

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Centro De Equilibrios En Solución



**ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE VANADIO (V) EN EL SISTEMA H^+ - VO_2^+ -
OXALATO, KCl 3,0 M Y 25°C**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el Br. José Ignacio
González Rodríguez, para optar al
título de Licenciado en Química

Caracas, Diciembre 2011

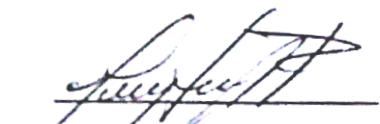
Yo Profesora Mary Lorena Araujo, Investigadora del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor José Daniel Martínez Investigador de mismo centro.

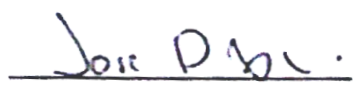
Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE VANADIO (V) EN EL SISTEMA $H^+ - VO_2^+$ - OXALATO, KCl 3,0 M Y 25°C”.

Que presenta el Br. José Ignacio González, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 01 de Diciembre de 2011

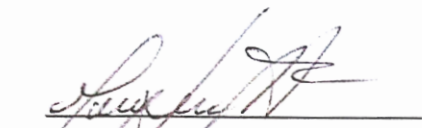

Dra. Mary Lorena Araujo


Dr. José Daniel Martínez

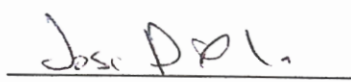
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

“ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE VANADIO (V) EN EL SISTEMA $H^+VO_2^+$ -OXALATO, KCl 3,0 M Y 25°C”.


presentado por el Br. José Ignacio González Rodríguez, C.I 15.182.803, 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
(Tutora)



Dr. José Daniel Martínez Varela
(Tutor)



Dra. Soraya Taboada
(Jurado)



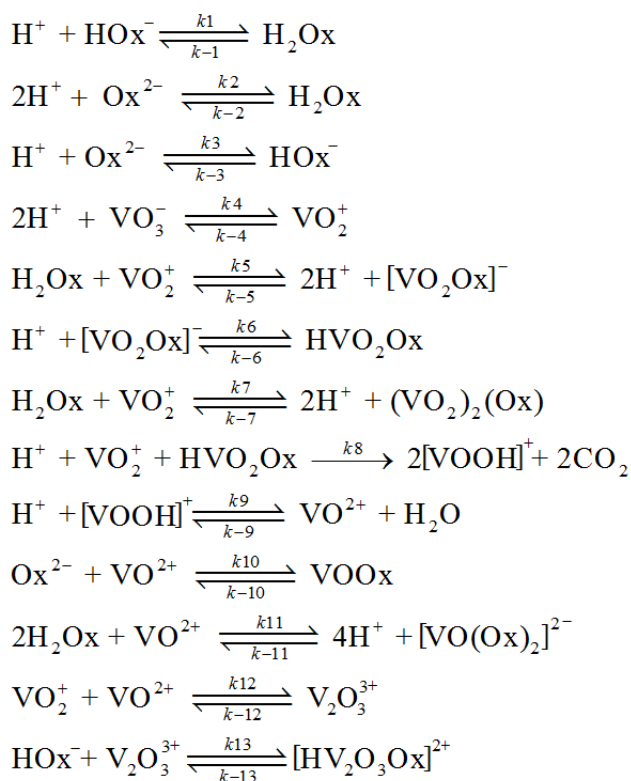
Dr. Felipe Brito
(Jurado)

Resumen

En el siguiente trabajo se estudio la cinética de la reducción de vanadio (V) a vanadio (IV) en el sistema $H^+ - V(V) - Ox$, mediante medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0 M a 25 °C. Determinando las constantes de velocidad para el sistema $H^+ - Ox$, así como el mecanismo de reacción y las constantes de velocidad, para la reducción de vanadio (V) a vanadio (IV) en el sistema $H^+ - V(V) - Ox$, a diferentes pH y relaciones ligando:metal..

Para determinar las constantes de velocidad de acuerdo al modelo propuesto en la reducción del V(V) a V(IV) usando como ligando el oxalato, se utilizó el programa SAC.1, que consta de dos módulos, uno de simulación y otro de ajuste.

A continuación se muestra el esquema de reacción propuesto para este sistema:



En la siguiente tabla se muestran las constantes de velocidad obtenidas mediante el SAC.1 para la reducción de V(V) a V(IV) en el sistema H^+ - V(V) - Ox en KCl 3.0 M a 25°C

Constantes	log k (3σ)	Constantes	log k (3σ)
k_1	-1.2 (1)	k_8	-2.9 (1)
k_{-1}	-2.7 (2)	k_9	-5.5 (8)
k_2	2.8 (3)	k_{-9}	-0.07 (1)
k_{-2}	-1.3 (1)	k_{10}	-2.7 (4)
k_3	0.40 (2)	k_{-10}	1.4 (2)
k_{-3}	-2.9 (1)	k_{11}	-4.8 (2)
k_4	-2.8 (4)	k_{-11}	0.42 (2)
k_{-4}	0.55 (3)	k_{12}	2.4 (1)
k_5	0.024 (1)	k_{-12}	2.0 (3)
k_{-5}	-5.0 (2)	k_{13}	-0.54 (8)
k_6	-3.0 (1)	k_{-13}	-2.2 (1)
k_{-6}	-3.6 (5)	k_{14}	-2.0 (3)
k_7	-0.07 (1)	k_{-14}	-3.9 (6)
k_{-7}	-2.7 (4)		
σ			0.014

Se encontró que el paso determinante es la protonación del complejo $[VO_2Ox]^-$ para formar la especie neutra HVO_2Ox (k_6/k_{-6}) la cual es inestable, y es atacada rápidamente y de manera concertada por un segundo protón y por otro ión VO_2^+ para promover la reducción del V(V) a V(IV), generando el rompimiento homolítico del enlace C-C en el oxalato y de esta manera formar 2 moléculas de CO_2 (k_8). Con este modelo se obtuvo un buen ajuste, también se demostró que esta reducción se favorece a altas relaciones y pH muy ácidos.

Agradecimientos

A Dios

A la casa que vence las sombras, mi querida UCV, que con sus virtudes y defectos es el lugar que me hizo crecer como persona y como profesional.

A mis padres, por el apoyo incondicional, por confiar en mí siempre, por apoyarme en las buenas y en las malas, gracias a ustedes hoy pude cerrar este capítulo de mi vida. Los admiro mucho!!!!.

A mi esposa, por ser la persona que siempre me ayuda y apoya, que hace que mi caos se despeje, por ser una gran fuente de inspiración y su motivación permite que trate de superarme, sin ti no lo habría logrado. Me haces mejor persona. Te amo!!!!.

A mi tutora, la Dra. Mary Lorena Araujo, por ayudarme durante la carrera a superar los obstáculos más difíciles.

A mi tutor, el Dr. José Daniel Martínez, por ser el artífice de las ideas, por su apoyo incondicional, por ser más que un tutor, un amigo. Gracias por todo!

A todos mis compañeros del CES, por acompañarme en esta etapa de mi vida, en especial a Karla, por ser además de mi compañera, una gran amiga.

Y gracias a ti, por estar leyendo este trabajo.

SIMBOLOS

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H^+ , / vanadio(V) y ligando en los sistemas de 2 y 3 componentes
<i>h, b, c</i>	concentraciones en equilibrio de H^+ , VO_2^+ y ligando C en los sistemas de 2 y 3 componentes
H_2Ox	Ácido oxálico
Ox	Oxalato
k_i	constante de velocidad para la reacción i
β_{pqr}	constante de estabilidad de los complejos $H_pB_qC_r$ en los sistemas de 3 componentes
c_{pqr}	concentración en equilibrio del complejo (p,q,r) en los sistemas de 3 componentes
λ	Longitud de onda
D	absorbancia
ε	Coeficiente de absortividad molar
E	potencial de la pila REF// S / EV
<i>emf(H)</i>	medida de fuerzas electromotrices (EV)
E_o, j	parámetros de la ecuación de Nernst
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia: // KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Ag / AgCl
{H}	disolución de ácido fuerte
{OH}	disolución de base fuerte
{mi}	medio iónico
{ VO_3 }	disolución de vanadio (V) de concentración inicial B_o

pK_a	$-\log K_a$
pH	$-\log h$
S, T	disoluciones de la celda de reacción y de la bureta
U	Suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	$= [U / (n - nk)]^{1/2}$, $n = n^\circ$ de puntos y $nk = n^\circ$ de constantes de equilibrio
θ_B	número medio de moles de protones asociados por mol de metal.
θ_c	número medio de moles de protones asociados por mol de ligando
θ_{Bf}	Nº medio de moles de H^+ asociados por mol de metal sustrayendo las contribuciones de los sistemas ya conocidos.
θ_{cf}	Nº medio de moles de H^+ asociados por mol de ligando (HC) descontando las contribuciones de los sistemas ya conocidos.
ζ	carga por átomo de vanadio

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION	11
1.1 Generalidades	12
1.2 Química del vanadio IV, V	16
1.2.1 Química del vanadio (IV)	16
1.2.2 Química del vanadio (V)	20
1.2.3 Química del ión de valencia mixta vanadio (V,IV), ($V_2O_3^{3+}$)	20
1.3 Química de ácido oxálico	26
1.4 Complejos de Vanadio (IV) y ácido oxálico	28
1.5 Complejos Vanadio (V) y ácido oxálico	30
1.6 Complejos de Vanadio de valencia mixta (V, IV) y ácido oxálico	31
1.7 Antecedentes bibliográficos sobre cinética en disolución del V(IV) y V(V) ..	33
2. FUNDAMENTO TEORICO	35
2.1 Cinética Química	36
2.2 Factores que afectan la velocidad de reacción	36
2.3 Energía de activación	37
2.4 Determinación de las constantes de velocidad	38
2.5 Ordenes de reacción	39
2.5.1 Reacciones de primer orden	39
2.5.2 Reacciones de segundo orden	39

2.5.3 Aspectos cinéticos.....	40
3. OBJETIVOS	48
3.1 Objetivo general.....	49
3.2 Objetivos específicos	49
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	50
4.1 Disoluciones	51
4.2 Instrumentos de medida	51
4.3 Medidas de emf(H)	52
4.3.1. Medidas <i>emf</i> (H) en la cinética del sistema $H^+ - VO_2^+ - Ox$	54
4.4 Medidas de UV-visible	55
4.5 Procedimiento de medida	56
4.6 Análisis de datos.....	57
4.6.1 Medidas de las cinéticas de los sistemas $H^+ - Ox$ y $H^+ - VO_2^+ - Ox$..	57
5. Resultados y discusión.....	58
5.1. Determinación de las constantes de velocidad para el sistema $H^+ - Ox$..	59
5.2 Determinación de las constantes de velocidad para la reducción de V(V) a V(IV) en el sistema $H^+ - VO_2^+ - Ox$	62
6. CONCLUSIONES.....	69
7. BIBLIOGRAFIA	71

1. INTRODUCCION

1.1 Generalidades

El vanadio es un elemento químico de número atómico 23 situado en el grupo 5 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo químico es V, su peso atómico 50.94 y su configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$.¹ El vanadio es un metal gris plateado (Ver Figura 1) dúctil, blando y poco abundante. En la naturaleza es una mezcla de nueve isótopos, de los cuales los principales son ${}_{23}\text{V}^{51}$ (99.76%) y ${}_{23}\text{V}^{50}$ (0.24%) y los siete restantes son muy inestables.²



Figura 1. Muestras de vanadio metálico.

Su temperatura de fusión es de 1020°C y la de ebullición es de 3450°C . Su resistividad eléctrica es de $2.6 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$. Su densidad, en las condiciones habituales es $6.11 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Su calor de fusión es de $17.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y su calor de vaporización (atomización) es de $443 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Puede ser trabajado tanto en frío como en caliente, dependiendo de su grado de pureza la resistencia mecánica es variable. Es un metal de transición presenta una alta resistencia a las bases, al ácido sulfúrico (H_2SO_4) y al ácido clorhídrico (HCl).³

El vanadio es un metal que se encuentra bien disperso en la corteza terrestre, con una abundancia del 0.015%. Las mayores reservas se hallan en Sudáfrica (42.2%), Rusia (39.2%) y China (12.7%). La concentración de vanadio geógeno en el agua oscila, según el lugar, entre 0.2 y 100.0 mg/L en el agua dulce y entre 0.2 y 29.0 mg/L en el agua de mar. El fondo del océano oficia como

trampa para el vanadio a largo plazo. La ocurrencia natural del vanadio en el carbón y petróleo crudo, varía de 1 a 1.500 mg/kg (OMS, 1987). Se estima que se liberan anualmente al medio ambiente cerca de 65000 ton de vanadio por acción de emisores naturales (volcanes, etc.) y unas 200000 ton por acción antrópica (fundamentalmente, por metalurgia).⁴

Los minerales más importantes que contienen vanadio son:

- Carnotita que obedece a la fórmula: $K(UO_2)(VO_4) \cdot 3H_2O$
- Natramina que corresponde a la fórmula: $Pb_2Cu(V_4O_{13})$
- Enosita cuyo componente mayoritario es: $Pb_6(Mo_7O_{24})(VO_4)$
- Petronita que son sulfuros diversos en los que se encuentran también polisulfuros; sus fórmulas se ajustan a las especies VS_3 y VS_4 .
- Vanadinita, que se encuentra algo más concentrado que los demás; su fórmula es $Pb_5Cl(VO_4)$.³

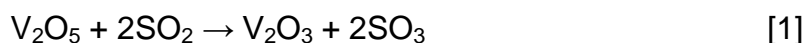
También se encuentra ciertos petróleos pesados y se emplea principalmente en la preparación de algunas aleaciones.³

El vanadio es notable por la accesibilidad de los cuatro estados de oxidación adyacentes. Los estados de oxidación más comunes del vanadio son +2, +3, +4 y +5. El óxido de vanadio (II) es un agente reductor, mientras que el óxido de vanadio (V) es un agente oxidante del óxido de vanadio (IV). A menudo existen compuestos de vanadio como los derivados que contengan dióxido de vanadio (VO_2).³

El vanadato de amonio (V) (NH_4VO_3) puede ser reducido sucesivamente con zinc para obtener los diferentes colores de vanadio en estos cuatro estados de oxidación. Los estados de oxidación bajos se producen en los compuestos tales como $\text{V}(\text{CO})_6$, $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ y sus derivados sustituyentes.³

La batería redox de vanadio utiliza estos estados de oxidación; la conversión de estos estados de oxidación es ilustrada por la fuerte reducción de una solución de ácido de vanadio (V) compuesto con polvo de zinc. La primera característica de color amarillo de los iones de vanadato (VO_4^{3-}), se sustituye por el color azul $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, seguido por el color verde $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y luego violeta $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.³

El compuesto de mayor importancia es el pentóxido de vanadio, que se utiliza como un catalizador para la producción de ácido sulfúrico. Este compuesto oxida el dióxido de azufre (SO_2) a trióxido (SO_3). En esta reacción redox, el azufre se oxida de +4 a +6, y el vanadio se reduce de +5 a +3.



El catalizador se regenera por oxidación con el aire.



El pentaóxido de vanadio, V_2O_5 , que se suele obtener como un sólido pulverulento de color naranja, es un agente oxidante, y se emplea como catalizador y como colorante.⁴

El vanadio es un elemento esencial en algunos organismos vivos. Se encuentra en algunos enzimas en distintos seres vivos. Por ejemplo, en las haloperoxidasas (generalmente bromoperoxidasas) de algunas algas, que reducen peróxidos y a la vez halogenan un sustrato orgánico. Otro ejemplo importante, son las ascidias (unos organismos marinos de la familia de los tunicados) almacenan altas concentraciones de vanadio, alrededor de un millón de veces más altas que

el agua que les rodea, encontrándose en una molécula llamada *hemovanadina*. En estos organismos el vanadio se almacena en unas células llamadas *vanadocitos*.

El vanadio es un elemento que debe manejarse con las precauciones adecuadas, según los Datos de Seguridad de este elemento, los compuestos de vanadio deberían de ser considerados como altamente tóxicos y nocivos para la salud. Su inhalación puede causar cáncer de pulmón.⁵ Además de Irritar las vías respiratorias con una inhalación prolongada. Es Mutagénico, pudiendo producir alteraciones genéticas hereditarias. Y es dañino para el medio ambiente, ya que puede ser encontrado en el ambiente, en algas, plantas, invertebrados, peces y muchas otras especies. En mejillones y cangrejos se acumula fuertemente, el cual puede ser acumulado en concentraciones de 10^5 a 10^6 veces mayores que las concentraciones que son encontradas en el agua salada.

El vanadio causa la inhibición de ciertas enzimas de animales, lo cual tiene varios efectos neurológicos. Próximo a los efectos neurológicos el vanadio puede causar desordenes respiratorios, parálisis y efectos negativos en el hígado y los riñones.

Las pruebas de laboratorio en pruebas con animales han mostrado, que el vanadio puede causar daño en el sistema reproductivo de animales machos, y el vanadio puede causar alteraciones del ADN en algunos casos, pero no puede causar cáncer en animales.⁶

Adicionalmente, las trazas de vanadio en los combustibles fósiles presentan un riesgo de corrosión; es el componente principal de combustible que influye en la corrosión de alta temperatura. Durante la combustión, se oxida y reacciona con el sodio y el azufre. La obtención de compuestos de vanadato con puntos de fusión hasta $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ ataca la capa de pasivación sobre el acero, y lo hace susceptible a la corrosión. Los compuestos de vanadio sólido también pueden causar abrasión de los componentes del motor. El sulfato de vanadio puede causar diabetes mellitus tipo 2.^{7,8,9,10}

1.2 Química del vanadio IV, V

1.2.1 Química del vanadio (IV)

La química del vanadio(IV) en disolución acuosa está basada exclusivamente en la del ion vanadilo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} , que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando las especies $[\text{VOOH}]^+$, $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$. A $\text{pH} > 4$ precipita el hidróxido gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos(IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$ y $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$.¹² En la **tabla 1** se reúnen los valores de las constantes de formación de las hidroxoespecies de V(IV), obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, según la expresión [3].

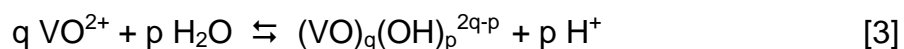


Tabla 1. Especies y constantes reportadas para la hidrólisis del VO^{2+} en KCl 3.0 M a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotrices $\text{emf}(\text{H})$.¹³

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

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

El ión VO^{2+} es uno de los iones d^1 más estable conocido, además es probablemente la especie más relevante presente en los sistemas biológicos.¹⁴ En efecto, se ha demostrado que este ión forma complejos, cuya estabilidad es superior a la de los formados por otros iones de tamaño y simetría esférica similar, lo cual corresponde a su carga efectiva > 2 , proveniente de la alta electronegatividad del oxígeno *apical* ligado al vanadio¹².

Estas especies en general presentan una geometría de pirámide o bipirámide de base cuadrada, donde el oxígeno apical y el átomo de vanadio se encuentran en un eje perpendicular al plano formado por los átomos donantes del ligando. Pero, también se ha encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal, **figura 2**.¹⁵

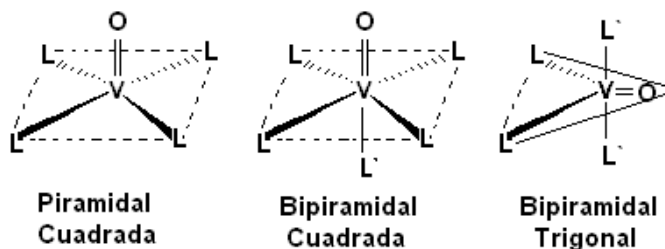


Figura 2. Geometrías del ion vanadilo.

Los compuestos más importantes de V^{IV} son aquellos que contienen la unidad VO, la cual puede persistir a través de una variedad de reacciones químicas. El ion oxovanadio (IV), $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ es azul y está presente en un gran número de sales. La adición de base a $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ produce el óxido hidratado amarillo $\text{VO}(\text{OH})_2$ el cual se redisuelve en ácido dando el catión VO^{2+} . El ion vanadilo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se coordinan a él,¹⁴ **figura 3**.

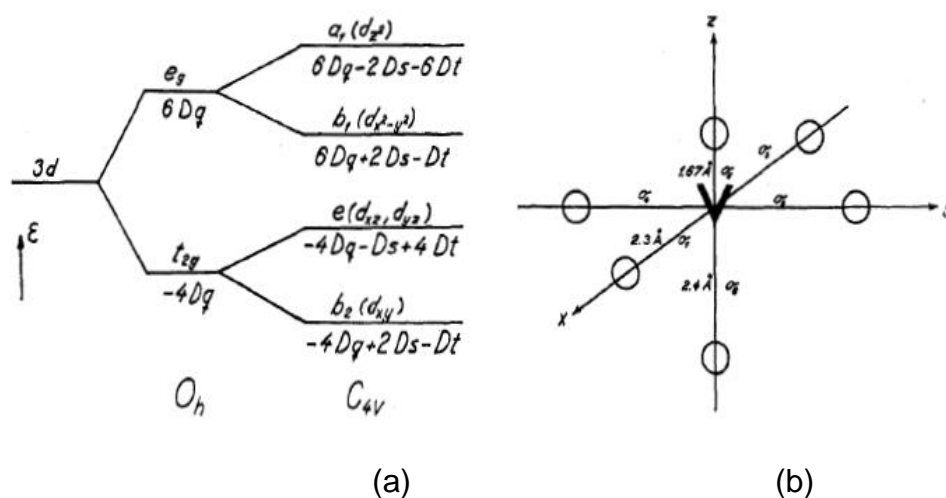


Figura 3. (a) Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s - 5D_t) > 0$, (b) Estructura del ión complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.¹⁴

Los complejos del ión VO^{2+} suelen ser especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como son F, O y N. En base a la estabilidad de sus complejos con acetilacetona, benzoilacetona, salicilaldehído, ácido oxálico y EDTA, el ion VO^{2+} ha sido situado en la serie Irving y Williams de iones metálicos divalentes de la primera serie de transición: $VO^{2+} \geq Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$. Como ocurre con todos los sistemas metal - ligando, cuando éste es polidentado, el ion VO^{2+} forma complejos mucho más estables debido al *efecto quelato*.¹⁶

Las disoluciones de VO^{2+} con un $pH < 2$ se preparan fácilmente por reducción de disoluciones ácidas de vanadio (V) con SO_2 , SH_2 y HCl concentrado, así como por reducción a potencial controlado (680 mV vs. $Pt(H_2)$). Pero, el método más conveniente consiste en *saturar* de iones VO^{2+} una resina catiónica fuerte (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial $VOSO_4 \cdot (H_2O)_5$, cuidadoso lavado con agua y extracción del V(IV) de la misma por *elusión* con una disolución del medio iónico deseado.¹³

El ión VO^{2+} forma complejos con muchos ligandos que han sido estudiados por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$; espectrofotometría *UV-Visible*; calorimetría, *cal*; resonancia paramagnética, *EPR*; dicroísmo circular, *CD*; espectrometría infraroja, *IR*; amperometría, etc.¹⁷

Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ion VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como *EPR* típicos, acoplamiento hiperfino del ^{51}V y bandas de *IR* en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace $\text{V}=\text{O}$, el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace con la distancia $\text{V}=\text{O}$ muy corta (1.55–1.68) Å.¹⁸

1.2.2 Química del vanadio (V)

El vanadio (V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua.¹⁹

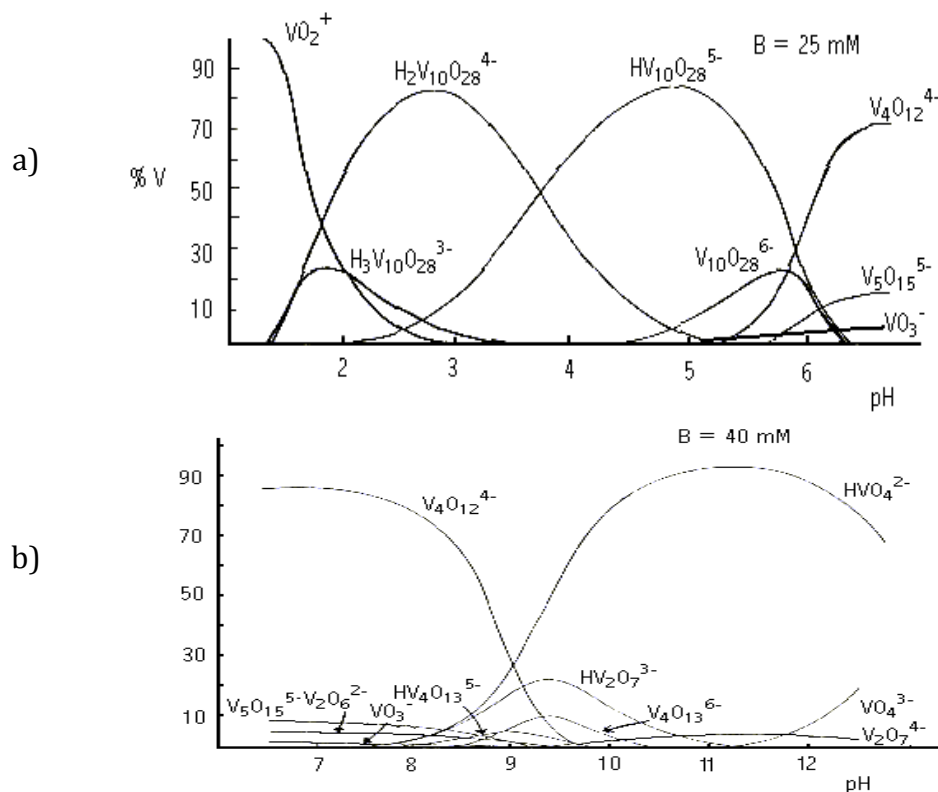


Figura 4. Diagrama de distribución de especies de los vanadatos (V) en medios ácido (a) y alcalino (b)²⁰

Las disoluciones muy diluidas de vanadio (V) generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, pues este óxido es poco soluble en agua. En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión vanadio(V) $VO_2(H_5O)_4^+$ brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$ NaClO₄ 0.50 M), la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 7.00$, NaClO₄ 0.50 M) y el ion metavanadato VO_3^-

($pK_a = 7.7$, NaCl 0.5).^{21,22} Pero, en disoluciones más concentradas se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figura 4a**,^{22,23} así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, **figura 4b**^{24,25} dependiendo del pH y la concentración total de vanadio(V), B.²⁰

En la **figura 5** se muestra el panorama de especies del vanadio(V), en términos de la carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH para diferentes concentraciones totales de metal B. En el sistema existen tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 \leq \zeta \leq 1.0$, la cual se denomina *región de inestabilidad*.^{21,22}

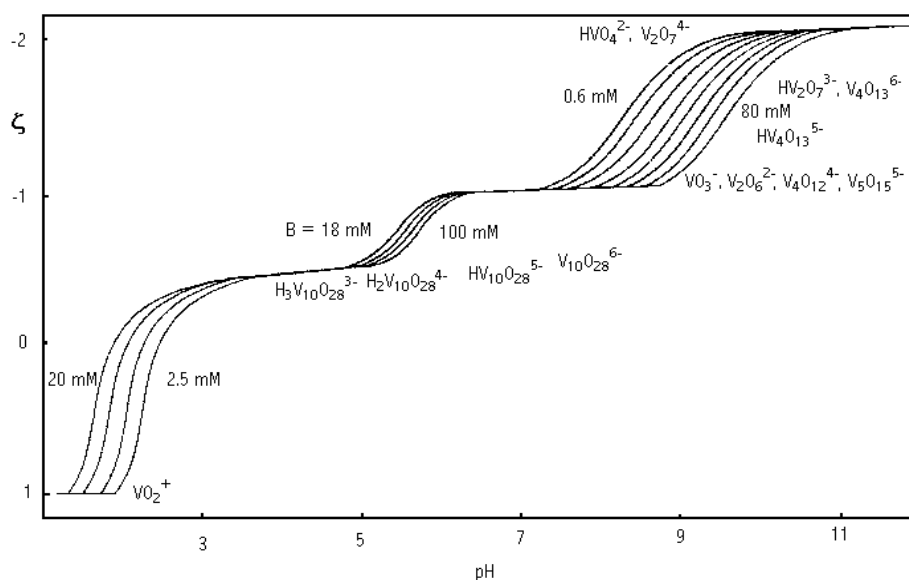


Figura 5. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de V(V), B.²⁰

En la **tabla 2**, se muestran las constantes de VO_2^+ en KCl 3.0 mol.dm⁻³ a 25°C en la zona ácida, reportadas en la bibliografía, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotrices, según la reacción [4].²⁶

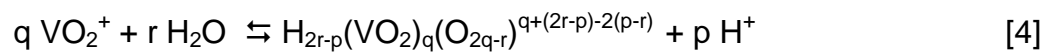


Tabla 2. Constantes de formación del sistema H^+ - VO_2^+ obtenidas en la zona ácida, en KCl 3.0 M a 25°C, reportadas en la bibliografía.²⁶

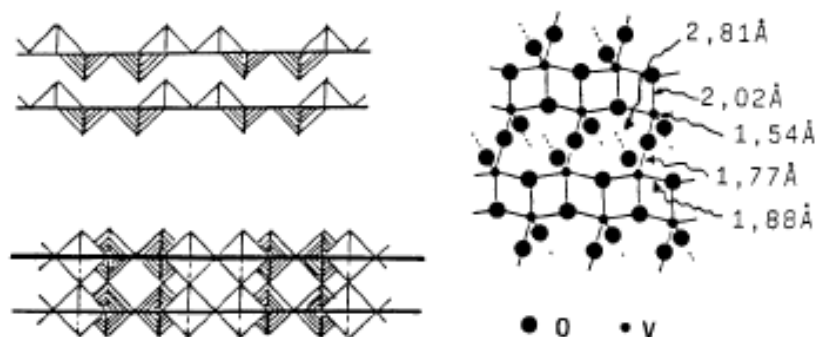
Especie	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$	6.83(4)
$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$	9.36(5)
$[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$	14.23(8)
$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	20.5(>20.2) ^a
VO_3^-	6.99(2)
$\sigma(\theta_B)$	0.010

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

La química estructural del vanadio pentavalente en el V_2O_5 y de los vanadatos es completamente diferente de la de los óxidos inferiores. El V(V) forma orto, meta y pirovanadatos solubles. La unión de dos cadenas "meta", cada una de las cuales está formada por grupos tetraédricos unidos a través de dos vértices, hace que cada vanadio tenga un quinto vecino O en la otra cadena. A la vista de las distancias V-O, parece más apropiado describir la coordinación como piramidal cuadrada. En la **tabla 3** se indican las distancias V - O en el V_2O_5 .²⁷

Tabla 3. Distancias V – O en el V_2O_5 .²⁷

Enlace	Distancia en Å
V – 1 O	1.59
V – 1 O	1.78
V – 2 O	1.88
V – 1 O	2.02
V – 1 O	2.80 (capa adyacente)

**Figura 6.** Estructuras del V_2O_5 .²⁷

En el VO_2 existe un electrón t_{2g} en el átomo de vanadio y, por tanto, posibilidad de formación de enlace metálico. El VO_2 en la forma cristalina tetragonal, tipo rutilo, es negro, tiene conductividad metálica y es paramagnético, con susceptibilidad magnética correspondiente a un electrón desapareado por átomo. Esta forma del VO_2 es estable por encima de $67\text{ }^\circ\text{C}$, por debajo de esta temperatura la forma estable es la monoclinica.²⁷

1.2.3 Química del ión de valencia mixta vanadio (V,IV), ($V_2O_3^{3+}$)

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, cuya característica fundamental son sus estados de oxidación diferente, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplaza estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos.

En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico. Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aun más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.¹⁵

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio (IV) y vanadio (V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. El ion $V_2O_3^{3+}$ también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.²⁸

En la **tabla 4**, se muestran las diferentes especies y constantes de formación, de la hidrólisis del ion $V_2O_3^{3+}$, obtenidas en KCl 3.0 M, según el nivel de reacciones [5].²⁶

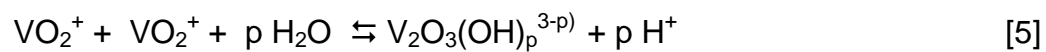


Tabla 4. Especies y constantes de formación, de la hidrólisis del ion $V_2O_3^{3+}$, obtenidas en KCl 3.0 M, según el nivel de reacciones [5].²⁶

Espece	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$V_2O_3^{3+}$	-1.48(3)
$[V_2O_3(OH)]^{2+}$	1.6(?)
$[V_2O_3(OH)_2]^+$	2.86(3)
$V_2O_3(OH)_3$	7.1(2)
$[V_2O_3(OH)_4]^-$	10.6(1)
$\sigma (\theta_B)$	0.028

1.3 Química de ácido oxálico

El ácido oxálico o bien conocido como ácido etanodioico, recibe su nombre del griego oxalis que significa trébol, y esto es por su presencia natural en esta planta donde fue descubierto por Wiegleb en 1776. Luego se encontró en una amplia gama de vegetales.

Es el diácido orgánico más simple, de fórmula $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$. Se considera un ácido fuerte en su primera etapa de disociación debido a la proximidad del segundo grupo carboxílico presente en la molécula.

Este ácido se obtiene hoy en día por calentamiento de formiato sódico (NaO_2CH) a $360\text{ }^\circ\text{C}$ bajo liberación de hidrógeno, precipitación del ácido en forma de oxalato cálcico con leche de cal y finalmente liberación del ácido con ácido sulfúrico.¹

El ion oxalato se comporta como un ligando bidentado. Los átomos de carbono se encuentran unidos entre sí por un enlace simple. La molécula es capaz de soportar una carga negativa, debido a que los átomos de oxígeno son atractores de carga.²⁸

Las propiedades ácido-base del ácido oxálico fueron estudiadas por primera vez en 1936 por Britton y Jarrett.²⁹ Posteriormente, muchos investigadores se han ocupado del estudio de este sistema, tanto por medidas de fuerza electromotriz, como por calorimetría,³⁰ llegando a la conclusión de que en solución el ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ puede tomar uno o dos protones para formar el ion HC_2O_4^- y el ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Tabla 5. Constantes de acidez (pK_a) del sistema H^+ - ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
KCl 0.20M / 25 °C	1.14	3.85	31
KCl 0.15 M / 37°C	-	3.99	32
KCl 0.1 M / 25 °C	-	3.86	33
KCl 0.20 M / 25 °C	1.20	3.82	34
KCl 3.0 M / 25 °C	1.24	3.73	35
KCl 3.0 M / 25 °C	1.22	3.76	36
KCl 3.0 M / 25 °C	1.27(1)	3.93(4)	37

Se observa gran similitud entre los valores de las constantes reportadas, a pesar de emplear escalas de actividades diferentes.

1.4 Complejos de Vanadio (IV) y ácido oxálico

De acuerdo a trabajos anteriores realizados mediante medidas de emf(H), UV-Visible y calorimetría directa, el ácido oxálico es capaz de asociarse con el V(IV).^{35,36}

Ducret³⁸ fue el primero en estudiar este sistema empleando medidas de emf(H), reportando el complejo $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ que sería estable a $\text{pH} < 2$ y finalmente, el complejo $[\text{HOVO}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$, que sería una especie intermedia entre los dos anteriores.

Trujillo et al.,^{39,40,41} trabajando con medidas de UV-Visible (330 nm, $\text{pH} = 2$, $B \leq 5$ mM), encontraron solamente la especie $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

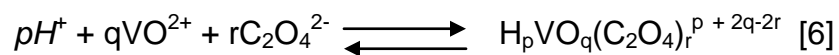
Zolotavin et al.,⁴² realizaron un estudio similar y supusieron las especies $[\text{HVO}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ y $[\text{H}_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$, estables en el intervalo $1.4 \leq \text{pH} \leq 4.5$. Sin embargo, en un trabajo posterior sugirió que la especie más importante sería $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$.⁴³

Jiménez⁴⁴ realizó un estudio UV-Visible a 330 nm, $\text{pH} = 2.38$ y en el intervalo $0.003 \text{ M} \leq B \leq 0.0083 \text{ M}$. Sus datos estuvieron de acuerdo con la formación de los complejos $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ y $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

Brizuela³⁵ empleando medidas de emf(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C encontró también los complejos $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ y $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, en los intervalos $1 \leq \text{pH} \leq 5$ y $0.6 \leq M \leq B \leq 25\text{mM}$.

En fin, Figuera³⁶ empleando medidas de emf(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C reportó las constantes de formación de dichas especies. En la **tabla 6** se pueden observar los resultados.

Tabla 6. Constantes de estabilidad de los complejos del sistema H – VO²⁺ - ácido oxálico reportadas en la bibliografía, en el nivel de reacciones [6]



Condiciones	Especies	log β _{pqr}	Referencias
NaClO ₄ 0.05 M / 25 °C	[VO(C ₂ O ₄)] ⁻	-	38.39.40
(Na.H) ₂ SO ₄ 1.0 M / 25 °C		4.17 (1)	34
KCl 3.0 M / 25 °C		6.24 (8)	35
KCl 3.0 M / 25 °C		6.47 (1)	36
NaClO ₄ 0.05 M / 25 °C	[VO(C ₂ O ₄) ₂] ²⁻	9.76 (3)	38.39.40
(Na.H) ₂ SO ₄ 1.0 M / 25 °C		8.3 (1)	34
KCl 3.0 M / 25 °C		11.4 (1)	35
KCl 3.0 M / 25 °C		11.42 (1)	36

1.5 Complejos Vanadio (V) y ácido oxálico

También el ácido oxálico puede formar complejos con el vanadio (V).⁴⁵ Según E. Voronova y A. Ivakin,^{45,46} se forman las especies $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ y $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$. En cambio, de acuerdo a Bartuzek y Sustasek,⁴⁷ se formarían las especies $[\text{OHVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ y $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$, **tabla 7**.

Ehde⁴⁸ realizó un estudio empleando medidas de emf(H) y medidas de RMN de V^{51} , utilizando NaCl 0.6 M en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 8$. Sus datos estuvieron de acuerdo con la formación de los complejos $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ y $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$.

También el vanadio (V) forma complejos con el ácido oxálico. La **tabla 7** reúne las especies y constantes de equilibrio reportadas en la bibliografía.^{45,46,47,48}

Tabla 7. Constantes de estabilidad de los complejos del sistema $\text{H} - \text{VO}_2^+$ - oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, brevemente C^{2-}) reportadas en la bibliografía.^{45,46,47,48}

Especie	$\log \beta_{\text{pqr}}$			
$[(\text{VO}_2)(\text{C})]^-$	12.0*		6.11 (1)	
$[(\text{OH})(\text{VO}_2)\text{C}]^{2-}$		8.58 (3)		
$[\text{H}(\text{VO}_2)\text{C}_2]^{2-}$				12.83 (6)
$[(\text{VO}_2)\text{C}_2]^{3-}$	15.5*	17.42 (1)	10.15 (1)	10.84 (3)
$[\text{H}(\text{VO}_3)\text{C}_2]^{4-}$				3.8 (< 4.0)
Referencias	46	47	48	36

Nota: los errores no fueron reportados.

Se observa que los modelos de especies reportados no son coincidentes, creando controversia sobre este tema. Por otro lado, se ha reportado la estructura, **figura 7**, del complejo bis(oxalato)dioxovanadato(V) $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2[(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por difracción de rayos X.⁴⁹

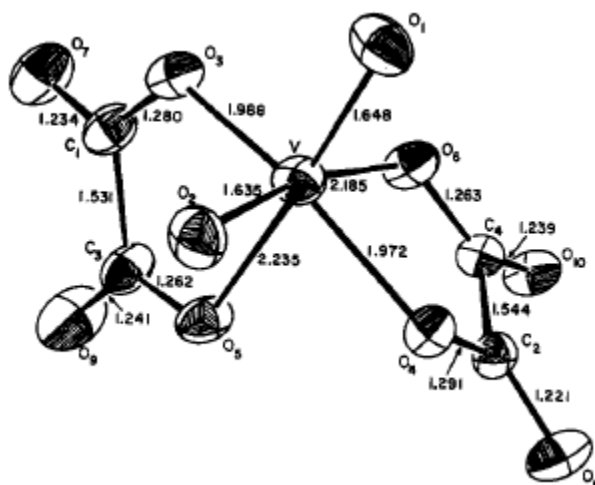


Figura 7. Estructura del complejo $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2[(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de rayos X.⁴⁵

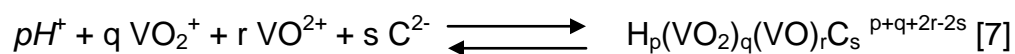
La estructura sugiere que los oxígenos del grupo VO_2 se encuentra en posición *cis*, con un ángulo (O-V-O) de 103.8° y distancias (V-O) de $1.648(2)$ y $1.635(2)$ Å, lo implica una doble unión importante. Respecto a la longitud de los enlaces vanadio – carboxilato provenientes de los ligandos oxalatos son extraordinariamente largas, 2.185 y 2.235 Å.

1.6 Complejos de Vanadio de valencia mixta (V, IV) y ácido oxálico

Existen muy pocas referencias bibliográficas sobre estudios de complejos de vanadio de valencia mixta (IV, V) y el ácido oxálico. En 1999 Figuera,³⁶ empleando medidas simultáneas de *emf*(H) y UV-Vis, realizó un estudio preliminar del sistema H^+ -V(IV,V)-Ox reportando la especie $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{5-}$. Posteriormente Rodríguez realizó el estudio de este sistema empleando medidas de fuerza

electromotrices en KCl 3.0 M a 25 °C, en la **tabla 8**, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla8. Constantes de equilibrio β_{pqrs} de los complejos (p, q, r, s) del H^+ - V(IV,V) - ácido oxálico (C^{2-}) obtenidas en KCl 3.0 M y a 25 °C, según las siguientes reacciones.³⁷



Especie	log β_{pqrs}	
	$[V_2O_3C]^{2+}$	32.25 (7)
$[V_2O_3C]^+$	30.80 (5)	30.82 (5)
$[(OH)V_2O_3C]$	28.56 (4)	28.58 (4)
$[(OH)_2V_2O_3C]^-$	25.53 (4)	25.57 (4)
$[(OH)_3V_2O_3C]^{2-}$	21.47 (7)	21.50 (7)
$[V_2O_3C_2]^-$	37.5 (max = 37.8)	37.8 (2)
$[V_2O_3]^{3-}$	45.1 (2)	44.8 (2)
$\sigma(\theta_c)$	0.039	
$\sigma(\theta_{cf})$		0.039

Se observa la formación de una gran diversidad de especies, que son muy estables.

1.7 Antecedentes bibliográficos sobre cinética en disolución del V(IV) y V(V)

En la bibliografía se encuentran algunos trabajos sobre el estudio la cinética de reducción de vanadio (V).

Stuklova M. S y col.,⁵⁰ en 1979, estudiaron la reducción de V(V) con sulfato de hidracina en presencia de ciertos complejos (EDTA, DTPA y NTA) obteniendo como resultado, que la reducción del vanadio (V) es rápida solo a $pH \leq 3$. Este sistema muestra dos mecanismos para la reducción del vanadio (V), uno a pH entre 3 y 1 donde el complejo V(V) complexona no esta protonado, y el otro a pH menor a 1 que involucra la protonación del complejo V(V) complexona que trae consigo un aumento de la velocidad de reacción.

En 1986, Chasteen, Grady y Holloway,⁵¹ empleando medidas de EPR estudiaron la reducción de V(V) a V(IV), en suero sanguíneo recién extraído y en una solución buffer. La cinética con suero indica que la conversión entre los estados de oxidación del vanadio es rápida en relación con el tiempo de residencia de la mayoría de los metales en la circulación sanguínea respecto a la solución buffer.

Takashima en 1993,⁵² estudio la reducción de vanadio (V) con el ácido malónico en ácido perclórico, en un intervalo de temperatura de 293 a 313 K, siguiendo la reacción de aparición de V(IV) mediante espectroscopía UV-visible a una longitud de onda de 760 nm. Estudio el efecto de la concentración de ácido malónico, de la concentración de V(V), del pH , de la fuerza iónica del medio, de la constante dieléctrica del solvente (mezclas metanol/agua) y de la temperatura sobre el valor de la k_{obs} . Mediante el esquema de reacción propuesto y utilizando el valor de las k_{obs} determino el valor para las constante de cada paso de reacción.

En 1998, Lu X et al.,⁵³ reportaron la reducción de V(V) a V(IV) y V(III), utilizando fracciones acuosas de ácidos húmicos a diferentes *pH*, siguiendo la reacción mediante RMN ⁵¹V. Determinando que la reacción es dependiente del *pH* del medio.

Yang Z. y Gould E., en 2003,⁵⁴ estudiaron la reacción de V(IV) y V(V) con los agentes reductores Sn(II), Ge(II) e In(I), siguiendo las reacciones por espectroscopia UV-visible, a una longitud de onda de 280 nm para el V(V) y 760 nm para el V(IV), obteniendo como resultado que el In(I) reduce rápida y cuantitativamente al V(V) a V(IV), y de manera mucho más lenta al V(IV) a V(III). El Sn(II) y Ge(II) reaccionan lentamente con el V(IV) y esto solo ocurre en presencia de cloruro y de Cu(II).

Bruyere V et al.,⁵⁵ reportaron la reducción de V(V) a V(IV) utilizando como agente reductor el ácido oxálico en medio iónico el NaClO₄ · H₂O, a una temperatura de 50 °C, obteniendo como resultado una reacción con dos intermediarios {VO₂⁺; 2H⁺; 2C₂O₄²⁻}[‡] y {VO²⁺; 2H⁺; 3C₂O₄²⁻}[‡] determinando que la reacción es dependiente del *pH*, y utilizando el siguiente esquema de reacción (figura 8)

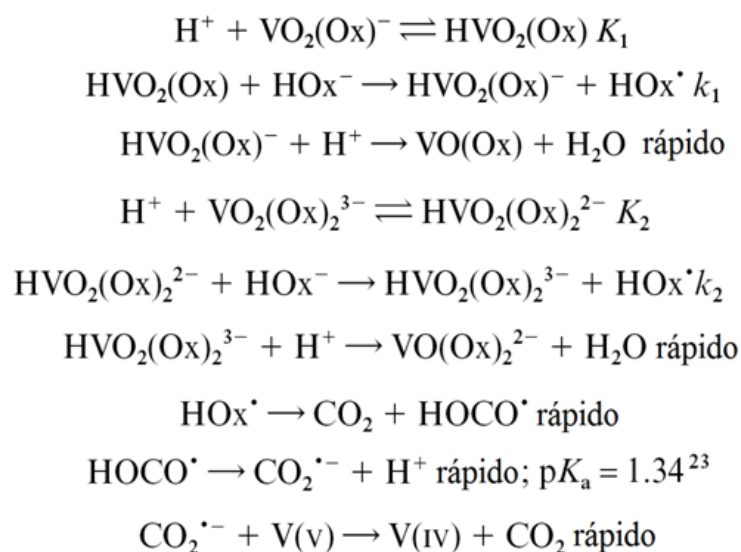


Figura 8. Esquema de reacción propuesto por Bruyere.⁵⁵

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1 Cinética Química

Es un área de la fisicoquímica, que se encarga de estudiar la manera en como unas sustancias bajo condiciones apropiadas pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química; en química se estudian estas reacciones considerando su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos, y la velocidad con la que se forman los productos.

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.⁵⁶

2.2 Factores que afectan la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química puede ser afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición; mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema será más complejo. En estos últimos sistemas puede ocurrir que los materiales pasen de una fase a otra durante la reacción.⁵⁶

Normalmente la velocidad de una reacción se expresa como la velocidad de desaparición de un reactivo. Se define entonces la *velocidad promedio* de una reacción como la variación en la concentración de reactivos ó productos en un

intervalo de tiempo dado. La velocidad promedio no es una magnitud constante y en consecuencia no se emplea. La magnitud más utilizada es la *velocidad instantánea*, que es la velocidad en un instante dado. Para calcularla es necesario disminuir el intervalo de tiempo a valores muy pequeños.

2.3 Energía de activación

Para que las moléculas reaccionen, éstas deben tener una energía cinética total que sea igual o mayor que cierto valor mínimo de energía, llamada *energía de activación* (E_a), **figura 9**. Las reacciones con energía de activación grande son muy sensibles a la temperatura; mientras que las reacciones con energía de activación pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura. ⁵⁶

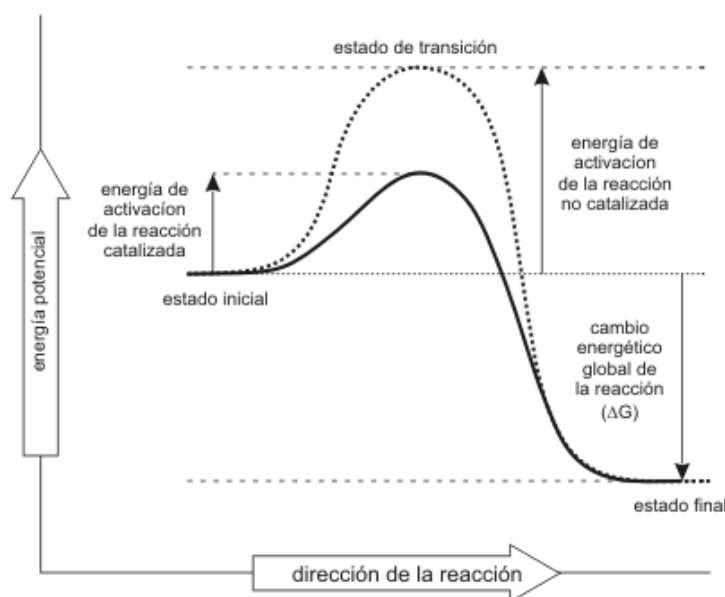


Figura 9. Perfil energético para una reacción exotérmica. ⁵⁶

La relación entre k y la temperatura está dada por la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad [9]$$

donde k es la constante de velocidad de reacción; también, puede ser expresada en forma de logaritmos neperianos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad [10]$$

2.4 Determinación de las constantes de velocidad

La velocidad de reacción será función de la temperatura, la presión y las concentraciones de las distintas especies de la reacción, c_i y puede depender de las concentraciones, c_x , de especies como catalizadores o inhibidores que pueden no aparecer en la reacción global. Además, si la reacción se produce homogéneamente la velocidad es proporcional al volumen de la fase, v_f .

En general se puede expresar la velocidad de reacción como la suma de las velocidades de las reacciones homogénea y de superficie.⁵⁷

$$d\xi/dt = v_f(T, p, c_i, c_x) + AF(T, p, c_i, c_x) \quad [11]$$

donde , T es la temperatura, p es presión, F es la función y A es el área de la superficie activa.

2.5 Ordenes de reacción

2.5.1 Reacciones de primer orden

Para una descomposición de primer orden, la concentración de A disminuye exponencialmente con el tiempo. Después de medir c como una función del tiempo, se puede probar si la reacción es de primer orden en A, graficando $\ln(c/c_0)$ en función de t . Esta grafica debe ser una línea recta si la reacción es de primer orden en A. La pendiente de esta recta es igual a $-k$.

$$\ln c/c_0 = -kt \quad [12]$$

La vida media de la reacción (τ) es el tiempo necesario para que la concentración de A alcance la mitad de su valor inicial.

$$\tau = \ln 2/k = 0.693/k \quad [13]$$

Una de las formas de evaluar la constante de velocidad de una reacción es determinar la vida media para diferentes concentraciones iniciales del reactivo A. Si la vida media es independiente de la concentración inicial, la reacción es de primer orden.⁵⁷

2.5.2 Reacciones de segundo orden

Para las reacciones de segundo orden se grafican los datos $1/c$ en función de t . Esta grafica debe ser lineal. Si los datos caen en una línea recta esta evidencia de que la reacción es de segundo orden. La pendiente de la recta es igual a la constante de velocidad.

$$1/c = (1/c_0) + kt \quad [14]$$

Para una reacción de segundo orden, la vida media depende de la concentración inicial del reactivo. Si se duplica la concentración inicial, el tiempo requerido por la mitad de A para reaccionar se reducirá a la mitad.⁵⁷

$$\tau = 1/kc_0 \quad [15]$$

2.5.3 Aspectos cinéticos

Por otra parte, si tenemos una situación de equilibrio y súbitamente la perturbamos, la velocidad con que cambia la concentración c_{pqrs} de un complejo $H_pB_qC_rL_s$, volviendo a un nuevo equilibrio, viene dada por la ecuación [16], que

$$(dc_{pqrs}/dt) = k_{pqrs} (\beta_{pqrs} h^p b^q c^r l^s - c_{pqrs}) \quad [16]$$

representa una forma de la *ley de acción de masas* en términos cinéticos,^{iError!}
 Marcador no definido.,iError! Marcador no definido.

donde ahora h , b , c , l y c_{pqrs} simbolizan, respectivamente, las concentraciones de reactivos y complejo en cualquier instante t .

El transitorio desde un primer sistema en equilibrio que es perturbado hasta el segundo sistema también en equilibrio, se muestra en la **figura 10**, en esta se observan 4 regiones bien definidas, la región I corresponde al primer sistema en equilibrio, la región II es la región asignada a la perturbación del sistema, la región III es la relajación del sistema y por último la región IV está asociada al segundo sistema en equilibrio. Cabe destacar que la perturbación puede ser un cambio de temperatura, cambio de concentración ó la incorporación de otro reactivo, el tiempo de esta perturbación incluye tiempos de mezcla y respuesta de los equipos de medida, y el tiempo total de reacción se toma desde el inicio de la perturbación hasta el momento donde el segundo equilibrio se establece.

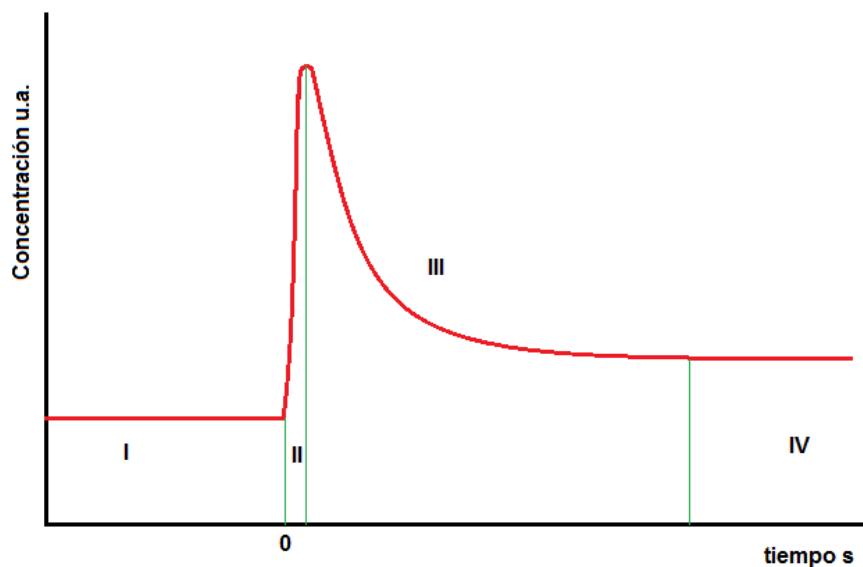


Figura 10. Esquema de transitorio de un sistema en equilibrio a otro; (I) primer sistema en equilibrio, (II) tiempo de perturbación, (III) relajación y (IV) segundo sistema en equilibrio.

Para cada especie individual tenemos una ecuación del tipo [16]. El comportamiento del sistema puede describirse resolviendo simultáneamente el conjunto de esas nx ecuaciones. Análogamente a la situación de equilibrio, si por ejemplo, se puede medir la concentración h en cualquier instante t , el problema estriba entonces en buscar el modelo $(p, q, r, s, k_{pqrs}, \beta_{pqrs})_{nx}$ de nx especies que mejor explique los datos $\{[H, B, C, L, (\log h)_{np}]_t\}_{ns}$

A comienzo de los años 70 en el centro de equilibrios en solución se desarrollo un programa de mínimos cuadrados llamado SIDI el cual nos permitía el ajuste de datos cinéticos en sistemas de 2 componentes, ¡Error! Marcador no definido.¡Error! Marcador no definido. lamentablemente dicho programa requiere que la ley de velocidad tenga una respuesta analítica, lo que solo es posible en sistemas sencillos, para sistemas más complejos solo se pueden tener resultados mediante métodos

numérico por lo cual fue necesario desarrollar un programa que pudiese simular y minimizar sistemas cinéticos con más de 2 componentes.

SIMULACION DE MECANISMO DE REACCION

Los simuladores son herramientas o dispositivos que ejecutan un proceso o actividad. Su principal intención es el de generar efectos lo más cercano a lo que ocurriría en la realidad. Los simuladores se desarrollan por lo general en computadoras, ya que estas poseen la ventaja de poder realizar cálculos tan complejos como se requieran, además de reducir considerablemente el tiempo que se requeriría para hacer estos cálculos sin ayuda de estas herramientas.⁵⁸

Para el estudio de la cinética química esta herramienta es muy útil, pues con ella se puede obtener la información necesaria para conocer la evolución y el mecanismo de transformación de reactivos a productos. La información necesaria para determinar la velocidad y mecanismo de un sistema de reacción está en forma de ecuaciones diferenciales, lo cual complica su resolución, y es aquí donde se justifica el uso de los simuladores.⁵⁸

En la actualidad existen varios tipos de simuladores como lo son:

- a) AutoChem⁵⁹
- b) ASAD⁶⁰
- c) CKS (Chemical Kinetics Simulation, de IBM)⁶¹
- d) Gepasi⁶²
- e) STOCKS (STOChastic Kinetic Simulation)⁶³
- f) CHEMKIN⁶⁴

También existen otro tipo de programas basados en Matlab⁶⁵, Maple⁶⁶, Excel, Labview⁶⁷, entre otros. En este trabajo se utilizó el simulador CKS⁶¹ y un

programa (SAC.1) desarrollado en el laboratorio por el Dr. José Daniel Martínez, escrito en Labview⁶⁷, para simular el mecanismo y determinar las constantes de formación mediante el análisis de mínimos cuadrados.

El programa escrito en labview se basa en métodos numéricos para resolver las ecuaciones diferenciales asociadas al mecanismo propuesto.

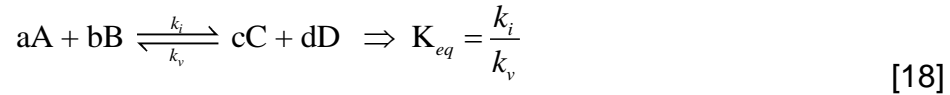
FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN Y AJUSTE (SAC.1) ESCRITO EN LABVIEW 2010

El programa se basa en 2 etapas de cálculo, la primera relacionada con la simulación, en base al modelo propuesto, de las concentraciones en el tiempo de todas las especies involucradas, mediante diferentes métodos numéricos entre ellos el Runge-Kutta 4.⁶⁸ La segunda etapa consta del ajuste por mínimos cuadrados de la expresión N, donde h es la concentración experimental de protones durante la reacción (región III **figura 10**) y h^* en la concentración de protones calculada en la etapa 1.

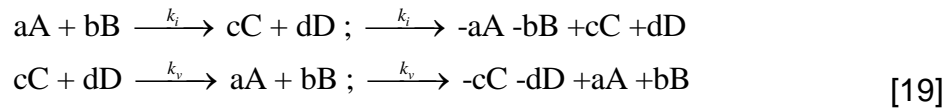
$$U_N = \sum_{i=0}^i (h - h^*)^2 \quad [17]$$

La operación el programa requiere 2 archivos, uno de modelo y otro de concentraciones. En el archivo de modelos se colocan tanto los equilibrios como las reacciones directas, los equilibrios se consideran tomando sus reacciones de ida y vuelta por separado, y escribiendo las reacciones como se muestra en el siguiente esquema, en base a lo descrito en la referencia⁶⁹

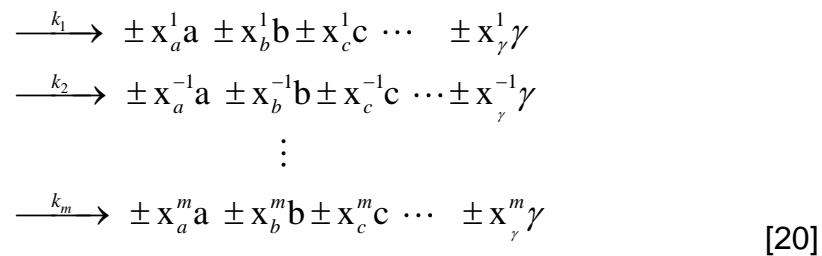
Para el siguiente equilibrio [18], donde la constante de equilibrio es el consiente de los constantes de velocidad de ida y vuelta.



Tenemos que esto lo podemos escribir de la siguiente manera [19]



Para m reacciones individuales y γ especies tenemos el siguiente esquema general [20]



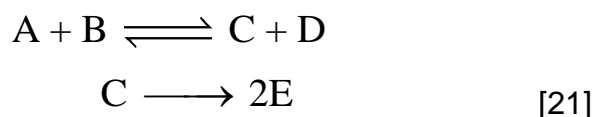
Donde las especies van desde a hasta γ , y las reacciones individuales desde 1 hasta m , los x_γ^m corresponde al coeficiente estequiométrico de la especie n en la reacción m y su signo indica si se trata de un reactivo ($-x_\gamma^m$) o un producto ($+x_\gamma^m$) en dicha reacción y si la especie no se encuentra involucrada en la reacción el coeficiente es cero (0). Generando de esta manera una matriz de $(\square+1) \times m$ de valores de $\pm x_\gamma^m$ y las constantes de los pasos individuales $\pm k_m$ cuyo signo indica el sentido de la reacción $-k_m$ para la reacción de ida y $+k_m$ para la de vuelta.

Además es incorporada en la matriz una columna más que indica si las constantes se minimizan (1) o permanece invariables (0) y una fila que indica las especies correspondientes simbolizadas en letras, así como la constante y la palabra variar, tal y como se muestra en la **figura 11**.

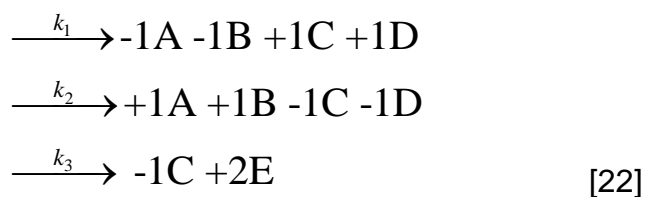
$$\begin{array}{cccccc}
 a & b & c & \cdots & \gamma & k & \text{variar} \\
 \pm X_a^1 & \pm X_b^1 & \pm X_c^1 & \cdots & \pm X_\gamma^1 & \pm k_1 & (0 \text{ ó } 1) \\
 \pm X_a^{-1} & \pm X_b^{-1} & \pm X_c^{-1} & \cdots & \pm X_\gamma^{-1} & \pm k_2 & (0 \text{ ó } 1) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\
 \pm X_a^m & \pm X_b^m & \pm X_c^m & \cdots & \pm X_\gamma^m & \pm k_m & (0 \text{ ó } 1)
 \end{array}$$

Figura 11. Esquema de la matriz para usar como modelo en el SAC.1.

Como ejemplo para la siguiente secuencia de reacciones [21], constituidas por un equilibrio y una reacción directa, donde las constantes asociadas al equilibrio las queremos dejar invariables;



Tenemos que al reorganizar las reacciones tomando las consideraciones anteriores nos queda [22];



La matriz queda para este caso de la siguiente manera, donde a es la especie a la cual se le mide su concentración en el tiempo.

a	b	c	d	e	kcons	variar
-1	-1	1	1	0	k_1	0
1	1	-1	-1	0	k_2	0
0	0	-1	0	2	k_3	1

Figura 12. Matriz para la secuencia de reacción [21].

El archivo de concentraciones debe contener en la primera fila el número de experimentos que se están incluyendo, la segunda fila es informativa donde se indican los componentes del cabezal de cada experimentos, estos componentes son como primer valor el número de puntos, seguido del símbolo asignado a cada especie, en la tercera fila se incluye el cabezal del primer experimento, colocando el número de puntos, seguido de las concentraciones en mol.dm^{-3} de cada una de las especies a tiempo cero y considerando el volumen total, en la cuarta fila se colocan las columnas tiempo concentración de la especie a, una vez terminado los puntos de este experimento se deja una fila en blanco y se coloca el cabezal del siguiente experimento. En la **figura 13** se muestra un esquema del archivo.

El programa utilizando el archivo de modelo construye la serie de ecuaciones diferenciales, una para cada especie, y la simulación se lleva a cabo para cada experimento considerando las concentraciones iniciales que se encuentran en el archivo de concentraciones, dando como resultado el comportamiento de todas las especies en el tiempo para cada experimento. El ajuste se realiza ajustando la expresión N, variando los valores de las constantes para cada paso, pudiéndose ajustar, el porcentaje de variación, el número de iteraciones para cada constante y el número de disparos (número de ciclos de cálculo).

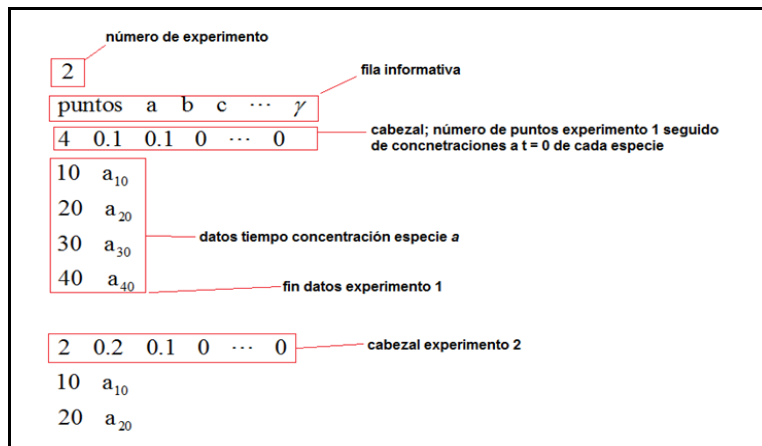


Figura 13. Esquema archivo de concentraciones para el programa de simulación y ajuste.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

- Estudiar la velocidad de la reducción de vanadio (V) a vanadio (IV) en el sistema H^+ -V(V)-Ox, mediante medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0 M a 25 °C.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar las constantes de velocidad para el sistema H^+ -Ox.
- Determinar el mecanismo de reacción, para la reducción de vanadio (V) a vanadio (IV) en el sistema H^+ - V(V) - Ox.
- Determinar las constantes de velocidad de la reducción de vanadio (V) a vanadio (IV) en el sistema H^+ -V(V)-Ox, mediante medidas de $emf(H)$, a diferentes pH y relaciones ligando:metal, en KCl 3.0 M a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Disoluciones

- **{HCl}** = (H^+ 100,0 mM, KCl 3.0 M) fué preparada a partir de una ampolla tritisol, KCl seco, aforo y estandarización con $KHCO_3$.
- **{KOH}** = (OH^- 100,0 mM, KCl 3.0 M) fué preparada a partir de una ampolla tritisol, KCl seco, aforo y normalización con la disolución **{HCl}**.
- **{mi}** = disolución de medio iónico 3.0 M, fué preparada por pesada de KCl seco a 110 °C, dilución y aforo en atmósfera de N_2 .
- **{V(V)}** = disolución de *metavanadato* ($\zeta \geq 1.01$, **figura 9**) fué preparada por pesada de V_2O_5 , el cual se disolverá en una alícuota de la disolución **{OH}**, y dilución, se aforo en KCl y bajo atmósfera de N_2 . Se normalizó frente a una disolución de sal de Mohr en H_2SO_4 1.0 M, la cual se valoro en el mismo momento vs. $KMnO_4$ 0.1 M, a su vez previamente titulado vs. NaC_2O_4 .
- **{Ox}** = el oxalato se añadió por pesada directa del producto comercial $K_2C_2O_4$ seco.

4.2 Instrumentos de medida

Se utilizaran los siguientes instrumentos: *pH*metro Radiometer PHM2503 acoplado a electrodo electrodos Horiba tanto de vidrio como de referencia y un espectrofotómetro Shimatzu 1601p acoplado a una bomba peristáltica PHarmac P-3, los cuales forman parte del sistema de adquisición de datos *emf*(H) de este Centro⁷⁰ baño termostatado Neslab RTE-11, reactor Radiometer EA 876-20, en la **figura 14** se muestra un esquema del sistema.

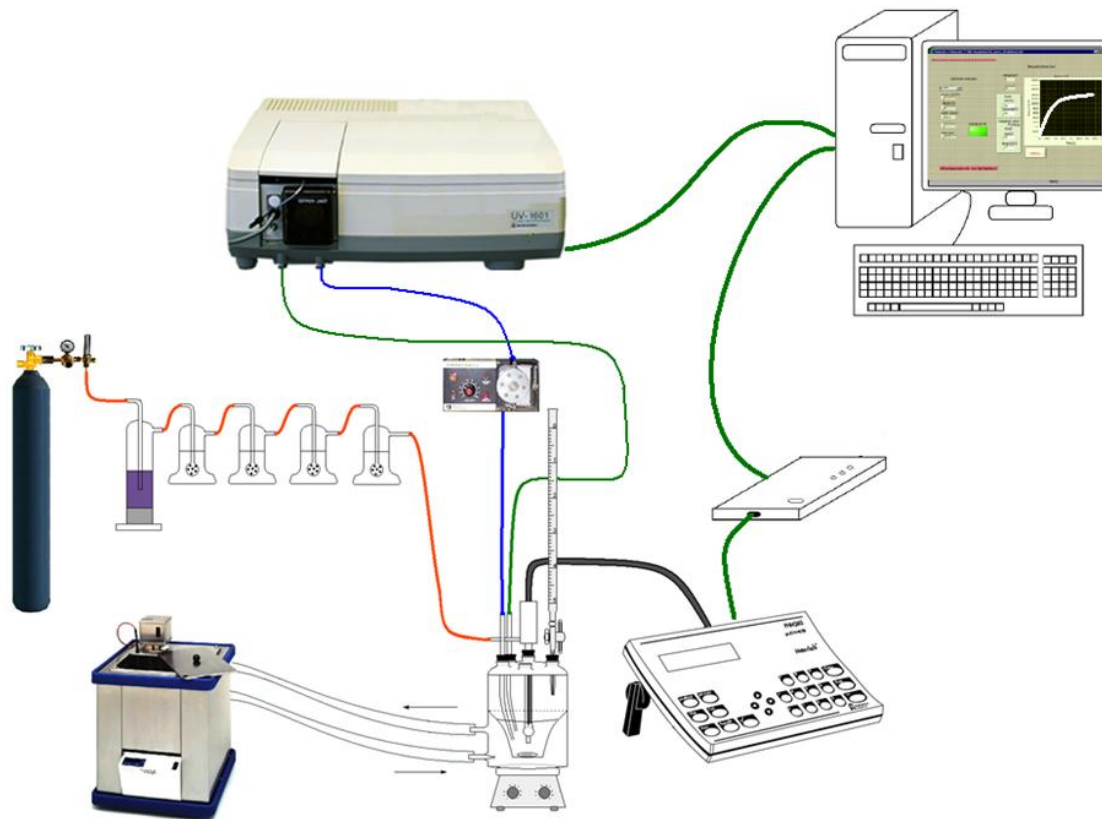


Figura 14. Esquema del equipo de medida.

4.3 Medidas de $emf(H)$

La medida fuerzas electromotrices, $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de la concentración de h , porque permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones.⁷¹

En este trabajo la concentración en equilibrio de iones H^+ , h , se determinó por medio de la pila [23], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt; **S** =



disolución en la celda de reacción y EV = electrodo de vidrio. A 25 °C el potencial (mV) de esta pila viene dado por la ecuación [24], donde E_o es el potencial normal

$$E = E_o + J h + 59.16 \log h \quad [24]$$

de la misma y J, una constante relacionada con el potencial en unión líquida //, los cuales se determinarán previamente a cada experimento titulando una alícuota de ácido fuerte con base fuerte.

Las medidas $emf(H)$ se realizaron valorando la disolución **S** contenida en una celda de reacción, con adiciones sucesivas de las disoluciones **{HCl}** ó **{KOH}** desde una bureta. El reactor es un vaso cónico de vidrio Pyrex de doble pared, con una capacidad de aproximadamente 100 mL, el cual estuvo termostatzado a 25.0 (1) °C haciendo bombear agua desde un termostato de precisión. Esta provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo, la bureta y la entrada y salida de gases.

La disolución contenida en el reactor se mantuvo agitada magnéticamente durante todos los experimentos, bajo atmósfera de N_2 (libre de CO_2 y O_2), burbujeando el gas a través de una serie de 4 frascos lavadores, los cuales

contenían disoluciones de V(II) \approx 0.05 M medio ácido 0.1 M sobre amalgama de Zn(II), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, respectivamente. Todo el equipo incluido el operador, se mantuvo bajo un ambiente termostataado a 25.0 (5) °C.

Se llevo a cabo varias experiencias, las cuales constan de dos *etapas* sucesivas. La *etapa 1* se realizo para determinar los valores de los parámetros E_0 y J de la ecuación [19]. Para ello se coloco en el reactor una alícuota de HCl 100.0 mM, la cual se valoro con una disolución de {KOH} desde una bureta hasta la neutralización, con un seguimiento de los potenciales E en cada adición.

4.3.1. Medidas $emf(H)$ en la cinética del sistema $H^+ - VO_2^+ - Ox$ (*etapa 2*)

La concentración instantánea de iones H^+ en las medidas cinéticas del sistema $H^+ - VO_2^+ - Ox$ (C^{2-}), se determinará por medio de la pila [23].^{72,73}

La **figura 15** muestra el tiempo de respuesta de la pila [23], el cual es casi instantáneo y después de aproximadamente un segundo, el potencial permanece constante. Este en todo caso debe ser inferior al tiempo de vida media de la reacción a estudiar.

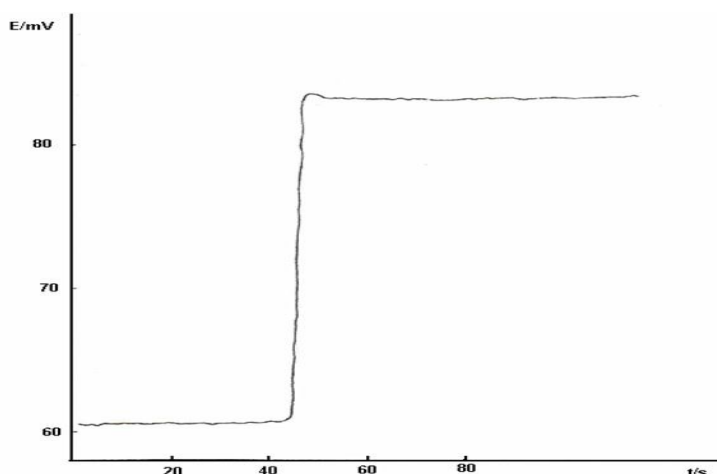


Figura 15. Datos de E (mv) en función del tiempo (s).

Para la adquisición de los datos potenciométricos, utilizamos un programa de adquisición de datos desarrollado en el CES, que nos permitió medir el potencial en el tiempo.

4.4 Medidas de UV-visible

Muchas especies químicas (p, q, r) absorben en las regiones UV y visible, lo cual permite determinar su concentración en equilibrio c_{pqr} . La cantidad medida es la absorbancia D en función del pH, para una determinada longitud de onda λ se define de acuerdo a la ley de Beer [25].¹⁷

$$D (= \log (I_o / I)) = l \varepsilon_{pqr} C_{pqr} \quad [25]$$

I_o (**I**) = intensidad radiación incidente (trasmitida)

L = paso óptico

ε_{pqr} = coeficiente de absorción de la especie (p, q, r).

La adquisición de los datos provenientes del espectrofotómetro, se realizó utilizando el programa del equipo, en modalidad cinética, que nos permite medir la variación de la absorbancia en el tiempo para una longitud de onda determinada.

4.5 Procedimiento de medida

Una vez concluida la *etapa 1*, la *etapa 2* se realizará de la siguiente manera:

Sistema H⁺-Ox

- se añadió una cantidad pesada de K₂C₂O₄
- se inició el registro de medidas de *emf*(H)
- finalmente se agregó una alícuota de solución ácida {H⁺}

Sistema H⁺-VO₂⁺-Ox

- se agregó al reactor una alícuota de la disolución de V(V)
- se añadió una cantidad pesada de K₂C₂O₄, manteniendo la bomba peristáltica encendida y se toma la línea base del espectrofotómetro
- se inició el registro de medidas de *emf*(H)
- finalmente se agregó una alícuota de solución ácida {H⁺}, transcurrido 1 minuto, tiempo suficiente para asegurar la homogeneidad de la mezcla, se inicia el registro de la absorbancia en el tiempo para una longitud de onda de 760 nm.

Este procedimiento se realizó a diferentes relaciones ligando:metal, **R**, y a diferentes volúmenes de {H⁺}, tal y como se indica en la **tabla 9**.

Tabla 9. Condiciones experimentales para el estudio de la cinética de reducción de VO_2^+ .

Experimento	Relación	Volumen de $\{\text{H}^+\}$ mL	pH inicial
1	4	10	1.43
2	8	10	1.22
3	8	5	1.96
4	8	20	0.93
5	12	10	1.64

4.6 Análisis de datos

Los datos $\text{emf}(\text{H})$ de la *etapa 1* fueron analizados mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, ⁷⁴ minimizando la función [26], donde \mathbf{H} es la concentración total (analítica) de H^+ , para así obtener valores de E_0 y J .

$$U_1 = \sum (h - \mathbf{H})^2 \quad [26]$$

4.6.1 Medidas de las cinéticas de los sistemas $\text{H}^+ - \text{Ox}$ y $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{Ox}$

En el caso del estudio de la cinética para los sistemas $\text{H}^+ - \text{Ox}$ (reacciones ácidas) y $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{Ox}$ (reducción de V(V) a V(IV)), los datos se analizaron mediante el programa SAC.1 en el cual se minimizan las función [27].

$$U_2 = \sum (\text{pH} - \text{pH}^*)^2 \quad [27]$$

donde pH es el valor experimental y el pH^* , el correspondiente valor calculado, de acuerdo al mecanismo propuesto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Determinación de las constantes de velocidad para el sistema $H^+ - Ox$

En el **figura 16** se muestran los diagramas pH vs t para las reacciones ácidas del oxalato, donde los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo representa la variación en el tiempo de la concentración de protones obtenida tras la simulación mediante SAC.1, considerando el **modelo 1** que se observa en la **figura 17**, observándose un buen ajuste entre el modelo propuesto y los datos experimentales. El modelo propuesto se muestra en el siguiente esquema de reacción y las constantes de velocidad obtenidas se resumen en la **tabla 9**.

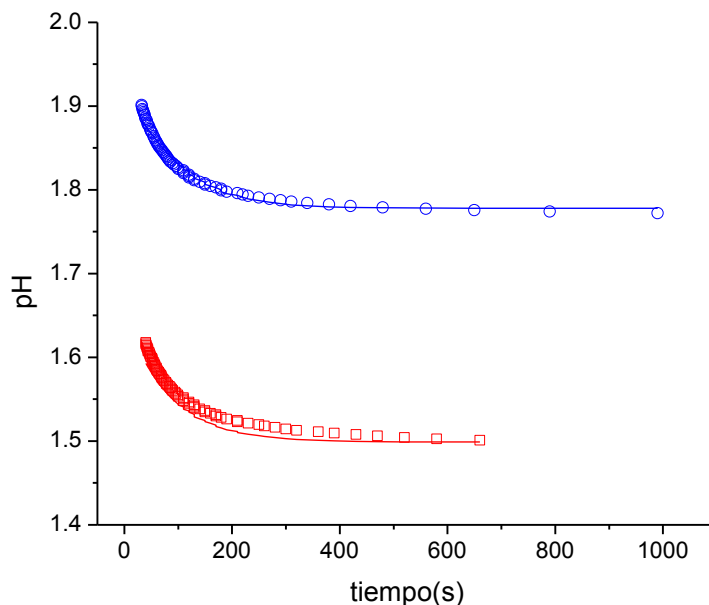


Figura 16. Grafica $pH(t)$. Ajuste entre datos experimentales y **modelo 1** propuesto.

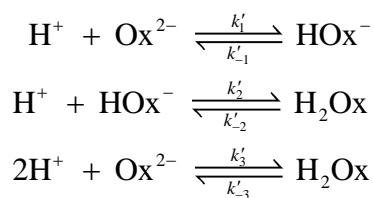


Figura 17. Esquema de reacción propuesto para el **modelo 1** del sistema $H^+ - Ox$.

Tabla 9. Constantes de velocidad obtenidas mediante el SAC.1 para el sistema H^+ - Ox en KCl 3M a 25°C.

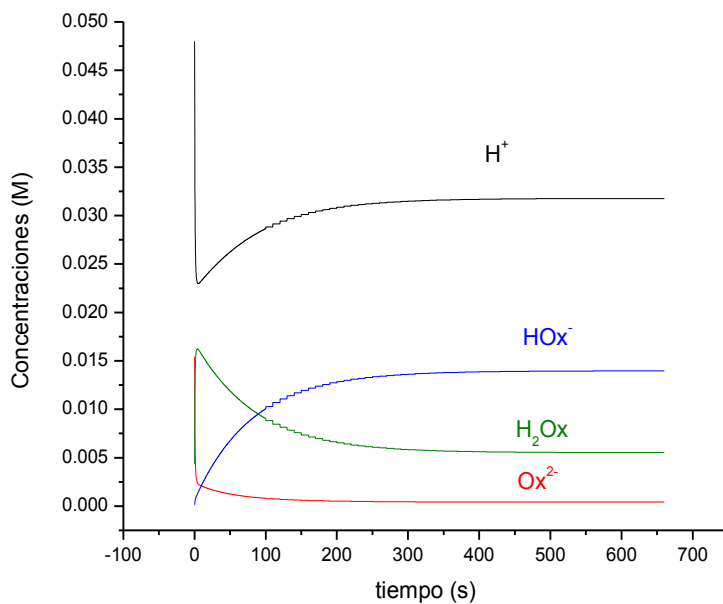
Constantes	$\log k (3\sigma)$
k_1	0.772 (2)
k_{-1}	-3.328 (2)
k_2	-1.771 (2)
k_{-2}	-2.959 (2)
k_3	-3.525 (2)
k_{-3}	-0.649 (2)
σ	0.003

En la **tabla 10** se muestran los pK_a calculados mediante las constantes de velocidad reportadas en la **tabla 9**, donde $pKa_1 = k_{-2}/k_2$ y $pKa_2 = k_{-1}/k_1$ y estos se comparan con los reportados en la bibliografía.

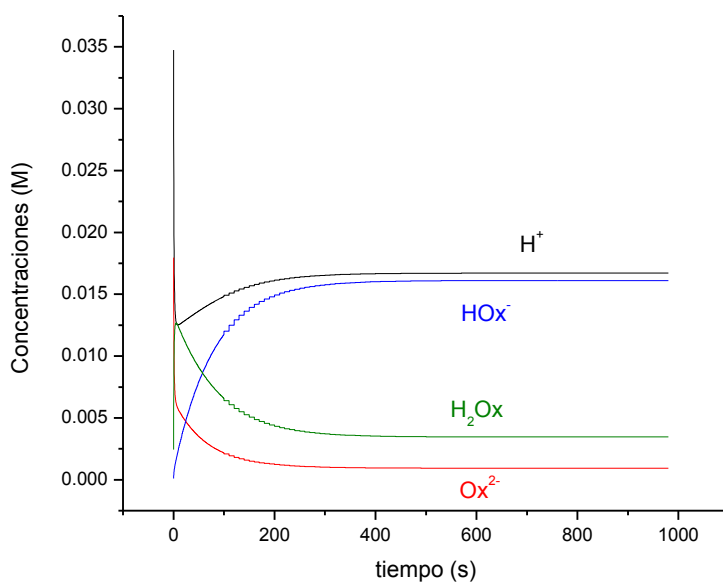
Tabla 10. Constantes de acidez (pK_a) del sistema H^+ - Ox, reportadas en la bibliografía, y los obtenidos en este trabajo, todas en KCl 3 M y 25°C.

pKa_1	pKa_2	Referencia
1.24	3.73	35
1.22	3.76	36
1.27(1)	3.93(4)	37
1.188(4)	4.100(4)	Este trabajo

En la **figura 18** se muestran los diagramas de concentraciones de todas las especies involucradas según el **modelo 1** con respecto al tiempo, obtenidas mediante la simulación por SAC.1.



(a)



(b)

Figura 18. Variación de las concentraciones de todas las especies involucradas, según el **modelo 1** con respecto al tiempo, obtenidas mediante la simulación, para (a) pH inicial 1.72 y (b) $pH = 1.92$.

5.2 Determinación de las constantes de velocidad para la reducción de V(V) a V(IV) en el sistema $H^+ - VO_2^+ - Ox$

En la **figura 19** se muestra la variación en el tiempo del pH para los experimentos que se resumen en la tabla 9, en esta figura se observa que los tiempos de reacción para la mayoría de los experimentos se muy largo del orden de 150000 s, lo que tiene consigo grandes inconvenientes para realizar la simulación, por lo que solo tomamos los primeros 1000 segundos para el cálculo.

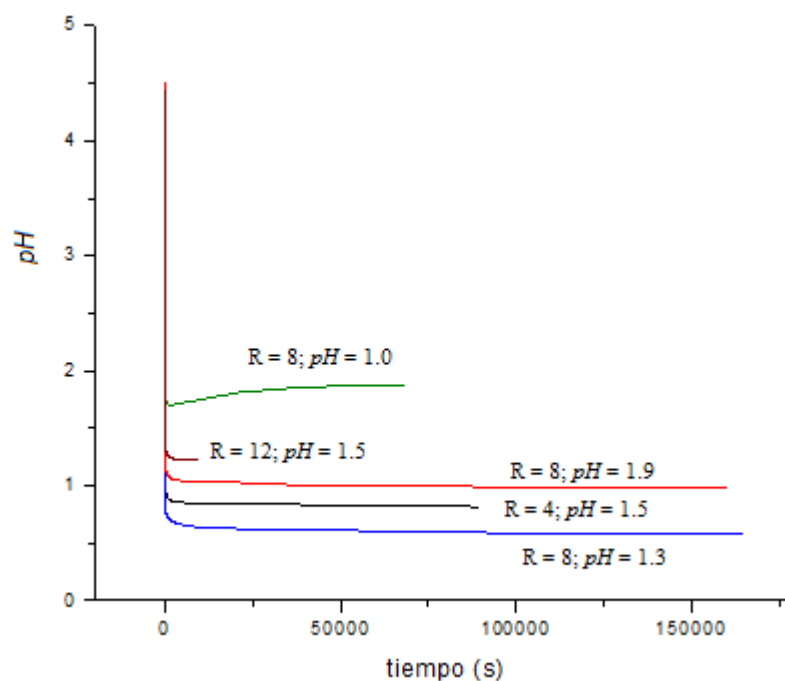


Figura 19. Diagrama de variación del pH para los experimentos.

En el **figura 20** se muestran los diagramas pH vs tiempo para el sistema $H^+ - VO_2^+ - Ox$, donde los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo son los resultados obtenidos tras la simulación considerando el **modelo 2** que se muestra en la **figura 21**, observándose un buen ajuste para los primeros 1000 segundos de reacción de El modelo propuesto se muestra en el

siguiente esquema de reacción y las constantes de velocidad se resumen en la **tabla 11**.

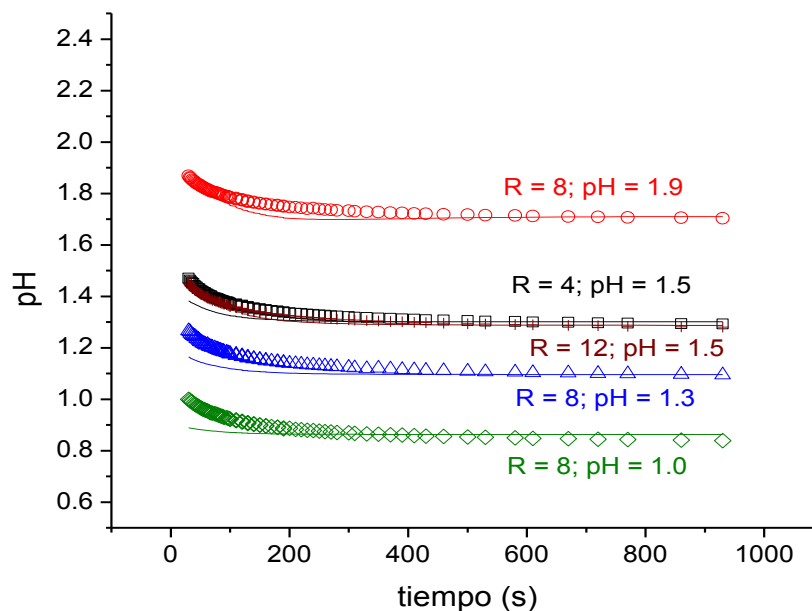


Figura 20. Grafico de ajuste teórico (**modelo 2** propuesto) y los datos experimentales.

En la **figura 21** se muestra el esquema de reacción propuesto para este sistema, donde el paso determinante es la protonación del complejo $[\text{VO}_2\text{Ox}]^-$ para formar la especie neutra HVO_2Ox (k_6/k_{-6}) la cual es inestable, y es atacada rápidamente y de manera concertada por un segundo protón y por otro ión VO_2^+ para promover la reducción del V(V) a V(IV), generando el rompimiento homolítico del enlace C-C en el oxalato y de esta manera formar 2 moléculas de CO_2 (k_8), con este mecanismo se obtuvo un buen ajuste sin considerar la formación de especies radicales como las que propone Bruyere⁵⁵, cuyo mecanismo consideramos inicialmente para los cálculos sin que lográramos obtener ajuste de las curvas. Las constantes obtenidas mediante SAC.1 se resumen en la **tabla 11**.

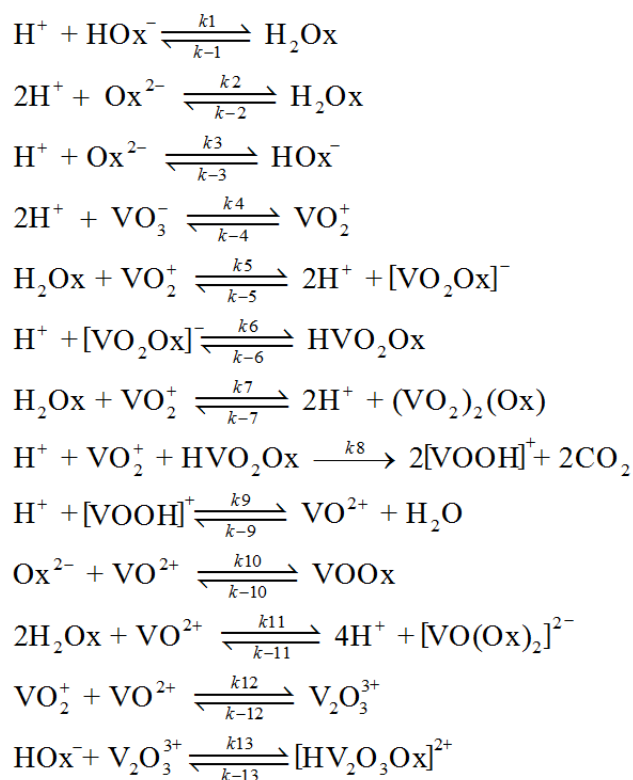


Figura 21. Esquema de reacción propuesto.

Tabla 11. Constantes de velocidad obtenidas mediante el SAC.1 para la reducción de V(V) a V(IV) en el sistema $\text{H}^+ - \text{V(V)} - \text{Ox}$ en KCl 3.0 M a 25°C.

Constantes	$\log k (3\sigma)$	Constantes	$\log k (3\sigma)$
k_1	-1.2 (1)	k_8	-2.9 (1)
k_{-1}	-2.7 (2)	k_9	-5.5 (8)
k_2	2.8 (3)	k_{-9}	-0.07 (1)
k_{-2}	-1.3 (1)	k_{10}	-2.7 (4)
k_3	0.40 (2)	k_{-10}	1.4 (2)
k_{-3}	-2.9 (1)	k_{11}	-4.8 (2)
k_4	-2.8 (4)	k_{-11}	0.42 (2)
k_{-4}	0.55 (3)	k_{12}	2.4 (1)
k_5	0.024 (1)	k_{-12}	2.0 (3)
k_{-5}	-5.0 (2)	k_{13}	-0.54 (8)
k_6	-3.0 (1)	k_{-13}	-2.2 (1)
k_{-6}	-3.6 (5)	k_{14}	-2.0 (3)
k_7	-0.07 (1)	k_{-14}	-3.9 (6)
k_{-7}	-2.7 (4)		
σ			0.014

En las **figuras 22 a 26** se muestran los diagramas de concentraciones con respecto al tiempo, obtenidos mediante la simulación para cada una de las especies involucradas en el **modelo 2**, en cada experimento.

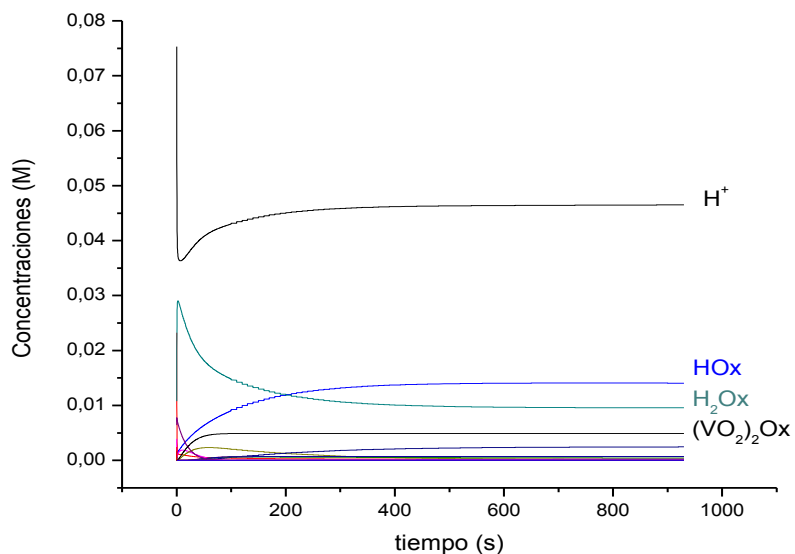


Figura 22. Variación de las concentraciones con respecto al tiempo (**modelo 2**), obtenidas mediante la simulación por SAC.1, $R = 4$ y $pH = 1.43$.

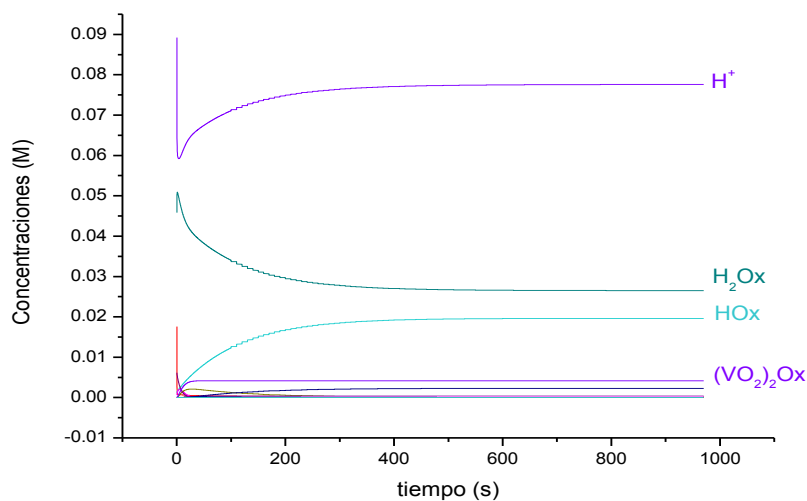


Figura 23. Variación de las concentraciones con respecto al tiempo (**modelo 2**), obtenidas mediante la simulación por SAC.1, para $R = 8$ y $pH = 1.22$.

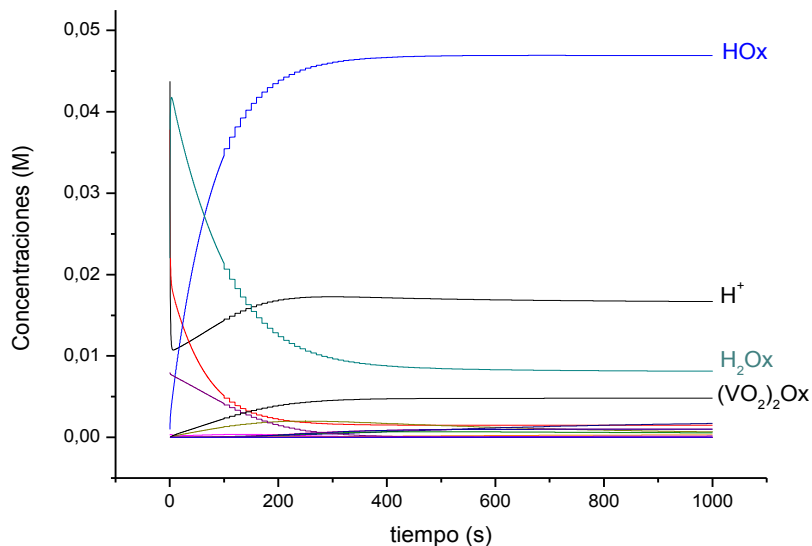


Figura 24. Variación de las concentraciones con respecto al tiempo (**modelo 2**), obtenidas mediante la simulación por SAC.1, para $R = 8$ y $pH = 1.96$.

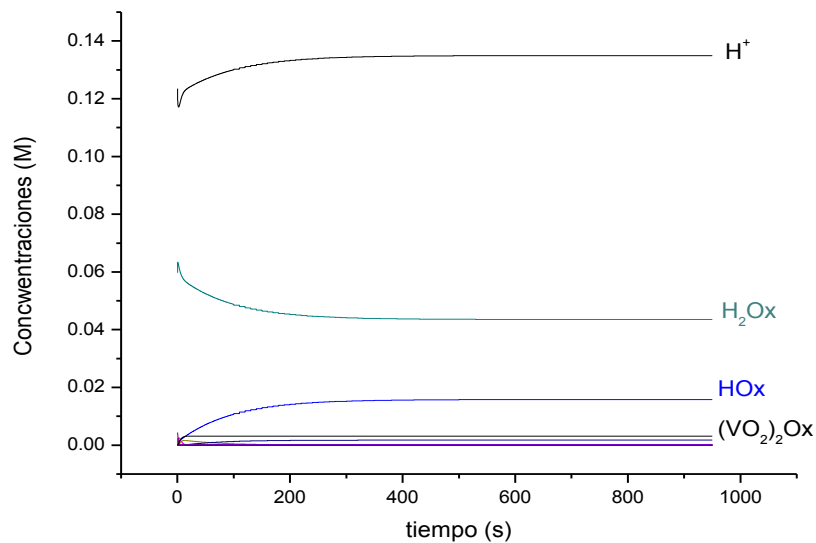


Figura 25. Variación de las concentraciones con respecto al tiempo (**modelo 2**), obtenidas mediante la simulación por SAC.1, para $R = 8$ y $pH = 0.94$.

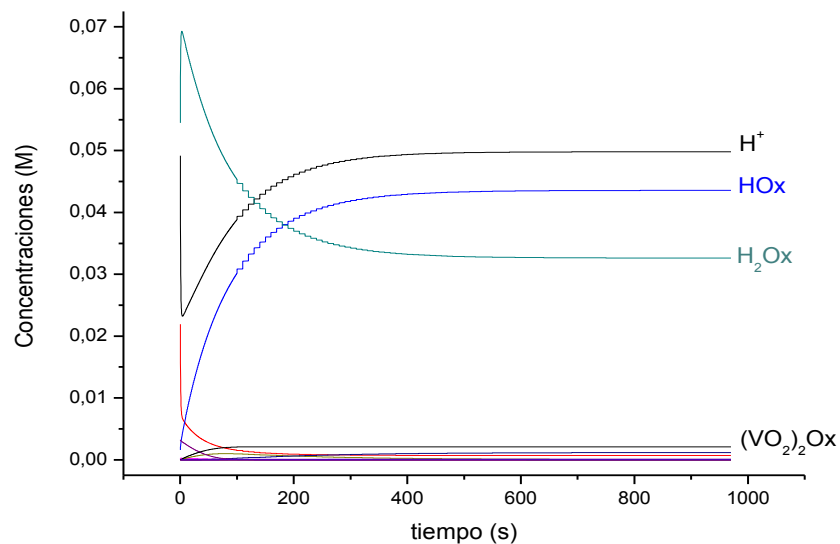


Figura 26. Variación de las concentraciones con respecto al tiempo, obtenidas mediante la simulación por SAC.1, para $R = 12$ y $pH = 1.64$.

En la **figura 27** se muestra la variación de la absorbancia a 730 nm, para diferentes experimentos, con estos datos es muy complejo realizar el ajuste, pues existen muchas especies involucradas en el mecanismo que absorben en dicha longitud de onda y las condiciones de reacción imposibilitan la determinación de los coeficientes de absorptividad molar para estas especies. En estos espectros se muestra la aparición del VO^{2+} , podemos observar un aumento en la velocidad en la que se incrementa la absorbancia a medida que es mayor la relación y menor es el pH , lo que indica que esta reducción se favorece a altas relaciones y pH muy ácidos.

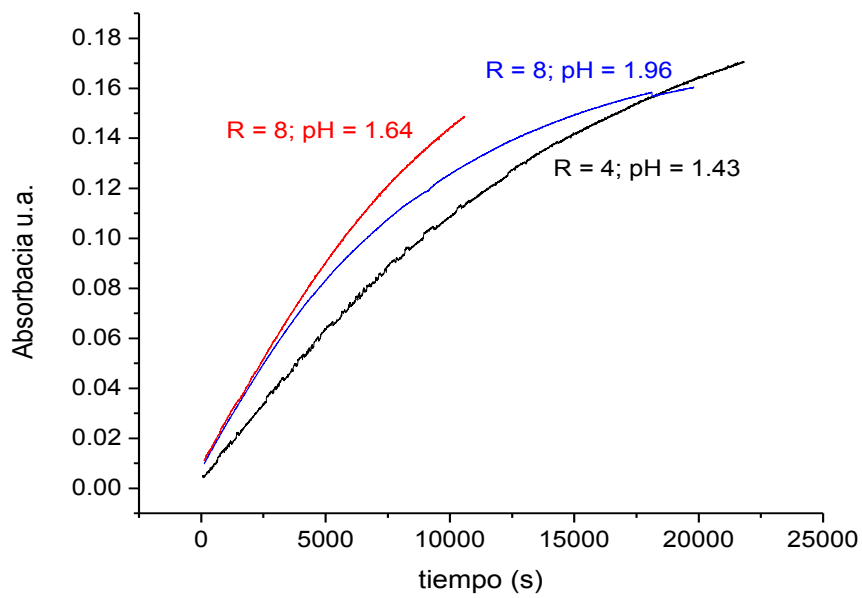


Figura 27. Variación de la absorbancia a $\lambda=730$ nm respecto al tiempo.

6. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de velocidad y pK_a para el sistema H^+ - Ox, empleando medidas pH (t). Los valores de obtenidos de pK_a , están en acuerdo con los reportados en la bibliografía en $emf(H)$.
- Se determino el mecanismo de reacción, para la reducción de vanadio (V) a vanadio (IV) en el sistema H^+ - V(V) - Ox.
- Se determino que el paso determinante para la reducción de V(V) a V(IV), es la protonación del complejo $[VO_2Ox]^-$ para formar la especie neutra HVO_2Ox (k_6/k_{-6}).
- Se determinaron las constantes de velocidad de la reducción de vanadio (V) a vanadio (IV) en el sistema H^+ - V(V) - Ox, mediante medidas de $emf(H)$, a diferentes pH iniciales y relaciones ligando:metal, **R**, en KCl 3,0 M a 25 °C empleando el programa SAC.1 como herramienta de cálculo.
- La velocidad de la reacción de reducción de V(V) a V(IV) se ve favorecida a altas relaciones ligando:metal y pH muy ácidos.

7. BIBLIOGRAFIA

-
- [1] F.A. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México, (1975).
- [2] L. Postigo, *Química General Aplicada*, Editorial Ramón Sopena, Barcelona, España, (1980).
- [3] Holleman, Arnold F., Wiberg, Egon, Wiberg, Nils, «Vanadium» (en German). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 edición). Walter de Gruyter. pp. 1071–1075 (1985).
- [4] Centre for Ecological Sciences. Bangalore, INDIA <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol348.htm#Vanadio>. (Citado el día 15 de octubre de 2010).
- [5] Sax, N. I., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 6th ed.. Van Nostrand Reinhold Company. pp. 2717–2720 (1984).
- [6] Lenntech, <http://www.lenntech.es/periodica/elementos>. (Citado el día 16 de octubre de 2010).
- [7] G. Boden, X. Chen, J. Ruiz, van Rossum, G.D, S. Turco, *Effects of vanadyl sulfate on carbohydrate and lipid metabolism in patients with non-insulin dependent diabetes mellitus.*». *Metabolism* 45 (9), pp. 1130–5. (1996).
- [8] A.B. Goldfine, M.E. Patti, L. Zuberi, B.J. Goldstein, R. Leblanc, E.J. Landaker, Z.Y. Jiang, G.R. Willsky, «*Metabolic effects of vanadyl sulfate in humans with non-insulin-dependent diabetes mellitus: in vivo and in vitro studies.*». *Metabolism* 49 (3), pp. 400–10 (2000).
- [9] V. Badmaev, P. Subbalakshmi, M. Muhammed, «*Vanadium: a review of its potential role in the fight against diabetes.*». *Altern Complement Med.* 5, pp. 273–291 (1999).
- [10] I. Goldwaser, J. Li, E. Gershonov, M. Armoni, E. Karnieli, M. Fridkin, Y. Shechter, «*L-Glutamic Acid gamma -Monohydroxamate. A Potentiator of Vanadium-Evoked Glucose Metabolism in vitro and in vivo*». *J Biol Chem* 274 (37), pp. 26617–26624 (1999).
- [11] D. Richens, *C. Chem., The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto p. 235(1976).

-
- [12] R. Trujillo y F. Brito. *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 53B, 441 (1957).
- [13] S. Mateo y F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).
- [14] E. J. Baran, *J. of Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).
- [15] M.L Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrlodiacéticopropiónico (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).
- [16] Martell, M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, Nueva York, p. 134 (1952).
- [17] F. Rossotti, H. Rossotti, *The determination of Stability Constants*. McGraw-Hill Book Company, p.p 5-22 (1961).
- [18] J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65 (2), pp 153–175 (1965).
- [19] R. Trujillo, F. Brito, *Anal. Fis y Quím.*, 53(B), 441 (1957).
- [20] M.L. Araujo, *Termoquímica del Vanadio (V) en solución* , Tesis Doctoral, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
- [21] D. Dyrssen, T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
- [22] F. Brito: *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, 123 (1966).
- [23] F. Rossotti, H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
- [24] N. Ingri, F. Brito: *Acta Chem. Scand*, 13,1971 (1959).
- [25] L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri: *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
- [26] F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gil, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).
- [27] M^a A. Tena G., *Síntesis y caracterización de disoluciones de $M_x^{III}Ti_{1-2x}M_x^V O_2$ con estructura de Rutilo*, Tesis Doctoral, Universidad Jaume I, Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales, España (1992).
- [28] M. Mahrood - Tahir et al., *Inorg. Chem.*, 36, 59 (1997).
- [29] H.T.S Britton, Maurice E.D. Jarret, *J. Chem. Soc.*, 1489 (1936).
- [30] L.G. Sillen, A. Martell, *Stability Constants*, Londres (1964).

-
- [31] R. Cannon, A. Kibrick. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2314 (1938).
- [32] P. Daniele, S. Sonego, M. Ronzani, *Ann. Chim. (Roma)*, 75, 245 (1985).
- [33] Q. Lu, R.J. Motekaitis, J.J. Reibenspies, A.E. Martell, *Inorg. Chem.*, 34, 4958 (1995).
- [34] Fang Yue, You Daheng, *Huaxue Tongbao Chem. (China)*, 4, 54 (1990).
- [35] J. Brizuela, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias UCV (1978).
- [36] R. Figuera, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias UCV (1998).
- [37] T. Rodriguez, Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Acido Oxalico (KCl 3,0M, 25 °C), Trabajo Especial de Grado, UCV, Venezuela (2009).
- [38] L. Ducret, *Ann. Chim. (Fr)*, 6, 705, (1951).
- [39] A. Martell, R. Smith, *Stability Constants*, New York (1977).
- [40] R. Trujillo, F. Torres, *An. Fis. Quim.*, 52B, 3, 151 (1956).
- [41] R. Trujillo, F. Torres, J. Ascanio, *Chem. Abs.*, 50, 15, 315 (1956).
- [42] L. Zolotavin y N. Kalugina, *Chem. Abs.*, 50, 15315 (1956).
- [43] L. Zolotavin, *Chem. Abs.*, 54, 18151 (1960).
- [44] L. Jimenez, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias UCV (1978).
- [45] Ivakin, *J. Appl. Chem.*, USSR, 39, 2262 (1966).
- [46] E. Voronova y A. Ivakin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14, 818 (1969).
- [47] M. Bartusek, V. Sustacek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 48, 2785 (1983).
- [48] M. Ehde, I. Andersson, L. Pettersson, *Acta Chem. Scand.*, A40, 489 (1986).
- [49] W.R. Scheidt, Ch. Tsai, J.L. Hoard, *Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971).
- [50] Stuklova M.S., Pechurova N.I., Spitsyn I., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, No. 9, pp. 1933-1936, (1979).
- [51] D. Chasteen, J. Grady, C. Holloway. *Inorg. Chem.* 25, 2754-2760, (1986).
- [52] Takashima K. *Química Nova*, 16, 5, pp 409-413, (1993).
- [53] Lu X., Johnson W. D., Hook J., *Environ Sci. Technol.* 32, 2257-2263, (1998).
- [54] Yang Z., Gould E., *Dalton Trans.*, 3963-3967, (2003).
- [55] Bruyere V., Rodenas Garcia L.A., Morando P.J., Blesa M.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 3593-3597 (2001).

-
- [56] Levenspiel, O., *Ingeniería de las reacciones químicas*. Editorial Reverté. (1975).
- [57] Castellan. G. *Fisicoquímica*. Segunda Edición. 844. (1998).Editorial Addison Wesley Longman.
- [58] J. Leal, J. Medina, *Conciencia Tecnológica*, 15, 1 – 10, (2000).
- [59] D. Lary, NASA Goddard Space Flight center, <http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Autochem.html>, (Citado el día 02 de mayo de 2011).
- [60] G. D. Carver, P. D. Brown, O. Wild Comp. *PHys. Comm.* 105 (1997) 197, ver <http://www.atm.ch.cam.ac.uk/acmsu/asad/>, (Citado el día 02 de mayo de 2011).
- [61] S. José, https://www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/msim/: versiones para DOS/W-9x, OS/2, MacOS, (Citado el día 02 de mayo de 2011).
- [62] Pedro Mendes, *Trends Biochem. Sci.* 22 (1997) 361–363, disponible en <http://www.gepasi.org/>: exclusivamente para W9x/W2k.
- [63] A.M. Kierzek, J. Zaim and P. Zielenkiewicz, *J. Biol. Chem.* 276 (2001) 8165–8172, disponible en <http://poczta.ibb.waw.pl/stocks/>, (Citado el día 02 de mayo de 2011).
- [64] Diseñado en los Laboratorios Nacionales Sandia y ahora distribuido por Reaction Design.
- [65] The MathWorks Inc. *MATLAB: SP2 R14*. The MathWorks Inc, 2005.
- [66] F.Wang, *PHysics with MAPLE: The Computer Algebra Resource for Mathematical Methods in PHysics* (Wiley, John & Sons Inc, 2006).
- [67] B.E. Paton; “Labview graphical programming for instrumentation”, Prentice Hall PTP, New Jersey, U.S.A. (1999).
- [68] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge, 1992.
- [69] A. Frost, G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, Wiley International Edition, segunda edición, pp. 189 (1952).
- [70] Y. Golcalves, *Sistema de adquisición de medidas de fuerza electromotrices*, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias. UCV (2007).

[71] F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 3835, (1997).

[72] E. Alvarado, Estudios sobre Cinética en Disolución por Métodos de Relajación y $emf(H)$. 4. Cromatos (5° C, KCl 3.0 M), Trabajo Especial de Grado, CES, Facultad de Ciencias, UCV, (1974).

[73] J.C. Kaehler, Estudio sobre la Química de los Teluratos en Disolución, Tesis Doctoral, Universidad de Carabobo, Universidad Central de Venezuela y Universidad de La Laguna, España, (1970).

[74] N. Ingri y L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 97, (1964).