia mixta de V (IV,V) con el aminoácido β -alanina. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2011).

55. J. Velazquez, Estudio de formación de complejos de valencia mixta de V (IV,V) con el aminoácido Glicina. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).
56. A. Palma, Estudio de formación de complejos de valencia mixta de V (IV,V) con el aminoácido Valina. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).