

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON ÁCIDO
ASPARTICO**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. David J. Caballero
G. para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Mayo de 2013

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON ÁCIDO ASPARTICO

Presentado por el Br. David J. Caballero G., C. I. 18528816, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

Dr. Vito Lubes

(Jurado)

Dra. Marisol Ortega

(Jurado)

Yo, Profesora Mary Lorena Araujo, Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV), y el Profesor José Martínez Investigador Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON ÁCIDO ASPARTICO

Que presenta el Br. David J. Caballero G., C. I. 18528816, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

Resumen

En este trabajo estudiaron los sistemas H^+ - ácido aspártico y H^+ -Mo(VI)- ácido aspártico, en NaCl 1.0 M a 25 °C, utilizando medidas de fuerzas electromotrices ($emf(H)$). Los datos fueron analizados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP obteniéndose los siguientes resultados.

Sistema H^+ - ácido aspártico

Tabla 1. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a , del sistema H^+ - ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Reacción	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	$pK_a (3\sigma)$	
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC^-$	9.58(2)	1	2.16(4)
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	13.26 (2)	2	3.68(4)
$C^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$	15.42(2)	3	9.58(2)
Dispersión $\sigma(\theta_C)$	0.019		

Sistema H⁺-Mo(VI)- ácido aspártico

Tabla 2. Las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H⁺-Mo(VI)-ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Especies	(p,q,r)	log β_{pqr} (3s)		
[H ₂ MoO ₄ C] ²⁻	(2,1,1)	16.5(2)	16.6(2)	15.90(7)
[HMoO ₄ C] ³⁻	(1,1,1)	12.12(5)	12.07(9)	12.4(1)
[MoO ₄ C] ⁴⁻	(0,1,1)	3.38(7)	3.35(9)	2.2<2.6
[OHMoO ₄ C] ⁵⁻	(-1,1,1)	-7.33(9)	-7.4(1)	-8.0(3)
[H ₄ MoO ₄ C ₂] ²⁻	(4,1,2)	33.07(7)	32.86(7)	-
[H ₂ MoO ₄ C ₂] ⁴⁻	(2,1,2)	23.8(1)	23.8(1)	-
$\sigma(\theta_c)$		0.049		
$\sigma(\theta_B)$			0.098	
$\sigma(\theta_{Cf})$				0.129

Agradecimientos

A Dios

A la gran UCV por darme la oportunidad de formar parte de ella

A mis tutores por su excelente apoyo

A María Francia

A mis padres

Y a todas aquellas personas que de alguna u otra forma me han enseñado a ver en las dificultades una oportunidad para ser mejor cada día: Violeta Requena, Rubén Dávila y Alejandro Dávila.

Símbolos

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , Mo(VI) y α-ácido aspártico
<i>h, b, c</i>	concentraciones en equilibrio de H ⁺ , MoO ₄ ²⁻ , C
β_{pqr}	constante de equilibrio para un complejo (p,q,r)
c_{pqr}	Representa la concentración para un complejo (p,q,r)
ϕ_{pqr}	El producto de los coeficientes de actividad para un complejo (p,q,r) $\gamma_{pqr} / (\gamma_{H^+}^p \cdot \gamma_{Mo}^q \cdot \gamma_{HC}^r)$
E	(potencial de la pila REF// S / EV) $E = E_o + J h + 59.16 \log h$ $E = E_o + J h - 59.16 pH$
<i>emf(H)</i>	medidas de fuerzas electromotrices de la pila REF // S / EV
E_o	potencial estándar (mV) de la pila
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
S, T	disoluciones en el reactor y la bureta
<i>pH</i>	$-\log h$
pK_a	$-\log ([H_{p-1}C] \cdot h / [H_pC])$
M	moles/L
U	suma de mínimos cuadrados $(\sum (\theta - \theta^*)^2, \theta = \theta_B, \theta_C, \theta_{Bf} \text{ ó } \theta_{Cf})$
$\sigma(\theta)$	dispersión o desviación estándar $\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}}$
θ_B, θ_C	nº medio de H ⁺ asociados por mol de metal o del ligando

Indice

I. Introducción	1
I.1. Generalidades sobre el Mo	2
I.2. Química del Molibdeno (VI) en disolución acuosa	6
I.3. Química del ligando.....	10
I.3.1. El ácido aspártico	13
1.4. Complejos de Mo(VI) con ácido aspártico	15
II. Fundamentos teóricos	16
II.1. Ley de acción de masas y escala de actividades	17
II.2 Balances de masas y constantes de estabilidad	19
II.3. Medida de fuerzas electromotrices <i>emf</i> (H).....	21
III. Objetivos	22
III.1. Objetivo general	23
III.2. Objetivos específicos	23
IV. Parte experimental	24
IV.1. Reactivos y disoluciones	25
IV.2. Materiales	26
IV.3. Procedimiento de medida	26
IV.4 Tratamiento de los datos.....	27
V. Discusión de resultados	29
V.1. Sistema H ⁺ - ácido aspártico.....	30
V.2. Sistema H ⁺ -Mo(VI)- ácido aspártico.....	34
VI. Conclusiones	43
VII. Bibliografía	45

I. Introducción

I.1. Generalidades sobre el Mo

El disulfuro de molibdeno nativo es un mineral negro, blando, con un aspecto muy parecido al grafito. En realidad, hasta las postrimeras del siglo XVIII, los dos se vendían con el mismo nombre: “Molibdän” o “molybdenum”. Los escritores alemanes de la época solían llamar “Wasserbley” a la molibdenita.¹ En la antigüedad un número de sustancias fueron colectivamente conocidas por la palabra griega “Molybdos” que significa parecido al plomo. La molibdenita (MoS_2) es el mineral más abundante que contiene molibdeno.¹

En 1754 Bengt (Andersson) Qvist, investigó un mineral, que su cal era amarilla, en caliente y de una blancura deslumbrante en frío. Obtuvo de él, ensayos positivos de Fe, Cu y encontró que por digestión no daba sabor dulce al vinagre destilado (indicando que la molibdenita no era un mineral de plomo). Envió una muestra a Scheele.¹

Scheele analizó varias muestras de molibdenita; ideó un ingenioso método para pulverizarlas, encontró que las muestras eran de naturaleza ácida y por el método de reducción con fundente negro-carbón vegetal y vidrio de bórax-carbón vegetal, no se obtenía ningún material metálico; sin embargo, pudo evidenciar que el grafito y la molibdenita eran materiales diferentes.¹ La molibdenita reacciona con el ácido nítrico para dar ácido sulfúrico y un sólido blanco peculiar el cual llamo ácido molíbdico.¹

En 1781 Jacob Hjelm y por indicación de Scheele, probó reducir el ácido molíbdico con carbón, y a fin de obtener el mejor contacto entre los reactivos, amasó el ácido con aceite de linaza, hasta hacer una pasta, calentó fuertemente en un crisol cerrado, el aceite se carbonizó y el carbón producido redujo al ácido molíbdico, al metal que se conoció después con el nombre de molibdeno.¹

En 1785B. Pelletier demostró que el mineral que los mineralogistas solían llamar “molybdenum” era un sulfuro de este metal. El ácido molíbdico obtenido por Scheele no existe como tal en el mineral, sino que se produjo al oxidar el sulfuro de molibdeno con el ácido nítrico.¹

Molibdeno metálico y sus aleaciones se utilizan en una variedad de mercados, incluyendo los dispositivos eléctricos y electrónicos, procesamiento de materiales, fabricación de vidrio, hornos y equipos de alta temperatura, aeroespaciales y aplicaciones de defensa. Las propiedades que hacen al molibdeno metálico y sus aleaciones los materiales de elección en estos mercados incluyen la conductividad térmica y eléctrica, bajo coeficiente de expansión térmica, estabilidad ambiental, y resistencia a la abrasión y el desgaste.²

El molibdeno es un mineral con muchas propiedades pero es más conocido, por ser indispensable en el metabolismo y absorción intestinal del hierro. Nuestra dieta es muy baja en molibdeno. El resultado es que la mayoría de la gente necesita un suplemento, a base de alimentos no transformados y ricos en este mineral. Está presente en la mayoría de los animales y de las plantas, las cuales lo obtendrán en mayor o menor medida dependiendo del suelo. Si éste tiene una composición neutra o alcalina, el contenido será mayor; y si es un suelo ácido o arenoso, el contenido será menor.³

Al ser un oligoelemento tiene una función catalizadora o sea, favorece múltiples reacciones en nuestro organismo y a la vez, una dosificación más segura. En el organismo están presentes unos 9 mg de molibdeno, cuyas mayores cantidades están en los riñones, el hígado, el intestino delgado y las glándulas suprarrenales, en su mayoría formando parte de enzimas. La concentración de molibdeno en la sangre varía con la ingesta, pero tiene una media de 5 ng/ml. El molibdeno está presente en bajas concentraciones en todos los tejidos y líquidos corporales. En el plasma se une en

forma de molibdato a determinadas proteínas de transporte. La forma biológicamente activa del molibdeno se conoce como cofactor de molibdeno, también denominado CoMo. El CoMo es un cofactor en cinco importantes enzimas: la oxidasa, la xantina deshidrogenasa, la sulfito oxidasa, la aldehído oxidasa y la nitrato reductasa. El molibdeno se excreta con facilidad en forma de molibdato.³

El molibdeno se encuentra en la naturaleza en $\approx 1,2$ ppm, como el mineral molibdenita MoS_2 y los molibdatos PbMoO_4 y MgMoO_4 . Sus mayores yacimientos se encuentran en EE.UU., Canadá y Chile.^{4,5}

En el desarrollo de la química hay pocos metales de transición que tengan tan amplio rango de aplicación como el molibdeno, lo cual va desde el área industrial hasta el área científica. Por ejemplo, en la industria petrolera este metal forma parte de los catalizadores HDS de gasóleos.⁶

El molibdeno es un elemento químico de número atómico 42 que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos y se simboliza como Mo y tiene una configuración electrónica de capa externa $4s^1 5d^5$.⁷ Es un metal plateado, tiene el sexto punto de fusión más alto de cualquier elemento.

El molibdeno no se produce como el metal libre en la naturaleza, sino en varios estados de oxidación en los minerales. La mayoría de los compuestos de molibdeno tienen baja solubilidad en agua, pero el ion de molibdato MoO_4^{2-} es soluble y se forma cuando los minerales que contienen molibdeno están en contacto con el oxígeno y el agua. Algunas teorías recientes sugieren que la liberación de oxígeno era importante en la eliminación de molibdeno de un mineral en una forma soluble en los océanos primitivos, donde se utiliza como catalizador de los organismos unicelulares.

Esta secuencia puede haber sido importante en la historia de la vida, porque las enzimas que contienen molibdeno se convirtieron en los catalizadores más importantes utilizados por algunas bacterias para descomponerlos en átomos de nitrógeno. Esto, a su vez permitió al nitrógeno impulsar biológicamente la fertilización de los océanos, y por lo tanto el desarrollo de organismos más complejos. Al menos 50 enzimas que contienen molibdeno son conocidas en bacterias y animales, aunque sólo las enzimas de bacterias y cyanobacterias están involucradas en la fijación de nitrógeno. Debido a las diversas funciones del resto de las enzimas, el molibdeno es un elemento necesario para la vida en organismos superiores, aunque no en todas las bacterias.⁸

La **tabla 3**, resume, las características físicas y químicas del molibdeno.

Tabla 3. Características físicas y químicas del molibdeno.⁹

Símbolo químico	Mo
Número atómico	42
Grupo/ Periodo	6 / 5
Aspecto	gris metálico
Bloque	d
Densidad	10280 kg/m ³
Masa atómica	95.94 u
Radio medio	145 pm
Radio atómico	190
Radio covalente	154 pm
Estados de oxidación	2,3,4,5,6
Estructura cristalina	cúbica centrada en el cuerpo
Punto de fusión	2896 K
Punto de ebullición	4912 K
Calor de fusión	32 kJ/mol
Presión de vapor	3,47 Pa a 3000 K
Electronegatividad	2,16
Calor específico	250 J/(K·kg)
Conductividad eléctrica	18,7·10 ⁶ S/m
Conductividad térmica	139 W/(K·m)

I.2. Química del Mo (VI) en disolución acuosa

En general, los compuestos de Mo(VI) son más estables que los correspondientes de Cr(VI), lo cual se debe a que éste es más oxidante que aquél.^{1,9} El Mo(VI) por ejemplo forma más especies polinucleares, en comparación con el Cr(VI).^{10,11} La **tabla 4**, muestra las hidroxoespecies más comunes del Mo según el correspondiente estado de oxidación.

Tabla 4. Hidroxoespecies del Mo en los diferentes estados de oxidación en disolución acuosa.^{10,11}

Estado de oxidación	Nuclearidad	Fórmula	Color de la disolución
Mo(II)	dímero	$\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	rojo
Mo(III)	monómero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	amarillo pálido
Mo(III)	dímero	$\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	verde
Mo(IV)	trímero	$\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$	rojo
Mo(V)	dímero	$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$	naranja
Mo (VI)	monómero ($pH > 7$) polímeros ($pH < 7$)	MoO_4^{2-} $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$	incolores

El molibdeno(VI) es el estado de oxidación más estable; a $pH > 7$ predomina el anión MoO_4^{2-} mientras que pH menores, ocurre la polimerización, generando las especies octaédricas $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, brevemente Mo_7 y Mo_8 . En disolución no parece haber cantidades detectables de especies polinucleares entre Mo_1 y Mo_7 .^{10,12}

Pero en cambio, en estado sólido sí se forman compuestos del tipo Mo_2 , Mo_4 y Mo_6 , cuyas estructuras han sido estudiadas con detalles.⁷ Los monómeros y dímeros del ion acuoso Mo(VI) $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ y $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_{9-n}(\text{H}_2\text{O})_{1+n}]^{1+n}$ están presentes en equilibrio a una acidez > 0.2 M. La dimerización del monómero $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ a $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})]^+$ se ha investigado vía *UV-Visible* en disoluciones de HClO_4 6 M, donde supuestamente existen tres especies diméricas.^{13,10} Otras evidencias experimentales sugieren que tiene lugar la formación del ion MoO_2^{2+} ,^{10,14} lo cual ha sido corroborado recientemente,^{10,15} cuando además de la formación de los cationes monoméricos $\text{MoO}_3\text{H}_n^{n+}$ ($n = 0 - 2$), se ha propuesto la existencia de dímeros catiónicos del tipo $(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n})^+(n=0-1)$ y $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ en HClO_4 8 M.¹⁰

En la década de los 60, Sasaki y Sillén^{10,16-18} estudiaron la protonación del molibdeno(VI) y describen la presencia entre pH 7 - 2 de los isopolimolibdatos $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_n^{n-6}$ ($n = 0-3$) y de una especie con 19 Mo en el rango de pH 1 - 2. Pero, en 1973 Tytko *et al.*^{10,19} suponen que este complejo no contiene 19 sino 36 Mo, ya que presentan evidencias de espectroscopia Raman, ultra centrifugación, difracción de rayos-X y medidas de *emf*, las cuales sugieren que la especie que domina en las disoluciones de molibdato(VI) en dicho intervalo es el isopolimolibdato $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$, formado de acuerdo al esquema de reacción [1] y la constante de estabilidad



$\beta_{64,36} = 10^{373.69}$. Además, estos autores recalcularon los datos de Sasaki y Sillén,^{10,16} pero en vez de hacer los cálculos con la especie de 19 Mo, lo hicieron con la de 36 Mo, encontrando que aunque la desviación estándar no es determinante, los cálculos

mejoran notablemente con el ion de 36 átomos de Mo al incrementar la concentración de metal.¹⁰

En la **tabla 5** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli,¹⁰ en términos de $\log \beta_{pq}$ obtenidas en NaCl 1.0 M, 25°C, del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$.

Tabla 5. Constantes de formación en términos de β_{pq} para el sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ reportadas en la bibliografía en NaCl 1.0 M, 25°C.¹⁰

Reacciones	$\log \beta_{pq} (3\sigma)$
$MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$	3.47(4)
$MoO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2MoO_4$	7.22(1)
$7 MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-}$	52.85(2)
$7 MoO_4^{2-} + 9H^+ \rightleftharpoons HMo_7O_{24}^{5-}$	57.61(2)
$7 MoO_4^{2-} + 10H^+ \rightleftharpoons H_2Mo_7O_{24}^{4-}$	61.15(3)
$7 MoO_4^{2-} + 11H^+ \rightleftharpoons H_3Mo_7O_{24}^{3-}$	63.95(3)
$\sigma(\theta)$	0.006

A partir de los valores indicados en la tabla 5 se construyó el diagrama de distribución indicado en el gráfico 0.

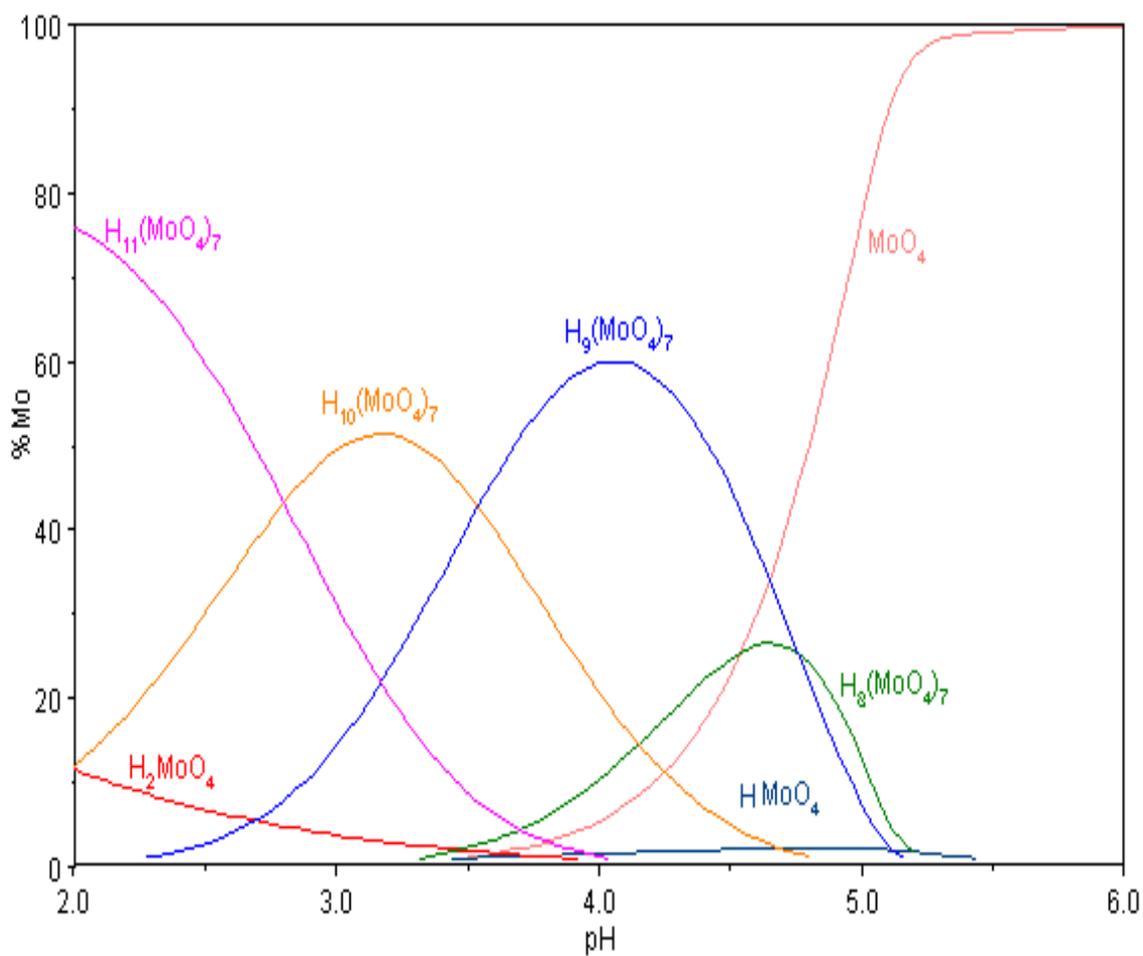


Gráfico 0: Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-}$ en NaCl 1.0 M, 25°C

I.3. Química del ligando

El ligando que se empleará en este estudio es el ácido aspártico que es uno de los 20 aminoácidos con los que las células forman las proteínas.²⁰

El término aminoácido es generalmente entendido para referirse a aminoalcanoácidos, $\text{H}_3\text{N}^+ - (\text{CR}_1\text{R}_2)_n - \text{CO}_2^-$. Cuando $n=1$ se trata de la serie de α -aminoácidos y cuando $n=2$ se trata de los β aminoácidos, etc. El término 2,3 deshidroaminoácidos describe específicamente los 2,3-insaturados (α , β -insaturados). Sin embargo, el término “aminoácidos” incluiría todas las estructuras que llevan grupos amino y grupos funcionales ácidos, incluyendo compuestos aromáticos simples.

Los aminoácidos, como su nombre lo indica, son bifuncionales. Contienen un grupo amino básico y un grupo carboxílico ácido, **figura 1**.²⁰

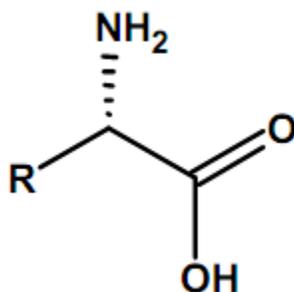


Figura 1. Estructura general de un aminoácido.

La estructura de los aminoácidos proteicos es muy similar, ya que todos tienen el C- α al que están unidos 4 sustituyentes como son el NH_2 , el COOH , el H y el grupo radical R. La diferencia entre uno y otro aminoácido radica en la cadena lateral R, dentro de la cual en el caso de que existiesen carbonos se continuarían numerando

según el alfabeto griego: β , γ , δ ,... Podemos encontrar a los aminoácidos de 2 maneras, ionizados a *pH* fisiológico de 7.4, o bien no ionizados. También se les puede clasificar: según su esencialidad, según su destino metabólico o según su cadena lateral. - Actualmente se clasifican según su polaridad:

- 🧪 Aminoácidos apolares
- 🧪 Aminoácidos polares
 - Sin carga o con carga neutra 0
 - Con carga:
 - Aminoácidos básicos
 - Aminoácidos ácidos

En la naturaleza existen ciertos aminoácidos que son imprescindibles para la existencia de la vida, también denominados como proteicos o codificados conforman un número de 20 L-aminoácidos (actualmente 19 α -aminoácidos y 1 α -iminoácido), los cuales para su rol en la síntesis de proteínas, se unen en vivo a través de sus grupos carboxílicos a Trna para formar α - aminoacil- tRNAs, están organizados por acción ribosomática dentro de secuencias de acuerdo con el código genético.²¹

Entre las propiedades más importantes de los aminoácidos se encuentra la estereoisomería, es decir presentan isómeros que difieren en su orientación espacial. Todos los aminoácidos tienen un carbono asimétrico o quiral, con excepción de la glicina, y por lo tanto pueden ocupar diversas posiciones en el espacio, formando imágenes especulares o quirales, que proviene del griego *chiro*, que quiere decir mano. Se trata de isómeros ópticamente activos, que hacen girar el plano de la luz polarizada: a la derecha dextrorrotatorio (+) o a la izquierda levorrotatorio (-).²²

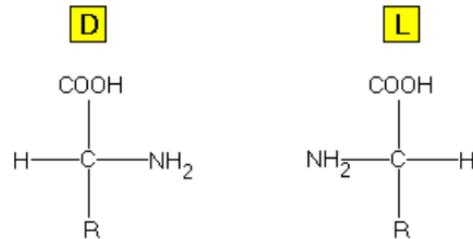


Figura 2. Estructuras de isómeros ópticamente activos, D dextrorrotatorio (+), L levorrotatorio (-).²²

Los aminoácidos son compuestos sólidos, incoloros, cristalizables, de elevado punto de fusión (habitualmente por encima de los 200 °C), solubles en agua, con actividad óptica y con un comportamiento anfótero.

El comportamiento anfótero se refiere a que, en disolución acuosa, los aminoácidos son capaces de ionizarse, dependiendo del *pH*, como un ácido (cuando el *pH* es básico), como una base (cuando el *pH* es ácido) o como un ácido y una base a la vez (cuando el *pH* es neutro). En este caso adoptan un estado dipolar iónico conocido como zwitterion, **figura 3**.²³

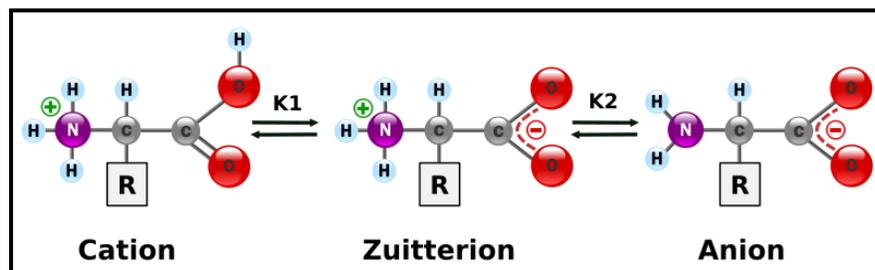


Figura 3. Esquema del equilibrio de un aminoácido.²³

I.3.1. El ácido aspártico

Dentro de este grupo de 20 aminoácidos, se encuentra el ácido aspártico (asp). Éste juega un papel importante como ácido general en los centros activos de las enzimas, así como en el mantenimiento de la solubilidad y el carácter iónico de las proteínas. El ácido aspártico es un ligando del tipo, H_2C . Es un el aminoácido quiral (s) también llamado ácido-2-aminobutanoico, $HO_2CCH(NH_2)CH_2CO_2H$, cuya estructura se muestra en la **figura 4**.

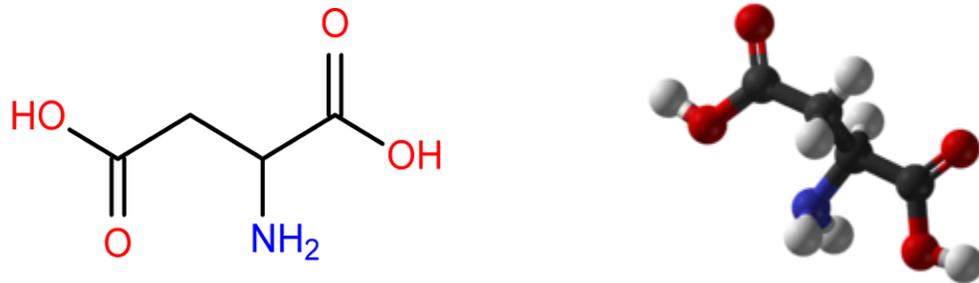


Figura 4. Estructura del ácido aspártico.²⁴

El ácido aspártico es fundamental para la formación de numerosas enzimas, la sangre y el sistema digestivo. Facilita el trabajo del hígado actuando como reforzador de la función hepática en la creación de otros aminoácidos no esenciales destinados a cubrir las necesidades del cuerpo para la regeneración de tejidos; colabora en su desintoxicación y se combina con otros aminoácidos formando moléculas capaces de absorber toxinas de la corriente sanguínea, mostrándose además beneficioso para problemas con hepatitis crónica. El ácido aspártico juega su papel en el ciclo de energía del organismo, es un valioso suplemento para aumentar la resistencia a la fatiga. Pues proporciona energía convirtiéndose en glucosa.²³

Otra función importante es como neurotransmisor cerebral, estando involucrado en procesos tan diversos como la epilepsia, las lesiones cerebrales *isquémicas* y el aprendizaje influyendo en el desarrollo de las conexiones sinápticas normales del cerebro, lo que le llevaría a jugar un papel importante en las grandes degeneraciones neurológicas como el *Alzheimer*.²³

Existe una extensa bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez del ácido aspártico, en diferentes medios iónicos y temperaturas, la **tabla 6** reúne un conjunto de valores de pK_a , obtenidos en medios iónicos conteniendo NaCl y a diferentes temperaturas.²⁵

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía.²⁵

Medio iónico / temperatura	pK_{a2} H ₂ C - HC ⁻	pK_{a3} HC ⁻ - C ²⁻	Ref.
NaCl 0.1 M / 23 °C	3.45	9.80	26
NaCl 0.15 M / 37 °C	3.575	9.354	27
NaCl 0.15 M / 37 °C	3.65	9.388	28
NaCl 1.0 M / 25 °C	3.64	-	29
NaCl 0.12 M / 25 °C	3.95	9.71	30

*errores de los pK_a no son reportados en la bibliografía

Se observa que los valores de pK_a , son muy similares entre sí a pesar de haberse empleado diferentes escalas de actividades.

I.4. Complejos de Mo(VI) con ácido aspártico

En 1972, Brown y Macpherson ³¹ estudiaron la formación de complejos entre Mo(V) y Mo (VI) con algunos ligandos, a través de medidas de dispersión óptica rotatoria, reportando la formación del complejo 1:1 Mo(VI):ácido aspártico.

En 1993, Cruywagen et al., ²⁹ estudiaron la formación de complejos de Mo(VI) con aspartato en NaCl 1.0 M a 25 °C, mediante medidas de *emf*(H), espectrofotometría UV-vis y calorimetría, según el esquema de reacciones [2], reportando la formación de una serie de complejos mostrados en la **tabla 7**.

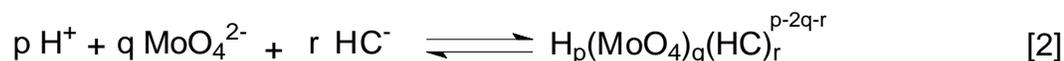


Tabla 7. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ reportadas en la bibliografía en NaCl 1.0 M, 25°C.²⁹

Complejo	$\log \beta_{pqr}$
$[HBHC]^{2-}$	6.54(1)
$[H_2BHC]^-$	9.84(12)
$[HB(HC)_2]^{3-}$	6.57(10)
$[H_2B(HC)_2]^{2-}$	11.47(4)
H_4B_2HC	21.20(5)
H_5B_2HC	23.50(5)
$[H_9B_4(HC)_4]^{3-}$	50.86(11)
$[H_{10}B_4(HC)_4]^{2-}$	53.48(34)
$H_8B_2(HC)_4$	37.74(10)

B = MoO_4^{2-}

Se observa gran complejidad en la formación de los complejos entre el Mo(VI)-aspartato, por lo cual hemos decidido reestudiar este sistema, empleando modernos métodos de medida y análisis de datos.

II. Fundamento teórico

II.1 Ley de acción de masas y escala de actividades

Esta ley fue enunciada durante los años 1864-1879 por Cato Guldberg M. y Peter Waage, e indica que la velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las actividades de las sustancias reaccionantes elevada a una potencia igual al coeficiente que se produce en la ecuación química.³²

La interacción entre los reactivos H, B, C en una disolución acuosa, para formar complejos del tipo $H_pB_qC_r$ según la reacción [3], puede ser expresada mediante la ecuación [4].³³



$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

Donde h, b, c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C, c_{pqr} representa la concentración para un complejo (p,q,r), ϕ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad para un complejo (p,q,r) y β_{pqr} la constante de equilibrio para un complejo (p,q,r).

Desde los años cincuenta se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios de disolución, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, como NaCl 1.0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H^+ , MoO_4^{2-} , H_2C y productos (p, q, r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, Na^+ y Cl^- ; entonces es

posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc. ³⁴

Aunque parezca incorrecto, esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. Similarmente al caso clásico del agua como disolvente, la escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico en cuestión. ³⁵ Además, se ha demostrado experimentalmente 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. ³⁵

En consecuencia, en la LAM [4] se tiene que $\phi_{pqr} = 1$ y análogamente al caso del agua como disolvente, las constantes de equilibrio β_{pqr} pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido, por ejemplo, NaCl 1.0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r) viene dada por la expresión [5]. ³³

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [5]$$

Cuando se emplea el agua como disolvente, β_{pqr} realmente no se conoce, ya que ϕ varía considerablemente con la fuerza iónica y por lo tanto, su valor se calcula extrapolando la fuerza iónica = 0. Al utilizar un medio iónico inerte de concentración elevada, se mantienen las concentraciones de reactivos y complejos mucho más bajas

que la de los iones del medio, puesto que ϕ_{pqr} se mantiene constante y por definición igual a 1, es decir se cumple la ecuación [6].

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta_{pqr}^{\circ} \quad [6]$$

En contraste al caso clásico de la *escala de actividades del agua*, β_{pqr} puede considerarse como la constante termodinámica β_{pqr}° en el medio iónico inerte elegido como disolvente, cumpliéndose [6]. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico sobre la escala tradicional del agua.²³

II.2. Balances de masas y constantes de estabilidad

Para la reacción:



los balances de masas para los reactivos H, B, C y vienen expresados en las siguientes ecuaciones [7-9].

$$H = h + \sum \sum \sum p \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [7]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [8]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [9]$$

Las constantes de formación de complejos en solución del tipo $H_p B_q C_r$ a una temperatura dada generalmente se reportan 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 específicas.³⁶

Cuando se forman los complejos metálicos generalmente las reacciones ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Cuanto mayor sea el valor de esta constante, mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y ésta es una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.³⁶

Con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.³⁶

Desde el punto de vista termodinámico, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y del cambio de entropía que ocurrió durante la misma. Mientras mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Mientras mayor es el desorden de los productos con respecto a los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [10].^{36,37}

$$\Delta G = -R T \ln \beta_{pqr} \quad [10]$$

II.3. Medida de fuerzas electromotrices $emf(H)$

La constante de equilibrio de una reacción se puede determinar experimentalmente, el método más adecuado para la determinación de las mismas, es la medida de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, porque determina por lo menos una de las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio con muy buena exactitud y sin suposiciones.

Los métodos potenciométricos se basan en la medida del potencial eléctrico (respecto a una referencia) de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es posible establecer la concentración de la misma directa o indirectamente. La concentración de los H^+ en equilibrio h , puede ser determinada empleando una celda como la mostrada en la ecuación [11] donde REF es el electrodo de referencia (KCl 3.0 M /KCl 3.0 M, AgCl / Ag); S es la disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.



A 25 °C el potencial de la pila [11], puede ser determinado empleando la ecuación de Nernst [12], donde E_0 es el potencial normal y J es una constante relacionada con el potencial de difusión de la unión líquida //.³⁸

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [12]$$

En disoluciones que contengan sólo ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [13], y a $pH < 7$, $h = H$, por lo tanto al sustituir este valor en la ecuación [12], se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [11], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la solución {OH}, para determinar los parámetros E_0 y J de la ecuación [12].⁴⁰

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [13]$$

III. Objetivos

III.1 Objetivo general

Determinar la especiación y las respectivas constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en NaCl 1.0 M a 25°C

III.2 Objetivos específicos

Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -ácido aspártico mediante medidas de $emf(H)$ en NaCl 1.0 M a 25°C.

Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1.0 M a 25°C.

IV. Parte experimental

IV.1. Reactivos y disoluciones

- ❖ NaCl p.a
- ❖ NaOH titrisol Merck 100 mM
- ❖ HCl titrisol Merck 100 mM
- ❖ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a
- ❖ N_2 libre de CO_2
- ❖ Agua destilada
- ❖ Ácido aspártico Merck p.a

Se emplearon las siguientes disoluciones, **tabla 8**.

Tabla 8. Reactivos y disoluciones empleados.

Disolución	Reactivo	Concentración	Método de preparación
{mi} Medio iónico	NaCl	1.0 M	Se preparó por pesada del producto comercial seco, disolución y aforo en atmósfera de N_2
{OH}	NaOH	100 mM	Se empleó una ampolla de NaOH, previa adición de NaCl seco y aforo con agua hervida en atmósfera de N_2 . Posteriormente se normalizó frente a ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) y en atmósfera de N_2
{H}	HCl	100 mM	Se empleó una ampolla de HCl, previa adición de NaCl seco y aforo con agua tridestilada en atmósfera de N_2 . Posteriormente se normalizó frente a la disolución de base {OH}
{ MoO_4^{2-} }	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Se empleó directamente el producto comercial seco
{ H_2C }	Ácido aspártico		Se empleó directamente del producto comercial seco

IV.2. Materiales

- ❖ Reactor de vidrio
- ❖ Baño, termostato de agua
- ❖ Material volumétrico calibrado
- ❖ Electrodo de vidrio
- ❖ Potenciómetro

IV.3. Procedimiento de medida

Las medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ se realizaron en un reactor de vidrio pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25.0 °C, bombeando agua desde un termostato al reactor, el reactor contiene una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron la bureta, el electrodo de vidrio y la entrada y salida de gases. En el reactor se valoró la disolución problema (S), con adiciones sucesivas de una solución T añadidas desde una bureta. La disolución estuvo constantemente en agitación bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂. El N₂ fue burbujeado a través de un conjunto de vasos lavadores con el objetivo de eliminar las trazas de oxígeno, impurezas ácidas y básicas y finalmente saturarlo con el medio iónico. Los cuales contienen disoluciones de V(II)/ (Hg-Zn) en medio ácido, NaOH, HCl y NaCl.

Se realizaron una serie de experimentos, los cuales se hicieron en 2 etapas, la primera etapa se empleó para conocer los parámetros E_0 y J de la pila [11] y la segunda etapa es el experimento propiamente dicho, para ello y dependiendo el sistema, se añadió al reactor un peso del ácido aspártico, una vez disuelto se valoró con la disolución de {H} y {OH} para determinar las constantes ácidas de éste ligando. Para el caso del sistema H⁺-Mo(VI)- ácido aspártico, finalizada la primera etapa, se añadió al

reactor un peso del ácido aspártico, un peso de $\text{Na}_2\text{Mo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y seguidamente esta mezcla se valoró con la disolución de $\{\text{H}\}$ y $\{\text{OH}\}$ para determinar las constantes de formación de los complejos formados en este sistema. Se utilizaron tres relaciones ligando:metal R , 1,2 y 4.

IV4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $[\text{H}, \text{B}, \text{C}, \text{E}, \text{J}, (\nu, \text{E})_{np}]_{ns}$ (ns =número de experimentos, np =número de puntos en cada experimento) fueron analizados por medio del programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.³⁹

Para la etapa 1, se utilizó la función [14] para generar los valores definitivos de E_o y J de la pila [8].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [14]$$

Para la *etapa 2*, y en referencia al sistema H^+ - ácido aspártico se utilizó la función [15] y para el sistema H^+ - Mo(VI) - ácido aspártico se emplearon las funciones [15] y [16], donde θ_C representa el número medio de protones asociados por mol de ligando , θ_B representa el número medio de protones asociados por mol de Mo(VI) y se calcula:

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [15]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [16]$$

Las funciones θ_C^* y θ_B^* representan los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies (p, q, r, β_{pqr})_{nk}.

Se empleó además la función θ_{Cf} de fondo [17] usando la versión LETAGROP/FONDO⁴¹ del programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

$$U_5 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [17]$$

donde,

$$\theta_{Cf} = \frac{H-h - pC_{p10} + pC_{p0r}}{(C - C_{p01})} \quad [18]$$

Debido a que las sumas de mínimos cuadrados [14] a [16] se pueden considerar como una función de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_o y J de la ecuación [12] o bien, en las concentraciones totales H , B y C de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo (p, q, r, β_{pqr})_{nk} que en última instancia, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [19] o bien, para la desviación típica o estándar, siendo n el número de puntos experimentales.⁴⁰

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

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

V. Discusión de resultados

V.1. Sistema H^+ -ácido aspártico

Los datos del sistema H^+ -ácido aspártico fueron analizados mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP³⁹, minimizando la función $\theta_C(pH)$, **figura 5**, según el nivel de las reacciones [21], [22] y [23].

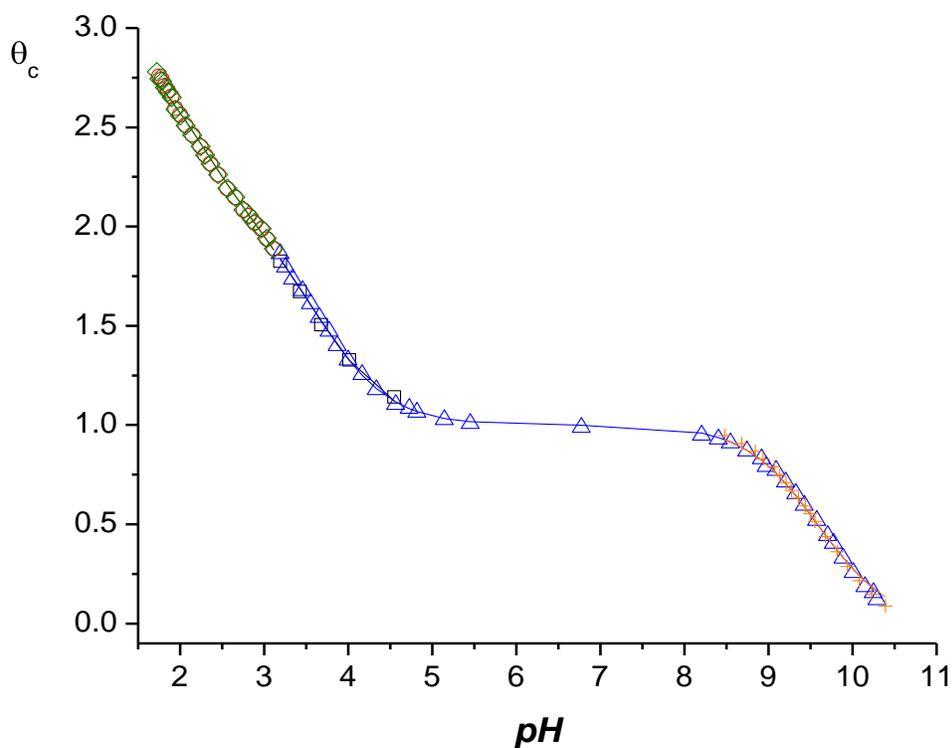


Figura 5. Datos de la función $\theta_C(pH)$ para el sistema H^+ -ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Los puntos del gráfico anterior representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue elaborada utilizando las constantes reportadas en la **tabla 9**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto.

De la **figura 5**, se observa que el zwitterion H_2C es capaz de protonarse y formar la especie H_3C^+ en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_C = 3$. El H_2C puede perder sucesivamente dos protones, para formar HC^- ($\theta_C = 1$) y finalmente el anión C^{2-} en el intervalo $8.5 \leq pH \leq 10.5$.

En la **tabla 9**, se indican las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a , generados para el sistema H^+ - ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Tabla 9. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a , generados para el sistema H^+ - ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Reacción	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	$pK_a (3\sigma)$	
$C^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC^-$	9.58(2)	1	2.16(4)
$C^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C$	13.26 (2)	2	3.68(4)
$C^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$	15.42(2)	3	9.58(2)
Dispersión $\sigma(\theta_C)$	0.019		

A partir de los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C), **figura 6**.

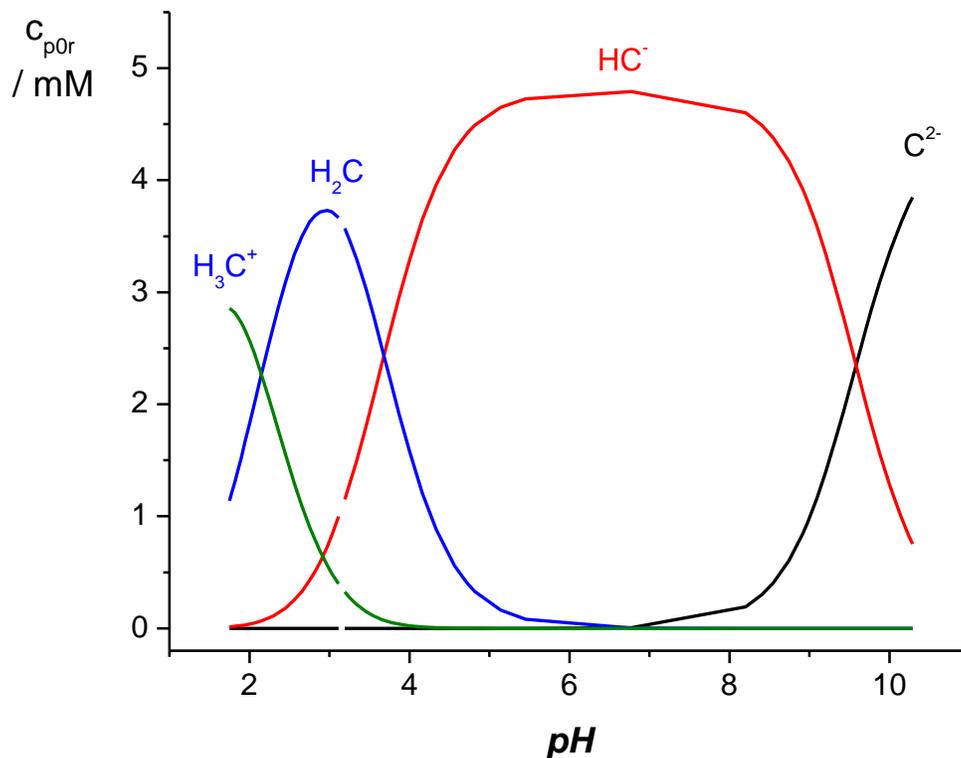


Figura 6. Diagrama de distribución del sistema H⁺- ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C).

En el diagrama anterior se observa que en la zona ácida predomina la especie protonada H₃C⁺ y la especie neutra H₂C. La especie cargada negativamente HC⁻ es la más abundante en el intervalo $5 \leq pH \leq 8$, mientras que el anión C²⁻ es el predominante a $pH \geq 10$.

A modo comparativo la **tabla 10**, agrupa los valores de pK_a del sistema H⁺- ácido aspártico, en NaCl 1.0 M a 25 °C obtenidos en este trabajo y los reportados en distintas fuentes bibliográficas.

Tabla 10. Valores de las constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ -aspártico reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en NaCl 1.0 M a 25 °C.

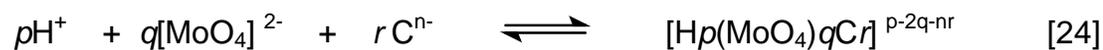
pK_{a2} H ₂ C - HC ⁻	pK_{a3} HC ⁻ - C ²⁻	Ref.
3.64	-	29
3.68 (4)	9.58 (2)	Este trabajo

*errores de los pK_a no son reportados en la bibliografía

Se observan pequeñas diferencias en los valores de pK_{a1} obtenidos en este trabajo con el reportado en la bibliografía en las mismas condiciones. Se reporta además por primera vez el pK_{a2} para este sistema en NaCl 1.0 M a 25 °C.

V.2. Sistema H⁺-Mo(VI)-ácido aspártico

En el estudio del sistema H⁺-Mo(VI)- ácido aspártico se utilizaron las relaciones ligando: metal, $R = 1, 2, \text{ y } 4$. Los datos experimentales fueron estudiados por medio del programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP,³⁹ empleando las funciones θ_C , θ_B y θ_{Cf} , según el esquema general de reacciones [24].



El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales, fue el de las especies: $[\text{H}_2\text{MoO}_4\text{C}]^{2-}$; $[\text{HMoO}_4\text{C}]^{3-}$ $[\text{MoO}_4\text{C}]^{4-}$ $[\text{OHMoO}_4\text{C}]^{5-}$ $[\text{H}_4\text{MoO}_4\text{C}_2]^{2-}$ $[\text{H}_2\text{MoO}_4\text{C}_2]^{4-}$.

En las **figuras 7-9** se muestran los resultados del análisis de los datos con las funciones θ_C , θ_B y θ_{Cf} .

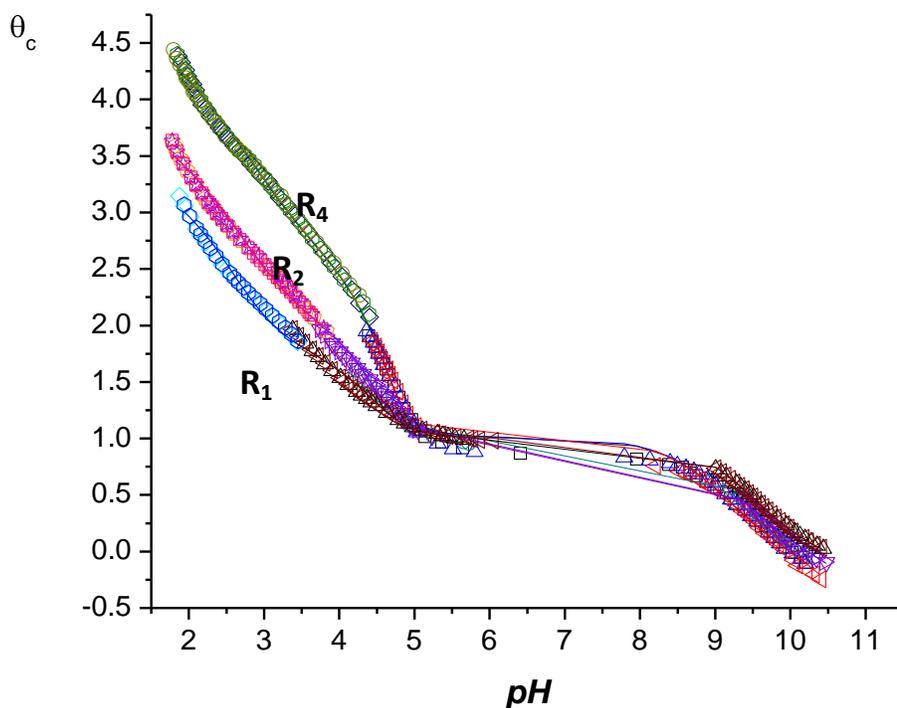


Figura 7. Gráfico de la función $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI) ácido aspártico; $R=$ 1, 2 y 4 (NaCl 1.0 M, 25 °C).

En la figura anterior se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. En la región alcalina las curvas se superponen para todas las relaciones empleadas, mientras que en la zona ácida ($2 \leq pH \leq 5$) las curvas se separan a medida que aumenta el valor de R . En la región $5.5 \leq pH \leq 8.5$ no se obtuvieron datos porque las zonas ácida y básica fueron estudiadas independientemente.

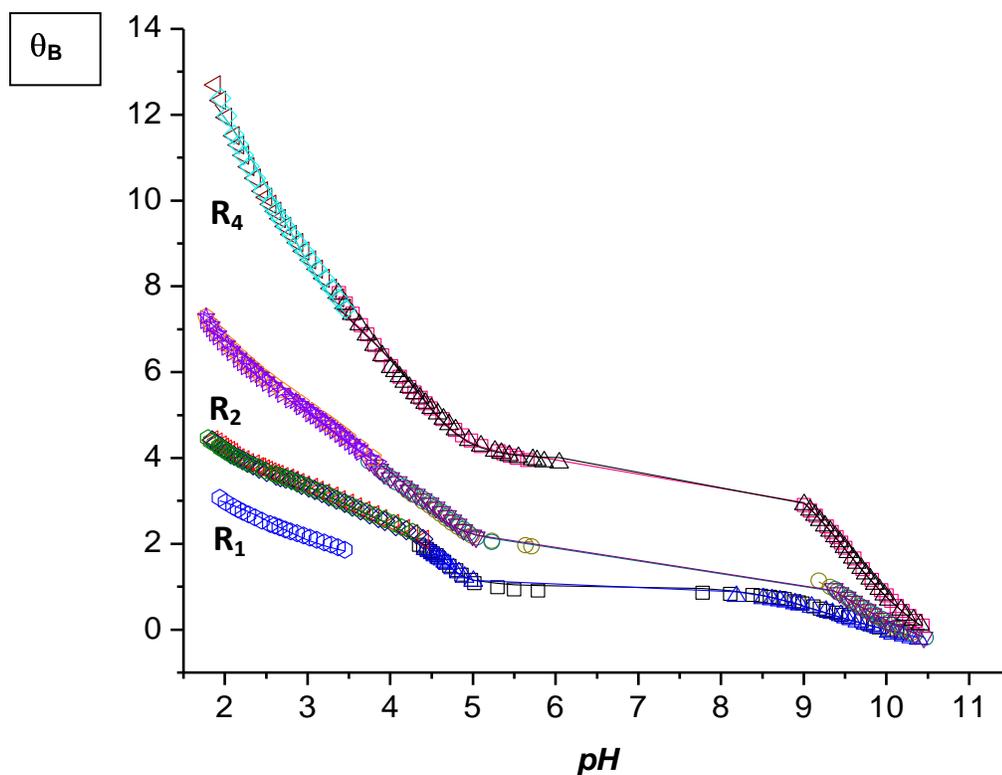


Figura 8. Gráfico de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico; $R = 1, 2$ y 4 (NaCl 1.0 M, 25 °C).

En el gráfico previo se observa un buen ajuste de los datos obtenidos experimentalmente con el modelo propuesto. Se observa que en la zona ácida las curvas se separan a medida que aumenta el valor de R , mientras que en la región básica las curvas tienden a unirse, comportamiento parecido al mostrado en la **figura 7**.

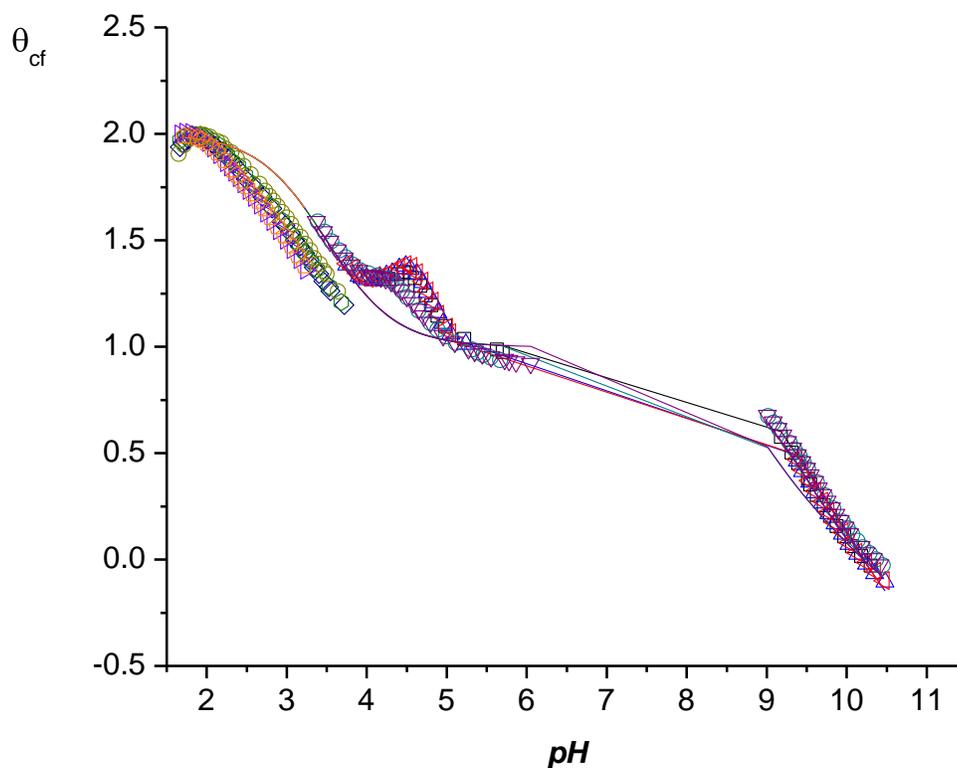


Figura 9. Gráfico de la función $\theta_{cf}(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)- ácido aspártico; $R=$ 1, 2 y 4 (NaCl 1.0 M, 25 °C).

En el gráfico anterior, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Las curvas se superponen entre sí para todas las relaciones R y en toda la región de pH .

La **tabla 11**, reúne los complejos formados en el sistema H^+ -Mo(VI)- ácido aspártico y sus correspondientes valores constantes de formación en términos $\log \beta_{pqr}$.

Tabla 11. Las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Especies	(p,q,r)	$\log \beta_{pqr}$ (3s)		
$[H_2MoO_4C]^{2-}$	(2,1,1)	16.5(2)	16.6(2)	15.90(7)
$[HMoO_4C]^{3-}$	(1,1,1)	12.12(5)	12.07(9)	12.4(1)
$[MoO_4C]^{4-}$	(0,1,1)	3.38(7)	3.35(9)	2.2<2.6
$[OHMoO_4C]^{5-}$	(-1,1,1)	-7.33(9)	-7.4(1)	-8.0(3)
$[H_4MoO_4C_2]^{2-}$	(4,1,2)	33.07(7)	32.86(7)	-
$[H_2MoO_4C_2]^{4-}$	(2,1,2)	23.8(1)	23.8(1)	-
$\sigma(\theta_c)$		0.049		
$\sigma(\theta_B)$			0.098	
$\sigma(\theta_{cf})$				0.129

El menor valor de dispersión fue obtenido al minimizar la función $\theta_c(pH)$.

A partir de los valores de las constantes indicados en la tabla anterior, fueron contruidos los diagramas de distribución de las especies para cada una de las relaciones R empleadas, **figuras 10, 11 y 12**.

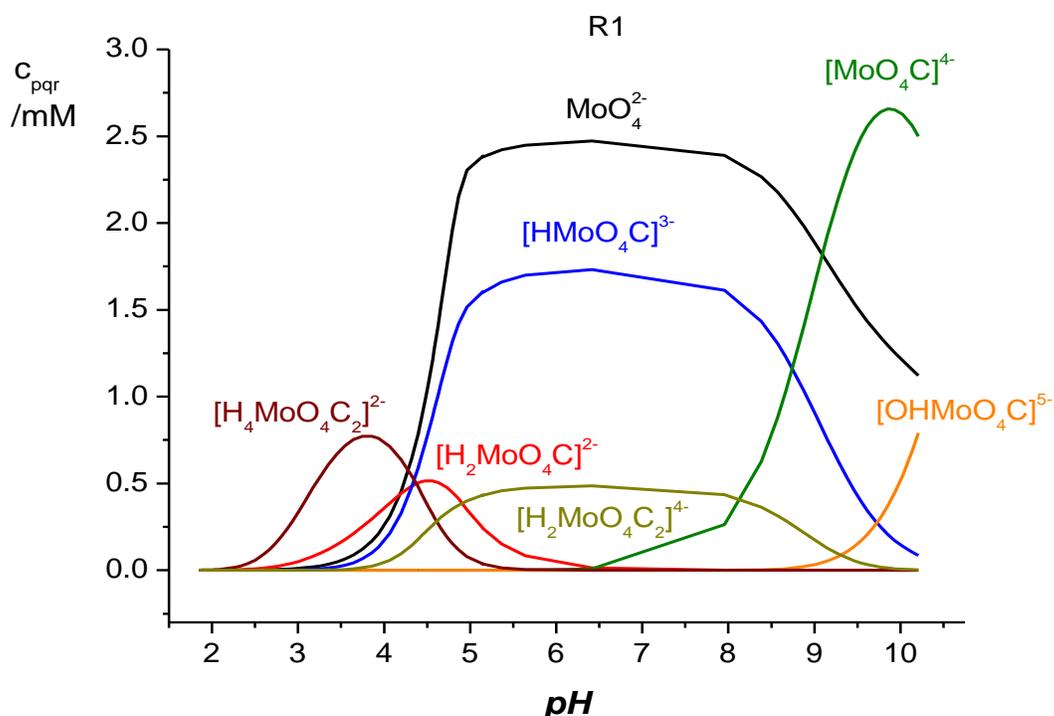


Figura 10. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico, $B = 5$ mM, $R = 1$, (NaCl 1.0 M, 25 °C).

En un amplio rango de pH se observa el predominio de la presencia de Mo(VI) libre, en la región $2 \leq pH \leq 4.5$ predomina la el complejo $[H_4MoO_4C_2]^{2-}$ poco abundante. La especie $[H_2MoO_4C]^{2-}$ se forma en bajas cantidades entre 3.5 y 5.5. En el intervalo $4 \leq pH \leq 9$ es mayoritario el complejo $[HMoO_4C]^{3-}$ (después del ion molibdato libre) aunque en ese intervalo también se forme el complejo $[H_2MoO_4C_2]^{4-}$ en mucha menor proporción. En la región más básica el complejo con mayor concentración es $[MoO_4C]^{4-}$ aunque se forme también en esa misma zona la hidroxoespecie $[OHMoO_4C]^{5-}$.

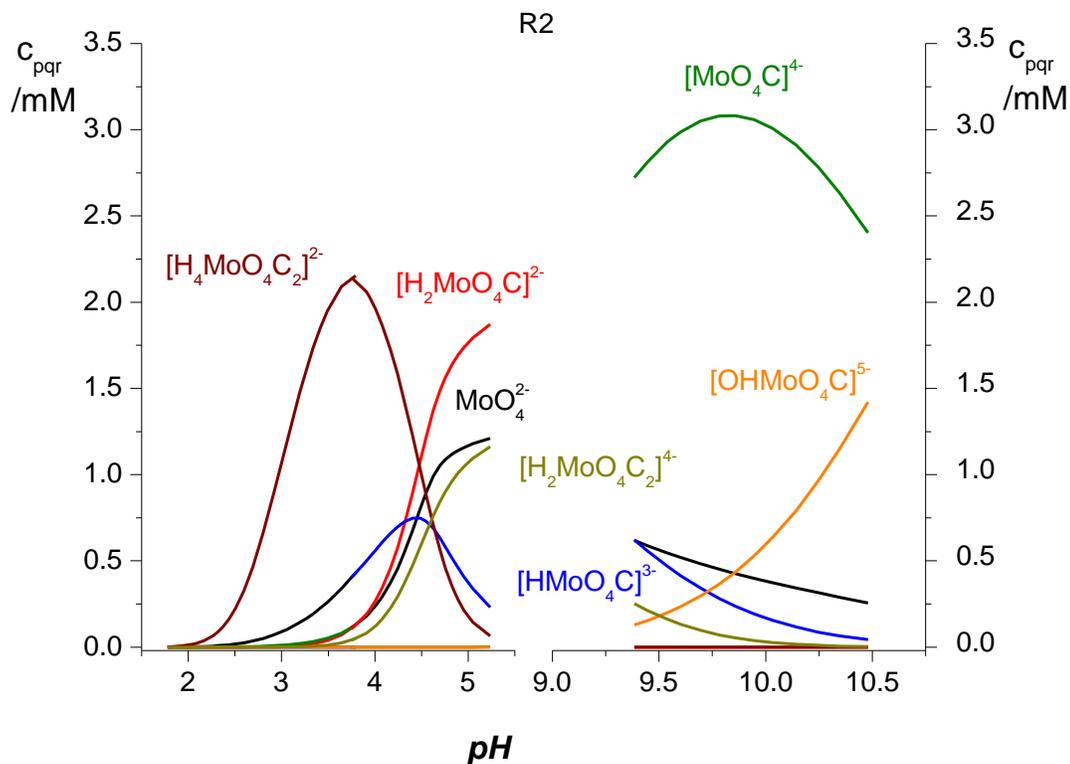


Figura 11. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico, $B = 5$ mM, $R = 2$, (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Para esta relación se observa una disminución importante del ion molibdato, favoreciendo el aumento en la proporción en la región $2 \leq pH \leq 5$ de los complejos $[H_4MoO_4C_2]^{2-}$, $[H_2MoO_4C]^{2-}$ y $[HMoO_4C]^{3-}$. En el intervalo $9.5 \leq pH \leq 10.5$ es mayoritario el complejo $[MoO_4C]^{4-}$ y la hidroxoespecie $[OHMoO_4C]^{5-}$ aumento su proporción.

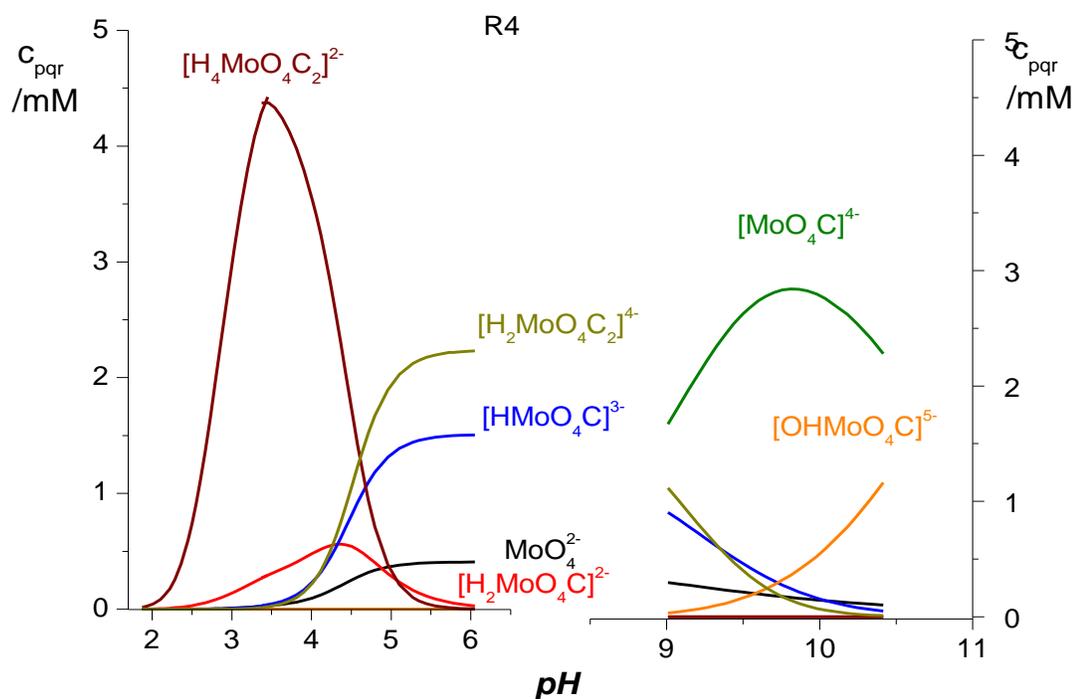


Figura 12. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico, $\text{B} = 5 \text{ mM}$, $\text{R} = 4$, ($\text{NaCl} \text{ 1.0 M}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Finalmente se observa que para $\text{R} = 4$, relación en la cual prevalece un gran exceso de ligando, que el complejo más ácido, $[\text{H}_4\text{MoO}_4\text{C}_2]^{2-}$, es el más favorecido y abundante de todas las especies, en detrimento a la formación del resto de los complejos de este sistema.

Por otra parte, a continuación se presenta una tabla comparativa de los valores de las constantes obtenidas en este trabajo y los valores de las constantes obtenidas por Cruywagen hace 20 años.²⁹

Tabla 12. Tabla comparativa de los complejos encontrados para el sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico reportados en la bibliografía y el obtenido en este trabajo.

Complejos (p,q,r)	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$	
	0,1,1	-
1,1,1	-	12.12(5)
2,1,1	16.24(1)	16.5(2)
3,1,1	19.5(1)	-
2,1,2	-	23.8(1)
3,1,2	25.99(1)	-
4,1,2	30.89(4)	-
5,2,1	30.91(5)	-
6,2,1	33.21(5)	-
12,2,4	76.5(1)	-
13,4,4	89.7(1)	-
14,4,4	92.3(3)	-
-1,1,1	-	-7.33(9)
4,1,2	-	33.07(7)
Condiciones	NaCl 1.0M, 25 °C, H ⁺ -Mo(VI)-ácido aspártico	NaCl 1.0M, 25 °C, H ⁺ -Mo(VI)-ácido aspártico
Ref.	29	Este trabajo

Se observa gran controversia en el modelo de especies reportado en la bibliografía y el obtenido en este trabajo. Pudiera ser atribuido a la metodología experimental y análisis de los datos empleados por Cruywagen et al.²⁹

VI. Conclusiones

- Se obtuvieron las constantes de acidez del sistema H^+ -ácido aspártico, en NaCl 1.0 M a 25 °C por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$: $pK_{a1} = 2.16(4)$; $pK_{a2} = 3.68(4)$ y $pK_{a3} = 9.58(2)$, en NaCl 1.0 M a 25 °C.
- Fue obtenida la especiación del sistema H^+ -Mo(VI)-ácido aspártico y las correspondientes constantes de formación de los complejos obtenidos, utilizando tres relaciones ligando:metal, R , 1, 2, 4, en NaCl 1.0 M a 25 °C por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, utilizando el programa computacional LETAGROP para el tratamiento de los datos: $[H_2(MoO_4)C]^{2-}$; $[H(MoO_4)C]^{3-}$; $[(MoO_4)C]^{4-}$; $[(OH)(MoO_4)C]^{5-}$; $[H_4(MoO_4)C_2]^{2-}$; $[H_2(MoO_4)C_2]^{4-}$, con sus respectivas constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$: $\log \beta_{2,1,1} = 16.5(2)$; $\log \beta_{1,1,1} = 12.12(5)$; $\log \beta_{0,1,1} = 3.38(7)$; $\log \beta_{-1,1,1} = -7.33(9)$; $\log \beta_{4,1,2} = 33.07(7)$; $\log \beta_{2,1,2} = 23.8(1)$.

VII. Bibliografía

1. M.E. Weeks, *Discovery of the elements*, Obra traducida por A. Sanroma Nicolau Manel Marín Editor, Provenza 273, Barcelona pg. 120 (1949)..
2. L. Améstica, R. Quijada, D. Villaseca, *Propiedades y aplicaciones del Mo en el mercado*, Código 208-7374, INNOVA CHILE, Abril (2010).
3. Página web: <http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/molibdeno/>, pág. consultada 26/12/2012.
4. R. Bruce, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Nueva York (1994).
5. A.G. Sykes, *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 3, 1° ed., Pergamon Press, Oxford (1987).
6. O. Abrams, F. Brito, L. Katán y G. Marín, *Estudio de Catalizadores HDS con Bajo Contenido de CoO*, XI Congreso Iberoamericano de Catálisis, México (1988).
7. F.A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5° ed., J. Wiley & Sons, Nueva York (1988).
8. G.D. Considine. *Molybdenum. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. New York: Wiley-Interscience. pp. 1038–1040 (2005).
9. Página web : <http://elementos.org.es/molibdeno>, pág. consultada 26/12/2012.
10. A.D'Ascoli, *Aportación al Estudio de los Complejos de Molibdeno (VI) y Algunos Acidos Aminopolicarboxílicos*, TD, CES, Postgrado en Química, Facultad de Ciencias, UCV, 5 (2002).
11. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 3835 (1997).
12. R. Bruce, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* ed. John Wiley & Sons (1994)
13. J. Cruywagen, J. Heyns, E. Rohwer, *Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 53 (1978).

14. J. Burclova, J. Prášilova, P. Bines, *Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 909 (1973).
15. J. Cruywagen, J. Heyns, *Polyhedron*, 19, 907 (2000).
16. Y. Sasaki, L. Sillén, *Acta. Chem. Scand.* 18, 1014 (1964)
17. Y. Sasaki, I. Lindquist, L. G. Sillén, *Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 93 (1959).
18. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *Ark. Kemi*, 29, 253 (1968).
19. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 330 (1973).
20. L. Lehninger. *Bioquímica Las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular*, Ed. Omega Casanova, Barcelona (1973).
21. G.C. Barret, D.T Elmore, *Aminoacids and peptipdes*, Cambridge University Press pág. 1-4 (2004).
22. T. Mckee, J. R. Mckee, *Bioquimica La Base Molecular De La Vida*, 3^{ra} Ed., Mc GrawHill- Interamericana, pg. 126 (2003).
23. M. Peña, *Estudio de los complejos de Vanadio(V) con el ácido aspártico en KCl 3.0 M a 25 °C*, TEG, Esc. Quím., Fac. Ciencias, UCV (2008).
24. Página web: <http://chemistry.about.com/od/imagesclipartstructures/ig/Amino-Acid-Structures/Aspartic-Acid.htm>, consultada el 5/12/2012, consultada 13/11/2012.
25. L. Petit, K. Powell, *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).
26. M. Khaledi, A. Rodgers, *Anal. Chim. Acta*, 239, 121 (1990).

27. M. Maeda, K. Okada, Y. Tsukamoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2337 (1990).
28. S. Khaleif, G. Anderegg, *Inorg. Chim. Acta*, 257, 225 (1997).
29. J. Cruywagen, J. Heyns, E. Rohwer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1713 (1993).
30. D. Ismailov, A. Borisova, I. Savich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 207, 3, 651 (1972).
31. D.H. Brown, J. Macpherson, *Molybdenum(V) and (VI) complexes with some naturally occurring ligands*, University of Strathclyde (1972).
32. C.M. Guldberg, P. Waage, *Studies Concerning Affinity, C. M. Forhandling: Videnskabs-Selskabet I. Christiana* 35 (1864).
33. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
34. D. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto, p. 235 (1976).
35. N. Ingri y F. Brito. *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1959).
36. 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).
37. R. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
38. G. Biederman y L. Sillén. *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
39. G. Gran, *Analyst.*, 77, 661 (1952).

40. F. Brito, N. Ingri: *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).
41. B. León, *Estudio de la formación de complejos de Vanadio(V) con ácido malónico por medio de fuerzas electromotrices, EMF(H) (KCl 3.0M, 25^oC)* TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2012).
42. 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 a la categoría Prof. Asociado, Facultad de Ciencias, UCV (2002).
43. N. Ingrid, W. Kokołowicz, L.G. Sillén, B. Warnqvist. *Talanta*. vol. 14. pp. 1261-1286 (1967).
44. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962).
45. N. Ingrid, L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
46. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
47. A. Sabattini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693 (1972).
48. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de ascenso a profesor Titular CES, UCV (2007).
49. F. Brito, J Goncalves : Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).
50. L.G. Sillén, B. Warnqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *Arkiv Kemi.*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).

51. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).
52. J. M. Goncalves, *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG., Fac. de Ciencias, Esc. Química UCV (1973).