

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) Y
PROLINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES,
EMF(H) (NaCl 1,0 M, 25 °C)**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Carlos Julio
Montilla Vásquez para optar al título de
Licenciado en Química.

Octubre, 201

Los abajo firmantes designados 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) Y
PROLINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES,
EMF(H) (NaCl 1,0 M, 25 °C)**

Presentado por el Br. Carlos Julio Montilla Vásquez, 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)

Dra. Marisol Ortega
(Jurado)

Dr. Karla Carbonell
(Jurado)

Profesores Mary Lorena Araujo y José Martínez, Profesores Investigadores Titular y 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) Y
PROLINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES,
EMF(H) (NaCl 1,0 M, 25 °C)**

Que presenta el Br. Carlos J. Montilla V., C.I. 18506944, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Martínez
(Tutor)

INDICE DE CONTENIDO.

1 RESUMEN	6
2 SIMBOLOS	8
3 INTRODUCCIÓN.	10
3,1 Generalidades sobre la química del Molibdeno	11
3,2 Química del molibdeno (VI)	13
3,3 Química del ligando	16
3,3,1 La prolina	21
3,3,2 Complejos de Mo(VI)-prolina	24
4 OBJETIVOS.	26
4,1 Objetivo general	27
4,2 Objetivos específicos	27
5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	28
5,1 Ley de acción de masas y escala de actividades	29
5,2 Medida de fuerzas electromotrices <i>emf</i> (H)	31
6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	32
6,1 Reactivos y disoluciones	33
6,2 Instrumentos de medida	34
6,3 Procedimiento de medida	34
7 TRATAMIENTO DE DATOS.	36
8 RESULTADOS Y DISCUSIONES.	39
8,1 Sistema H ⁺ -prolina	40
8,2 Sistema H ⁺ -Mo(VI)-prolina	44
9 CONCLUSIONES.	56
10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	58
11 APENDICES	64

Se estudió mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, la determinación de las constantes de acidez del aminoácido prolina y la formación de los complejos de molibdeno (VI) con la prolina en solución acuosa a 25 °C y en NaCl 1,0 M como medio iónico inerte.

En el análisis de los datos potenciométricos mediante el programa computacional LETAGROP, se obtuvieron los siguientes resultados de los valores de las constantes de acidez para la prolina, $pK_{a1} = 1.96(3)$, $pK_{a2} = 10.50(1)$, e igualmente la formación de los siguientes complejos con sus respectivas constantes de formación:

Especies	pqr	log β_{pqr} (3 σ)			
HMoO ₃ C	1 1 1	13,1(2)	12,9<13,1*	14,08(9)	14,07(9)
[MoO ₃ C] ⁻	0 1 1	~9,3	~9,3	10,4(1)	10,87(9)
[(OH)MoO ₃ C] ²⁻	-1 1 1	5,27(4)	5,17(5)	5,57(8)	5,97(8)
[HMoO ₃ C ₂] ⁻	1 1 2	22,1(1)	22,06(9)	21,9<22,5*	-
H ₂ MoO ₃ C ₂	2 1 2	25,8(2)	25,7(1)	26,7(2)	27,3(1)
$\sigma(\theta_c)$		0,020			
$\sigma(\theta_b)$			0,088		
$\sigma(\theta_{cf})$				0,040	
$\sigma(\theta_{bf})$					0,107

* Constante determinada con $(100(3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20$

2 SIMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , molibdeno (VI), Prolina (HC)
h, b, hb	Concentraciones en equilibrio de H^+ , Mo^{+6} , HC
β_{pqr}	Constante de equilibrio en el nivel HC
β_{Pqr}	Constante de equilibrio en el nivel C^-
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV) , pila REF // S / EV
E_0	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 1,0 M
{mi}	Medio iónico NaCl 1,0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte Na(Cl,OH) 1,0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	Moles/L
mM	Milimoles/L
Ns	Nº de experimentos
Np	Nº de puntos en un experimento
Nk	Nº de complejos
ph	-log h
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	Nº medio de H^+ asociados / mol de V(IV)
θ_C	Nº medio de H^+ asociados / mol de lisina
R	Relación ligando metal
R	Representación de grupos alquilos
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$

3 INTRODUCCIÓN

3,1 Generalidades sobre la química del Molibdeno

Actualmente se han llevado a cabo una gran diversidad de estudios en el área de los metales de transición, pero pocos de ellos presentan un amplio rango de aplicabilidad como el molibdeno.¹ En la industria petrolera este metal forma parte de los catalizadores Co-Mo para la hidrosulfuración (HDS) de gasóleos.² En el área de Biología el molibdeno es de especial interés por su relación con la enzima nitrogenasa que transforma el nitrógeno atmosférico en amoníaco y sus derivados.³

El molibdeno se encuentra en muchas partes del mundo, pero pocos depósitos son lo suficientemente ricos para garantizar la recuperación de los costos. La mayor parte del molibdeno proviene de minas donde su recuperación es el objetivo primario de la operación. El restante se obtiene como un subproducto de ciertas operaciones del tratamiento del cobre.⁴

El molibdeno se encuentra en la naturaleza como el mineral molibdenita, MoS_2 y los molibdatos wolfenita, PbMoO_4 y MgMoO_4 . Abunda en aproximadamente 1,2ppm⁵ y Las reservas naturales y las fuentes principales de producción y reservas de molibdeno se encuentran en América, en forma más precisa en cinco países: Estados Unidos, Chile, Canadá, Perú y México, donde se concentran el 80 % de las reservas mundiales de este metal.⁶

Las pequeñas cantidades de MoS_4 contenidas en los minerales se concentran por el proceso de flotación de espuma; el concentrado se convierte posteriormente en MoO_3 el cual, después de su purificación, se reduce al metal por medio del hidrógeno.⁷

El metal se obtiene en forma de polvo y tiene un color gris mate, sin embargo, cuando se convierte a la forma masiva por fusión se convierte en una forma brillante, color blanco plateado, apariencias y propiedades típicamente metálicas.⁷

En la actualidad se conocen compuestos de molibdeno en un amplio intervalo de valencia que va desde -2 hasta +6. La química del molibdeno en disolución acuosa es bastante conocida, en particular la del molibdeno (VI).⁸⁻¹⁰ Hasta hace poco tiempo los iones acuosos de valencia más bajas han sido en su mayoría identificados y sus estructuras establecidas,¹¹⁻¹³ **tabla 1**

En general de todos los estados de oxidación del molibdeno, los compuestos formados con Mo(VI) son más estables que los correspondientes de Cr(VI), lo cual se debe a que este es más oxidante que aquel.³ Además hay una mayor tendencia por parte del Mo(VI) a formar especies polinucleares en comparación con el Cr(VI), en donde la reacción de polimerización se detiene en dímeros.¹⁵ Similarmente las especies de bajos estados de oxidación del molibdeno, **tabla 1**, presentan un grado de condensación mayor que las correspondientes de cromo.

Tabla 1. Estados de oxidación del molibdeno y sus características en disolución.¹⁴

Estado de oxidación	Nuclearidad	Formula	Color de la disolución
Mo(II)	Dímero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_8^{+4}$	Rojo
Mo(III)	Monómero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$	Amarillo
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} $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{-4}$	Incoloros

3,2 Química del molibdeno (VI)

El estado de oxidación (VI) del molibdeno, es el más estable de este metal. A $pH > 7$ el Mo (VI) solo está presente en la especie monomérica MoO_4^{2-} , pero en la zona ácida y una alta temperatura ocurre la polimerización, **figura 1**, generando las especies octaédricas $[Mo_7O_{24}]^{4-}$ y $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, brevemente Mo_7 y Mo_8 ,^{16,17} lo cual supuestamente se debe a que en la zona básica el intercambio con el H_2O es bastante lento;¹⁸ este intercambio se hace más rápido al disminuir el pH debido a la alta reactividad del ion MoO_4^{2-} a la protonación para formar el ion $MoO_3(OH)^-$,¹⁹ que a su vez tiene el efecto de inducir el cambio de índice de coordinación de cuatro a seis al pasar de la forma $MoO_3(OH)^-$ a $Mo(OH)_6^-$.²⁰ Sin embargo, hasta ahora el intervalo $2 < pH < 7$, **figura 1** y **figura 2**, no se han detectado en equilibrio especies con 2-6 átomos de molibdeno, sino que solamente se forman especies de fórmula $H_n Mo_7 O_{24}^{6-n}$ ($n=0-3$) y $H_m Mo_8 O_{26}^{4-m}$ ($m=0-1$).³

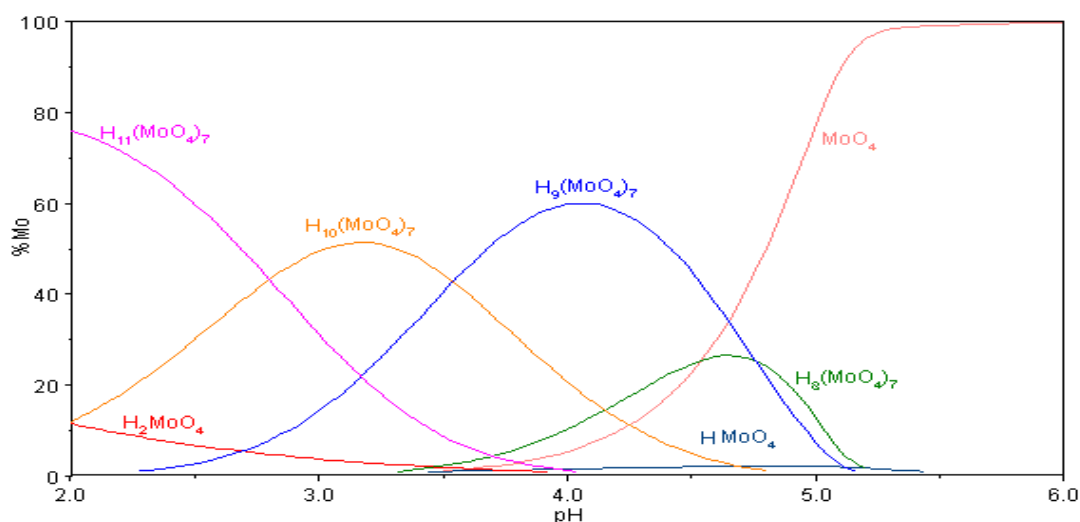


Figura 1. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$, $B = 5.0$ mM (NaCl 1.0 M, 25°C).²⁶ (las cargas de los complejos sobre la figura se omiten por brevedad).

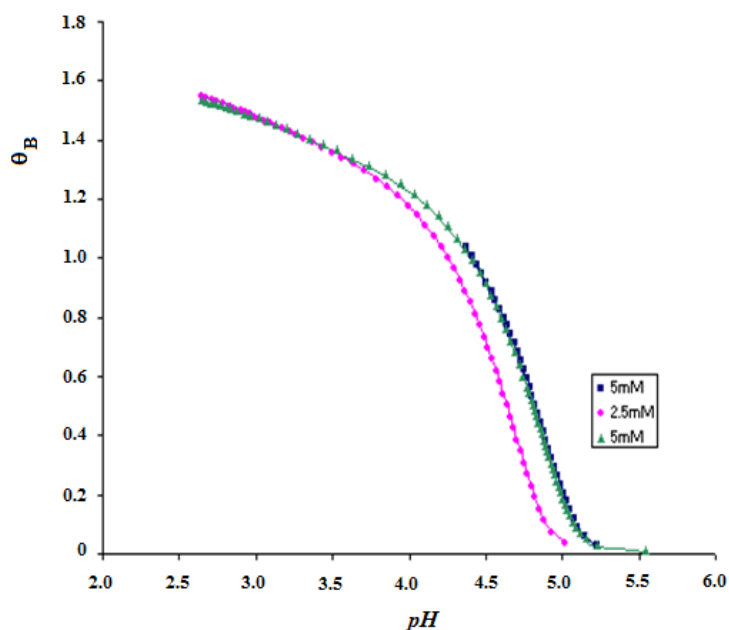


Figura 2. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ (NaCl 1,0 M, 25°C).²⁶

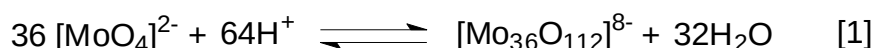
Por otro lado algunos autores han sugerido que a pH 1-2 se forman dímeros de formula $H_nMo_2O_4^{4+n}$ ($n=0-2$).²¹ Sin embargo, otras evidencias sugieren la formación del monómero MoO_2^{2+n} ,²² el cual sufre una fuerte condensación para formar complejos con 19¹⁹ o más átomos de Mo.²³

En disolución no parece haber cantidades detectables de especies polinucleares en Mo_1 y Mo_7 .⁵ Pero en cambio, en estado sólido si se forman compuestos del tipo Mo_2 , Mo_4 y Mo_6 , cuyas estructuras han sido estudiadas con detalles.³

Los monómeros y dímeros del ion acuoso Mo(VI) $[Mo(OH)_5H_2O]^+$ y $[Mo_2O(OH)_{9-n}(H_2O)_{1+n}]^{1+n}$ están presentes en equilibrio a una acidez >0.2 M. la dimerización del monómero $[Mo(OH)_5H_2O]^+$ a $[Mo_2O(OH)_9(H_2O)_1]^+$ se ha investigado vía UV-Vis en disoluciones de $HClO_4$ 6,0 M, donde supuestamente existen las especie diméricas.²¹ Más recientemente se han reportado evidencias experimentales que sugieren la formación del ion MoO_2^{+2} , además la formación de cationes

monoméricos $\text{MoO}_3\text{H}_n^{+n}$ ($n=0-2$) y la existencia de dímeros catiónicos del tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^+$ ($n=0-1$) y $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ en HClO_4 8,0 M.²²

En la década de los 60, Sasaky y Sillen^{16,17,24} estudiaron la protonación del ion MoO_4^{2-} 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 átomos de molibdeno en el intervalos de pH 1-2. Pero en 1973, Tytko et al.²⁵ utilizando espectroscopia Reman, ultracentrifugación, difracción de rayos X y medidas de $emf(H)$ demostró que este complejo no tiene 19 sino 36 átomos de molibdeno, sugiriendo que la especie que domina es el isopolimolibdato $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$, formado según el esquema de reacción [1] y cuya constante de estabilidad es $\beta_{64,36}=10^{373,19}$.



En la **tabla 2** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli,²⁶ en términos de $\log \beta_{pqr}$ obtenidas en NaCl 1,0 M, 25°C, del sistema $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-}$.

Tabla 2. Constantes de formación en términos de β_{pq} para el sistema $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-}$ reportadas en la bibliografía en NaCl 1,0 M, 25°C.²⁶

Reacciones	$\log \beta_{\text{pq}} (3\sigma)$
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMoO}_4^-$	3,47(4)
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$	7,22(1)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	52,85(2)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	57,61(2)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	61,15(3)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$	63,95(3)
$\sigma(\theta_{\text{B}})$	0,006

3,3 Química del ligando

Los aminoácidos son ácidos carboxílicos que poseen un grupo amino. Bajo ciertas condiciones, el grupo amino de una molécula y el grupo carboxilo de una segunda puede reaccionar, uniendo los aminoácidos por un enlace amida; estos enlaces se conocen como péptidos y el producto de la formación de un enlace peptídico entre dos aminoácidos se llama enlace dipeptídico. La formación de más de 50 unidades de aminoácidos forma una proteína.²⁷ Es decir, los aminoácidos son los componentes básicos de las proteínas, pero para cada proteína, la secuencia en que van ordenados los aminoácidos, es diferente.²⁸

Los aminoácidos se clasifican en α y β , según la posición del grupo amino en la cadena que contiene la función ácido carboxílico, **figura 3**.

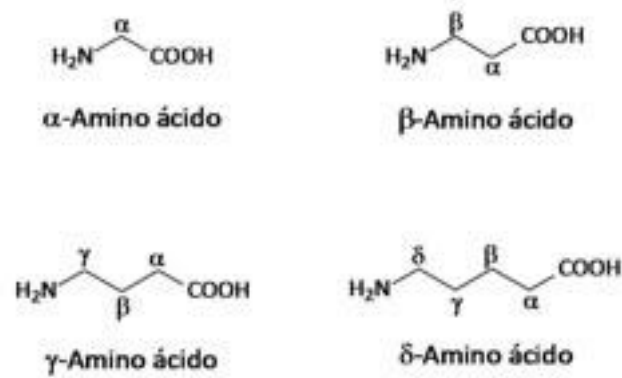


Figura 3. Posición del grupo amino de los α y β - aminoácidos.

Todos los aminoácidos, de los cuales derivan las proteínas son α -aminoácidos y todos menos uno contienen una función primaria, adaptándose, a la estructura general mostrada en la **figura 4**.²⁷

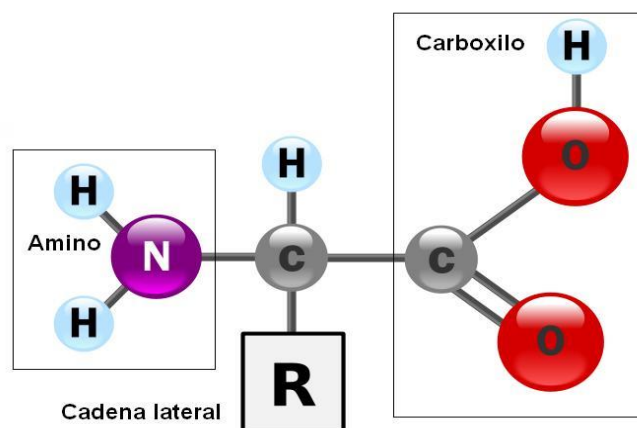
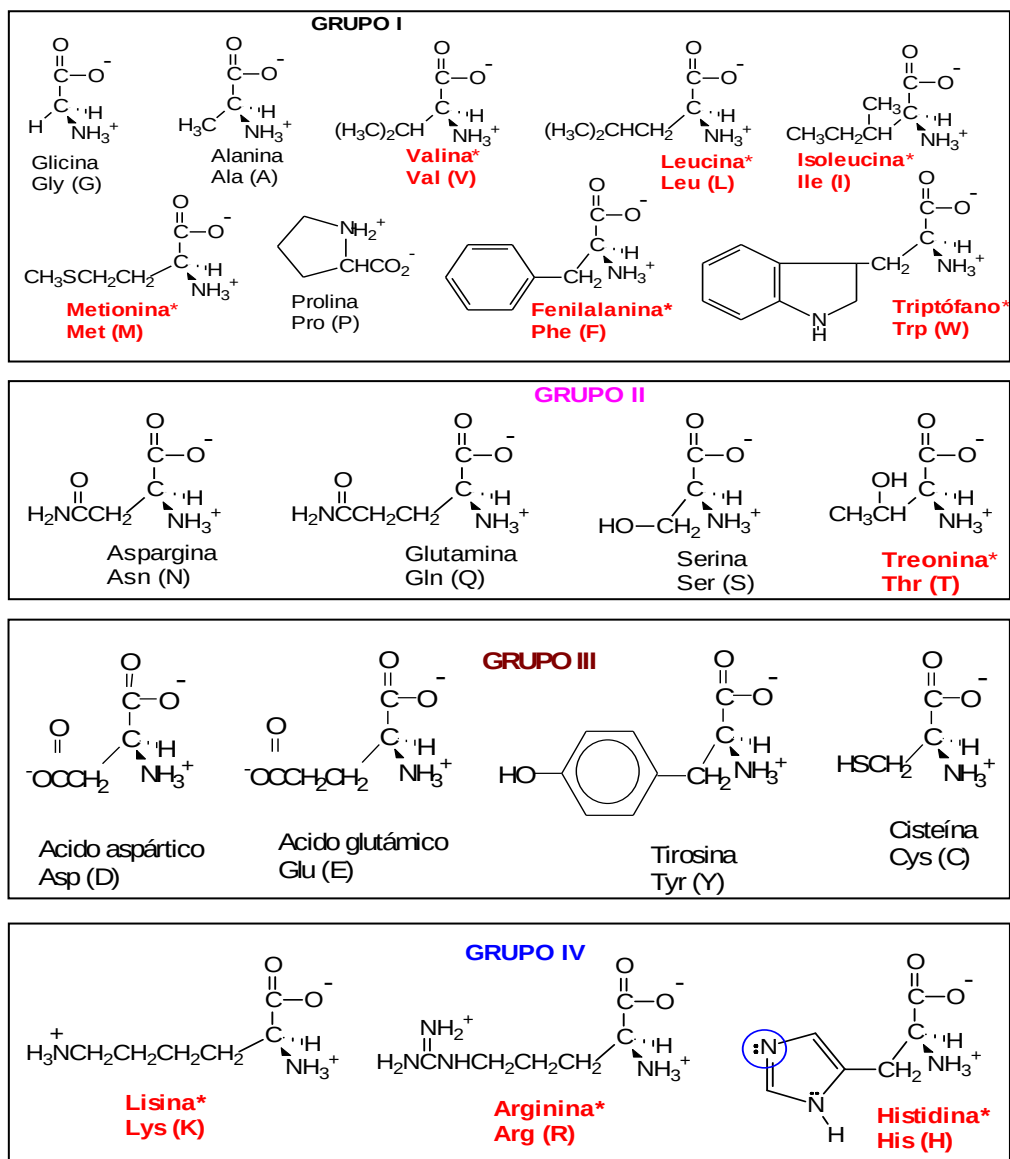


Figura 4. Estructura general de los aminoácidos.²⁹

A pesar que se conocen más de 700 aminoácidos naturales, un grupo de 20 de ellos son los más estudiados, ya que normalmente están presentes en las proteínas los cuales se mencionan en la **tabla 3.**²⁷

Tabla 3. Aminoácidos más comunes.



Los aminoácidos se designan con frecuencia utilizando la abreviatura de tres letras o bien símbolos de una letra, para facilitar la expresión más concisa.²⁸

Las abreviaturas para los aminoácidos son las tres primeras letras de sus nombres ingleses, salvo ligeras excepciones. Los símbolos de una letra para los aminoácidos pequeños son la inicial del nombre respectivo, (por ejemplo, G para glicina y L para Leucina); los otros símbolos se han adaptado convencionalmente. Estas abreviaturas y símbolos forman parte del vocabulario habitual de los bioquímicos.²⁸

Algunos aminoácidos no proteicos, actúan como precursores o intermediarios en el metabolismo; así, la β -alanina es el precursor de la vitamina B5 y se ha demostrado que reduce los efectos del colesterol en las ratas; otros aminoácidos no proteicos actúan como agentes químicos para la transmisión de los impulsos nerviosos. La β -alanina es un aminoácido puro que actúa como vasodilatador periférico.

Se han propuesto varios métodos para clasificar los aminoácidos sobre la base de sus grupos R. El más significativo se fundamenta en la polaridad de los grupos R. existen cuatro clases principales.

- 1.- Grupos R no polares o hidrófobos
- 2.- Grupos R polares pero sin carga
- 3.- Grupos R con cargas positivas
- 4.- Grupos R cargados negativamente.²⁷

1. Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos; esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina,

leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y tritófano) y uno que contiene azufre (metionina).

Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que en realidad es un α -iminoácido.²⁷

2. Aminoácidos con grupos R polares pero sin carga; estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina, y la tirosina se debe a su grupo hidroxilo; la de la asparagina y la glutamina a sus grupos amídicos y la de la cisteína a la presencia de un grupo sulfhidrilo. La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidroxilo fenólico respectivamente.²⁷
3. Aminoácidos con grupos R cargados positivamente; los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a pH 7, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática, la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica.²⁷
4. Aminoácidos con grupos R cargados negativamente; los dos miembros de esta clase de aminoácidos son el ácido aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6-7.²

Los aminoácidos en disolución, a pH neutro, son predominantes iones bipolares (zwitteriones) en vez de moléculas no iónicas. En la forma bipolar de un aminoácido el grupo amino está protonado ($-\text{NH}_3^+$) y el grupo carboxílico está desprotonado ($-\text{COO}^-$). El estado de ionización de un aminoácido varía con el pH , figura 5.

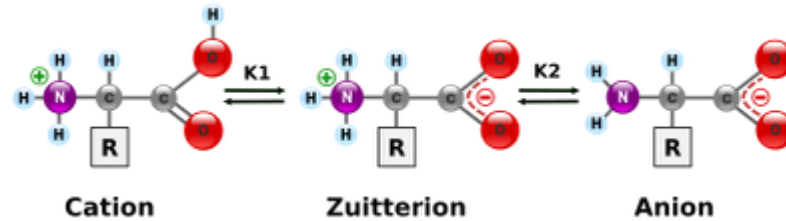


Figura 5. Equilibrios ácido-base de en una especie zwitterionica³⁰

En la figura anterior, se observa que, la forma predominante del aminoácido depende del pH de la solución. El pH en el cual un aminoácido tiene que adoptar una forma bipolar neutra (igual número de cargas positivas que negativas) se denomina punto isoeléctrico, en el cual se forma la especie conocida como *switterion* (del Holandés *zwitter*, que significa híbrido), la cual es una especie bipolar con carga neta cero.²⁷

3,3,1 La prolina

La prolina²⁷ (ácido 2-pirrolidin carboxílico), **figura 6**, es un aminoácido no esencial, y perteneciente a los 20 aminoácidos importantes. La prolina es un iminoácido y no un aminoácido. Su fórmula molecular es $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ y posee un punto isoeléctrico de 6,30.

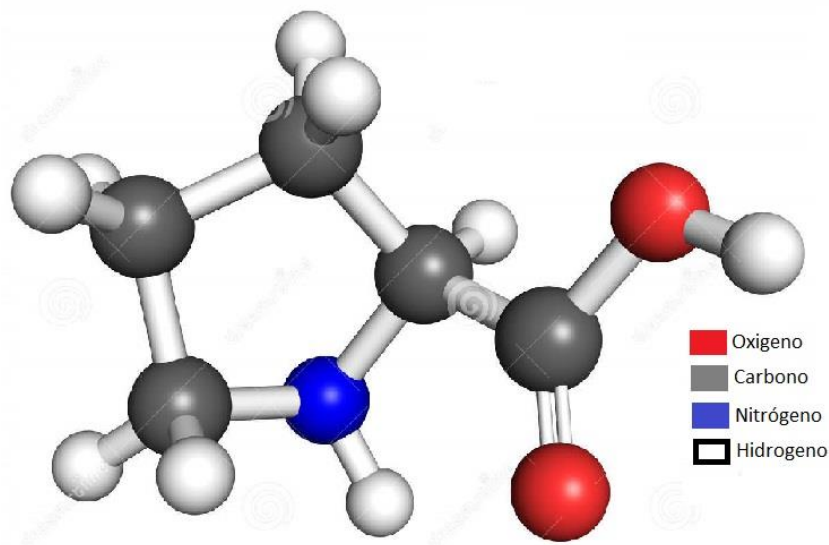


Figura 6. Estructura molecular de la prolina.²⁷

La prolina puede ser sintetizada en el organismo (aminoácido no esencial) a partir del ácido glutámico. En primer lugar, el grupo gamma carboxílico del glutamato reacciona con ATP para formar acilofosfato. Este anhídrido mixto se reduce después a aldehído mediante NADPH. El gamma semi-aldehídoglutámico se cicla, con pérdida de agua, para formar pirridolina-5-carboxilato, que a su vez, se reduce con NADPH para dar prolina.

La cadena lateral de la prolina está enlazada a la vez al grupo amino y al carbono alfa de lo cual resulta una estructura cíclica. La prolina tiene cierta rigidez por su estructura cíclica, por lo que actúa como una discontinuidad en las alfa hélices o láminas beta. La prolina no se puede acomodar en una hélice alfa (excepto en sus extremos).²⁷

La prolina es un aminoácido necesario para la producción de colágeno y cartílagos. Mantiene a los músculos y las articulaciones flexibles, además ayuda a

reducir las arrugas de la piel al pasar el tiempo. Es necesaria para mantener una piel y los tejidos conjuntivos sanos, en especial los sitios que estos han sido dañados. La prolina y la lisina son necesarias para producir hidroxiprolina y la hidroxilisina, dos aminoácidos esenciales que conforman el colágeno. El colágeno ayuda a reparar cartílagos y sirve de amortiguador para las articulaciones y las vértebras.

Los valores de pK_a de la prolina han sido reportados en la bibliografía, utilizando varios métodos, diferentes temperaturas y medios iónicos. En la **tabla 4** se presentan algunos valores de pK_a .

Tabla 4. Valores de pK_a de la prolina reportados en la bibliografía empleando medidas de $emf(H)$.

Medio iónico (M=mol/L)	T (°C)	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
KCl 1,0 M	20	-	10,52	31
KCl 0,1 M	20	-	10,63	32
KCl 0,1 M	20	2,02	10,48	33
KCl 0,1 M	25	-	10,62	34
KCl 0,1 M	25	-	10,58	35
KCl 0,1 M	25	-	10,58	36
NaClO ₄ 0,5 M	25	2,05	10,72	37
KCl 0,1 M	25	1,92	10,55	38
NaCl 0,25 M	25	1,95	10,51	39
NaCl 1,0 M	40	1,68	-	40

Se observa que ambos pK_a presentan valores en el mismo orden, a pesar de que los valores fueron determinados en escalas de actividades diferentes.

3,3,2 Complejos de Mo(VI)-prolina

No existen referencias de estudios de equilibrios, previos del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina, solo se encontró una referencia de 1984, M. Castillo, P. Palma, reportaron la síntesis y caracterización espectroscópica del complejo $Mo(\mu-O)(\mu-HL)O_4(OH)_2$.

Recientemente fueron estudiados sistemas en equilibrio, análogos, la **tabla 5** muestra los resultados en forma comparativa, a pesar que estructuralmente estos ligandos no son iguales al que será empleado en este trabajo.

Tabla 5. Tabla comparativa de las constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas H^+ -Mo(VI)-ligandos (C^{2-}) (NaCl 1,0 M, 25°C).

Complejos (p,q,r)	H^+ -Mo(VI)- α -alanina (p,q,r)	H^+ -Mo(VI)- aspártico (p,q,r)	H^+ -Mo(VI)- glutámico (p,q,r)
	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$		
0,1,1	2,81(6)	3,38(7)	3,17(5)
1,1,1	11,5(2)	12,12(5)	11,37(9)
2,1,1	16,6(1)	16,5(2)	-
1,1,2	-	-	14,7(2)
2,1,2	-	23,8(1)	23,14(8)
-1,1,1	-7,96(8)	-7,33(9)	-6,90(4)
4,1,2	32,0(1)	33,07(7)	32,28(9)
3,1,2	28,5(1)	-	-
2,1,2	23,79(8)	-	-
$\sigma(\theta_c)$	0,033	0,049	0,046
Referencia	42	43	44

Se observa que para todos los sistemas hay coincidencia en algunas de las especies, como también de los valores de las constantes de formación de las mismas.

4 OBJETIVOS

4,1 Objetivo general

Determinar la especiación y las respectivas constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema H^+ -Mo(VI)-prolina, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C

4,2 Objetivos específicos

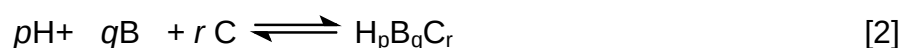
Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -prolina mediante medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.

Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Mo(VI)-prolina, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.

5 FUNDAMENTO TEÓRICO

5,1 Ley de acción de masas y escala de actividades

Esta ley fue formulada durante los años 1864-1879 por los científicos Noruegos Cato Guldberg M. y Peter Waage, 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.⁴⁵ Entonces en una disolución acuosa la interacción entre los reactivos H, B, C para formar complejos del tipo $H_pB_qC_r$ según la reacción [2], puede ser expresada mediante la ecuación [3].⁴⁶



$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [3]$$

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).

La presencia en alta concentración de un electrolito inerte en disoluciones, permite que los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno $\phi_{pqr} = 1$, siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20% de la concentración de los iones del medio iónico,²⁶ esto permite emplear los valores de concentración en lugar que los valores de actividad en las expresiones termodinámicas como la ecuación de Nernst, la ley de acción de masas [3], entre otras.

De forma análoga a la elección del estado de referencia para el establecimiento en disoluciones acuosas de la *escala de actividad* del agua tradicional, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a 1 conforme la composición de la solución se acerca a la del agua pura, se ha definido una nueva escala conocida como *escala de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente. Se ha demostrado que termodinámicamente es correcta la aproximación. La única diferencia radica en que se utiliza una escala de referencia diferente.²⁶ 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 emplear un medio iónico inerte de concentración elevada, se conservan 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 [4].

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta_{pqr}^{\circ} \quad [4]$$

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 [4]. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico sobre la escala tradicional del agua.^{43,26}

5,2 Medida de fuerzas electromotrices $emf(H)$

El método más adecuado para la determinación de las constantes de estabilidad es la medida de fuerzas electromotrices, por que determina por lo menos una de las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio muy buena exactitud.

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 [8] 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 [5], puede ser determinado empleando la ecuación de Nernst [6], donde E_0 es el potencial normal y J es una constante relacionada con el potencial de difusión de la unión líquida //. ⁴⁷

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [6]$$

En disoluciones que contengan sólo ácido o base fuerte se cumple el balance de H^+ [7], y a $pH < 7$, $h = H$, por lo tanto la ecuación [6] se transforma en la [8]; en consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [5], 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 [8]. ⁴⁸

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [7]$$

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [8]$$

6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6,1 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
- ❖ ProlinaMerck

Se emplearan las siguientes disoluciones, **tabla 6**.

Tabla 6. Reactivos y disoluciones a ser empleados.

Disolución	Reactivo	Concentración	Método de preparación
{m} 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-} }	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		El Mo (VI) se empleó por pesada directa del producto comercial seco.
{C}	Prolina		Se empleó directamente del producto comercial seco

6,2 Instrumentos de medida

- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- Potenciómetro Orion 420 A+.
- Baño – Termostato de agua fabricado en el CES.
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- Material volumétrico calibrado.



Figura 7. Equipo empleado.

6,3 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 colocarán la bureta, 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 estará constantemente en agitación bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 . El N_2 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 [5] y la segunda etapa es el experimento propiamente dicho, para ello y dependiendo el sistema, se añadió al reactor un peso de la prolina, una vez disuelta se valoró con la disolución de $\{H\}$ o $\{OH\}$ para determinar las constantes ácidas de éste ligando. Para el caso del sistema $H^+-Mo(VI)$ -prolina, finalizada la primera etapa, se añadió al reactor un peso de la prolina, un volumen de la disolución de $Mo(VI)$ y seguidamente esta mezcla se valoró con la disolución $\{H\}$ o $\{OH\}$ para determinar las constantes de formación de los complejos formados en este sistema, serán empleadas varias relaciones ligando:metal **R**.

7 TRATAMIENTO DE LOS DATO

Los datos experimentales $[H, B, C, E, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ (ns =número de experimentos, np =número de puntos en cada experimento) serán tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.^{49,50}

Para la etapa 1, se minimizó la función [9] para obtener así los valores definitivos de E_0 y J de la pila [5].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [9]$$

En la etapa 2, para el sistema H^+ -prolina se minimizó la función [10] y para el sistema H^+ -Mo(VI)-prolina se minimizaron las funciones [10] y [11], donde θ_C representa el número medio de protones asociados por mol de ligando y se calcula: $\theta_C = ((H - h) / C)$, θ_B representa el número medio de protones asociados por mol de Mo(VI) y se calcula: $\theta_B = ((H - h) / B)$.

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [10]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [11]$$

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

Fueron también serán empleadas las funciones de fondo, [12] y [13] usando la versión LETAGROP/FONDO⁴⁹ del programa de mínimos cuadrados LETAGROP.⁵⁰

$$U_5 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [12]$$

$$U_6 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [13]$$

donde,

$$\theta_{Cf} = \left(\frac{(H-h) - (\sum p c_{p01} + \sum p c_{pqr})}{(C - \sum c_{p01})} \right) \quad [14]$$

$$\theta_{Bf} = \left(\frac{(H-h) - (\sum p c_{p10} + \sum p c_{p0r})}{(B - \sum c_{p10})} \right) \quad [15]$$

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [10] a [13] se pueden considerar una función de las constantes de estabilidad β_{pqs} y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_o y J de la ecuación [6] 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 $(p,q,r,\beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [16] o bien, para la desviación típica o estándar, siendo n el número de puntos experimentales.⁵¹

$$U = U ((\beta_{pqs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [16]$$

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [17]$$

8 RESULTADOS Y DISCUSION

8,1 Sistema H⁺-prolina

Las constantes de acidez para este sistema se determinaron mediante los siguientes equilibrios [18] y [19], utilizando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁵⁰ minimizando la función $\theta_C(pH)$



La **tabla 7**, reúne los resultados obtenidos de las constantes de acidez de la prolina en términos de $\log \beta_{por}$, en NaCl 1.0 M, 25°C, a partir de estos valores fueron calculados los correspondientes valores de pK_{a1} y pK_{a2} .

Tabla 7. Valores de los $\log \beta_{por}$ de las reacciones de protonación del ligando prolina en el nivel C^- y sus respectivos pK_a .

Reacción.	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	10,50(1)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	12,46(2)
$\sigma(\theta_C)$	0,025
pK_{a1}	1,96(3)
pK_{a2}	10,50(1)

La **figura 8**, muestra la función $\theta_c(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo dado en la **tabla 7**. Se observa un excelente ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

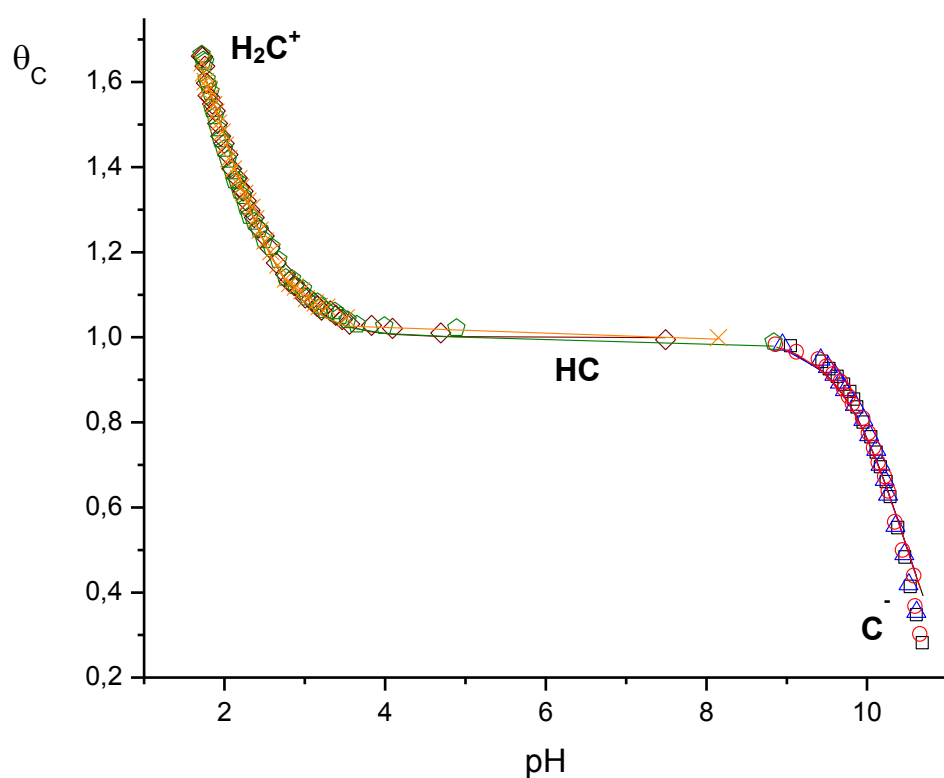


Figura 8. Datos θ_c en función del pH del sistema H^+ -prolina (NaCl 1,0 M, 25°C)

En la **figura 8**, se puede observar la tendencia $\theta_c(pH)$ a ~ 2 . La especie H_2C^+ pierde sucesivamente dos protones para formar la especie C^- , y una amplia predominancia de la especie neutra en un amplio intervalo de pH .

Empleando los valores de la **tabla 7**, fue construido el diagrama de distribución de especies de esta sistema, **figura 9**, en NaCl 1,0 M, 25°C.

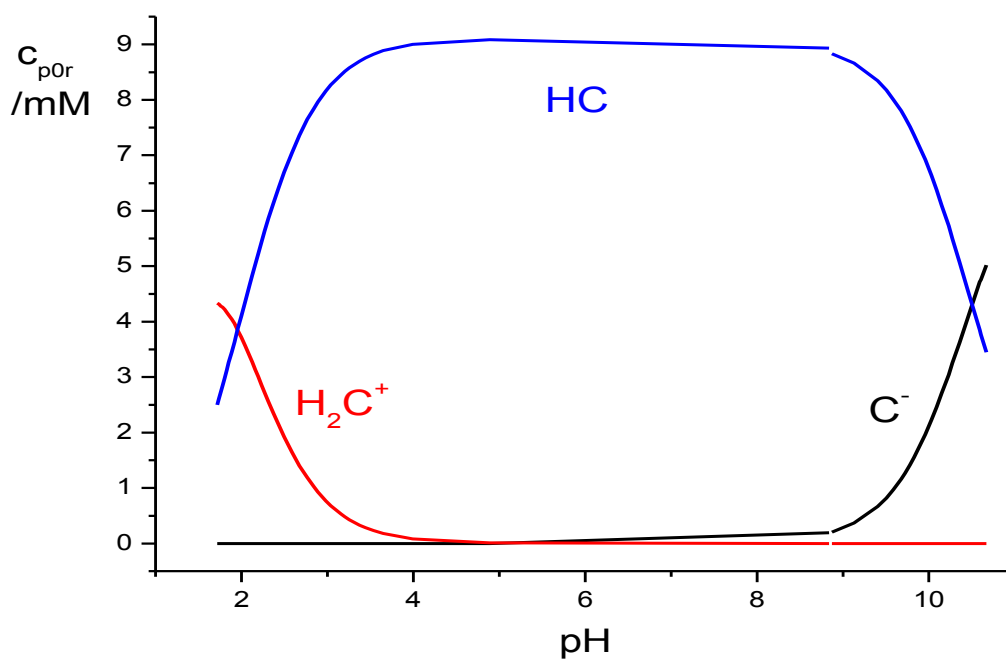


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -prolina (NaCl 1,0 M, 25°C)

En la **figura 9**, se puede observar que a $pH < 2$ la especie mayoritaria presente en solución es H_2C^+ , a $pH = 2$ comienza a formarse la especie HC , en un amplio rango de pH y es la más abundante. A $pH \geq 9$ abunda el ion C^- . Los cruces de las curvas representan los valores de pK_a de este sistema.

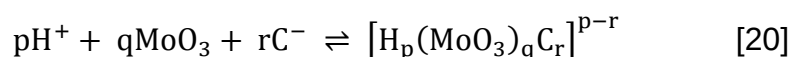
La **tabla 8**, reúne a modo comparativo los valores de pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía, observándose una gran similitud entre ellos, las pequeñas diferencias pueden atribuirse a las escalas de actividades empleadas y metodología empleada en cada caso.

Tabla 8. Valores de pK_a de la prolina reportados en la bibliografía empleando medidas de $emf(H)$ y los determinados en este trabajo.

Medio iónico (M = mol/L)	T (°C)	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
KCl 0.1M	20	2,02	10,48	33
NaClO ₄ 0.5M	25	2,05	10,72	37
KCl 0.1M	25	1,92	10,55	38
NaCl 0.25 M	25	1,95	10,51	39
NaCl 1.0 M	40	1,68	-	40
NaCl 1.0 M	25	1,96(3)	10,50(1)	este trabajo

8,2 Sistema H^+ -Mo(VI)-prolina

Los datos del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina fueron analizados empleando los programas LETAGROP⁵⁰ y LETAGROP/FONDO⁴⁹ según el esquema de reacción general [20]. Fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$.



En las **figuras 10-14** se muestran los resultados expresados según las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$, del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina obtenidos en (NaCl 1.0 M, 25°C) para las diferentes relaciones ligando:metal empleadas, $R = 2, 4$ y 8.

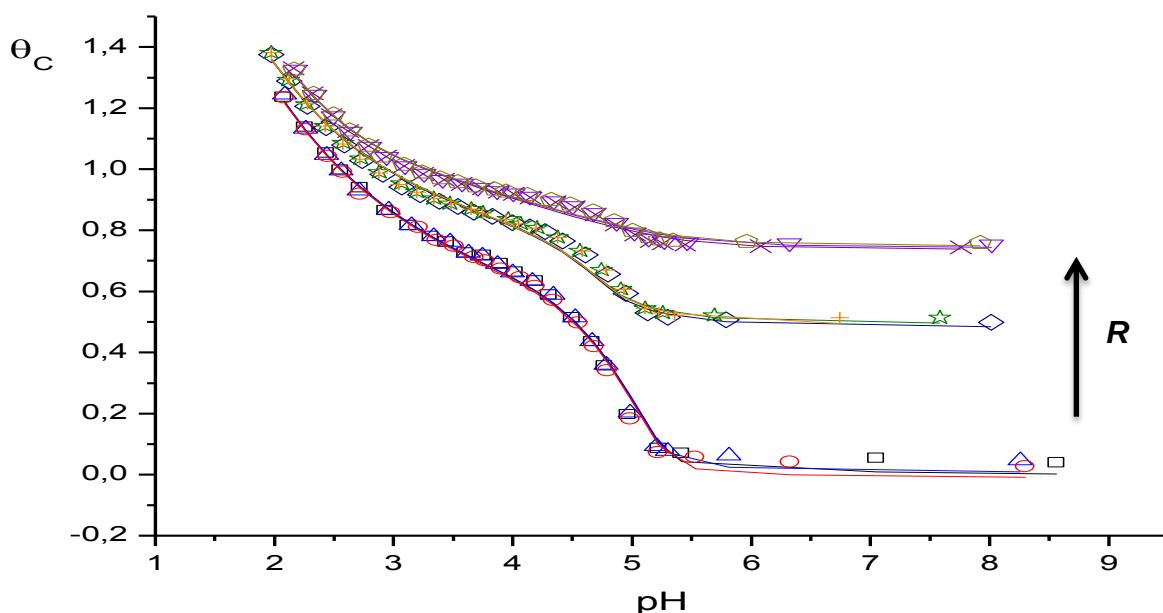


Figura 10. Datos $\theta_C(pH)$ del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina (NaCl 1,0 M, 25°C).

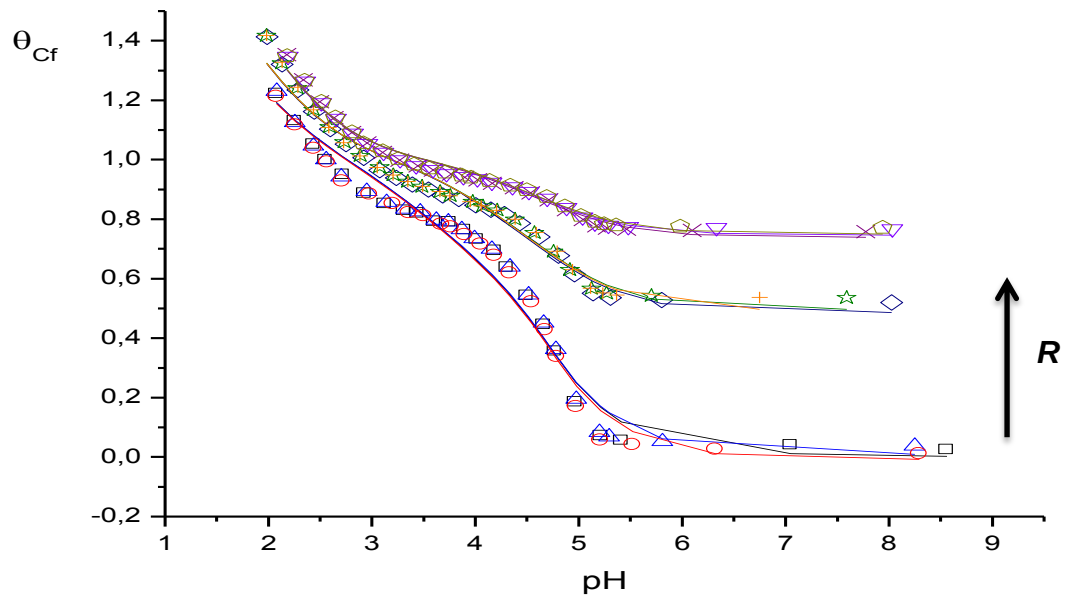


Figura 11. Datos $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina (NaCl 1,0 M, 25°C).

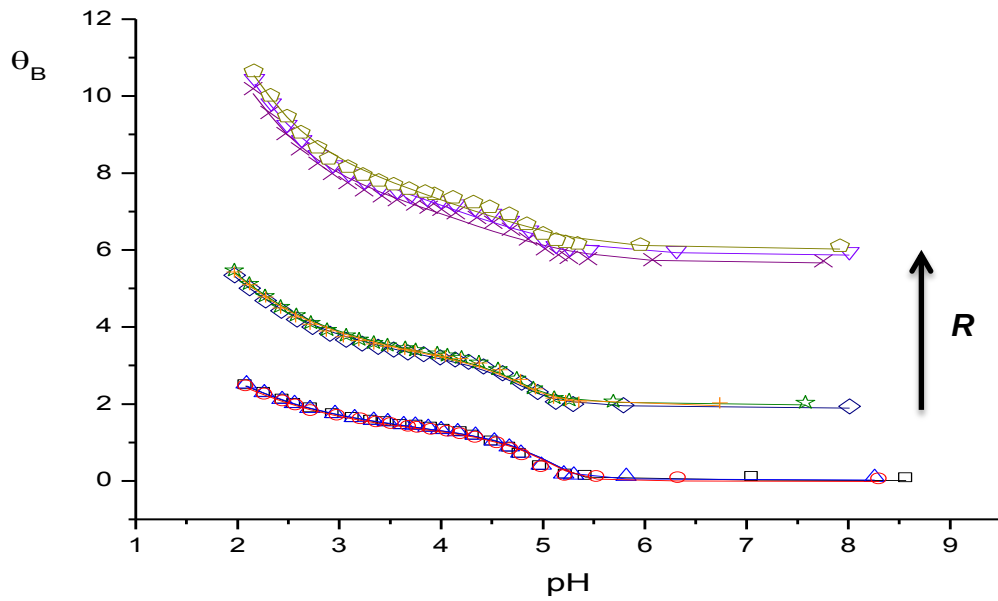


Figura 12. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina (NaCl 1,0 M, 25°C).

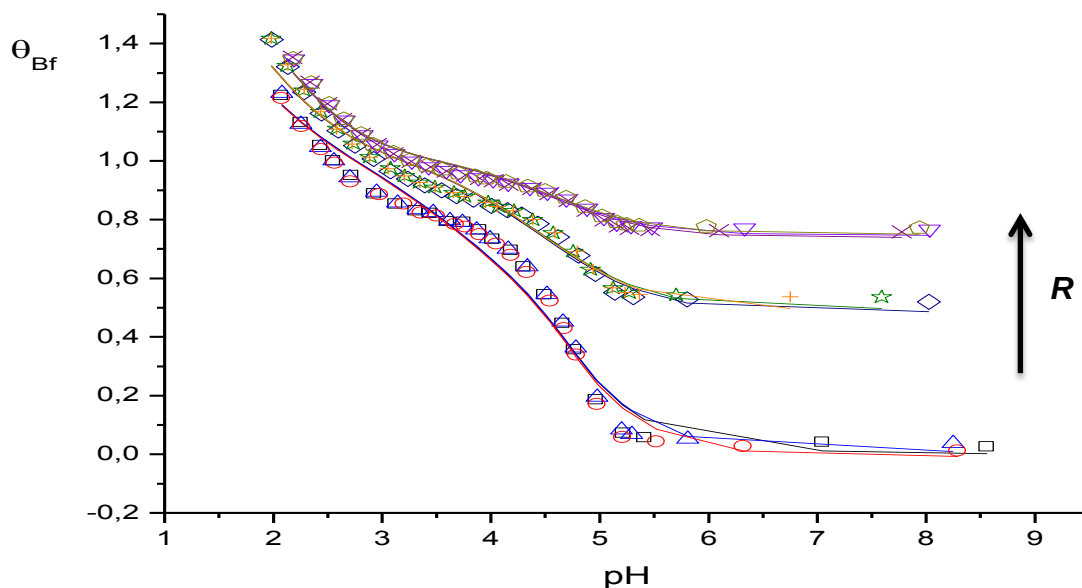


Figura 13. Datos $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema $H^+-Mo(VI)$ -prolina (NaCl 1,0 M, 25°C).

En las figuras anteriores los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo, fueron construidas empleando el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 9**. En todos los casos se observa un muy buen ajuste del modelo propuesto con los datos. En las **figuras 10, 11 y 13** las curvas se separan a $pH \geq 4$ y tienden a superponerse a $pH < 4$, lo que indica que la formación de los complejos en esta región de pH se hace independiente de la concentración de ligando presente. Todas estas figuras muestran un similar comportamiento; a $pH \geq 5$, la separación es más pronunciada. Para el caso de la función $\theta_B(pH)$ las curvas se muestran totalmente separadas entre sí.

El modelo que mejor ajusto los datos experimentales, indica la formación de los complejos $HMoO_3C$, $[MoO_3C]^-$, $[(OH)MoO_3C]^{2-}$, $[HMoO_3C_2]^-$ y $H_2MoO_3C_2$.

En la **tabla 9** se reúne los valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina, obtenidos empleando medidas $emf(H)$ en NaCl 1,0 M, 25°C. Se observa una buena correlación entre las constantes obtenidas, en el análisis de los datos con las diferentes funciones, la mejor dispersión se obtuvo para el caso de $\theta_c(pH)$.

Tabla 9. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-prolina, en NaCl 1,0 M, 25°C.

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
		θ_c	θ_b	θ_{cf}	θ_{bf}
$HMoO_3C$	1 1 1	13,1(2)	12,9<13,1*	14,08(9)	14,07(9)
$[MoO_3C]^-$	0 1 1	~9,3	~9,3	10,4(1)	10,87(9)
$[(OH)MoO_3C]^{2-}$	-1 1 1	5,27(4)	5,17(5)	5,57(8)	5,97(8)
$[HMoO_3C_2]^-$	1 1 2	22,1(1)	22,06(9)	21,9<22,5*	-
$H_2MoO_3C_2$	2 1 2	25,8(2)	25,7(1)	26,7(2)	27,3(1)
$\sigma(\theta_c)$		0,020			
$\sigma(\theta_b)$			0,088		
$\sigma(\theta_{cf})$				0,040	
$\sigma(\theta_{bf})$					0,107

* Constante determinada con $(100(3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

A partir de los valores de las constantes dadas en la tabla anterior fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 14-18** para las relaciones $R = 2,4$, y 8.

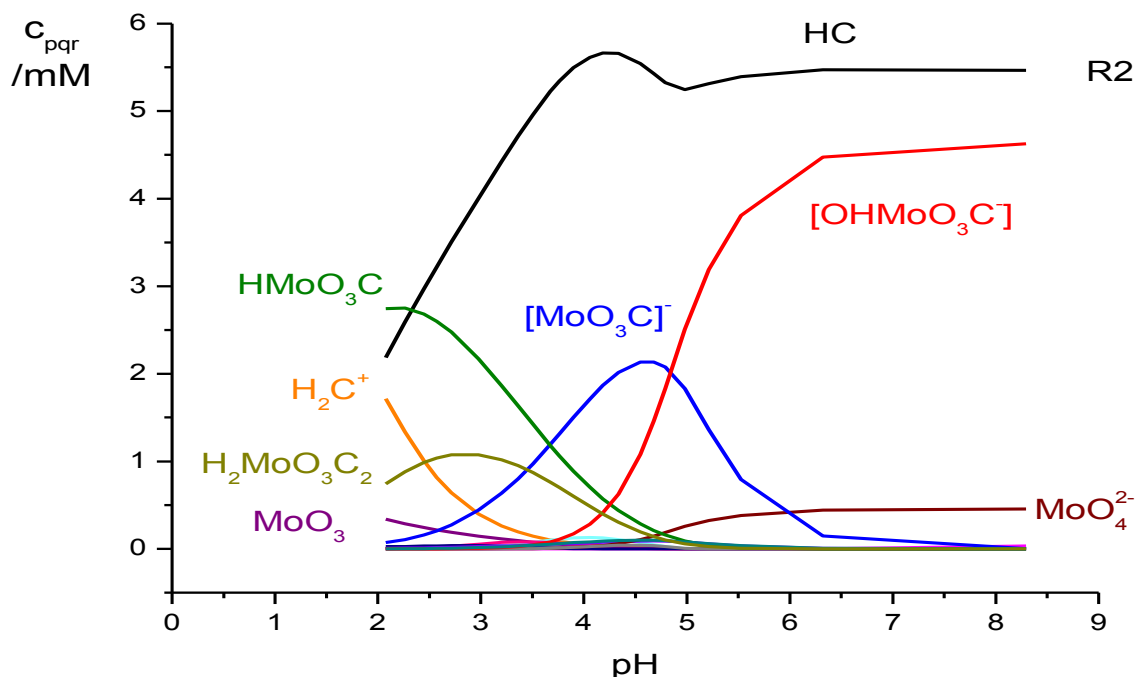


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina, en NaCl 1,0 M, 25°C para $R = 2$.

En la figura anterior, se puede observar la distribución de los complejos a lo largo de toda la región de pH , de igual manera se observa la presencia de ligando libre HC en concentraciones superiores a la de los complejos en todo el rango de pH estudiado. Se observa además la presencia del metal libre en su forma MoO_3 a pH ácido, y la del ion molibdato MoO_4^{2-} a pH básico. Los complejos más abundantes en la zona ácida son HMoO_3C y $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}_2$. A partir de $pH \geq 3,5$ abunda el complejo $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$ y a $pH \geq 5$ la hidroxoespecie $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$ es la especie mayoritaria.

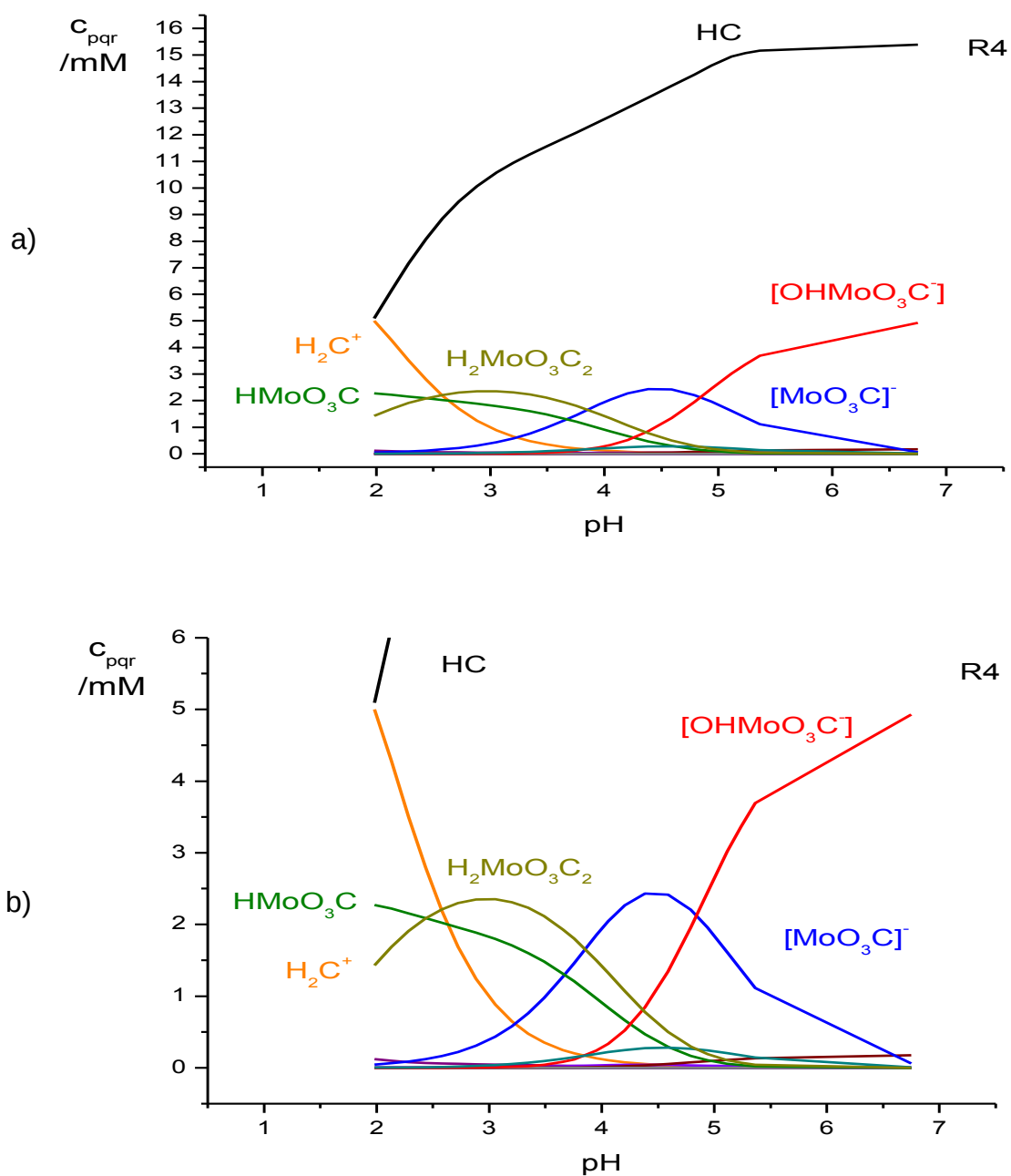


Figura 15. a) Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina en NaCl 1,0 M, 25°C para $R = 4$, escala ampliada; b) ídem, escala reducida.

En la **figura 15**, se muestra en dos escalas, el correspondiente diagrama de distribución de la relación $R = 4$; se observa una gran cantidad de ligando libre en la

forma HC y H_2C^+ , además las concentraciones de metal son casi despreciables. La hidroxoespecie $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$ no se ve modificada su proporción, mientras que el resto de los complejos redujo su concentración ligeramente, a excepción del complejo $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}_2$, que aumento.

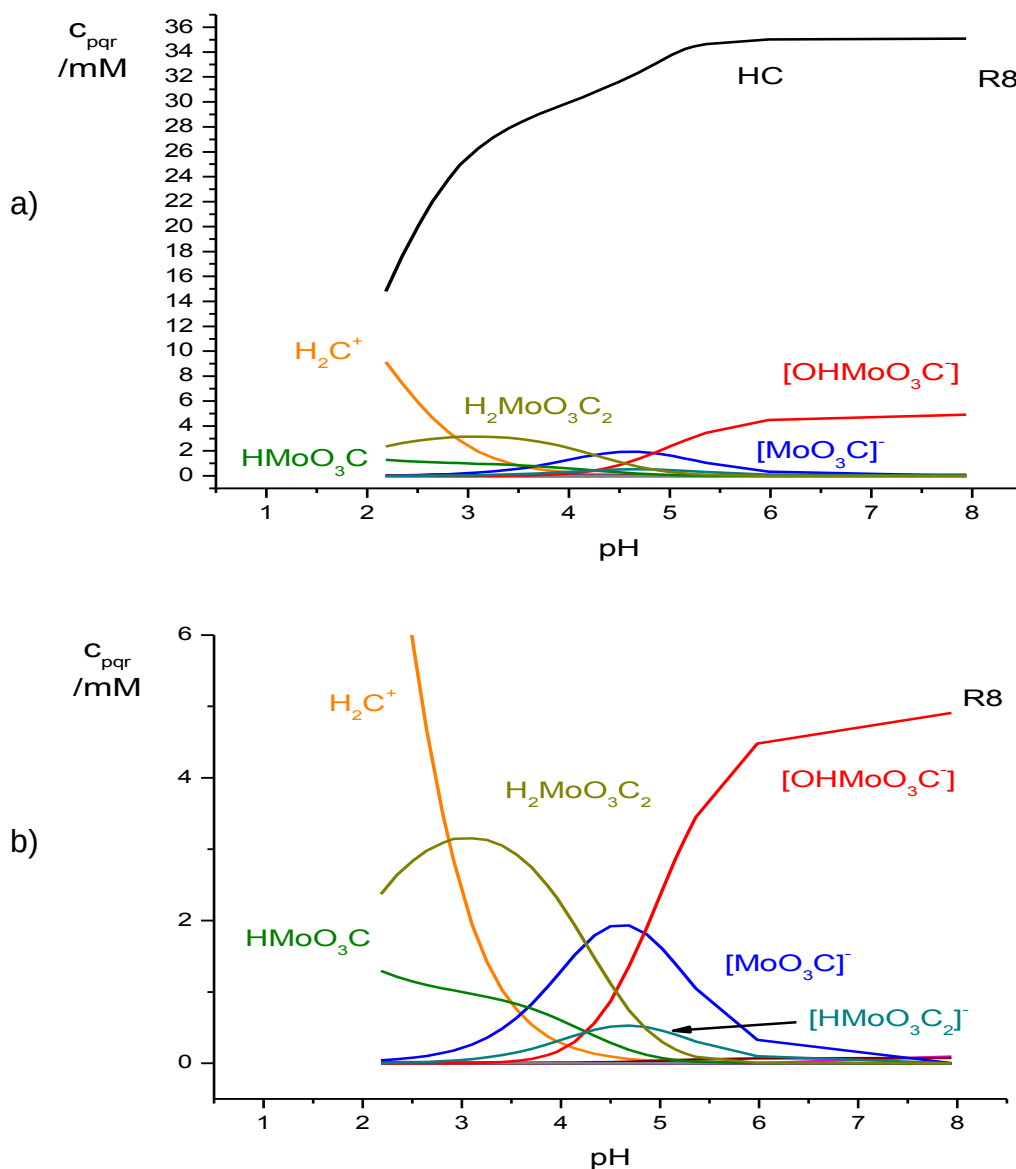


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-prolina, en NaCl 1,0 M, 25°C para $R = 8$, escala ampliada; b) ídem, escala reducida.

En la **figura 16**, se observa una gran cantidad de ligando libre en proporción a las cantidades de complejo formados. El comportamiento de la formación de todas las especies, es similar al caso anterior, para esta relación la concentración de los complejos no varía, solo para el complejo $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}_2$, este aumento en la concentración de ligando favorece su formación.

En la **figura 17**, se observa la estructura propuesta para el complejo (0,1,1) $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$ en la cual se puede observar que la prolina se coordina al centro metálico de manera bidentada, formando un anillo quelato a través del grupo carboxílico y el grupo amino.

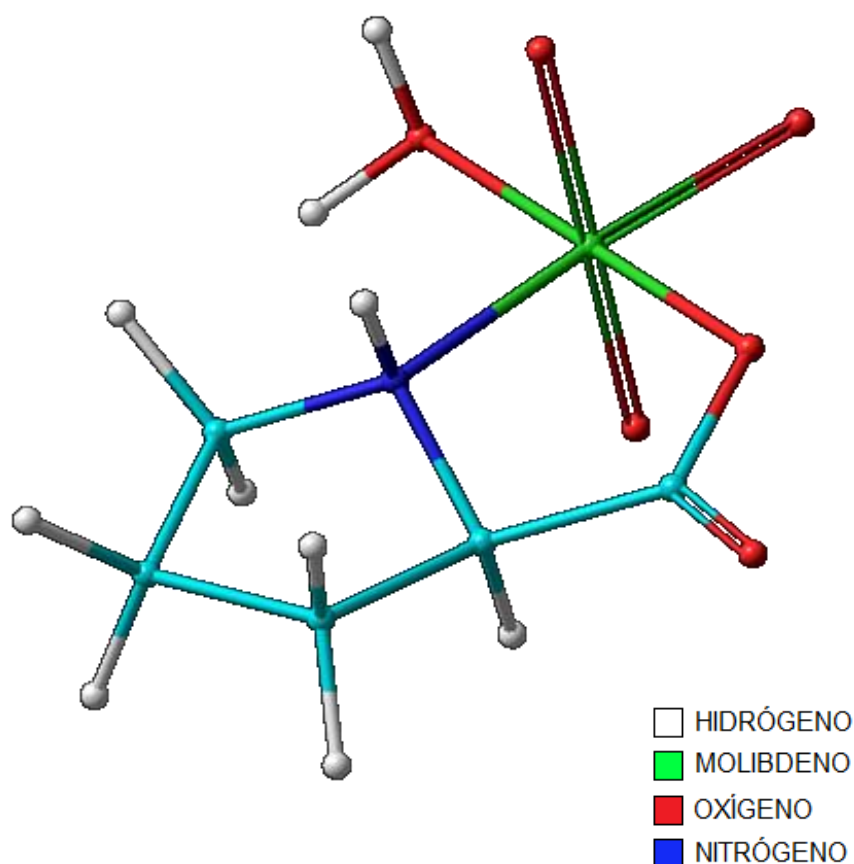


Figura 17. Estructura propuesta para el complejo $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$

En la figura **figura 18**, se observa la estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$ (-1 1 1), en este complejo la prolina actúa como ligando bidentado, coordinándose tanto por el oxígeno carboxílico como por el átomo de nitrógeno del grupo amino, formando un anillo quelato de cinco miembros. Además se observa la pérdida de un protón en la molécula de agua unida al metal quedando un grupo hidroxilo unido a la esfera de coordinación del molibdeno.

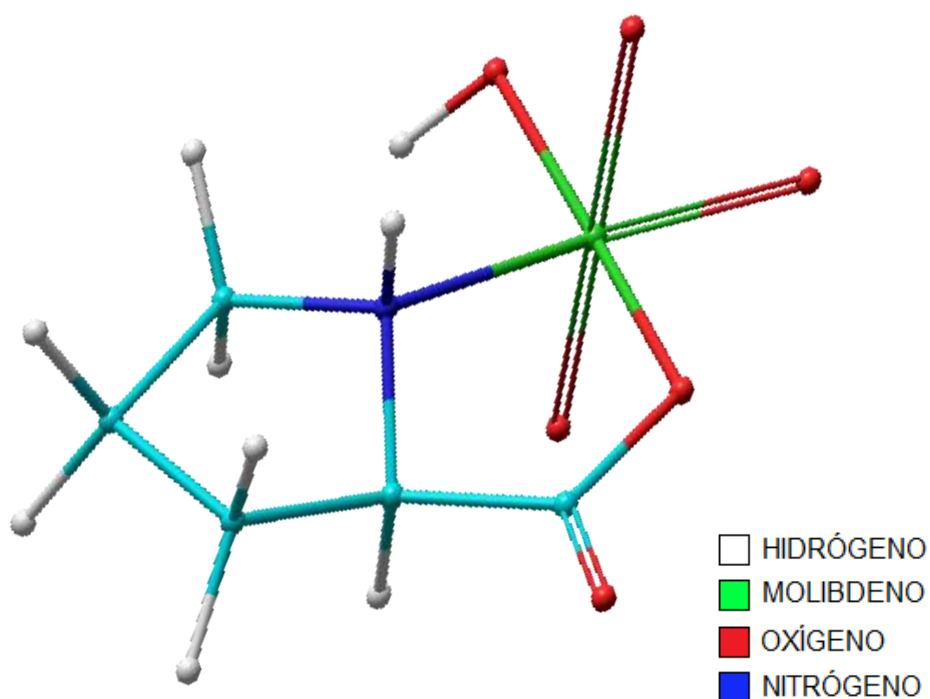


Figura 18. Estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$

En la **figura 19**, se observa la estructura propuesta para el complejo HMoO_3C (1,1,1) en la cual se puede observar que la prolina se coordina al centro metálico de manera monodentada a través del oxígeno carboxílico y por su parte el nitrógeno del grupo amino se encuentra protonado.

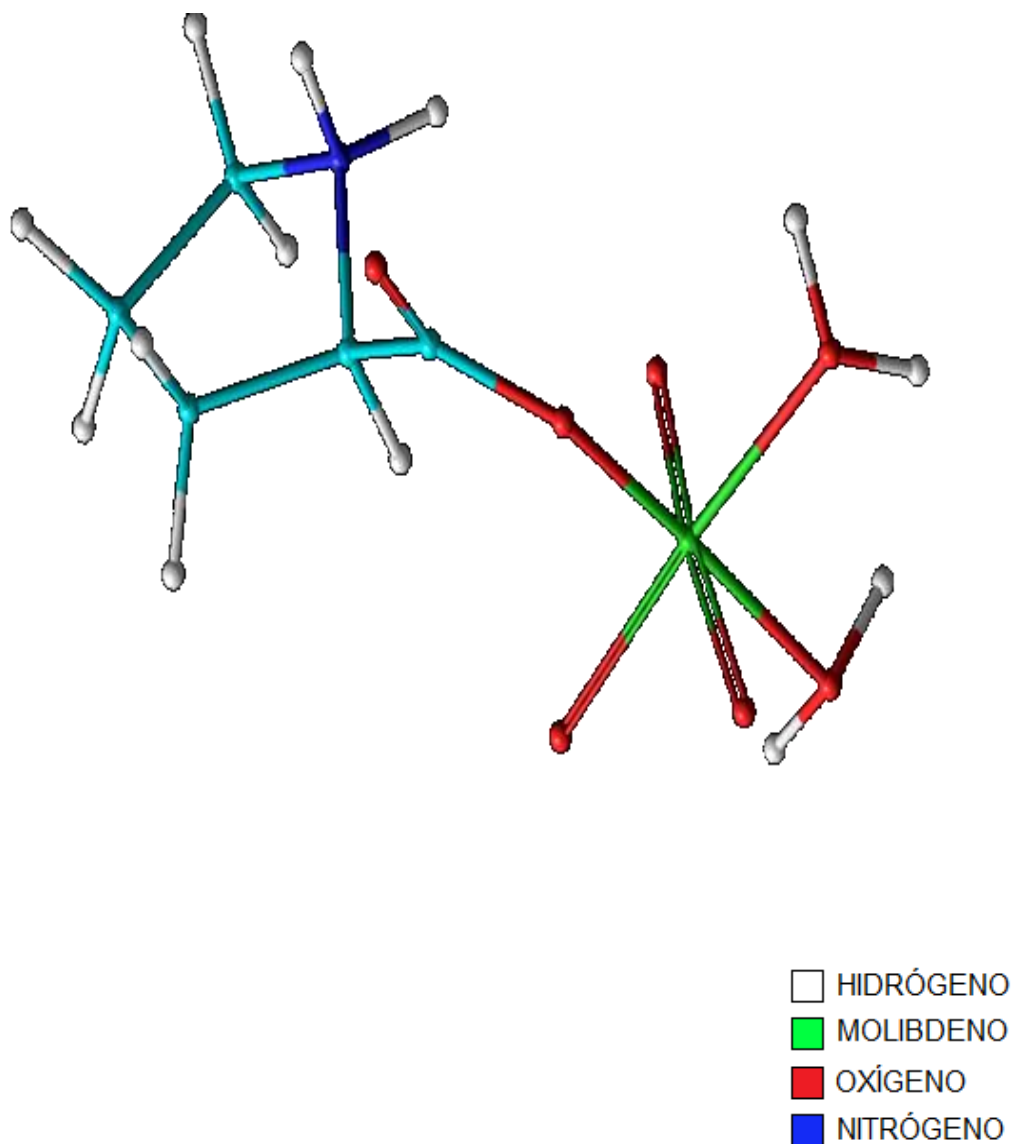


Figura 19. Estructura propuesta para el complejo HMoO_3C .

En la **figura 20**, se observa la estructura propuesta para el complejo (2,1,2) $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}_2$, en la cual se puede observar que dos moléculas de prolina se coordinan al centro metálico en forma monodentada a través de los oxígenos carboxílicos y que los nitrógenos de las dos moléculas de prolina.

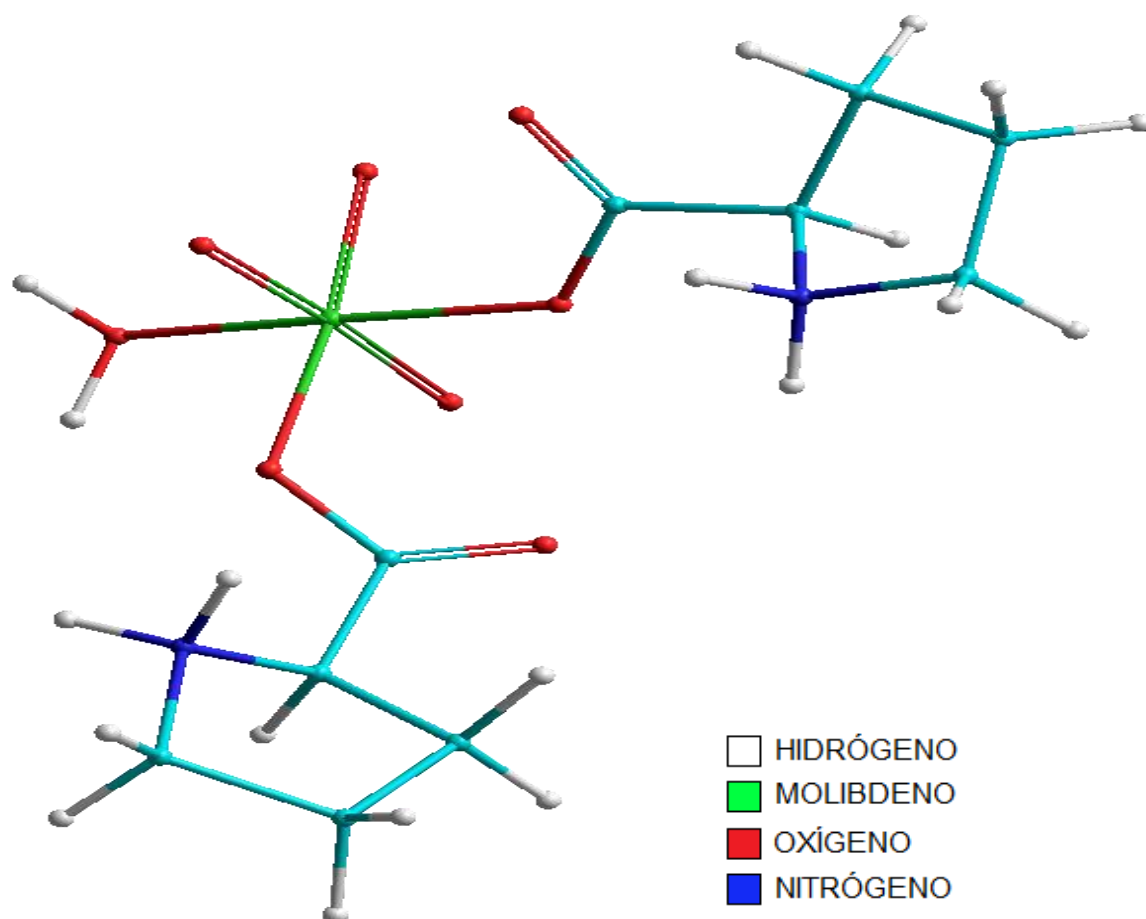


Figura 20. Estructura propuesta para el complejo $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}_2$.

Finalmente en la **figura 21**, se observa la estructura propuesta para el complejo (1,1,2) $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$, en la cual, una molécula de prolina se coordina al centro metálico de manera bidentada, formando un anillo quelato a través del grupo carboxílico y el grupo amino, de igual manera en esta figura se observa; una segunda molécula de prolina coordinada al centro metálico de manera monodentada a través del oxígeno carboxílico, y al igual que en todos los casos de coordinación monodentada el nitrógeno del grupo amino se encuentra protonado.

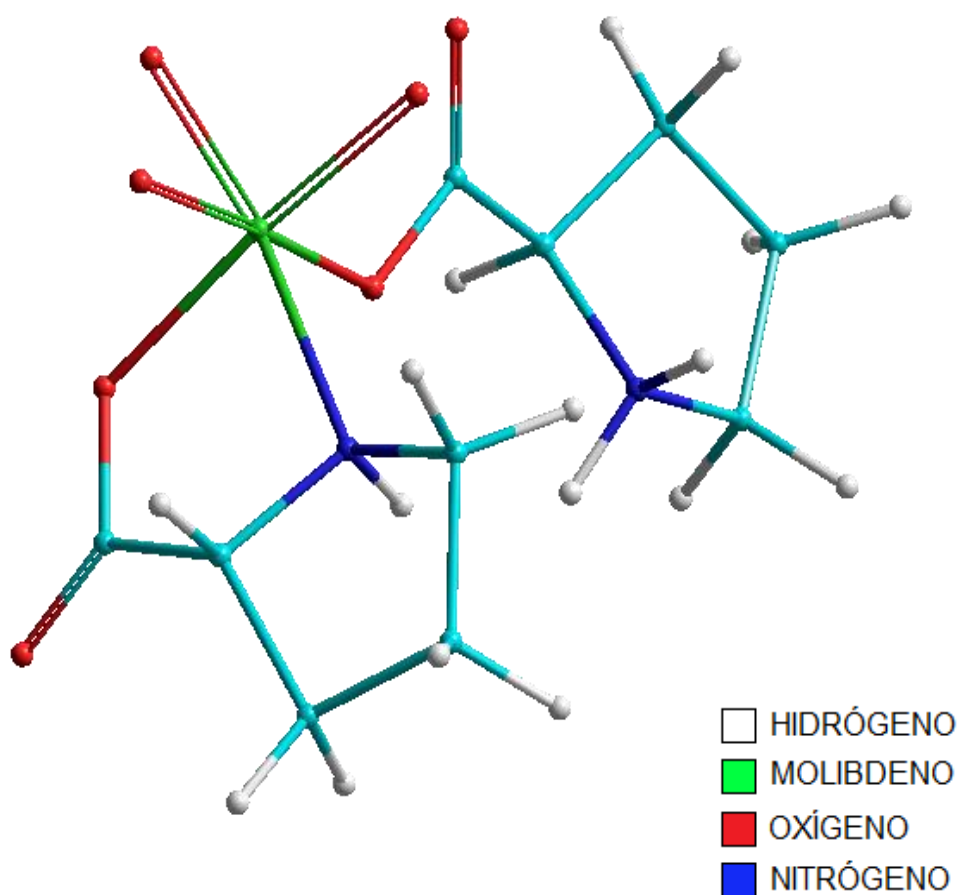


Figura 21. Estructura propuesta para el complejo $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$.

9 CONCLUSIONES

- Fueron determinadas las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ y calculados los valores de pK_a para la prolina empleando medidas de $\text{emf}(\text{H})$, en NaCl 1,0 M a 25°C. Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP obteniendo los valores de $\log \beta_{201} = 12.46(2)$ y $pK_{a1} = 1.96(3)$, $\log \beta_{101} = 10.50(1)$ y $pK_{a2} = 10.50(1)$, con una dispersión de $\sigma(\theta_C) = 0.025$.
- Fueron determinadas las constantes de formación de los complejos de Mo(IV) con prolina determinadas por medidas de $\text{emf}(\text{H})$, utilizando como medio iónico NaCl 1,0M a 25°C. El modelo que mejor ajusto los datos fue: HMoO_3C , $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$, $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$, $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$ y $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}_2$. Las constantes obtenidas para estas especies, a partir del análisis de los datos fueron: HMoO_3C $\log \beta_{\text{pqr}} = 13.1(2)$, $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$ $\log \beta_{\text{pqr}} = \sim 9.3$, $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$ $\log \beta_{\text{pqr}} = 5.27(4)$, $[\text{HMoO}_3\text{C}_2]^-$ $\log \beta_{\text{pqr}} = 22.1(1)$, y $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}_2$ $\log \beta_{\text{pqr}} = 25.8(2)$, con una dispersión de $\sigma(\theta_C) = 0.020$.

10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. J. Angelici, *Polyhedron* 16, 3073 (1997).
2. O. Abrams, F. Brito, L. Katán, G. Marín, *Estudio de Catalizadores de HDS con Bajo Contenido de CoO*, XI Congreso iberoamericano de Catálisis México (1988).
3. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. 5º ed., Ed. John Wiley & Sons, New York, 804 (1988).
4. Página web: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/mo.htm> consultada 22/12/2013
5. R. Bruce, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Ed John Wiley & Sons (1994).
6. Página web:
http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/gonzaleza01/capitulo2/06a.html consultada 27/12/2012
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. Ed. Limusa, México (2001) Cap. 22,55.
8. C. Baes, R. Mesmer, *TheHydrolisis of Cations*, Ed. John Wiley& Sons, Inc.253 (1976).
9. J. Aveston, E. Anacker, J. Johnson, *Inorg. Chem.* 3, 735(1964).
10. K. Tytko, G. Baethe, J. Cruywagen, *Inorg. Chem.* 24, 3132 (1985). a) Cálculos realizados con los datos de J. Averton b) Cálculos realizados con los datos de J. Cruywagen.
11. M. Ardon, A. Pernick, *Inorg. Chem.* 12, 2484 (1973).

12. G. Kneale, A. Geddes, Y. Sasaki, T. Shibahara, A. G. Sykes, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 356 (1975).
13. R. Murmann, M. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3984 (1980).
14. F. Brito, J. Ascanio, S. mateo, C. Hernández, M.L. Araujo, P. Gil, P. Martin, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron* 16, 3835 (1997).
15. D. Richers, A. G. Skykes, *Comments Inorg. Chem.* 1, 141 (1981).
16. Y. Sasaki, L. Sillén, *Acta Chem. Scand*, 18, 1014 (1964).
17. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *Arkiv Kemi.* 29, 253 (1968).
18. H. Von Felton, B. Wernli, H. Gamsjäger, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 496 (1978).
19. R. Taylor, *Inorg. Chem.* 16, 116 (1977).
20. J. Cruywagen, E. Rohwer, *Inorg. Chem.* 14, 3137 (1975).
21. J. Cruywagen, J. Hens, E. Rohwer, *Inorg. Nucl. Chem.* 40, 53 (1978).
22. J. Burclova, J. Prásilova, P. Bines, *Inorg. Nucl. Chem.* 35, 909 (1973).
23. B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Cryst. B* 38, 1710 (1982).
24. Y. Sasaki, I. Lindquist, L. G. Sillén, *Inorg. Nucl. Chem.* 9, 93 (1959).

25. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 330 (1973).
26. D. Ascoli, *Aportación al Estudio de los complejos de Molibdeno VI y algunos Ácidos Aminopolicarboxílicos*, Tesis Doctoral, CES, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV (2002).
27. F. Carey, *Química Orgánica*, 3ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, impreso en España, (1999), Cap. 27.
28. L. Stryer, *Bioquímica*, 3ª Edición, Editorial Reverté, impreso en España, (1990), Cap. 2.
29. Página web: <http://gori-gori.blogspot.com/2012/10/aminoacidos-la-estructura-basica-de-las.html>, consultada 10/01/2013
30. Página web: http://bioquimicaabc108.blogspot.com/2010_02_01_archive.html, consultada 10/01/2013
31. D. Perrin, *J. Chem. Soc.* 290 (1959).
32. R. Gillard, H. Irving, R. Parkins, L. Pettit. *J. Chem. Soc. (A)*, 1159 (1966).
33. K. Girdhar, K. Vaidya, P. Relam, *J. Indian Chem. Soc.* 47, 715 (1970).
34. E. Nabirkina, V. Solovev, *Izv. Akad. Nauk. USSR*, 3, 570 (1991).
35. M. Shoukry, *J. Inorg. Biochem.* 48, 271 (1992).

36. G. A. Nazmutdinova, V. G. Shfyrin, O. V. Kukushkina, A. V. Zakharov, *Russia J. of Inorg. Chem. Vol. 39*, 9, 1442 (1994).
37. H. Podsiadly, Z. Karwecka. *Polyhedron*. 28, 8, 1568-1572 (2009).
38. F. Dallavalle, G. Folesani, A. Sabatini, M. Tegoni, A. Vacca, *Polyhedron*, 20, 103-109 (2001).
39. E. Bottari et al; *Ann.Chim(Rome)* 66, 677 (1978).
40. A. Briatini, B. Ostacoli, P. Pettit, *Pure &Appl.Chem*, 59, 1721 (1987).
41. M. Castillo, P. Palma, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1418, 1173 (1984).
42. A.J. Da Silva F. *Estudio de la formación de complejos para el sistema H^+ -Mo(VI)- α -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (NaCl 1.0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
43. D.J. Caballero G., Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido aspártico. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
44. Nurayma Meza Ayola, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido glutámico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
45. J. Baabor, M. Gilchrist, E. Delgado, *J. Chem. Thermodynamics.*, 31, 1045-1053 (1999).

46. C.M. Guldberg, P. Waage, *Studies Concerning Affinity*, C. M. Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet I. Christiana 35 (1864).
47. G. Biederman, L. G. Sillen, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
48. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
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.Sillen, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, *ArkivKemi.*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).
51. 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).

11,1 Datos obtenidos para el Sistema H^+ -prolina

Experimento N°1 (Titulante NaOH)

$H_s=0,00918$ M, $C_s=0,00878$ M, $H_t= 0,09806$ M, $V_i=29,669$ mL, $E_0=364,73$ mV,
 $j=11,39$ mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-165,9	9,056	0,978	0,9656	-0,0124
0,1	-189,1	9,448	0,9422	0,9192	-0,0231
0,15	-194,5	9,539	0,9242	0,9021	-0,022
0,2	-200,4	9,639	0,9064	0,8799	-0,0265
0,25	-205,3	9,722	0,8886	0,8582	-0,0304
0,3	-209,7	9,796	0,8709	0,8361	-0,0348
0,35	-212,6	9,845	0,853	0,82	-0,033
0,4	-214,8	9,883	0,8349	0,8071	-0,0279
0,5	-219,4	9,96	0,799	0,7776	-0,0214
0,6	-225,3	10,06	0,7642	0,7354	-0,0287
0,7	-229	10,123	0,7286	0,7065	-0,0222
0,8	-232,3	10,178	0,6932	0,6791	-0,014
0,9	-236,5	10,249	0,6587	0,6425	-0,0162
1	-239,3	10,297	0,6236	0,6171	-0,0064
1,21	-245	10,393	0,5505	0,5635	0,013
1,41	-250,1	10,479	0,4819	0,5142	0,0324
1,61	-254,1	10,547	0,4129	0,4753	0,0624
1,81	-258,8	10,626	0,3464	0,43	0,0836
2,01	-262,9	10,696	0,2804	0,3914	0,1111

Experimento N°2, (Titulante NaOH)

Hs=0,00924 M, cs=0,00884 M, Ht= 0,09806 M, Vi=29,669 mL, E0= 363,00 mV,
j=5,93 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-158,4	8,945	0,9829	0,9732	-0,0098
0,1	-186,6	9,421	0,9476	0,9236	-0,0239
0,15	-192,1	9,514	0,9296	0,9071	-0,0225
0,2	-197	9,597	0,9117	0,8897	-0,022
0,25	-201	9,665	0,8938	0,8735	-0,0203
0,3	-204,6	9,726	0,8759	0,8572	-0,0187
0,4	-212	9,851	0,8405	0,8182	-0,0224
0,5	-218,3	9,957	0,8054	0,7788	-0,0266
0,6	-222,5	10,028	0,7699	0,7494	-0,0206
0,7	-227,6	10,115	0,7353	0,7103	-0,025
0,8	-230,7	10,167	0,6999	0,6848	-0,0151
0,9	-233,8	10,219	0,6648	0,6582	-0,0065
1	-236,5	10,265	0,6296	0,6342	0,0046
1,21	-241,9	10,356	0,5563	0,5842	0,0279
1,41	-248,5	10,468	0,4896	0,5208	0,0312
1,61	-251,5	10,519	0,4194	0,4916	0,0723
1,81	-257,1	10,613	0,3545	0,4375	0,083

Experimento N°3, (Titulante NaOH)

Hs= 0,00944 M, Cs=0,00904 M, Ht= 0,09806 M, Vi= 29,669 mL, E0= 362,89 mV, j= 6,95 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-155	8,872	0,9817	0,9772	-0,0045
0,05	-170,3	9,13	0,9641	0,9594	-0,0046
0,1	-186,6	9,406	0,9471	0,9261	-0,021
0,15	-192,5	9,506	0,9296	0,9088	-0,0208
0,2	-197,4	9,588	0,9121	0,8917	-0,0203
0,25	-202,6	9,676	0,8947	0,8706	-0,0242
0,3	-205,3	9,722	0,8771	0,8583	-0,0188
0,35	-208,7	9,779	0,8596	0,8414	-0,0182
0,4	-211,6	9,828	0,8422	0,8257	-0,0164
0,5	-219,2	9,957	0,8082	0,779	-0,0292
0,6	-223,5	10,03	0,7736	0,7489	-0,0247
0,7	-227,1	10,09	0,7389	0,7216	-0,0173
0,8	-230,7	10,151	0,7045	0,6926	-0,0119
0,9	-235,3	10,229	0,6711	0,6532	-0,0179
1	-238,1	10,276	0,6369	0,6281	-0,0087
1,21	-242,9	10,358	0,5647	0,5836	0,0189
1,41	-248,6	10,454	0,4983	0,5288	0,0306
1,61	-256,8	10,593	0,4379	0,4493	0,0114
1,81	-257,6	10,606	0,3665	0,4416	0,0751
2,01	-261,2	10,667	0,3008	0,4074	0,1065

Experimento N°4, (Titulante HCl)

Hs= 0,00933 M, Cs= 0,00893 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 M, E0= 364,74 mV, j= 6,10 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0,01	-78,1	7,489	0,9943	0,999	0,0047
0,06	87,5	4,69	1,0099	1,0018	-0,0081
0,11	122,9	4,091	1,021	1,0072	-0,0138
0,15	138,1	3,834	1,028	1,013	-0,015
0,2	154,4	3,559	1,0313	1,0242	-0,007
0,25	159,9	3,466	1,0417	1,0299	-0,0118
0,3	164,8	3,383	1,0514	1,0359	-0,0155
0,35	168,7	3,317	1,0616	1,0415	-0,02
0,4	175,2	3,207	1,0637	1,0529	-0,0108
0,45	178,2	3,156	1,0727	1,059	-0,0137
0,5	180,8	3,113	1,0821	1,0649	-0,0172
0,6	187,1	3,006	1,0931	1,0815	-0,0117
0,7	190,8	2,943	1,1111	1,0929	-0,0182
0,8	195,3	2,867	1,1215	1,1088	-0,0127
0,9	199,2	2,801	1,1311	1,1244	-0,0068
1	201,6	2,761	1,1485	1,1349	-0,0136
1,25	208,5	2,644	1,1742	1,1695	-0,0047
1,5	213,1	2,567	1,2093	1,1962	-0,0132
1,75	217,4	2,494	1,2378	1,2239	-0,0139
2	221,6	2,423	1,2563	1,2536	-0,0027
2,25	224,8	2,369	1,282	1,2779	-0,0042
2,5	228	2,315	1,2987	1,3035	0,0048

2,75	230,6	2,271	1,3206	1,3254	0,0047
3	232,9	2,232	1,3433	1,3453	0,002
3,25	235,4	2,19	1,3529	1,3676	0,0147
3,5	237,3	2,157	1,3744	1,385	0,0106
3,99	241,1	2,093	1,3963	1,4205	0,0243
4,49	244,2	2,042	1,4294	1,4497	0,0202
4,99	247	1,994	1,4551	1,4767	0,0216
5,49	249,6	1,951	1,4725	1,5019	0,0294
5,99	251,7	1,915	1,5026	1,5223	0,0197
6,49	253,6	1,883	1,532	1,5406	0,0087
6,99	255,5	1,851	1,548	1,5589	0,0108
7,48	257,2	1,823	1,5631	1,5751	0,012
7,98	258,9	1,794	1,5682	1,5911	0,0228
8,48	260,2	1,772	1,5976	1,6032	0,0056
8,98	261,3	1,754	1,6375	1,6134	-0,0242
9,48	262,5	1,733	1,6595	1,6243	-0,0351
9,98	263,8	1,711	1,661	1,6361	-0,0249

Experimento N°5, (Titulante HCl)

Hs= 0,00953 M, Cs= 0,00913 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL, E0= 364,36 mV, j= 11,54 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0,01	-157,9	8,838	0,9893	0,9789	-0,0104
0,11	75,6	4,891	1,0222	1,0012	-0,0211
0,15	128,8	3,992	1,0264	1,0091	-0,0174
0,2	149,2	3,647	1,0303	1,0199	-0,0105

0,25	155,9	3,534	1,0404	1,0256	-0,0148
0,3	161,3	3,442	1,0503	1,0315	-0,0189
0,35	165,2	3,376	1,0612	1,0364	-0,0248
0,4	172,3	3,256	1,0638	1,0475	-0,0164
0,45	175,5	3,202	1,0731	1,0534	-0,0197
0,5	178,2	3,157	1,0828	1,059	-0,0238
0,6	185,2	3,038	1,0932	1,0761	-0,0171
0,7	188,5	2,983	1,1138	1,0856	-0,0282
0,8	194	2,89	1,1206	1,1039	-0,0166
0,9	197	2,839	1,1371	1,1153	-0,0218
1	201,5	2,763	1,1403	1,1344	-0,0058
1,25	206,7	2,675	1,1821	1,1598	-0,0224
1,5	212	2,585	1,2121	1,1894	-0,0227
1,75	217,3	2,496	1,2283	1,2232	-0,0052
2	221,1	2,431	1,2536	1,2498	-0,0037
2,25	224,7	2,371	1,2722	1,277	0,0048
2,5	228,1	2,314	1,2856	1,3038	0,0182
2,75	230,7	2,27	1,3071	1,3256	0,0185
3	232,9	2,233	1,3321	1,3446	0,0125
3,25	235,3	2,193	1,345	1,366	0,0209
3,5	237,2	2,161	1,3666	1,3832	0,0166
3,74	239,4	2,124	1,3688	1,4036	0,0348
3,99	241	2,097	1,3896	1,4186	0,029
4,49	244,2	2,043	1,4169	1,4491	0,0322
4,99	247	1,996	1,4426	1,4761	0,0335
5,49	249,5	1,954	1,4659	1,5002	0,0343
5,99	251,7	1,917	1,4905	1,5215	0,031
6,49	253,6	1,885	1,52	1,5398	0,0198

6,99	255,5	1,853	1,5367	1,558	0,0214
7,48	256,9	1,829	1,576	1,5713	-0,0047
7,98	258,5	1,802	1,5926	1,5864	-0,0062
8,48	260	1,777	1,6064	1,6004	-0,006
8,98	261,1	1,759	1,6474	1,6106	-0,0369
9,48	262,5	1,735	1,6507	1,6233	-0,0274
9,98	263,7	1,715	1,6645	1,6341	-0,0303

Experimento N°6, (Titulante HCl)

Hs= 0,01035 M, Cs= 0,00995 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL, E0= 364,86 mV, j= 7,89 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0,01	-116,8	8,149	0,9995	0,9956	-0,0039
0,25	157,3	3,516	1,0456	1,0267	-0,0189
0,4	171,6	3,274	1,0706	1,0457	-0,0249
0,45	177,3	3,177	1,0731	1,0564	-0,0167
0,5	180,2	3,128	1,081	1,0627	-0,0183
0,6	186,6	3,02	1,0913	1,0791	-0,0123
0,7	190	2,963	1,1093	1,0892	-0,02
0,8	194,8	2,882	1,118	1,1056	-0,0124
0,9	198,8	2,814	1,1268	1,1213	-0,0055
1	202	2,76	1,1373	1,1352	-0,0021
1,25	207,8	2,662	1,1702	1,1638	-0,0064
1,5	212,7	2,579	1,2005	1,1917	-0,0088

1,75	217,1	2,505	1,2263	1,2196	-0,0067
2	220,8	2,442	1,2521	1,2453	-0,0068
2,25	223,9	2,39	1,2794	1,2683	-0,0111
2,5	226,7	2,342	1,3052	1,2902	-0,015
2,75	229,7	2,292	1,32	1,3148	-0,0051
3	232,2	2,249	1,3383	1,3362	-0,0021
3,25	234,6	2,209	1,3525	1,3574	0,0048
3,5	236,6	2,176	1,373	1,375	0,0019
3,99	240,5	2,11	1,3953	1,4111	0,0158
4,49	243,8	2,054	1,4203	1,4424	0,0221
4,99	246,5	2,009	1,4518	1,4684	0,0165
5,49	248,9	1,969	1,4823	1,4916	0,0093
5,99	251,2	1,93	1,5038	1,5139	0,0101
6,49	253,2	1,896	1,5287	1,5333	0,0046
6,99	255,1	1,864	1,5475	1,5515	0,0041
7,48	256,8	1,835	1,5653	1,5678	0,0025
7,98	258,4	1,809	1,5823	1,5829	0,0006
8,48	260	1,782	1,5885	1,5979	0,0094
8,98	261,4	1,758	1,6008	1,6109	0,01
9,48	262,6	1,738	1,6221	1,6219	-0,0003

11,2 Datos obtenidos para el Sistema H^+ -Mo(VI)-prolina

Experimento N°1 (Titulante HCl)

Hs= 0,00049 M, Bs= 0,00498 M, Cs= 0,01004 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL,
E0 = 363,96 mV, j= 3,42 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-143,6	8,566	0,0381	0,0021	-0,036
0,05	-54,1	7,053	0,0536	0,0091	-0,0446
0,1	42,6	5,418	0,0692	0,0422	-0,027
0,15	54,1	5,224	0,0849	0,1042	0,0193
0,5	69,1	4,97	0,1961	0,2657	0,0697
1	80,9	4,771	0,3549	0,3855	0,0306
1,25	87,1	4,666	0,4341	0,4384	0,0043
1,5	97	4,498	0,5128	0,5085	-0,0043
1,74	108,3	4,307	0,5874	0,57	-0,0174
1,89	115,2	4,191	0,6336	0,6004	-0,0332
1,99	125,3	4,02	0,6622	0,6385	-0,0237
2,09	132,5	3,898	0,6908	0,663	-0,0278
2,19	140,9	3,756	0,7174	0,6903	-0,0271
2,24	150	3,602	0,7253	0,72	-0,0053
2,39	159,4	3,444	0,7612	0,752	-0,0091
2,49	167,2	3,312	0,7791	0,7804	0,0013
2,69	177,9	3,131	0,8152	0,8228	0,0076
2,99	189,6	2,933	0,8634	0,8752	0,0118
3,49	202,2	2,72	0,9386	0,9407	0,0021
3,99	211,9	2,556	0,9961	0,9995	0,0033
4,49	218,8	2,439	1,0527	1,0465	-0,0062

5,48	229,4	2,26	1,1373	1,1281	-0,0092
6,98	240,2	2,078	1,2349	1,2225	-0,0124

Experimento N°2 (Titulante HCl)

Hs= 0,00053 M, Bs= 0,00503M, Cs= 0,01019 M, Ht= 0,095M, Vi= 29,669 mL, E0= 362,84 mV, j= 8,01mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-125,4	8,256	0,0467	0,009	-0,0377
0,05	19	5,815	0,0621	0,0243	-0,0378
0,1	49,4	5,301	0,0775	0,0726	-0,0049
0,15	55	5,206	0,0931	0,1166	0,0235
0,5	68,2	4,983	0,2026	0,2593	0,0567
1	79,9	4,785	0,3592	0,3792	0,02
1,25	86,9	4,667	0,4372	0,4395	0,0023
1,5	95,5	4,522	0,5149	0,5012	-0,0136
1,74	106,3	4,339	0,5886	0,5623	-0,0263
1,89	116,7	4,163	0,6334	0,6083	-0,0251
1,99	126,5	3,998	0,6614	0,6444	-0,017
2,09	133,9	3,873	0,6893	0,6692	-0,0201
2,19	141,4	3,746	0,7159	0,6935	-0,0224
2,24	148,3	3,629	0,7258	0,716	-0,0098
2,39	157,5	3,474	0,7621	0,747	-0,0151
2,49	165,6	3,337	0,7801	0,776	-0,0041
2,69	176,7	3,149	0,816	0,8194	0,0034
2,99	188,1	2,956	0,8668	0,8696	0,0028
3,49	202,6	2,711	0,9301	0,9444	0,0143

3,99	211,4	2,562	0,9956	0,9977	0,0021
4,49	218,7	2,439	1,0465	1,0472	0,0007
5,48	229,2	2,262	1,1321	1,1279	-0,0043
6,98	239,7	2,085	1,2438	1,2188	-0,025

Experimento N°3 (Titulante HCl)

Hs=0,00036 M, Bs= 0,00509 M, Cs= 0,01013 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL, E0= 363,97 mV, j= 4,10 mV

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-128,2	8,303	0,0249	-0,0081	-0,0331
0,05	-11,5	6,33	0,0405	-0,0009	-0,0414
0,1	35,7	5,532	0,0561	0,0192	-0,0368
0,15	54,1	5,221	0,0716	0,0971	0,0256
0,5	67,9	4,988	0,1818	0,248	0,0662
1	79,2	4,797	0,3392	0,3655	0,0263
1,25	85,8	4,685	0,4178	0,4238	0,006
1,5	93,6	4,553	0,496	0,4822	-0,0138
1,74	106,1	4,342	0,57	0,5551	-0,0149
1,89	114,9	4,193	0,6155	0,595	-0,0205
1,99	122,5	4,065	0,6447	0,6244	-0,0203
2,09	131,8	3,907	0,6724	0,6567	-0,0157
2,19	139,8	3,772	0,6991	0,6829	-0,0162
2,24	145,1	3,682	0,7108	0,7002	-0,0106
2,39	155,2	3,512	0,7474	0,734	-0,0135

2,49	163,7	3,368	0,766	0,7641	-0,0019
2,69	173	3,211	0,8088	0,7998	-0,0091
2,99	186,4	2,984	0,8573	0,8574	0,0001
3,49	202	2,721	0,9181	0,9372	0,0191
3,99	210,5	2,577	0,9894	0,9883	-0,0011
4,49	218	2,45	1,0409	1,0388	-0,0022
5,48	228,7	2,269	1,1279	1,1205	-0,0074
6,98	239,5	2,087	1,2324	1,2144	-0,018

Experimento N°4 (Titulante HCl)

Hs= 0,01023 M, Bs= 0,00518 M, Cs= 0,02020M, Ht= 0,095 M, Vi=29,669 mL, E0= 364,09 mV j= 4,86 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-110,3	8,014	0,4991	0,4844	-0,0146
0,05	21,3	5,789	0,5069	0,5006	-0,0063
0,1	50,4	5,297	0,5146	0,526	0,0114
0,2	60,3	5,13	0,5303	0,5417	0,0113
0,6	71	4,949	0,5936	0,5702	-0,0234
1	80,1	4,795	0,6567	0,6139	-0,0428
1,4	91,2	4,607	0,7197	0,6748	-0,0449
1,69	102,5	4,416	0,7649	0,7281	-0,0368
1,89	111,1	4,271	0,7958	0,7612	-0,0346
1,99	118,8	4,141	0,8106	0,7866	-0,024
2,09	127,5	3,994	0,8249	0,8122	-0,0128
2,24	137,3	3,828	0,8462	0,8388	-0,0074
2,34	146,5	3,673	0,8586	0,8632	0,0046

2,49	154,6	3,536	0,8781	0,8852	0,0071
2,64	163,7	3,382	0,8951	0,9112	0,0161
2,84	173	3,225	0,9169	0,9398	0,023
3,09	182,3	3,067	0,942	0,9711	0,0291
3,49	191,7	2,909	0,9839	1,0065	0,0226
3,99	201,8	2,738	1,0288	1,0501	0,0214
4,59	210,7	2,587	1,0788	1,0948	0,0161
5,38	219,8	2,433	1,1363	1,1481	0,0118
6,48	229,2	2,275	1,2057	1,2122	0,0065
7,97	238,2	2,122	1,2886	1,2826	-0,0061
9,97	247,1	1,973	1,3754	1,3595	-0,0159

Experimento N°5 (Titulante HCl)

Hs= 0,01052 M, Bs= 0,00513 M, Cs= 0,02038 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL, E0= 367,26 mV, j= 8,05 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-83,9	7,583	0,5143	0,4959	-0,0184
0,05	27,9	5,693	0,522	0,5136	-0,0084
0,1	53,5	5,26	0,5297	0,5385	0,0088
0,2	62,2	5,113	0,5453	0,5529	0,0076
0,6	74,4	4,907	0,6079	0,5879	-0,02
1	84	4,744	0,6705	0,6361	-0,0344
1,4	94,8	4,562	0,7328	0,6931	-0,0398
1,69	105,9	4,374	0,7776	0,7423	-0,0354
1,89	116,1	4,202	0,808	0,7789	-0,0291
1,99	124,3	4,063	0,8224	0,804	-0,0184

2,09	130,2	3,963	0,837	0,8206	-0,0164
2,24	142,8	3,75	0,8569	0,8542	-0,0027
2,34	148,7	3,651	0,8701	0,8699	-0,0003
2,49	159,2	3,473	0,8876	0,8986	0,011
2,64	167,2	3,338	0,9046	0,9219	0,0173
2,84	175,6	3,196	0,9263	0,9481	0,0218
3,09	183,2	3,068	0,9534	0,9738	0,0203
3,49	194,3	2,88	0,9904	1,0158	0,0255
3,99	203,6	2,723	1,0358	1,0566	0,0208
4,59	212,1	2,579	1,0861	1,0997	0,0136
5,38	221,2	2,425	1,1419	1,1533	0,0114
6,48	230,3	2,271	1,2124	1,2156	0,0032
7,97	239,4	2,119	1,2928	1,2864	-0,0064
9,97	248,1	1,972	1,3814	1,3619	-0,0195

Experimento N°6 (Titulante HCl)

Hs= 0,01046 M, Bs= 0,00517 M, Cs= 0,02041 M, Ht= 0,095 mL, Vi= 29,66900 mL,
E0= 364,78 mV, j=11,94 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-33,8	6,741	0,5135	0,4948	-0,0187
0,05	48,1	5,356	0,5211	0,528	0,007
0,1	55,8	5,226	0,5289	0,5385	0,0096
0,2	62,8	5,108	0,5445	0,5506	0,0061
0,6	73,2	4,932	0,607	0,5794	-0,0276
1	82	4,783	0,6695	0,6218	-0,0477
1,4	94	4,58	0,7318	0,6862	-0,0456

1,69	106	4,377	0,7765	0,7402	-0,0362
1,89	116,7	4,196	0,8067	0,7787	-0,0281
1,99	125,4	4,049	0,8211	0,8052	-0,0159
2,09	131,6	3,944	0,8355	0,8225	-0,0129
2,24	143,4	3,745	0,8555	0,854	-0,0015
2,34	149,2	3,647	0,8687	0,8694	0,0007
2,49	159	3,481	0,8867	0,8963	0,0096
2,64	167,4	3,339	0,9033	0,9207	0,0174
2,84	176	3,194	0,9248	0,9476	0,0228
3,09	184,8	3,045	0,9496	0,9776	0,0281
3,49	194,9	2,874	0,988	1,0164	0,0284
3,99	204,3	2,715	1,0325	1,0579	0,0253
4,59	212,7	2,573	1,0826	1,1007	0,0181
5,38	221,4	2,426	1,1408	1,152	0,0112
6,48	230,3	2,277	1,2148	1,2124	-0,0024
7,97	239,4	2,124	1,2965	1,2831	-0,0133
9,97	248,3	1,974	1,3826	1,3601	-0,0225

Experimento N°7 (Titulante HCl)

H= 0,02890 M, Bs= 0,00503 M, Cs= 0,03860 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL, E0= 364,79 mV, j= -3,41 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-95	7,759	0,7446	0,738	-0,0066
0,05	4,4	6,079	0,7487	0,7471	-0,0016
0,1	41,8	5,447	0,7528	0,7675	0,0147
0,15	52,9	5,259	0,7569	0,7786	0,0217

0,25	59	5,156	0,7652	0,7857	0,0205
0,5	66,7	5,026	0,7858	0,7957	0,0098
0,9	76,5	4,86	0,8189	0,8099	-0,009
1,3	86,4	4,693	0,8519	0,8259	-0,026
1,59	96,8	4,517	0,8757	0,8442	-0,0315
1,79	106,2	4,358	0,8919	0,862	-0,0299
1,99	118,7	4,147	0,9077	0,8868	-0,0209
2,14	126,9	4,008	0,9194	0,9035	-0,0159
2,24	134,4	3,882	0,9268	0,9189	-0,0078
2,39	142,1	3,751	0,9379	0,9351	-0,0028
2,59	152,7	3,572	0,9519	0,9581	0,0062
2,79	161,4	3,425	0,9654	0,9779	0,0125
3,09	171,8	3,249	0,9848	1,0032	0,0183
3,49	181,4	3,087	1,0104	1,0291	0,0187
3,99	190,4	2,935	1,0414	1,0571	0,0157
4,58	199	2,789	1,076	1,0888	0,0129
5,48	209,1	2,619	1,1253	1,1343	0,009
6,48	217,4	2,478	1,1772	1,1797	0,0024
7,97	226,7	2,321	1,2489	1,2398	-0,0091
9,96	236,3	2,159	1,3308	1,3117	-0,0192

Experimento N°8 (Titulante HCl)

Hs= 0,03030 M, Bs= 0,00508 M, Cs= 0,04010 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL, E0= 363,50 mV E0= 6,54 mV

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-110	8,016	0,7537	0,7439	-0,0097
0,05	-9,6	6,319	0,7577	0,7512	-0,0064
0,1	41,1	5,462	0,7616	0,7741	0,0126
0,15	52,5	5,269	0,7655	0,7852	0,0197
0,25	60,2	5,139	0,7734	0,7942	0,0207
0,5	67,2	5,02	0,7934	0,8032	0,0098
0,9	76,2	4,868	0,8252	0,8159	-0,0093
1,3	87,5	4,677	0,8569	0,8337	-0,0233
1,59	97,8	4,503	0,8798	0,8512	-0,0286
1,79	107,3	4,343	0,8954	0,8685	-0,0269
1,99	119,2	4,141	0,9107	0,8912	-0,0195
2,14	127,3	4,004	0,9219	0,9071	-0,0148
2,24	135,3	3,869	0,9289	0,9231	-0,0058
2,39	144,9	3,707	0,9392	0,943	0,0038
2,59	152,7	3,575	0,9533	0,9597	0,0064
2,79	162,4	3,411	0,9659	0,9814	0,0155
3,09	171,6	3,256	0,9851	1,0035	0,0184
3,49	180,9	3,098	1,0101	1,0282	0,0181
3,99	190,1	2,943	1,04	1,0565	0,0165
4,58	198,5	2,801	1,0738	1,0871	0,0133
5,48	208,1	2,639	1,1233	1,1296	0,0063
6,48	216,6	2,495	1,1739	1,1752	0,0013

7,97	225,8	2,339	1,2452	1,2338	-0,0115
9,96	235,5	2,175	1,3265	1,3056	-0,021

Experimento N°9 (Titulante HCl)

Hs= 0,03060 M, Bs= 0,0049 M, Cs= 0,0401 M, Ht= 0,095 M, Vi= 29,669 mL, E0= 363,66 mV, j= 4,93 mV,

Datos obtenidos,

V (mL)	E (mV)	pH	qc	qc*	qc* - qc
0	-104,1	7,923	0,7595	0,749	-0,0105
0,05	11,8	5,963	0,7634	0,761	-0,0024
0,1	48,4	5,345	0,7673	0,7845	0,0172
0,15	55,3	5,228	0,7713	0,7918	0,0205
0,25	60,6	5,138	0,7792	0,798	0,0188
0,5	68,4	5,006	0,7991	0,8079	0,0088
0,9	77,8	4,848	0,8309	0,8212	-0,0098
1,3	88,1	4,673	0,8627	0,8371	-0,0256
1,59	99,4	4,482	0,8855	0,8562	-0,0294
1,79	108,8	4,324	0,9011	0,873	-0,0281
1,99	120,7	4,122	0,9163	0,8954	-0,021
2,14	131,4	3,941	0,9273	0,9162	-0,0111
2,24	136,8	3,85	0,9345	0,927	-0,0075
2,39	146,4	3,688	0,9448	0,9467	0,0019
2,59	155,3	3,537	0,9584	0,9657	0,0073
2,79	163,9	3,392	0,9712	0,985	0,0138
3,09	173	3,238	0,9903	1,0069	0,0166
3,49	181,9	3,088	1,0154	1,0307	0,0154
3,99	192,9	2,902	1,0426	1,0655	0,0229

4,58	199,5	2,79	1,0785	1,0904	0,0118
5,48	209	2,63	1,1277	1,133	0,0053
6,48	217	2,494	1,1796	1,1763	-0,0033
7,97	226,7	2,33	1,248	1,2385	-0,0095
9,96	236,4	2,166	1,3277	1,311	-0,0167