

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



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS BINARIOS DE COBRE (II) CON  
LOS ÁCIDOS MALÓNICO, FTÁLICO Y LA 8-HIDROXIQUINOLINA MEDIANTE  
MEDIDAS DE *EMF* (H) EN  $\text{KNO}_3$  1,0 M A 25 °C**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Nayrim Sánchez  
Bastidas, para optar al título de  
Licenciado en Química

Tutores: Mary Lorena Araujo y Vito Lubes

Caracas, Octubre 2018

## AGRADECIMIENTOS

Ante todo, agradezco a Dios, por ser guía en mi vida y en mi carrera y abrirme las puertas para realizar con éxito esta tesis.

A mi familia, en especial a mi madre y a mi padre, por todo el apoyo brindado en todos estos años de carrera.

A mis tutores, Mary Lorena Araujo y Vito Lubes, por ser mis pilares al inicio, desarrollo y culminación de este proyecto.

A la Universidad Central de Venezuela por ser mi casa de estudio y a la Universidad Simón Bolívar por permitir desarrollar esta investigación en sus instalaciones.

Un muy especial agradecimiento a todos mis amigos, dentro y fuera de la universidad, que me acompañaron en estos años de carrera.

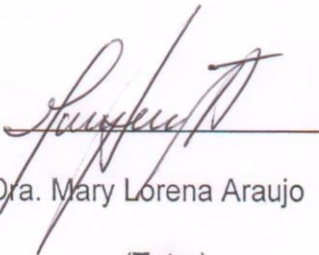
Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y Dr. Vito R. Lubes Profesor e Investigador Titular del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

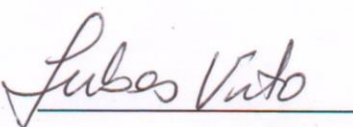
Certificamos que, el presente Seminario de Investigación, titulado:

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS BINARIOS DE COBRE (II) CON  
LOS ÁCIDOS MALÓNICO, FTÁLICO Y LA 8-HIDROXIQUINOLINA MEDIANTE  
MEDIDAS DE *EMF* (H) EN  $\text{KNO}_3$  1,0 M A 25 °C.**

Que presenta la Br. Nayrim Sánchez Bastidas. C.I.20.240.957, ha sido revisado por nosotros, por lo cual autorizamos su presentación.



  
Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

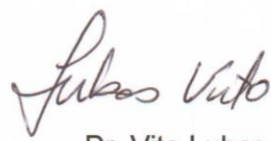
  
Dr. Vito R. Lubes  
(Tutor)

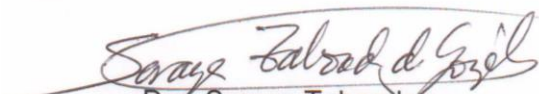
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado.

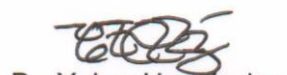
**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS BINARIOS DE COBRE (II) CON  
LOS ÁCIDOS MALÓNICO, FTÁLICO Y LA 8-HIDROXIQUINOLINA MEDIANTE  
MEDIDAS DE *EMF* (H) EN  $\text{KNO}_3$  1,0 M A 25 °C**

Presentado por la Br. Nayrim Sánchez Bastidas. C.I.20.240.957, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

  
Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

  
Dr. Vito Lubes  
(Tutor)

  
Dra. Soraya Taboada  
(Jurado)

  
Dr. Yohar Hernández  
(Jurado)



## RESUMEN

En este trabajo se reporta la especiación y constantes de formación de los complejos binarios formados entre el cobre divalente y los ligandos ácido malónico, ácido ftálico y 8-hidroxiquinolina, en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C. También se reportan las constantes de acidez de dichos ligandos en las mismas condiciones

El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

**Tabla a.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{\text{pr}}$  y  $pK_a$  obtenidas en este trabajo para los sistemas  $\text{H}^+\text{-L}$  (L = ácidos malónico, ftálico y la 8-hidroxiquinolina) en  $\text{KNO}_3$  1.0 M a 25°C.

| Reacción de equilibrio                                              | $\log \beta_{\text{por}}$ |               |                    |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------|--------------------|
|                                                                     | Ácido malónico            | Ácido ftálico | 8-Hidroxiquinolina |
| $\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^-$         | 4,75(2)                   | 4,34(2)       |                    |
| $\text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}$ | 7,10(2)                   | 6,90(2)       |                    |
| $\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$    |                           |               | 5,03(3)            |
| Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{L})$                              | 0,013                     | 0,019         | 0,029              |
| $pK_{a1}$                                                           | 2,35                      | 2,58          | 5,03               |
| $pK_{a2}$                                                           | 4,75                      | 4,34          |                    |

**Tabla b.** Constantes de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para el sistema  $\text{H}^+$  - Cu(II) - ácido malónico en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

| Equilibrios                                                                                            | $\log \beta_{\text{pqr}}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHL}^+$                         | 6,8(1)                    |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$                                         | 4,36(4)                   |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu(OH)L}^- + \text{H}^+$ | -2,7(1)                   |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}_2^{2-}$                                 | 7,11(6)                   |
| Dispersion $\sigma(\text{Z}_\text{L})$                                                                 | 0,055                     |

**Tabla c.** Constantes de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido ftálico en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

| Equilibrios                                                                                            | $\log \beta_{\text{pqr}}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHL}^+$                         | 7,36(4)                   |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$                                         | 3,25(3)                   |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu(OH)L}^- + \text{H}^+$ | -3,23(8)                  |
| Dispersion $\sigma(\text{Z}_\text{L})$                                                                 | 0,044                     |

**Tabla d.** Constantes de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

| Equilibrios                                                             | $\log \beta_{\text{pqr}}$ |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{Cu}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{CuL} + \text{H}^+$ | 2,72(4)                   |
| Dispersion $\sigma(\text{Z}_\text{L})$                                  | 0,054                     |

**Palabras Clave:** cobre (II), ácido malónico, ácido ftálico, 8-hidroxiquinolina y potenciometría.

## ÍNDICE

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| SÍMBOLOS .....                                                                                | ix |
| 1. INTRODUCCIÓN.....                                                                          | 1  |
| 1.1 Generalidades del Cu.....                                                                 | 1  |
| 1.2 Química del cobre (II).....                                                               | 4  |
| 1.3 Química del cobre (II) en solución acuosa.....                                            | 6  |
| 1.4 Química de los ligandos .....                                                             | 9  |
| 1.4.1 8-hidroxiquinolina (8hq) (HL) .....                                                     | 9  |
| 1.4.2 Ácido malónico (H <sub>2</sub> L).....                                                  | 11 |
| 1.4.3.Ácido ftálico (H <sub>2</sub> L).....                                                   | 14 |
| 1.5 Complejos Cu(II)-8-hidroxiquinolina.....                                                  | 16 |
| 1.6 Complejos Cu(II)-ácido malónico.....                                                      | 17 |
| 1.7 Complejos Cu(II)-ácido ftálico.....                                                       | 18 |
| 2. OBJETIVOS .....                                                                            | 19 |
| 3. FUNDAMENTO TEÓRICO .....                                                                   | 20 |
| 3.1 Ley de acción de masas, actividad, coeficiente de actividad y escala de actividades ..... | 20 |
| 3.2. Constantes de estabilidad.....                                                           | 23 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL.....                                                                    | 26 |
| 4.1. Materiales, reactivos y disoluciones .....                                               | 26 |
| 4.2 Equipos .....                                                                             | 27 |
| 4.3 Procedimiento de medida.....                                                              | 27 |

|       |                                                                                     |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4   | Medidas de $emf(H)$ .....                                                           | 28 |
| 4.5   | Tratamiento de datos .....                                                          | 30 |
| 5.    | RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                                        | 32 |
| 5.1   | Sistemas $H^+$ -ligandos (ácidos malónico, ftálico y la 8-hidroxiquinolina).....    | 32 |
| 5.2   | Sistemas $H^+$ -Cu(II)-ligandos (ácidos malónico, ftálico y 8-hidroxiquinolina)     | 39 |
| 5.2.1 | Sistema $H^+$ - Cu(II)- ácido malónico.....                                         | 39 |
| 5.2.2 | Sistemas $H^+$ - Cu(II)- ácido ftálico.....                                         | 43 |
| 5.2.3 | Sistemas $H^+$ - Cu(II)- 8 -hidroxiquinolina.....                                   | 47 |
| 6.    | CONCLUSIONES .....                                                                  | 52 |
| 7.    | BIBLIOGRAFÍA .....                                                                  | 53 |
| 8.    | APÉNDICE .....                                                                      | 62 |
| 8.1   | Datos para el sistema $H^+$ -ácido malónico en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C .....          | 62 |
| 8.2   | Datos para el sistema $H^+$ -ácido ftálico en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C .....           | 63 |
| 8.3   | Datos para el sistema $H^+$ -8-Hidroxiquinolina en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C .....      | 64 |
| 8.4   | Datos para el sistema $H^+$ -Cu(II)-Ácido malónico en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C .....   | 65 |
| 8.5   | Datos para el sistema $H^+$ -Cu(II)-Ácido ftálico en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C .....    | 68 |
| 8.6   | Datos para el sistema $H^+$ -Cu(II)-8-Hidroxiquinolina en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C ... | 71 |

## SÍMBOLOS

|                                 |                                                                                                                                  |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>H, B, L</b>                  | Concentraciones totales analíticas de $H^+$ , metal Cu(II), ligando 8-hidroxiquinolina y ácidos carboxílicos: malónico y ftálico |
| <b>h, b, <math>\ell</math></b>  | Concentraciones en equilibrio de $H^+$ , metal Cu(II), ligando 8-hidroxiquinolina y ácidos carboxílicos: malónico y ftálico      |
| <b><math>\beta_{pqr}</math></b> | Constante de estabilidad de un complejo $H_p(Cu)_q(HC)(H_2L)_s^{p+q-r-s}$                                                        |
| <b><math>c_{pqr}</math></b>     | Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r, s)                                                                          |
| <b>HL y <math>H_2L</math></b>   | Ligandos 8-hidroxiquinolina, ácido malónico y ftálico                                                                            |
| <b>8hq</b>                      | 8-hidroxiquinolina                                                                                                               |
| <b><math>emf(H)</math></b>      | Fuerzas electromotrices (EV)                                                                                                     |
| <b>E</b>                        | Potencial (mV), pila [10]                                                                                                        |
| <b><math>E_o</math></b>         | Potencial medido en condiciones estándar (mV)                                                                                    |
| <b>EV</b>                       | Electrodo de vidrio, pila [10]                                                                                                   |
| <b>j</b>                        | Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila [10]                                              |
| <b>{H}</b>                      | Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)NO <sub>3</sub> 1 M                                                                |
| <b>{mi}</b>                     | Medio iónico inerte KNO <sub>3</sub> 1,0 M                                                                                       |
| <b>{OH}</b>                     | Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(NO <sub>3</sub> , OH) 1 M                                                               |
| <b>M</b>                        | mol/L                                                                                                                            |
| <b>mM</b>                       | milimol/L                                                                                                                        |
| <b>ns, np</b>                   | nº de experimentos, nº de puntos en un experimento                                                                               |
| <b>nk</b>                       | nº de complejos                                                                                                                  |
| <b>pH</b>                       | $-\log h$                                                                                                                        |
| <b>Pila [10]</b>                | REF// S / EV                                                                                                                     |
| <b>REF</b>                      | Semipila de referencia, pila [10]                                                                                                |
| <b><math>\sigma</math></b>      | Dispersión = $\sqrt{U/(nsnp - nk)}$                                                                                              |
| <b>S y T</b>                    | Disolución problema en la celda de reacción y Disolución titulante                                                               |
| <b>U</b>                        | Suma de mínimos cuadrados                                                                                                        |
| <b><math>Z_B</math></b>         | Nº medio de $H^+$ disociados por mol de metal (B)                                                                                |
| <b>R</b>                        | Relaciones ligando:metal                                                                                                         |

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Generalidades del Cu

El cobre es uno de los metales más antiguos de la historia, ha sido extraído por al menos cinco mil años, según Berthelot, quien encontró por análisis que los artículos egipcios más antiguos estaban acabados en cobre puro, en lugar de sus aleaciones.<sup>1</sup> Se trata de, un metal de transición tenaz, suave y dúctil de color rojizo <sup>2</sup> representado por el símbolo Cu, perteneciente al grupo 11 de la tabla periódica, de número atómico 29 y de configuración electrónica [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>. En la **tabla 1** se puede observar la descripción de algunas propiedades físicas y químicas del cobre.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del Cu.<sup>3,4,5</sup>

|                                 |                                       |                                                                             |        |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------|
| Número atómico                  | 29                                    | Energía de ionización (KJ/mol)                                              | 745    |
| Configuración electrónica       | [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> | Potencial redox normal (voltios)<br>$M^+ + e^- \rightleftharpoons M$        | +0,52  |
| Estados de oxidación            | 0,+1,+2,+3 y +4                       | Potencial redox normal (voltios)<br>$Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$ | +0,34  |
| Electronegatividad              | 1,9                                   | Masa atómica (g/mol)                                                        | 63.546 |
| Radio covalente tetraédrico (Å) | 1,35                                  | Densidad (g/cm)                                                             | 8,92   |
| Radio iónico (Å) M <sup>+</sup> | 0,96                                  | Punto de fusión (°C)                                                        | 1083   |
| Radio atómico (Å)               | 1,17                                  | Punto de ebullición (°C)                                                    | 2695   |

El cobre puro posee la conductividad térmica más alta de todos los metales y solo se queda atrás de la plata como conductor de electricidad. Este metal puede alcanzar estados de oxidación hasta +4, siendo el +2 el más estable, por ende, el más común. Por otra parte el cobre es el único metal de la primera fila del bloque d que presenta un estado de oxidación +1, estable, además, por un margen extenso, es el metal más noble de dicha fila y se encuentra en estado nativo en pequeños depósitos en varios países siendo la mena principal, la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ); otras incluyen calcantita ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). El cobre es refinado por electrólisis.<sup>6</sup>

El aire húmedo ataca lentamente al metal y su superficie se cubre de manera gradual de una capa verde de carbonato básico de cobre. Alrededor de los  $300^\circ\text{C}$ , el aire y el oxígeno lo atacan formando un recubrimiento negro de óxido de cobre (II); a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  se forma óxido de cobre (I). El vapor de azufre también ataca al cobre con formación de sulfuro de cobre (I) y con los halógenos da lugar a los haluros de cobre (II) (excepto el yodo que produce haluros de cobre (I)). El metal no es atacado por agua o vapor de agua, así como tampoco se ve afectado por ácidos diluidos no oxidantes como, por ejemplo; el clorhídrico y el sulfúrico en ausencia de agentes oxidantes, no obstante, el ácido clorhídrico en ebullición sí lo ataca, ocasionando desprendimiento de hidrógeno.<sup>3</sup>

El cobre reviste una gran importancia biológica puesto que está involucrado en muchas funciones en los sistemas vivos, transferencia de electrones vía el par  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ , mono y terminales oxidasas, oxigenasas, degradación de superóxido y transporte de oxígeno;<sup>7</sup> en organismos, tales como artrópodos y moluscos,  $\text{O}_2$  es transportado por la proteína de Cu hemocianina, que, a diferencia de la hemoglobina, es extracelular, como

es común para las proteínas de  $\text{Cu}^2$ . En todos los sistemas se fundamentan fuertes interacciones Cu-proteínas.<sup>8</sup>

Asimismo, el cobre, como otros iones de metales de transición, es el centro activo de muchas enzimas. La cadena peptídica de la enzima puede interactuar con los nucleótidos del tipo NTP (Trifosfopiridin nucleótido) o NMP (monofosfopiridin nucleótido), que activan o inhiben las enzimas. En muchos casos, no sólo desempeñan un papel estructural estratégico sino también forman complejos con péptidos intermedios, lo que permite el reconocimiento molecular de una cadena de ácidos nucleicos.<sup>9</sup>

Se puede notar por ello, el desarrollo de estudios de complejos que contienen cobre en su composición determinándose su gran versatilidad y utilidad o beneficio en infinidad de aspectos, como por ejemplo, se encuentra el trabajo de investigación hecho por los japoneses: Naoko Yasumatsu, Yutaka Yoshikawa, Yusuke Adachi y Hiromu Sakurai, de la “Kyoto Pharmaceutical University”, donde se estudió el efecto de complejos metapicolinatos como sustancias aplicables en medicina capaces de actuar como insulino mimético. Se elaboraron picolinatos de manganeso y de cobre obteniendo como resultado mayor actividad mimética a la insulina del complejo  $\text{Cu}(\text{pa})_2$  con respecto al metal y mejor actividad con respecto a  $\text{VO}(\text{pa})_2$ , así como también exhibió mayor efecto hipoglicémico.<sup>10</sup>

Es amplia y extensa la utilidad y aplicaciones que pueden tener los compuestos de complejos metálicos, en este caso particular el cobre, por lo que confiere un impulso para dar continuidad a la realización de investigaciones sobre dicho metal, por ello el trabajo que se expone a continuación trata sobre el estudio de complejos de Cu (II).<sup>10</sup>

## 1.2 Química del cobre (II)

Como se ha comentado previamente, el estado de oxidación +2 es el preponderante, producto de su estabilidad. Presenta una química acuosa bien definida, además, un extenso número de sales de varios aniones, gran parte de ellas solubles en agua y una gran cantidad de complejos. En relación con las implicaciones estereoquímicas del Cu (II), existen estructuras tales como: octaédrica y tetraédrica distorsionadas, puesto que la configuración  $d^9$  hace que el cobre divalente esté sometido a la distorsión de Jahn-Teller. En la **tabla 2** se condensa la estereoquímica del Cu (II).

**Tabla 2.** Estereoquímica del Cobre (II).<sup>2</sup>

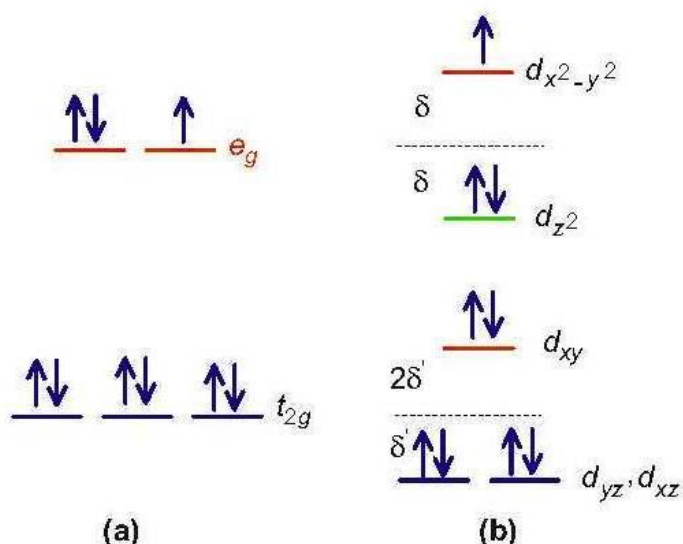
| Número de coordinación | Geometría                 | Ejemplos                                                                                          |
|------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5                      | Bipirámide trigonal       | $[\text{Cu}(\text{bipi})_2\text{I}]^+$ , $[\text{CuCl}_5]^{2-}$ , $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4+}$ |
| 5                      | Pirámide cuadrada         | $[\text{Cu}(\text{DMGH})_2]_2(\text{s})$                                                          |
| 4 <sup>a,b</sup>       | Tetraédrica distorsionada | $(N\text{-isopropilsalicilaldiminato})_2\text{Cu}$ , $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$                 |
| 4 <sup>a,b</sup>       | Cuadrada                  | $\text{CuO}$ , $[\text{Cu}(\text{pi})_4]^{2+}$ , $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$                 |
| 6 <sup>a,b</sup>       | Octaédrica distorsionada  | $\text{K}_2\text{CuF}_4$ , $\text{K}_2[\text{CuEDTA}]$ , $\text{CuCl}_2$                          |
| 6                      | Octaédrica                | $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$                                                   |
| 7                      | Bipiramidal pentagonal    | $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{dps}]^{2+ \text{ c}}$                                      |
| 8                      | Dodecaedro distorsionado  | $\text{Ca}[\text{Cu}(\text{COMe}_4)].6\text{H}_2\text{O}$                                         |

a Estado más común

b A menudo, estos tres casos no están claramente definidos

c dps= 2,6-diacetilpiridina bissemicarbazona

Considerando que el ion  $\text{Cu}^{2+}$  se coloca en un ambiente de simetría cúbica, este exhibirá una distorsión, consecuencia del efecto antes mencionado, es decir, si seis ligandos están dispuestos en una estructura octaédrica regular, los electrones se pueden organizar como se muestran en la **figura 1(a)**. Hay tres electrones ocupando los orbitales  $e_g$  degenerados. Si los ligandos en el eje z se movieran más lejos del  $\text{Cu(II)}$ , el orbital  $d_{z^2}$  tendría una energía más baja, pero el orbital  $d_{x^2-y^2}$  se elevaría en energía una cantidad equivalente. Habría una división de los orbitales  $d_{xy}, d_{yz}$  y  $d_{xz}$ , sino es porque son llenados no habría un cambio neto en energía basado en esa división. Sin embargo, dos de los electrones en los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  ocuparían el orbital  $d_{z^2}$ , mientras solo uno estaría en el orbital de más alta energía  $d_{x^2-y^2}$ . Como resultado, la energía de este arreglo sería menor que para el complejo de simetría octaédrica. La división de este conjunto de orbitales ( $e_g$  y  $t_{2g}$ ) no es igual. La magnitud por la cual los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  han cambiado en energía es  $\delta$ , pero los  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  son disminuidos por una cantidad representada como  $\delta'$ , así como el orbital  $d_{xy}$  es elevado por  $2\delta'$  como se muestra en la **figura 1(b)**. Como consecuencia de la distorsión por la elongación de los complejos a lo largo del eje z, la energía total es inferior en una cantidad  $\delta$  de acuerdo con el teorema de Jahn-Teller, el cual establece que si en un sistema los orbitales degenerados no están poblados de manera equitativa, el sistema sufrirá una distorsión para retirar la degeneración. Cuando dicha degeneración es removida, el estado de más baja energía será el más poblado.<sup>11</sup>



**Figura 1.** Efecto Jahn-Teller.<sup>11</sup>

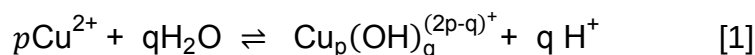
### 1.3 Química del cobre (II) en solución acuosa

En solución acuosa casi todas las sales de cobre (II) son azules y el color se debe a la presencia del ion hexaacuocobre (II),  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , tiene la configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^9$ , y constituye el estado más estable termodinámicamente de este metal en solución acuosa.<sup>6</sup> La excepción común es el cloruro de cobre (II). Una solución concentrada de este complejo es verde, el color generado por la presencia de iones complejos como el ion casi plano tetraclorocuprato (II),  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Si se diluye, el color de la solución cambia a azul. Estas transformaciones del color se deben al reemplazo

sucesivo de los iones cloruro de los complejos por moléculas de agua, y el color final es el ion hexaacu cobre (II).<sup>12</sup>

La adición de ligantes a dichas soluciones acuosas lleva a la formación de complejos por el desplazamiento continuo de moléculas de agua. Por ejemplo, con NH<sub>3</sub> se forman de manera normal las especies [Cu(NH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>...[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, pero la adición de la quinta y sexta moléculas de NH<sub>3</sub> resulta difícil. De hecho, no es posible añadir la sexta de ninguna manera significativa en medios acuosos, sino solamente en amoníaco líquido. La razón de este comportamiento está relacionada con el efecto de Jahn-Teller.<sup>6</sup>

El estudio sobre la hidrólisis de Cu<sup>2+</sup> desempeña un papel importante al momento de estudiar la química del cobre en diferentes sistemas acuosos. En soluciones que contienen una concentración de cobre menor a 10<sup>-5</sup> M y con un pH menor a 8,5,<sup>13</sup> la hidrólisis de los iones de cobre (II) puede ser caracterizada de acuerdo a la reacción [1].<sup>14</sup>



Las **tablas 3 y 4**, resumen las especies mono y polinucleares, reportadas en la bibliografía en diferentes condiciones experimentales, en el nivel de reacciones [1].

**Tabla 3.** Productos de hidrólisis del Cu(II) (complejos mononucleares) reportados en la bibliografía.<sup>13</sup>

| $\log \beta_{\text{pqr}}$                                       |                            |                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------|
| Condiciones                                                     | $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ | $[\text{Cu}(\text{OH})_2] (\text{s})$ | Referencia |
| 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub> /25°C                 | -7,71(4)                   | -                                     | 14         |
| I = 0,15 mol.dm <sup>-3</sup> (NaNO <sub>3</sub> ) /37°C        | -7,59(8)                   | -13,9(3)                              | 15         |
| 3 mol.dm <sup>-3</sup> LiClO <sub>4</sub> / 0,1 en dioxano 25°C | -7,44*                     | -                                     | 16         |
| 0,15 mol.dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub> /37°C                | -7,6*                      | -                                     | 17         |
| I = 0,7 m (NaClO <sub>4</sub> )/ 25°C                           | -8,1*                      | -16,7*                                | 18         |
| 3,0 mol.dm <sup>-3</sup> NaClO <sub>4</sub> / 25°C              | -7,22*                     | -                                     | 19         |
| 1,0 m NaClO <sub>4</sub> / 25°C(medidas solubilidad)            | -                          | 15*                                   | 18         |

\*errores no reportados

**Tabla 4.** Productos de hidrólisis del Cu(II) (complejos polinucleares) reportados en la bibliografía.<sup>13</sup>

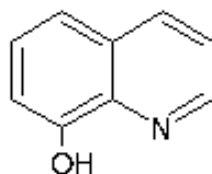
| $-\log \beta_{\text{pqr}}$                              |                                   |                                 |                                   |                                   |            |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| Condiciones                                             | $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ | $[\text{Cu}_2(\text{OH})]^{3+}$ | $[\text{Cu}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ | $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2]^{4+}$ | Referencia |
| 0,10 mol.dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub> / 25°C       | 10,99(2)                          | -                               | 21,6(3)                           | -                                 | 15         |
| I= 0,15 mol.dm <sup>-3</sup> (NaNO <sub>3</sub> ) /37°C | 10,23(5)                          | -                               | 20,7(4)                           | -                                 | 16         |
| 3 mol.dm <sup>-3</sup> LiClO <sub>4</sub> / 25°C        | 11,21*                            | 6,22*                           | -                                 | 10,36*                            | 15         |
| 3M LiClO <sub>4</sub> / (en dioxano /25°C)              | 11,35*                            | 6,22*                           | -                                 | 10,12*                            | 15         |
| 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub> /25°C         | 10,57*                            | -                               | -                                 | -                                 | 20         |
| 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> NaClO <sub>4</sub> /25°C       | 10,75*                            | -                               | 21,37*                            | -                                 | 21         |
| 3,0 mol.dm <sup>-3</sup> NaClO <sub>4</sub> /25°C       | 10,6*                             | -                               | -                                 | -                                 | 22         |

\*errores no reportados

## 1.4 Química de los ligandos

### 1.4.1 8-hidroxiquinolina (8hq) (HL)

La 8-hidroxiquinolina o 8-hidroxiquinoleína (brevemente **(HL)**) es un compuesto orgánico de fórmula  $C_9H_7NO$ . Es un derivado heterociclo de la quinoleína por la colocación de un grupo OH en el carbono número 8 como se puede observar en la **figura 2**.



**Figura 2.** Estructura de la 8-hidroxiquinolina.

Es un compuesto orgánico, cuya apariencia es sólida de color blanco a marrón claro, posee un punto de fusión de 72,5 a 74,0 °C.<sup>23,24</sup> En la **tabla 5** se muestran las propiedades fisicoquímicas de la 8-hidroxiquinolina.

**Tabla 5.** Propiedades fisicoquímicas de 8-hidroxiquinolina.

| Nombre              | 8-hidroxiquinolina     |
|---------------------|------------------------|
| Fórmula empírica    | $C_9H_7NO$             |
| Masa Molecular      | 145,16 g/mol           |
| Punto de fusión     | 72,5 - 74,0 °C         |
| Punto de ebullición | 267 °C                 |
| Solubilidad en agua | 0,56 g/L               |
| Estado físico       | Sólido blanco a marrón |

El compuesto 8-hidroxiquinolina es un agente quelante bidentado monoprótico, que forma complejos neutros. Reacciona con las bases de Schiff derivados del salicialdehído, tales como salicialdoxima y salen. En solución neutra, el hidroxilo se encuentra protonado ( $pK_a = 9,89$ ), mientras que el nitrógeno no lo está ( $pK_a = 5,13$ ). Sin embargo, existe un isómero en el que el hidrógeno se transfiere del oxígeno al nitrógeno.<sup>24</sup>

La reacción de 8-hidroxiquinolina con aluminio (+3) resulta  $Alq_3$ , un componente común de los diodos orgánicos emisores de luz. Las variaciones en los sustituyentes en los anillos de quinolina afectan sus propiedades de luminiscencia.<sup>24</sup>

La 8-hidroxiquinolina es un reactivo versátil y forma quelatos con muchos iones metálicos, que tienen fórmula:  $M(C_9H_6NO)_n$  donde  $n$  es la valencia del ión metálico. Normalmente sólo una valencia de un elemento forma quelato estable e insoluble. Tiene una fuerte tendencia a formar oxinatos, como, por ejemplo, los formados directamente en disoluciones de zinc y cobre en nitrobencono-alcohol.<sup>24</sup>

La 8-hidroxiquinolina, se ha utilizado como un fungicida en agricultura y es un conservante en la industria textil, madera, y de papel, posee buena capacidad coordinante y buenas propiedades de reconocimiento de metal, lo que significa que es ampliamente utilizado para fines analíticos y de separación, así como para la quelación de metales.<sup>24,25</sup>

Los iones metálicos desempeñan un papel importante en los procesos biológicos. El desequilibrio de metales es la causa principal de muchas enfermedades

neurodegenerativas tales como la enfermedad de Alzheimer, enfermedad de Parkinson, y la esclerosis múltiple. La 8-hidroxiquinolina es una molécula pequeña planar con un efecto lipófilo y una capacidad quelante de esos metales. Como resultado, 8hq y sus derivados poseen propiedades medicinales tales como antineurodegenerativa, anticancerígenos, antioxidantes, antimicrobianos, anti-inflamatorio, y las actividades antidiabéticas.<sup>24,25</sup>

La **tabla 6** reúne las constantes de acidez de la 8-hidroxiquinolina, reportadas en la bibliografía en términos de  $pK_a$ .

**Tabla 6.** Constante de acidez de la 8-hidroxiquinolina, en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía en  $KNO_3$  0,1 M, 25 °C.

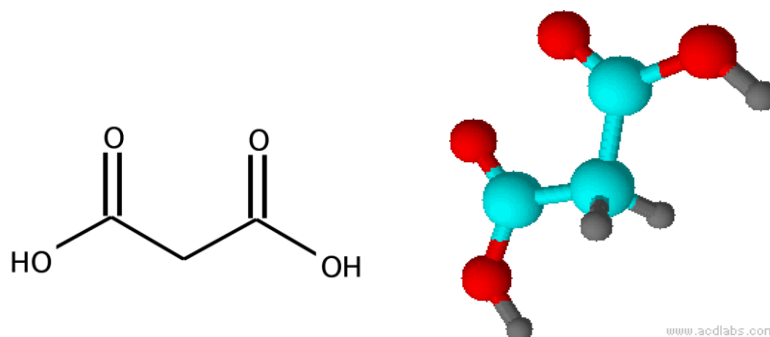
| $pK_a$ | Ref. |
|--------|------|
| 5,12   | 25   |
| 4,95   | 26   |

Los errores no son reportados

Se observa pequeñas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía.

#### 1.4.2 Ácido malónico ( $H_2L$ )

El ácido malónico o ácido propanodióico (brevemente  $H_2L$ ), es un compuesto orgánico de fórmula molecular  $C_3H_4O_4$ , es de gran importancia por su amplio uso en síntesis orgánica.<sup>27</sup> Se halla presente, en el jarabe de azúcar de remolacha, pero se encuentra poco extendido en el reino vegetal. Su nombre se debe al primer método de obtención, por oxidación del ácido málico. A continuación, se muestra en la **figura 3** la estructura del ácido malónico.<sup>28</sup>



**Figura 3.** Estructura del ácido malónico.

El ácido malónico se obtiene por calentamiento de las sales potásicas del ácido cloroacético con cianuro potásico, se obtiene el ácido cianoacético (mononitrilo del ácido malónico), que por hidrólisis conduce a ácido malónico con un rendimiento del 85%.

Este ácido dicarboxílico tiene un punto de fusión de  $136^{\circ}\text{C}$ , una solubilidad a  $20^{\circ}\text{C}$  de  $74\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$  y las constantes de acidez  $pK_{a1}=2,80$ ,  $pK_{a2}=5,69$ .<sup>29</sup> Es conocido como tóxico desde hace más de 100 años. Se conoce que su presencia inhibe en el cuerpo la función del oxígeno, al igual que el cobalto y favorece la formación de tumores. Es producido por las distintas fases de trematodos, y está contenido en algunos alimentos comunes. Se halla sólo en productos vegetales, nunca se encuentra en estado libre en animales o humanos sanos. En estos sólo se encuentra el Malonil Coenzima A.<sup>29</sup>

Siempre que en el organismo haya fases de trematodos en evolución, se detecta la presencia de ácido malónico, el cual bloquea el ciclo del ácido cítrico mediante el que se genera energía en las células, lo que conlleva a la formación de tumores.<sup>29</sup> Dicho bloqueo se atribuye a la inactividad de la enzima succinato-dehidrogenasa producida por el ácido malónico mediante un proceso denominado *inhibición competitiva*. La enzima succinato-dehidrogenasa transfiere el hidrógeno a un compuesto aceptor

adecuado en la conversión del ácido succínico en ácido fumárico. Sin embargo, esta reacción puede ser inhibida por un compuesto orgánico estructuralmente análogo al ácido succínico, quien es, el sustrato normal. El ácido malónico es estructuralmente similar al sustrato ya citado, y se une a la enzima clausurando los sitios activos de manera que ésta, no puede combinarse con su sustrato normal, generando una acumulación del ácido succínico lo que suscita la interrupción del ciclo de Krebs, privando a algunos organismos de su fuente de energía.<sup>30</sup> Aunado a esto, el ácido malónico se comporta como un reductor del glutatone, disminuyendo así la inmunidad de la persona afectada.<sup>29</sup>

La **tabla 7** reúne las constantes de acidez del ácido malónico, reportadas en la bibliografía en términos de  $pK_a$ .

**Tabla 7.** Constante de acidez del ácido malónico, en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

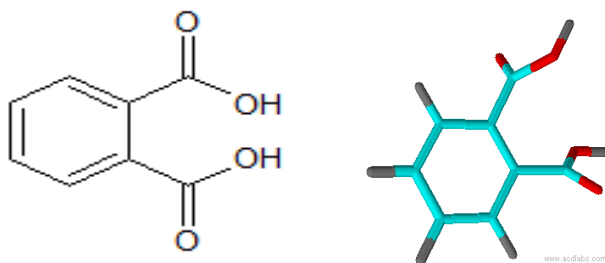
| Condiciones                   | $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ | Ref. |
|-------------------------------|-----------|-----------|------|
| KNO <sub>3</sub> 0,2 M/ 25 °C | -         | 5,22      | 31   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C | 2,73      | 5,34      | 32   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C | 2,63      | 5,27      | 33   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C | 2,558     | 5,272     | 34   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C | 2,69      | 5,48      | 35   |
| KNO <sub>3</sub> 1,5 M/ 30 °C | 2,85      | 5,68      | 36   |
| KNO <sub>3</sub> 0,5 M/ 25 °C | 2,57      | 5,11      | 37   |
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/ 25 °C | 2,58      | 5,27      | 38   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C | 2,61      | 5,27      | 39   |

Los errores no son reportados

Se observan algunas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía.

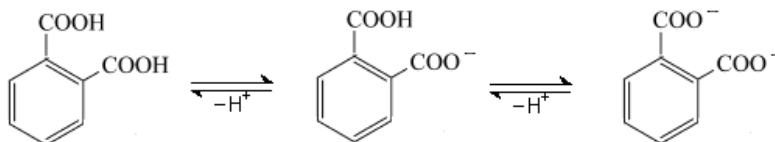
### 1.4.3. Ácido ftálico ( $H_2L$ )

El ácido ftálico o ácido 1,2-benzenodicarboxílico (brevemente  $H_2L$ ), es un compuesto orgánico de fórmula molecular:  $C_8H_6O_4$ , cuyas características se basan en, tener un aspecto de color blanco cristalino, estructuralmente, posee un anillo de benceno, y se compone de dos isómeros; moléculas, el ácido isoftálico y el tereftálico. Con una densidad de  $1,59 \text{ g/cm}^3$ , una masa molar de  $166,14 \text{ g/mol}$ ,  $pK_{a1}$  de 2,98 y  $pK_{a2}$  5,28.<sup>40</sup> No posee un punto de fusión neto, ya que pierde agua por debajo de su temperatura de fusión.<sup>41</sup> Su denominación proviene del naftaleno, obtenido por el proceso de oxidación, siendo el químico francés, Auguste Laurent, en 1836, quien obtuvo dicha sustancia descrita anteriormente, por medio de la oxidación del tetracloruro de naftaleno, pensando en que este, era uno de sus derivados, lo identificó como ácido naftálico.<sup>42</sup> En la **figura 4** se muestra la estructura de este ácido.



**Figura 4.** Estructura del ácido ftálico.

En la **figura 5**, se muestran los equilibrios ácido - base del ácido ftálico.



**Figura 5.** Equilibrios ácido - base del ácido ftálico.<sup>43</sup>

En la **tabla 8** se resumen algunas propiedades del ácido ftálico.<sup>44</sup>

**Tabla 8.** Propiedades del ácido ftálico.<sup>45</sup>

|                                                          |                                                     |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Fórmula molecular                                        | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>        |
| Masa molecular                                           | 166,1307 g/mol                                      |
| Punto de fusión                                          | 191 °C (se descompone)                              |
| Densidad                                                 | 1,6 g/cm <sup>3</sup>                               |
| Solubilidad                                              | Solubilidad en H <sub>2</sub> O 0,625g/100mL a 25°C |
| Polvo blanco cristalino                                  |                                                     |
| Causa irritación en los ojos, piel y tracto respiratorio |                                                     |

La **tabla 9** reúne las constantes de acidez reportadas en la bibliografía para el ácido ftálico.

**Tabla 9.** Constante de acidez del ácido ftálico, en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

| Condiciones                    | $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ | Ref. |
|--------------------------------|-----------|-----------|------|
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/ 25 °C  | -         | 5,7       | 46   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 2,76      | 4,88      | 47   |
| KNO <sub>3</sub> ¿? / 25 °C    |           | 5,08      | 48   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 2,760     | -         | 49   |
| KNO <sub>3</sub> 0,15 M/ 25 °C | 2,79      | 5,06      | 50   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 2,98      | 5,35      | 51   |
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/ 25 °C  | 2,63      | 4,73      | 38   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 2,76      | 4,92      | 52   |
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/ 25 °C  | 2,67      | 4,73      | 53   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 2,76      | 4,92      | 54   |

Los errores no son reportados

Se observan algunas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía.

### 1.5 Complejos Cu(II)-8-hidroxiquinolina

En la **tabla 10** se muestran los trabajos encontrados en la bibliografía acerca de la formación de complejos del sistema  $H^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina.

**Tabla 10.** Trabajos reportados en la bibliografía de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina.

| Condiciones                    | $\log \beta_{pqr}$<br>[CuL] <sup>+</sup> | Ref. |
|--------------------------------|------------------------------------------|------|
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 11,68                                    | 55   |
| KNO <sub>3</sub> 0,01 M/ 25 °C | 8,0                                      | 56   |
| KNO <sub>3</sub> 0,01 M/ 25 °C | 10,86                                    | 57   |

Los errores no son reportados

Se observa que solo se reporta la formación de una sola especie y las constantes difieren ligeramente entre un trabajo y otro.

### 1.6 Complejos Cu(II)-ácido malónico

En la **tabla 11** se muestran los trabajos encontrados en la bibliografía acerca de la formación de complejos del sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido malónico.

**Tabla 11.** Trabajos reportados en la bibliografía de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido malónico.

| Condiciones                    | $\log \beta_{pqr}$<br>CuL | $\log \beta_{pqr}$<br>[CuHL] <sup>+</sup> | Ref. |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|------|
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 4,788                     |                                           | 58   |
| KNO <sub>3</sub> 0,2 M/ 25 °C  | 4,81                      |                                           | 59   |
| KNO <sub>3</sub> 0,15 M/ 28 °C | 4,88                      |                                           | 60   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 5,06                      |                                           | 33   |
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/ 30 °C  | 5,00                      |                                           | 61   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  |                           | 13,3                                      | 62   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 4,97                      |                                           | 63   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 5,02                      |                                           | 64   |

Los errores no son reportados

Se observa que solo se reporta la formación de dos especies, para el complejo CuL, los valores de las constantes en términos de  $\log \beta_{pqr}$  difieren ligeramente entre un trabajo y otro, mientras que solo un trabajo reporta la formación del complejo [CuHL]<sup>+</sup>.

### 1.7 Complejos Cu(II)-ácido ftálico

En la **tabla 12** se muestran los trabajos encontrados en la bibliografía acerca de la formación de complejos del sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido ftálico.

**Tabla 12.** Trabajos reportados en la bibliografía de los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido ftálico.

| Condiciones                                  | $\log \beta_{pqr}$<br>CuL | Ref. |
|----------------------------------------------|---------------------------|------|
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C                | 3,49                      | 51   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C                | 3,49                      | 57   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C (polarografía) | 3,03                      | 65   |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C                | 3,10                      | 66   |

Se observa que solo se reporta la formación de una sola especie y las constantes difieren ligeramente entre un trabajo y otro.

## 2. OBJETIVOS

### ***Objetivo general***

Estudiar los sistemas binarios:  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido malónico,  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido ftálico y  $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina, en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C y determinar su especiación y constantes de formación mediante medidas de  $emf(\text{H})$ .

### ***Objetivos específicos***

- Determinar mediante medidas de  $emf(\text{H})$ , los valores de las constantes de acidez de los ligandos: ácidos malónico, ftálico y la 8-hidroxiquinolina, empleando como medio iónico  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos del sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido malónico, mediante medidas de  $emf(\text{H})$  en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos del sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido ftálico, mediante medidas de  $emf(\text{H})$  en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos del sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina, mediante medidas de  $emf(\text{H})$  en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

### 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 3.1 Ley de acción de masas, actividad, coeficiente de actividad y escala de actividades

La ley de acción de masas fue formulada por los noruegos C.M. Guldenberg y P. Wagge en 1864. Su derivación se basó en la idea de que las tasas directa e inversa de reacción en equilibrio deben ser iguales.<sup>67</sup> Supóngase el siguiente equilibrio:



donde la interacción de reactantes H, B y C para formar unos o varios complejos de forma  $H_p B_q C_r$  (las cargas se omiten por brevedad). El complejo (p, q, r) en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación [3], donde h, b, c representan las concentraciones de los reactivos H, B, C

$$C_{pqr} = \Phi^{-1}_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [3]$$

y  $C_{pqr}$ ,  $\beta_{pqr}$ ,  $\Phi_{pqr}$  son la concentración analítica, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.

El balance de masa, también conocido como balance de material, es una definición de la conservación de la materia, es decir que, el número de moles de átomos de un reactivo dado debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.<sup>84</sup>

Para este caso se tienen los balances de masa:

$$H = h + \sum \sum \sum p \Phi^{-1}_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

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

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi^{-1}_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [6]$$

La **actividad**. El término actividad surge puesto que varias sustancias sencillas como electrolitos; sustancias que forman iones en disolución, que son protagonistas en el medio en que se encuentren, interactúan para formar otras muchos más compleja. En estos sistemas ocurren diversas reacciones que permiten llegar a un estado donde se pudiese hablar de equilibrio dinámico; dicha estabilidad se logra cuando la disposición de las sustancias reaccionantes para formar productos se iguala a la tendencia contraria de estos, a revertir en los reactivos iniciales.<sup>67</sup>

La actividad no es más que una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad.<sup>68</sup> La actividad  $a$  [7],<sup>69</sup> está relacionada con la concentración,  $c$ , mediante el coeficiente de actividad,  $\Phi$ .

$$a = \Phi \cdot c \quad [7]$$

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal que depende del radio y la carga del ion, de la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito.<sup>69</sup>

En las disoluciones electrolíticas es difícil definir los conceptos de actividad y coeficientes de actividad a diferencia de las no electrolíticas. Esto debido al principio de neutralidad eléctrica, puesto que, además de la especie a estudiar existen en la disolución iones tanto positivos como negativos y no se puede variar uno sin que automáticamente varíe el otro, por lo que es muy complicado medir las actividades individuales de los iones. En la actualidad existen una gran variedad de métodos para determinar los coeficientes de actividad individuales para cada ion en una solución electrolítica.<sup>68</sup>

Los electrolitos son empleados en estudios de equilibrios en solución, con el uso del método del medio iónico, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, se emplea una disolución concentrada de una sal inerte a fin de mantener la concentración de las especies reaccionantes y productos mucho más baja que la de los iones del medio, de esta manera es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.<sup>68</sup>

Aunque parezca incorrecto, esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. La escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, es decir, el medio iónico puro.<sup>87</sup> Experimentalmente, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio.<sup>70,71</sup>

Como consecuencia de lo anterior, en la Ley de acción de masas (LAM) [3] el producto de los coeficientes de actividad serán  $\Phi_{pqr} = 1$  y las constantes de estabilidad ( $\beta_{pqr}$ ) pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido de manera análoga al caso clásico en el que se utiliza agua como disolvente.<sup>67</sup>

### 3.2. Constantes de estabilidad

Las constantes de estabilidad son la clave para la comprensión de los equilibrios en disolución. Ellas son por lo tanto fundamentales en la química industrial, en estudios medioambientales, en la química medicinal y analítica, la oceanografía y en general en la enseñanza de la química.<sup>68</sup>

Las constantes de formación de complejos en solución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.<sup>68</sup>

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva*  $K_i$ . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.<sup>72</sup>

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*,  $\beta$ , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos,  $\beta_1 = K_1$  y  $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ ; en general, se tendrá que  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ .<sup>72</sup>

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Esto indica que, cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, más estables son los productos de reacción. Conjuntamente cuando el desorden de los productos es mayor, en relación con los reactivos, ocurre un incremento proporcional de la entropía asociada a la reacción y de la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [8].<sup>73</sup>

$$\Delta G = -RT \ln \beta_{pqr} \quad [8]$$

Por otro lado, los cambios de entropía implicados en la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [9], la cual comprende los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.<sup>73</sup>

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

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que, si un proceso experimenta un aumento del número de partículas independientes, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema. <sup>73</sup>

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiales, reactivos y disoluciones

Para el desarrollo de este trabajo investigación fueron empleados los siguientes reactivos y disoluciones.

- Ácido nítrico 100 mM.
- Hidróxido de potasio, KOH ampolla FixanalRiedel de-Haen 100 mM.
- Nitrato de potasio,  $\text{KNO}_3$  Merck p.a.
- Ácido malónico, ácido ftálico y 8-hidroxiquinolina Merck p.a.
- Nitrato de cobre trihidratado,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{N}_2$  libre de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$
- Agua tridestilada
- EDTA Riedel de – Haën
- Murexida

**{mi}**  $\equiv$  disolución de medio iónico 1,0 M. Se preparó por pesada de  $\text{KNO}_3$  seco, disolución y aforo en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

**{H}**  $\equiv$  Disolución de  $\text{HNO}_3$  92,4 mM. Se preparó usando una alícuota de una solución madre de  $\text{HNO}_3$ , añadiendo  $\text{KNO}_3$  seco y aforo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se normalizó con base {OH}.

**{OH}**  $\equiv$  se preparó empleando una alícuota de una solución madre de KOH, añadiendo  $\text{KNO}_3$  seco y aforo bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se normalizó frente a ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ), usando fenolftaleína como indicador.

**{Cu(II)}**  $\equiv$  disolución de Cu (II) se preparó por pesada de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Se estandarizó en una solución buffer de *pH* 10 con EDTA, usando Murexida como indicador.

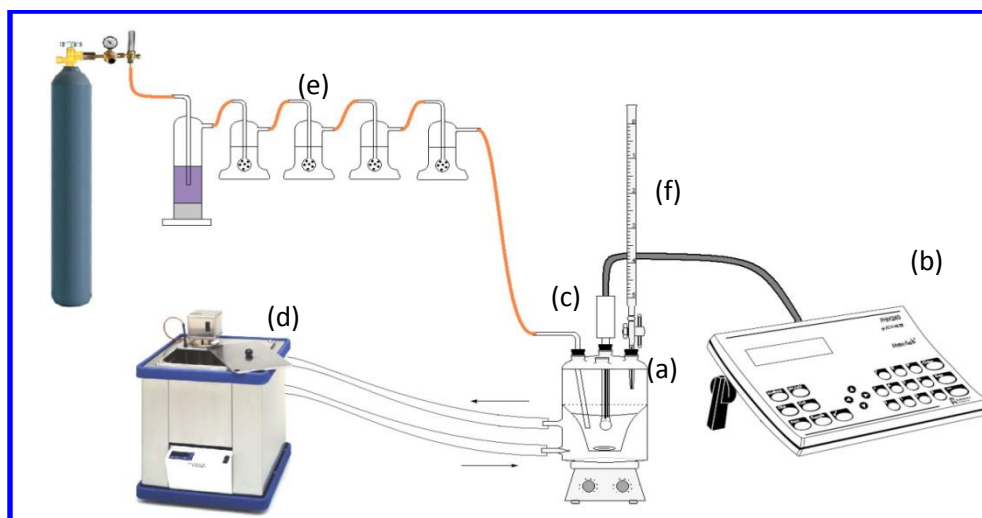
Para el caso de los ligandos, las disoluciones de cada uno de ellos en  $\text{KNO}_3$  1,0 M se preparan por pesada directa del producto comercial disuelto y aforado.

## 4.2 Equipos

- Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876 – 20 con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatizable.
- *pH*-metro Thermo ORION 520 A
- Electrodo de vidrio con referencia interna Orion Ross 8102BN.
- Frascos lavadores de N<sub>2</sub>.
- Balanza analítica.
- Material volumétrico calibrado.

## 4.3 Procedimiento de medida

Para llevar a cabo las medidas de  $emf(H)$  se utilizó el siguiente montaje, **figura 6**.



**Figura 6.** Esquema del sistema de medidas de  $emf(H)$ . (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b) pH-metro, (c) pila [10], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas  $N_2$ , (f) bureta.<sup>7</sup>

Las medidas de  $emf(H)$  se realizaron valorando la solución S contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de otra solución T, añadida desde una bureta. La disolución del reactor se mantiene agitada magnéticamente bajo atmósfera de  $N_2$  durante todo el proceso, libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contengan disoluciones de  $Cu(II)$  en medio ácido,  $HNO_3$  0,1 M,  $KOH$  0,1 M y  $KNO_3$  1,0 M, con el fin de eliminar  $O_2$ , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el ambiente de trabajo se mantienen termostatizados a 25,0 °C.

Cada uno de los experimentos se llevaron a cabo en dos etapas sucesivas. La etapa 1 consistió en una titulación ácido – base fuerte, la cual permitió determinar los parámetros de  $E_0$  y  $J$  de ecuación de Nernst, seguidamente sin sacar el electrodo del reactor, a fin de evitar cambios en los parámetros determinados en la parte anterior, se realizó la etapa 2 en la que se determinaron las constantes de acidez y de formación para cada una de las especies de los sistemas:  $H^+$  – ligando (ligandos = ácido malónico, ftálico y 8-hidroxiquinolina,);  $H^+$  –  $Cu(II)$ -8-hidroxiquinolina,  $H^+$  –  $Cu(II)$ -ácido malónico y  $H^+$  –  $Cu(II)$ -ácido ftálico. Se emplearon diferentes relaciones  $R$  ligando: metal.

#### 4.4 Medidas de $emf(H)$

Para la determinación de constantes de estabilidad de forma eficiente, uno de los métodos más comúnmente utilizado es la medida de fuerzas electromotrices, este resulta muy conveniente dado que permite medir con exactitud, al menos una concentración en equilibrio de las especies iónicas presentes en disolución.<sup>75</sup> Para este trabajo en particular, la concentración de los iones  $H^+$  en equilibrio  $h$  se determinó mediante siguiente pila [10].

$$\text{REF} // \text{S} / \text{EV} \quad [10]$$

donde:

REF = semipila de referencia (Ag / AgCl/ KCl 3,0 M)

S = disolución en equilibrio

EV = electrodo de vidrio

A la temperatura de trabajo, 25 °C, el potencial (mV) de la pila [10] viene dado por la ecuación ajustada Nernst [11], siendo  $E_o$  el potencial normal y  $j$  (por su nombre en inglés Junction potencial) es una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //, originado por la difusión en dicha interfase. Este potencial coloca una limitación fundamental en la precisión de las mediciones potenciométricas directas, porque por lo general no se conoce la contribución de la unión a la medida voltaje.<sup>67</sup>

$$E = E_o + j h + 59,16 \log h \quad [11]$$

En disoluciones que sólo contengan ácido o una base fuerte, se cumple el balance de protones por medio de la ecuación [12].<sup>71</sup>

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [12]$$

A  $\text{pH} < 7$ , se tiene  $h = H$  y la ecuación [11] se transforma en la siguiente ecuación [13].

$$E - 59,16 \log H = E_o + j H \quad [13]$$

En concordancia con este planteamiento, es posible verificar el buen funcionamiento de la pila, a partir de una valoración de una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.<sup>76</sup>

#### 4.5 Tratamiento de datos

Los datos experimentales obtenidos en cada paso, serán analizados mediante la versión NERNST/LETA del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>76</sup> Los datos pueden ser expresados en términos de la funciones de formación  $Z_C$  ( $pH$ ,  $H$ ,  $HiL$  o  $HC$ ) para el sistema  $H^+$ - ligando y  $Z_B$  ( $pH$ ,  $H$ ,  $B$ ) para el resto de los sistemas.<sup>24</sup>

$$Z_B = (h - H - K_w h^{-1}) / B \quad [14]$$

$$Z_L = (h - H - K_w h^{-1}) / HiL \quad [15]$$

Donde:

$Z_B$  = número promedio de moles disociados de protones por mol de metal

$Z_L$  = número promedio de moles disociados de protones por mol de ligando

$H$  = concentración analítica de  $H^+$

$B$  = concentración analítica de  $Cu(II)$

$K_w$  = producto de disociación del agua

El criterio de ajuste consiste en minimizar las sumas de mínimos cuadrados [16] y [17], donde  $Z_B^*$  y  $Z_L^*$  son los respectivos valores calculados según las funciones [18] y [19].<sup>24</sup>

$$U_1 = \sum (Z_B - Z_B^*) \quad [16]$$

$$U_2 = \sum (Z_L - Z_L^*) \quad [17]$$

$$Z_L^* (pH, H, H_{iL}, (p, r, \beta_{pr})_{nk}) \quad [18]$$

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

La bondad del ajuste se aprecia al conseguir los modelo  $(p, r, \beta_{pr})_{nk}$ ,  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ , ó  $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$ , que den el menor valor de las sumas de mínimos cuadrados [16] y [17] o bien, de las dispersiones [20] y [21], donde  $n$  es el número de puntos experimentales y  $nk$  el número de especies, respectivamente.<sup>24</sup>

$$\sigma(Z_B) = (U_1 / (n - nk))^{1/2} \quad [20]$$

$$\sigma(Z_L) = (U_2 / (n - nk))^{1/2} \quad [21]$$

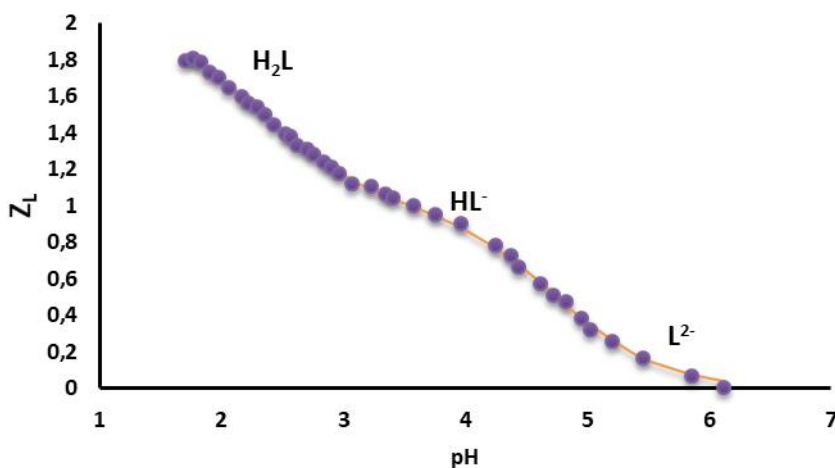
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Sistemas H<sup>+</sup>-ligandos (ácidos malónico, ftálico y la 8-hidroxiquinolina)

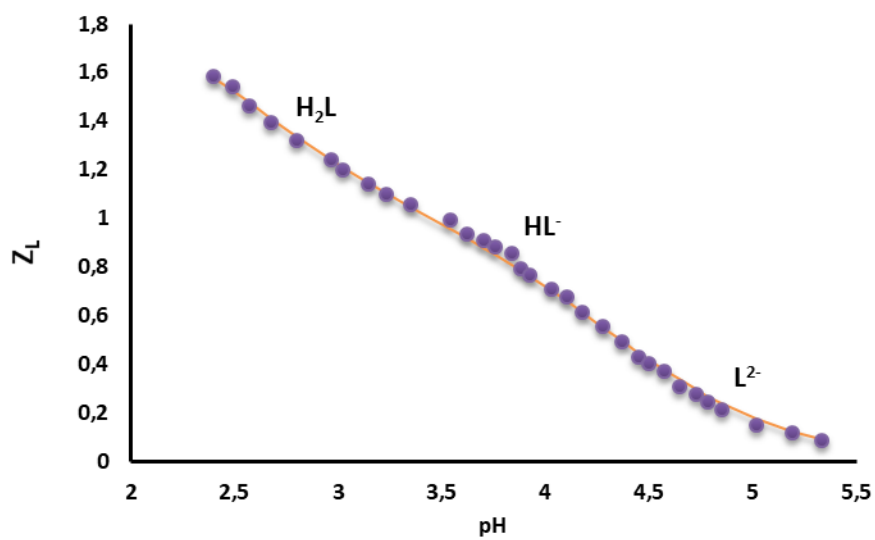
Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron según el siguiente equilibrio, [22], donde  $i = 1$  para la 8-Hidroxiquinolina e  $i = 2$  para los ácidos malónico y ftálico.



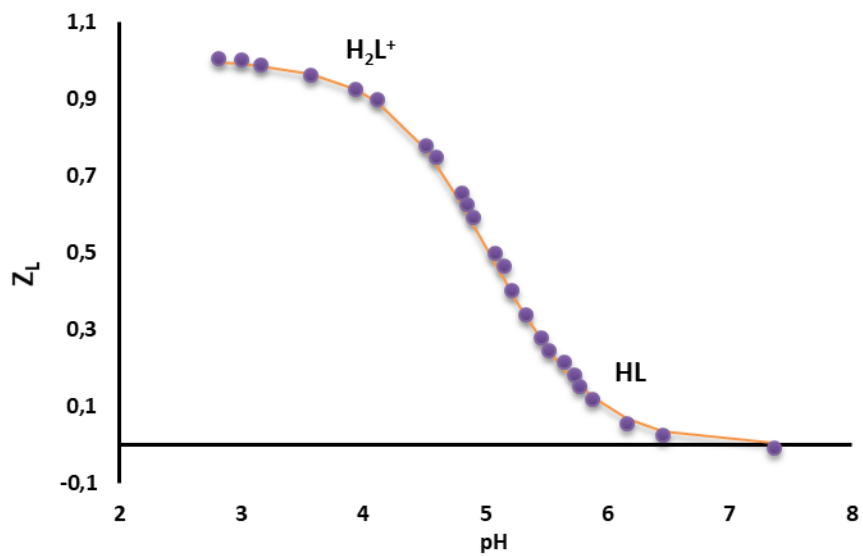
Los datos obtenidos de los sistemas H<sup>+</sup>-L fueron analizados empleando el programa computacional de mínimos cuadrados, LETAGROP. Se minimizó la función  $Z_L(pH)$ , donde  $Z_L$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando en función del pH. Los resultados obtenidos para el ácido malónico, ftálico y la 8-hidroxiquinolina se exhiben en las **figura 7 – 9**.



**Figura 7.** Gráfico de  $Z_L(pH)$  del sistema H<sup>+</sup>- ácido malónico (KNO<sub>3</sub> 1.0 M a 25°C).



**Figura 8.** Gráfico de  $Z_L(pH)$  del sistema  $H^+$ - ácido ftálico ( $KNO_3$  1.0 M a  $25^\circ C$ ).



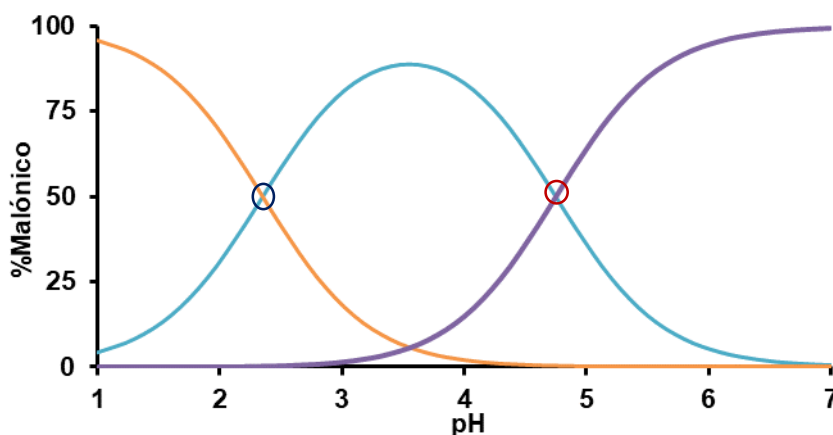
**Figura 9.** Gráfico de  $Z_L(pH)$  del sistema  $H^+$ - 8-hidroxiquinolina ( $KNO_3$  1.0 M a  $25^\circ C$ ).

En los gráficos mostrados en las **figuras 7, 8 y 9**, los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 13**. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

**Tabla 13.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{\text{por}}$  y  $pK_a$  obtenidas en este trabajo para los sistemas  $\text{H}^+$ -ligandos (ácidos malónico, ftálico y 8-hidroxiquinolína) en  $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ .

| Reacción de equilibrio                                              | Acido malónico<br>$\log \beta_{\text{por}}$ | Acido ftálico<br>$\log \beta_{\text{por}}$ | 8-Hidroxiquinolína<br>$\log \beta_{\text{por}}$ |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^-$         | 4,75(2)                                     | 4,34(2)                                    |                                                 |
| $\text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}$ | 7,10(2)                                     | 6,90(2)                                    |                                                 |
| $\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$    |                                             |                                            | 5,03(3)                                         |
| Dispersión $\sigma$ ( $\text{Z}_\text{L}$ )                         | 0,013                                       | 0,019                                      | 0,029                                           |
| $pK_{a1}$                                                           | 2,35(4)                                     | 2,58(4)                                    | 5,03(3)                                         |
| $pK_{a2}$                                                           | 4,75(2)                                     | 4,34(2)                                    |                                                 |

Empleando los valores de las constantes de acidez mostradas en la **tabla 13** se construyeron los correspondientes diagramas de distribución de especies de cada uno de los ligandos, **figuras 10, 11 y 12**.



**Figura 10.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H^+$ - ácido malónico ( $KNO_3$  1.0 M a  $25^\circ C$ ).

En la **figura 10**, se puede observar que la especie  $H_2L$  es abundante en el intervalo  $1 \leq pH \leq 3$ . La primera intersección de curvas, demarcada por el círculo azul, corresponde al  $pK_{a1}$  en donde dicha especie pierde un protón para formar el ion  $[HL]^-$ , la más abundante, predominando en la zona  $2 \leq pH \leq 5$ . El ion  $[HL]^-$  pierde el protón en la zona correspondiente a la segunda intersección para generar el ion  $L^{2-}$ . Este último predomina a  $pH \geq 4$ .

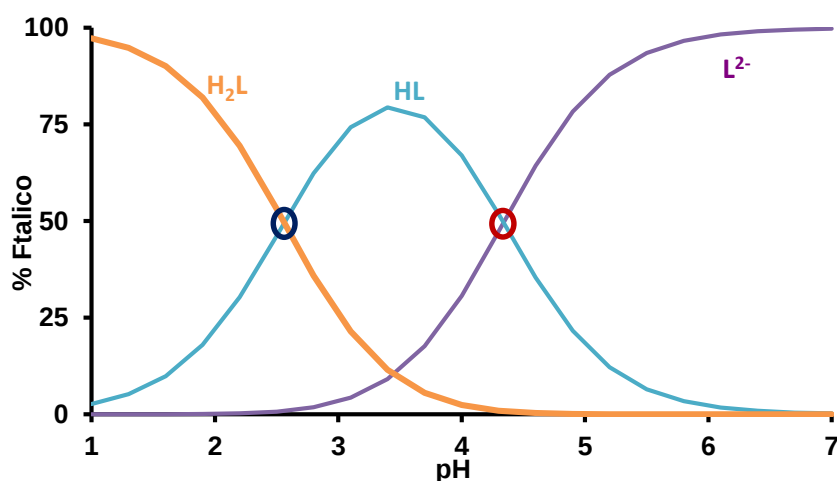
En la **tabla 14** se muestra de forma comparativa los resultados de los valores de  $pK_a$  del ácido malónico, obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en las mismas condiciones.

**Tabla 14.** Valores de los  $pK_a$  del sistema  $H^+$ - ácido malónico obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en  $KNO_3$  1,0 M a 25 °C.

| $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ | Ref.         |
|-----------|-----------|--------------|
| 2,58      | 5,27      | 38           |
| 2,35      | 4,75      | Este trabajo |

Se observan menudas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, probablemente atribuido a errores experimentales.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 13**, fue construido el diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -ácido ftálico, **figura 11**.



**Figura 11.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H^+$ - ácido ftálico ( $KNO_3$  1.0 M a 25°C).

En este diagrama de distribución se puede observar como la especie  $[HL]^-$  predomina en el intervalo  $2,2 \leq pH \leq 4,9$  y la especie  $L^{2-}$  es muy abundante a pH mayores a 4. La intersección de las curvas representa los valores de  $pK_a$ , dados en la **tabla 13**.

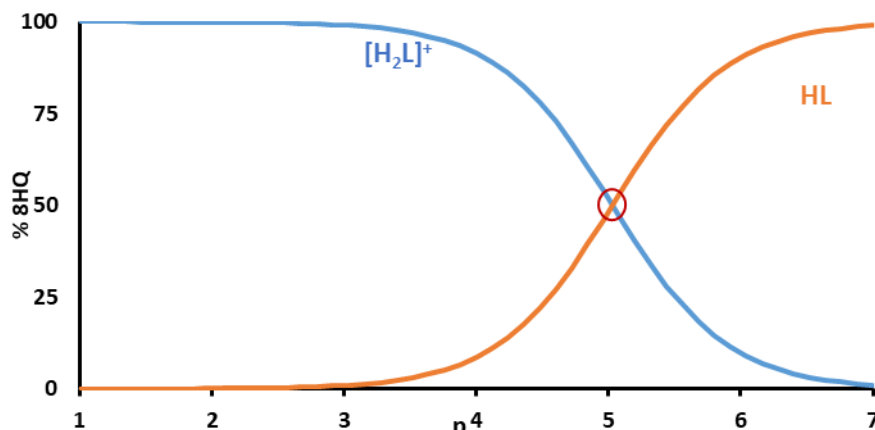
A modo comparativo, en la **tabla 15** se muestran los resultados de los valores de  $pK_a$  de este ácido, obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía bajo las mismas condiciones.

**Tabla 15.** Valores de los  $pK_a$  del sistema  $H^+$ - ácido ftálico obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en  $KNO_3$  1.0 M a 25 °C.

| $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ | Ref.         |
|-----------|-----------|--------------|
| -         | 5,7       | 46           |
| 2,63      | 4,73      | 38           |
| 2,67      | 4,73      | 53           |
| 2,58      | 4,34      | Este trabajo |

Se observan mínimas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

En lo referente a al sistema  $H^+$ - 8-hidroxiquinolina fue calculado el correspondiente diagrama de distribución de especies, empleando las constantes dadas en la **tabla 13**, la **figura 12** muestra el diagrama.



**Figura 12.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H^+$ - 8-hidroxiquinolina ( $KNO_3$  1.0 M a  $25^\circ C$ ).

De la figura anterior se observa que a pH más ácido, la especie preponderante es  $[H_2L]^+$ , que pierde un protón para generar la especie HL que se encuentra en mayor cantidad a  $pH \geq 5$ .

En la **tabla 16** se observan comparativamente los resultados de los valores de  $pK_a$  de 8-hidroxiquinolina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en bajo condiciones distintas.

**Tabla 16.** Valores de los  $pK_a$  del sistema  $H^+$ - ácido ftálico obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía bajo condiciones distintas.

| Condiciones                 | $pK_a$  | Ref.         |
|-----------------------------|---------|--------------|
| $KNO_3$ 0,1 M/ $25^\circ C$ | 5,12    | 25           |
| $KNO_3$ 0,1 M/ $25^\circ C$ | 4,95    | 26           |
| $KNO_3$ 1,0 M/ $25^\circ C$ | 5,03(3) | Este trabajo |

Se observa gran similitud entre los valores reportados.

## 5.2 Sistemas $H^+$ -Cu(II)-ligandos (ácidos malónico, ftálico y 8-hidroxiquinolina)

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos en el estudio del sistema binario  $H^+$ -Cu(II)- ligandos mediante medidas potenciométricas, en medio iónico de  $KNO_3$  1.0 M a 25 °C. En todos los casos los datos fueron analizados de acuerdo empleando el programa LETAGROP,<sup>76</sup> minimizando la función  $Z_B(pH)$ .

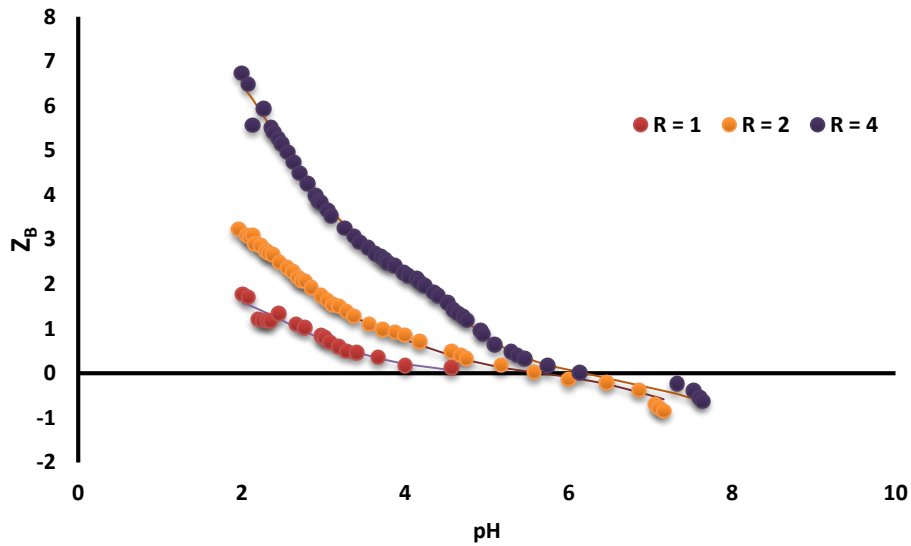
### 5.2.1 Sistema $H^+$ - Cu(II)- ácido malónico

El modelo de especies que mejor ajustaron a los datos experimentales del sistema  $H^+$ -Cu(II)- ácido malónico fue:  $[CuHL]^+$ ,  $CuL$ ,  $[(OH)CuL]^-$  y  $[CuL_2]^{2-}$ . En la **tabla 17** se reúnen los valores de las constantes de formación  $\beta_{pqr}$  obtenidos para éstos complejos. Fueron empleadas distintas relaciones ligando:metal **R**, en un intervalo  $2 < pH < 7,6$ .

**Tabla 17.** Constantes de formación,  $\log \beta_{pqr}$  para el sistema  $H^+$  - Cu(II) - ácido malónico en  $KNO_3$  1,0 M a 25 °C.

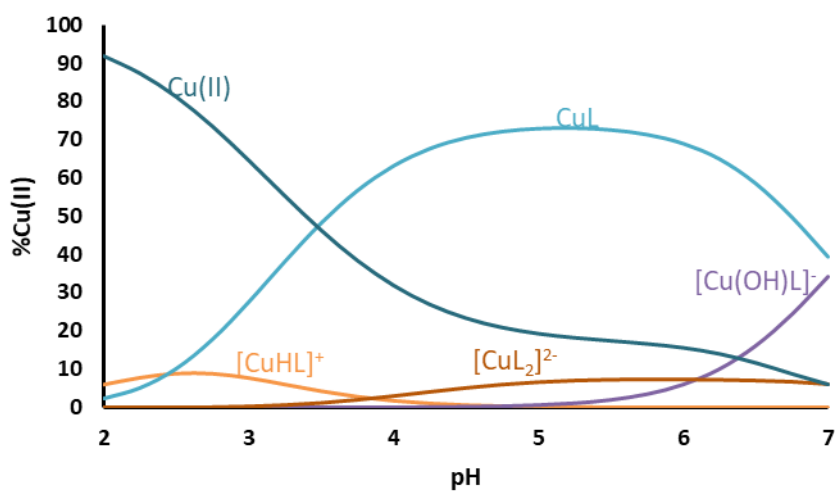
| Equilibrios                                                  | $\log \beta_{pqr}$ |
|--------------------------------------------------------------|--------------------|
| $Cu^{2+} + L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons CuHL^+$           | 6,8(1)             |
| $Cu^{2+} + L^{2-} \rightleftharpoons CuL$                    | 4,36(4)            |
| $Cu^{2+} + L^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)L^- + H^+$ | -2,7(1)            |
| $Cu^{2+} + 2L^{2-} \rightleftharpoons CuL_2^{2-}$            | 7,11(6)            |
| Dispersion $\sigma(Z_B)$                                     | 0,055              |

La **figura 13**, muestra los datos de la función  $Z_B(\text{pH})$ . Se observa un excelente ajuste de los datos experimentales (puntos sobre la curva) con el modelo propuesto (curva de trazo continuo).

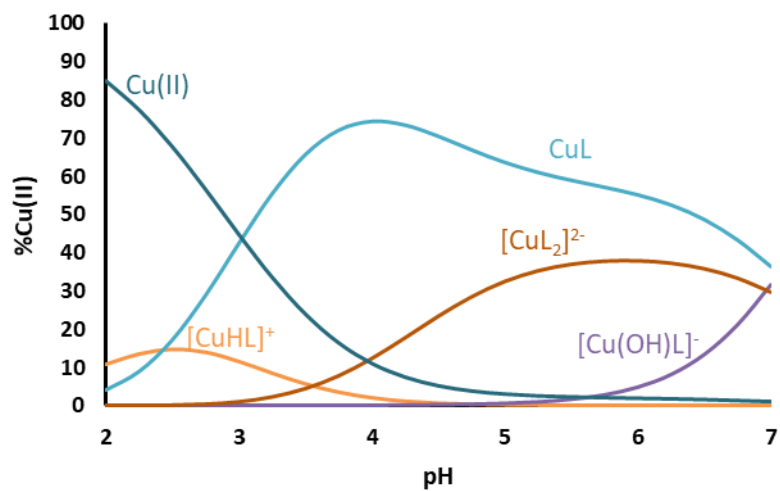


**Figura 13.** Gráfico de  $Z_B$  (número medio de moles de protones disociados por mol de Cu) en función del  $\text{pH}$  para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido malónico en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

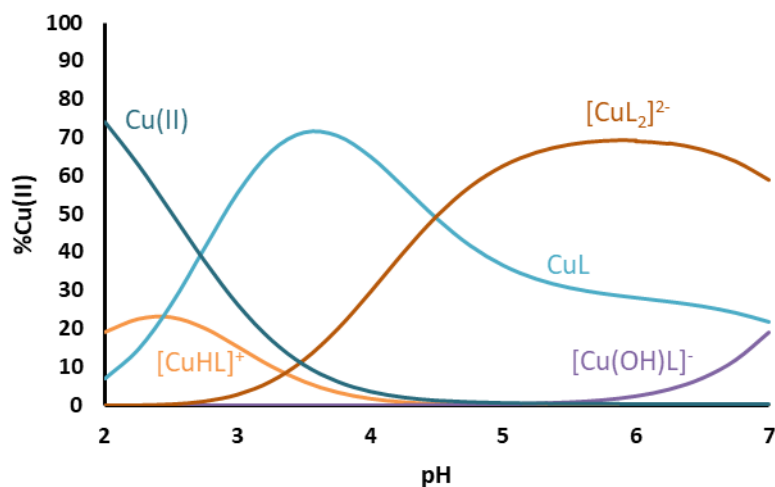
Se observa un excelente ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto, a partir de las constantes dadas en la **tabla 17**, se construyeron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para la relación  $R = 1, 2$  y 4, **figuras 14,15 y 16**.



**Figura 14.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}^+$ - $\text{Cu(II)}$ -ácido malónico ( $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ ), para  $R = 1$ .



**Figura 15.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}^+$ - $\text{Cu(II)}$ -ácido malónico ( $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ ), para  $R = 2$ .



**Figura 16.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H^+$ -Cu(II)- ácido malónico ( $KNO_3$  1.0 M a  $25^\circ C$ ), para  $R = 4$ .

En las **figuras 14, 15 y 16** se observa que la especie CuL es la más abundante para  $R$  1 y 2, presente en el intervalo  $3,5 \leq pH \leq 7$ , siendo para  $R = 4$  la especie  $[CuL_2]^{2-}$  predominante a partir de  $pH = 5$ . Además se puede notar un aumento progresivo de este último complejo a medida que aumenta la relación ligando:metal  $R$ . De manera similar ocurre un incremento leve en la concentración del complejo  $[CuHL]^+$  a  $pH \leq 2,5$ . En lo concerniente a la especie  $Cu[(OH)L]^-$  se observa presente a partir de  $pH = 6,3$ .

A modo comparativo, se muestran en la **tabla 18** los resultados de los valores de las constantes de formación de los complejos del sistema  $H^+$ - Cu(II)-ácido malónico, obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

**Tabla 18.** Valores de las constantes de formación de complejos en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido malónico, en términos de  $\log \beta_{pqr}$  obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía .

| Condiciones                      | $\log \beta_{pqr}$<br>CuL | $\log \beta_{pqr}$<br>[CuHL] <sup>+</sup> | $\log \beta_{pqr}$<br>[(OH)CuL] <sup>-</sup> | $\log \beta_{pqr}$<br>[CuL <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> | Ref.         |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------|
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/<br>30 °C | 5,00                      | -                                         | -                                            | -                                                       | 61           |
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/<br>25 °C | 4,36(4)                   | 6,8(1)                                    | -2,7(1)                                      | 7,11(6)                                                 | Este trabajo |

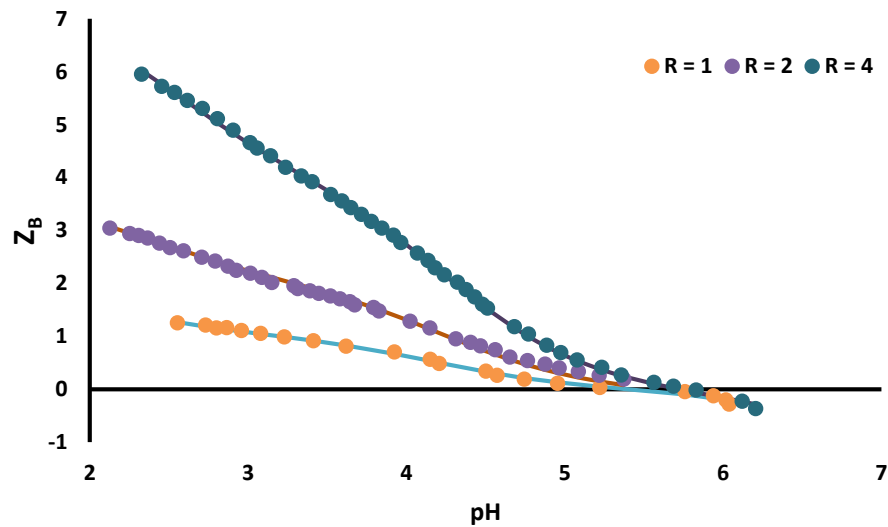
En la tabla anterior solo se encuentra coincidencia con la especie CuL con la reportada en este trabajo. Su constante de formación es bastante parecida.

### 5.2.2 Sistemas $H^+$ - Cu(II)- ácido ftálico

Para el caso del sistema  $H^+$ - Cu(II)- ácido ftálico, fueron obtenidos los complejos, [CuHL]<sup>+</sup>, CuL y la hidroxiespecie [Cu(OH)L]<sup>-</sup>. En la **tabla 19** se muestran los valores de las constantes de formación  $\beta_{pqr}$  obtenidos para este sistema. Los experimentos fueron llevados a cabo empleando distintas relaciones ligando:metal **R**, en la región  $2 \leq pH \leq 5$ . La **figura 17**, muestra la función  $Z_B(pH)$ .

**Tabla 19.** Constantes de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido ftálico en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

| Equilibrios                                                                                            | $\log \beta_{\text{pqr}}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHL}^+$                         | 7,36(4)                   |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$                                         | 3,25(3)                   |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu(OH)L}^- + \text{H}^+$ | -3,23(8)                  |
| Dispersion $\sigma(\text{Z}_\text{B})$                                                                 | 0,044                     |

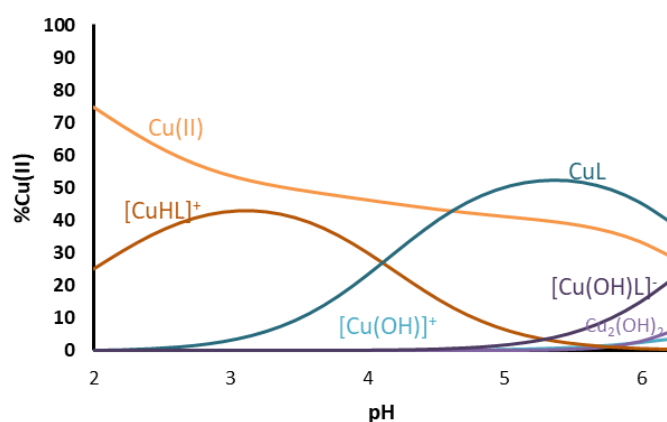


**Figura 17.** Gráfico de  $Z_B$  (pH) para el sistema  $\text{H}^+$  - Cu(II) - ácido ftálico en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

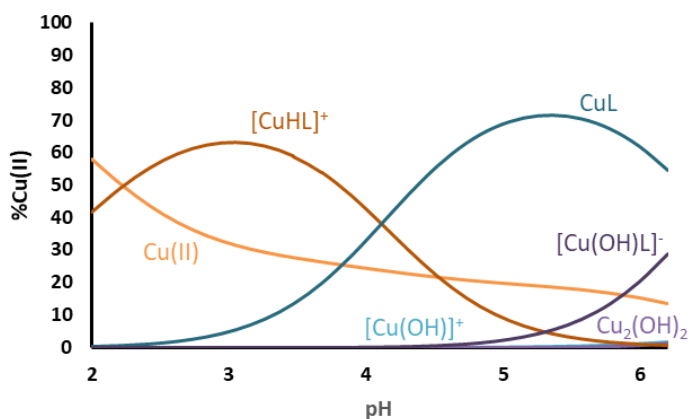
De la gráfica anterior se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto. Se observa que las curvas de las diversas relaciones  $R$  empleadas, tienden a superponerse a  $\text{pH} > 5,5$ , indicando que la formación de los complejos en esa zona de pH se hace independiente de la relación  $R$  empleada. La separación de las

curvas en la zona más ácida se debe a la cantidad de protones involucrados en las reacciones de formación de los complejos formados en este sistema.

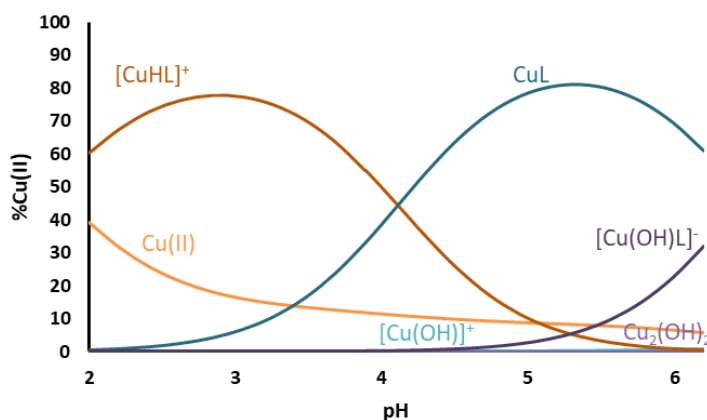
A partir de las constantes de formación dadas en la **tabla 19** se construyeron los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema en las diversas relaciones **R** empleadas, **figuras 18, 19 y 20**.



**Figura 18.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido ftálico ( $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ ), para  $R=1$ .



**Figura 19.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-ácido ftálico ( $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ ), para  $R=2$ .



**Figura 20.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido ftálico ( $KNO_3$  1.0 M a  $25^\circ C$ ), para  $R = 4$ .

De los diagramas de distribución mostrados, se deduce que para cada  $R$  en la zona de pH inferior a 4 el complejo predominante es  $CuHL$ , adicionalmente se puede observar un incremento de la concentración a razón del aumento de la relación ligando:metal. Por otra parte es común de los tres gráficos encontrar al complejo  $CuL$  como el mayoritario a  $pH \geq 4$  y a  $pH \geq 5$  el complejo  $[Cu(OH)L]^-$  se encuentra en menor proporción.

Con fines comparativos, la **tabla 20** muestra en los resultados de los valores de las constantes de formación de los complejos del sistema  $H^+$ - Cu(II)-ácido ftálico, obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

**Tabla 20.** Valores de las constantes de formación de complejos en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido ftálico, en términos de  $\log \beta_{pqr}$  obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

| Condiciones                                     | $\log \beta_{pqr}$<br>CuL | $\log \beta_{pqr}$<br>[CuHL] <sup>+</sup> | $\log \beta_{pqr}$<br>[(OH)CuL] <sup>-</sup> | Ref.            |
|-------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C                   | 3,49                      |                                           |                                              | 51              |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C                   | 3,49                      |                                           |                                              | 57              |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C<br>(polarografía) | 3,03                      |                                           |                                              | 65              |
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C                   | 3,10                      |                                           |                                              | 66              |
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/ 25 °C                   | 3,25(3)                   | 7,36(4)                                   | -3,23(8)                                     | Este<br>trabajo |

En la tabla coincidencia con una sola especie, CuL, y la constante de formación obtenida para la misma en este trabajo es similar a la reportada en la literatura. Se observa además que es la primera vez que son obtenidos complejos en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido ftálico en KNO<sub>3</sub> 1,0 M a 25 °C.

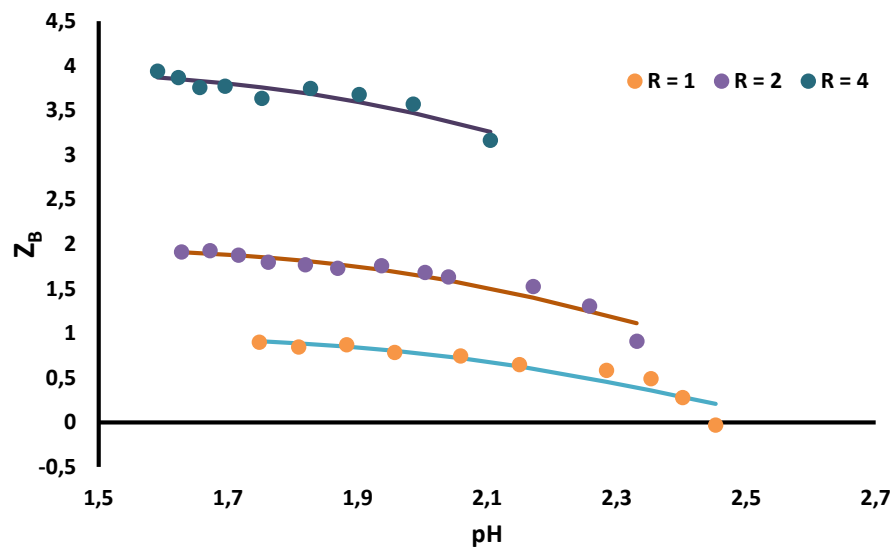
### 5.2.3 Sistemas $H^+$ - Cu(II)- 8 -hidroxiquinolina

Finalmente para el sistema  $H^+$ - Cu(II)- 8 –hidroxiquinolina, el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue la formación de una única especie, [CuL]<sup>+</sup>. En la **tabla 21** se muestra el valor de la constante de formación  $\beta_{pqr}$  obtenida para este sistema. Fueron empleadas varias relaciones **R**, en el intervalo  $1,5 \leq pH \leq 2,5$ .

**Tabla 21.** Constante de formación,  $\log \beta_{\text{pqr}}$  para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

| Equilibrios                                                             | $\log \beta_{\text{pqr}}$ |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{Cu}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{CuL} + \text{H}^+$ | 2,72(4)                   |
| Dispersion $\sigma(\text{Z}_\text{B})$                                  | 0,054                     |

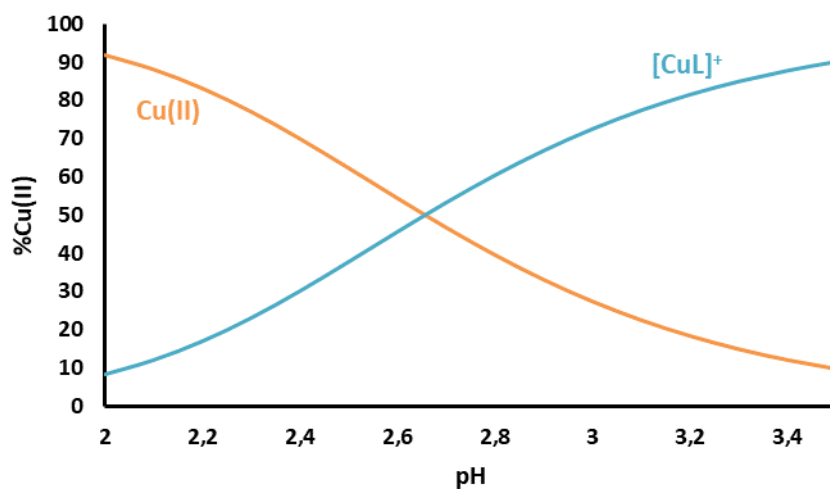
La gráfica de la función  $\text{Z}_\text{B}(\text{pH})$  se muestra en la **figura 21**.



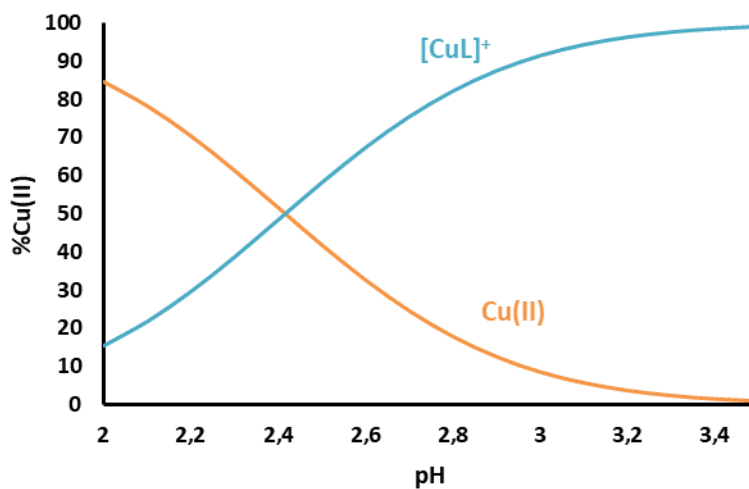
**Figura 21.** Gráfico de  $\text{Z}_\text{B}$  ( $\text{pH}$ ) para el sistema  $\text{H}^+$  - Cu(II) -8 -hidroxiquinolina en  $\text{KNO}_3$  1,0 M a 25 °C.

De la gráfica anterior se observa que las curvas se separan conforme aumenta la relación  $R$ , además el corto intervalo de pH de trabajo, esto es debido a precipitación local en la realización de los experimentos.

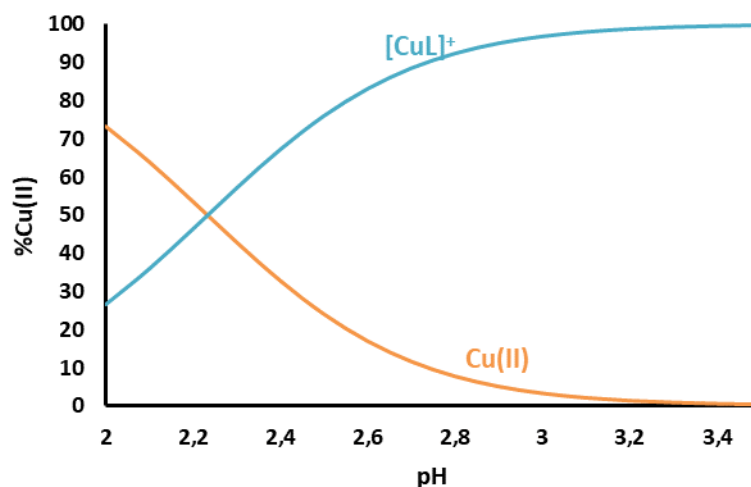
Empleando el valor de la constante de formación de la única especie obtenida, **tabla 21** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema para las diversas relaciones **R** empleadas, **figuras 22, 23 y 24**.



**Figura 22.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina ( $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ ), para  $R = 1$ .



**Figura 23.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina ( $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ ), para  $R=2$ .



**Figura 24.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina ( $\text{KNO}_3$  1.0 M a  $25^\circ\text{C}$ ), para  $R = 4$ .

De los diagramas anteriores se observa una gran cantidad de metal libre y un incremento de la concentración del complejo  $[\text{CuL}]^+$ , al aumentar la relación  $R$ .

Al igual que los sistemas anteriormente descritos, la **tabla 22** muestra a modo comparativos las constantes de formación de los complejos del sistema  $\text{H}^+$ - Cu(II)-8-hidroxiquinolina, obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

**Tabla 22.** Valores de las constantes de formación de complejos en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina, en términos de  $\log \beta_{pqr}$  obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

| Condiciones                    | $\log \beta_{pqr}$<br>[CuL] <sup>+</sup> | Ref.         |
|--------------------------------|------------------------------------------|--------------|
| KNO <sub>3</sub> 0,1 M/ 25 °C  | 11,68                                    | 55           |
| KNO <sub>3</sub> 0,01 M/ 25 °C | 8,0                                      | 56           |
| KNO <sub>3</sub> 0,01 M/ 25 °C | 10,86                                    | 57           |
| KNO <sub>3</sub> 1,0 M/ 25 °C  | 2,72(4)                                  | Este trabajo |

Se deduce de la tabla anterior que la constante obtenida para la única especie formada es muy diferente la obtenida en este trabajo de las reportadas por los otros autores.

## 6. CONCLUSIONES

- ♦ Se obtuvieron las constantes de formación de los complejos de los sistemas  $H^+$ -Cu(II)- ácido malónico,  $H^+$ -Cu(II)-ácido ftálico y  $H^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina en medio iónico de  $KNO_3$  1,0 M a 25 °C, mediante las medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ , empleando el programa de mínimos cuadrados, LETAGROP.
- ♦ Se determinaron las constantes de acidez de todos los ligandos de estudio: ácido malónico ( $H_2L$ ), ácido ftálico ( $H_2L$ ) y la 8-Hidroxiquinolina ( $HL$ ) en  $KNO_3$  1,0 M a 25 °C, siendo para el ácido malónico  $H_2L/HL^-$   $pKa1= 2,35(2)$ ;  $H_2L/L^{2-}$   $pKa2 = 4,75(2)$  ; para el ácido ftálico  $H_2L/HL^-$   $pKa1=2,58(2)$ ;  $H_2L/L^{2-}$   $pKa2 = 4,34(2)$  y para la 8-hidroxiquinolina  $H_2L^+/HL^-$   $pKa= 5,03 (3)$  .Los valores obtenidos en este trabajo son similares a los reportados en la literatura.
- ♦ Se determinaron las constantes de formación de complejos formados en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ácido malónico, empleando medidas de  $emf(H)$ , obteniendo los siguientes complejos:  $[CuHL]^+$  ( $\log \beta_{pqr}=6,8(1)$ ),  $CuL$  ( $\log \beta_{pqr}= 4,36(4)$ ),  $[CuL_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqr}=7,11(6)$ ) y  $[Cu(OH)L]^-$  ( $\log \beta_{pqr}=-2,7(1)$ ).
- ♦ Se determinaron las constantes de formación de complejos formados en el sistema  $H^+$ -Cu(II)-ftálico, empleando medidas de  $emf(H)$ , generando los siguientes complejos:  $CuHL^+$  ( $\log \beta_{pqr}= 7,36(4)$ ),  $CuL$  ( $\log \beta_{pqr}= 3,25(3)$ ) y  $Cu(OH)L^-$  ( $\log \beta_{pqr}=-3,23(8)$ ).
- ♦ Para el sistema  $H^+$ -Cu(II)-8-hidroxiquinolina se obtuvo solo un complejo,  $[CuL]^+$  ( $\log \beta_{pqr}=2,72(4)$ ).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Weeks ME. Discovery of the Elements. J. Chem. Educ. 6<sup>a</sup> ed. USA. (1960).
2. Cotton FA, Wilkison G. Química Inorgánica Avanzada. México: Limusa. (2001).
3. Liptrop GF. Química Inorgánica Moderna. 4<sup>a</sup> ed. México: Editorial Continental. (1983).
4. Kleinberg J, Argersinger W.J, Griswold E. Química Inorgánica: un curso avanzado de química inorgánica para estudiantes de ciencia e ingeniería. Barcelona (España): Editorial Reverté. (1963).
5. Official Site of Copper Development Association, Inc. [Internet]. New York (USA); [actualizada 09 marzo de 2014; acceso 4 de octubre de 2016]. General, Atomic and Crystallographic Properties and Features of Copper. Página web: [https://www.copper.org/resources/properties/atomic\\_properties.html](https://www.copper.org/resources/properties/atomic_properties.html)
6. Housecroft CE, Sharpe A. G. Química Inorgánica. 2<sup>a</sup> ed. Madrid: Pearson Education. (2006).
7. Garribba E, Micera G. Complexation of Copper Ion with Tetraglycine as Followed by Electronic Absorption Spectroscopy. J. Chem. Educ. 84(5), 832-834. (2007).
8. Atkins PW, Overton TL, Rourke JP, Well MT, Armstrong FA. Inorganic Chemistry. 5<sup>a</sup> ed. Oxford: Oxford University Press. (2010).

9. Shoukry AA, Mohamed MA, Shoukry MM. Binary and Ternary Complexes of Copper(II) involving N,N,N. J. Solution Chem., 35, 853-868. (2006).
10. Yasumatsu N. Antidiabetic copper(II)-picolinate: impact of the first transition metal in the metallopicolinate complexes. Bioorg. Med. Chem., 15, 4917-4922. (2007).
11. House JE. Inorganic Chemistry, 2<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier. (2013).
12. Rayner, Cahan G. Química Inorgánica Descriptiva, 2<sup>a</sup> ed. México: Pearson Educación. (2000).
13. Hernandez L. Complejos ternarios de cobre (ii) con los ácidos picolínico y dipicolínico con aminoácidos. [Tesis Doctoral]. Sarteneja. Universidad Simón Bolívar, s.n. (2016).
14. Sylva RN, Davison MR., The hydrolysis of metal ions. Part 1. Copper(II). J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2. 232-235. (1979).
15. Rigano C, De Robertis A, Sammartano S. Computer analysis of equilibrium data in solution. A method for computing the formation constants of two mass balance systems, from potentiometric measurements, applied to the hydrolysis of copper(II). Transition Met. Chem. 10(1), 1-4. (1985).
16. Ohtaki H., Kawai T. Ionic equilibria in mixed solvents. VII. Hydrolysis of copper(II) ion in dioxane-water mixtures contain 3M (Li)ClO<sub>4</sub> as an ionic medium. Bull. Chem. Soc. Jpn, 45(6), 1735-1738. (1972).
17. Childs CW. A potentiometric study of equilibria in aqueous divalent metal orthophosphate solutions. Inorg. Chem., 9(11), 2465-2469. (1970).

18. Paulson AJ, Kester DR. Copper(II) ion hydrolysis in aqueous solution. J. Solution Chem. 9. 269-277. (1980).
19. Kakihana H, Amaya T, Maeda M. The hydrolysis of the copper  $^{2+}$  ion in heavy water, Bull. Chem. Soc. Jpn, 43(10), 3155-3158. (1970).
20. Achenza F. Ann. Chim. Roma (Italia), 48, 565 (1958).
21. Arena G, Cali R, Rizzarelli E, Sammartano S. Thermodynamic study on the formation of the cupric ion hydrolytic species. Thermochim. Acta, 16(3), 315-321. (1976).
22. Berecki-Biedermann C. The hydrolysis of metal ions. XIII. The hydrolysis of the cupric ion. Arkiv. Kemi, 9, 175. (1956).
23. Merck Sharp & Dohme Co. (MSD) [Internet]. (Venezuela); [actualizada 2016; acceso octubre de 2016]. Página web: [http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/8Hidroxiquinole%C3%ADna,MDA\\_CH-EM-107098#anchor\\_MSD](http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/8Hidroxiquinole%C3%ADna,MDA_CH-EM-107098#anchor_MSD).
24. Ribero I. Estudio de formación de los complejos ternarios de níquel (II) con 8-hidroxiquinolina y los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular (oxalato, citrato, fosfato y lactato), [TEG], Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2015).

25. Prachayasittikul V, Prachayasittikul S, Ruchirawat S, Prachayasittikul V. 8-Hydroxyquinolines: a review of their metal chelating properties and medicinal applications, *Drug Des Devel Ther.*, 7: 1157–1178 (2013).
26. Anderegg G. Chelate Complexes with Methylmercury and Phenylmercury Cations. *Helv. Chim. Acta*, 57, 1340 (1974).
27. Sylva RN, Davidson MR. The Hydrolysis of Metal Ions. Part 1. Copper(II), *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2, 232-235 (1979).
28. Beyer H, Walter W. *Manual de Química Orgánica*. 19<sup>a</sup> ed. Barcelona (España): Editorial Reverté, (1987).
29. Saludnatural [Internet]. Santa Fe (Argentina); [actualizada 23 de agosto de 2010; acceso 10 de agosto de 2016]. Página web: <http://saludnatural.webnode.com.ar/por-donde-empezamos/segunda-etapa/acido-malonico/>
30. MacFaddin J.F., *Pruebas Bioquímicas para la Identificación de Bacterias de Importancia Clínica*. 3<sup>a</sup> Ed. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana (2003).
31. Mohan M, Bancroft D, Abbott E. Thermodynamic study of the formation of some mixed-ligand complexes of copper (II). *Inorg.Chem.*, 18, 344 (1979).
32. Jain A., Sharma R., Chaturvedi G. *Pol. J. Chem.*, 52, 259 (1978).
33. Grasso M., Musumeci S., Rizzarelli E. *Ann. Chim. Roma (Italia)*, 70, 193 (1980).
34. Feng Zhang, Qitao Liu, *Chem. J. of Chin. Univ.*, 306 (1987).

35. Ikegami H, Ito Y, Suzuki Y. Stability Constants of Scandium Complexes. II. Dicarboxylate Complexes Species. Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3426 (1984).
36. Sachan N, Chandel C, Gupta. Chem Scr, 20, 111 (1982).
37. Vanni A, Ostacoli G., Roletto E. Complessi formati dallo ione uranile in soluzione acquosa con acidi bicarbossilici serie satura. [Complejos formados a partir del ión uranilo en solución acuosa con ácidos bicarboxílicos de series saturadas]. Ann. Chim. Roma (Italia), 59, 847 (1969).
38. Rajan K, Martell AJ. Equilibrium studies of uranyl complexes—IV Reactions with carboxylic acids. Inorg. Nucl. Chem., 29, 523 (1967).
39. Powell J, Farrell L, Neillie W, Russell R. Stability trends of 1:1 and 2:1 dialkylmalonato rare-earth chelates. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2223 (1968).
40. Speight JG., Chemical Process Design Handbook. 1a ed. New York: McGraw-Hill. p. 461- 463 (2002).
41. Jezowska-Bojczuk M, Kozłowski H. Potentiometric and spectroscopic studies on oxovanadium(IV) complexes of salicylic acid and catechol and some derivatives. J. Chem. Soc., Dalton Trans, 2903 (1990).
42. Powell K.J., Pettit L.D. IUPAC Stability Constants Database. Academic Software, Otley (1997).
43. M. Gonçalves. Estudio de los complejos de vanadio (III) con los ácidos 6-metilpiconílico, salicílico y ftálico por medio de medidas emf(H) y espectroscopia

UV-vis, en KCl 3,0 M a 25 °C. [TEG], Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2007).

44. Barrera I., Complejos ternarios de níquel (II) con ácido dipicolínico y los ácidos oxálicos, malónico, ftálico y salicílico estudiados en NaCl 1,0 M a 25°C. [TEG], Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2015).
45. Royal Society of Chemistry [Internet]. Cambridge (UK); [actualizada 2015; acceso junio de 2016]. Página web: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9940.html>.
46. Nikolskii B, Krylov L, Zakhvataev B. Radiokhim., 15, 6, 804 (1973).
47. Azab H, Bull. Soc. Chim. Fr., I, 265 (1987).
48. Shoukry M, Khairy E, Saeed A. Mixed-ligand complexes of palladium (II) with diethylenetriamine J. Coord. Chem., 17, 305 (1988).
49. Azab H, Hassan R, Ibrahim S. Ann. Chim. Roma (Italia), 76, 221 (1986).
50. Daniele P, Robertis A. Ann. Chim. Roma (Italia), 73, 619 (1983).
51. Venkatnarayana G, Swamy S. Indian J. Chem., 23A, 501 (1984).
52. Zakharova E, Kumok V, Zhur. Obshch. Khim., 38, 9, 1922 (1968).
53. Rajan K. Diss. Illinois Ins. Tech (1964).
54. Yasuda M, Suzuki K, Yamasaki K. J. Phys. Chem., 60, 1649 (1956).

55. Nagar R. Syntheses, characterization, and microbial activity of some transition metal complexes involving potentially active O and N donor heterocyclic ligands. *J. Inorg. Biochem.*, 40, 349 (1990).
56. Van den Berg C, Kramer J. *Anal. Chim. Acta*, 106, 113 (1979).
57. Narayana G, Swamy S. *Indian J. Chem.*, 27A, 613 (1988).
58. Azab H, E-Nady A. Ternary complexes in solution. Comparison of the coordination tendency of some polybasic oxygen acids toward the binary complexes of Cu(II) and AMP, ADP or ATP. *Monatsh. Chem.*, 124, 637 (1993).
59. Mohan M, Bancroft D, Abbott E. Thermodynamic study of the formation of some mixed-ligand complexes of copper (II). *Inorg. Chem.*, 18, 344 (1979).
60. Khurana S, Nigam I. Mixed ligand complex formation by copper ion: Stability constants of copper-oxalate-malonate, copper-oxalate-succinate and copper-oxalate-maleate complexes. *Aust. J. Chem.* 28, 1617 (1975).
61. Shah S, Gupta C. *Talanta*, 27, 823 (1980).
62. Amico P, Daniele P, Ostacoli G. *Ann. Chim. Roma (Italia)*, 73, 253 (1983).
63. Amico P, Daniele P, Ostacoli G. Binary and ternary Cu(II) complexes with malonic acid and glycine in water and water-1-propanol mixtures. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 2183 (1981).

64. Powell J, Johnson D. Stability trends of some 1:1 and 2:1 malonato and 1,1-cyclobutanedicarboxylato cobalt, nickel, copper and zinc chelates. J. Chromatography, 44, 212 (1969).
65. Azab H, Hassan R, Ibrahim S. Ann. Chim. Roma (Italia), 76, 221 (1986).
66. Yasuda M, Suzuki K, Yamasaki K. J. Phys. Chem., 60, 1649 (1956).
67. Harris DC. Quantitative Chemical Analysis, 8<sup>a</sup> ed. New York: W.H. Freedman and Company (2010).
68. Martínez JD. Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos. [Trabajo Ascenso a la categoría de Asistente], Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2010).
69. Meinsser HP, Tester JW. Activity Coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop, 11, 128-133 (1972).
70. Bidermann G, Sillén L. Arkiv Kemi., 5, 425 (1953).
71. Sillén LG. "Master Variables and Activity Scales" in Advances in Inorganic Chemistry Series, 65(3), 45 (1967).
72. Basolo F, Johnson R. Química de los Compuestos de Coordinación. Barcelona (España): Editorial Reverté (1976).
73. Araujo ML. Complejos del ion de valencia mixta,  $V_2O_3^{3+}$  con los AcidosNitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C. [Trabajo de Ascenso a

la categoría Prof. Asociado], Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2002).

- 74.** Sarmiento LE, Rodríguez M, Echevarria L, Lubes V. Speciation of the Vanadium(III) Complexes with 1,10-Phenantroline, 2,2'-Bipyridine and 8-Hydroxyquinoline. J. Solution Chem, 39, 1484-1491 (2010).
- 75.** Ekberg C, Brown PL. Hydrolysis of Metal Ions., vol.1, Weinheim (Alemania): Wiley-VCH (2016).
- 76.** Sillén GL, Warquist O. Arkiv. Kemi, 31, 315 (1962).

## 8. APÉNDICE

8.1 Datos para el sistema  $H^+$ -ácido malónico en  $KNO_3$  1,0 M a 25 °C

| V (KOH) mL | E (mV) | pH     | $Z_L$  | $Z_L^*$ | $Z_L^*-Z_L$ |
|------------|--------|--------|--------|---------|-------------|
| 0          | 287,7  | 1,7042 | 1,7952 | 1,8165  | 0,0214      |
| 1          | 283,9  | 1,7681 | 1,8076 | 1,7934  | -0,0142     |
| 2          | 280    | 1,8338 | 1,791  | 1,7674  | -0,0236     |
| 3,1        | 275,7  | 1,9063 | 1,7329 | 1,7362  | 0,0033      |
| 4          | 271,4  | 1,9788 | 1,7069 | 1,7024  | -0,0045     |
| 5          | 266,4  | 2,0632 | 1,649  | 1,66    | 0,011       |
| 6          | 260,3  | 2,1661 | 1,5982 | 1,6046  | 0,0064      |
| 6,5        | 257    | 2,2218 | 1,5624 | 1,5732  | 0,0108      |
| 7          | 252,8  | 2,2927 | 1,5427 | 1,5324  | -0,0103     |
| 7,5        | 248,8  | 2,3603 | 1,4979 | 1,493   | -0,0049     |
| 8          | 244,6  | 2,4312 | 1,4426 | 1,4516  | 0,009       |
| 8,5        | 239,2  | 2,5224 | 1,3969 | 1,399   | 0,0021      |
| 8,7        | 236,7  | 2,5647 | 1,3788 | 1,3752  | -0,0036     |
| 9          | 233,7  | 2,6154 | 1,3324 | 1,3472  | 0,0148      |
| 9,3        | 228,6  | 2,7015 | 1,3099 | 1,3017  | -0,0082     |
| 9,5        | 225,7  | 2,7504 | 1,2817 | 1,2771  | -0,0047     |
| 9,8        | 220,7  | 2,8349 | 1,2394 | 1,2368  | -0,0026     |
| 10         | 216,9  | 2,8991 | 1,2101 | 1,2083  | -0,0018     |
| 10,2       | 213,1  | 2,9634 | 1,1763 | 1,1816  | 0,0053      |
| 10,5       | 206,7  | 3,0716 | 1,1224 | 1,1405  | 0,0181      |
| 10,7       | 197,4  | 3,2288 | 1,1038 | 1,0886  | -0,0152     |
| 10,9       | 190,6  | 3,3437 | 1,0644 | 1,0551  | -0,0093     |
| 11         | 186,7  | 3,4096 | 1,0439 | 1,0371  | -0,0069     |
| 11,2       | 177,2  | 3,5702 | 1,0018 | 0,995   | -0,0068     |
| 11,4       | 166,2  | 3,7562 | 0,9551 | 0,9455  | -0,0096     |
| 11,6       | 153,6  | 3,9692 | 0,9039 | 0,8807  | -0,0232     |
| 12         | 137,3  | 4,2447 | 0,7865 | 0,7734  | -0,0132     |
| 12,2       | 129,4  | 4,3783 | 0,726  | 0,7097  | -0,0164     |
| 12,4       | 126    | 4,4358 | 0,6638 | 0,68    | 0,0162      |
| 12,7       | 115,2  | 4,6183 | 0,5713 | 0,5789  | 0,0076      |
| 12,9       | 109,2  | 4,7198 | 0,509  | 0,5199  | 0,0109      |
| 13         | 102,8  | 4,828  | 0,4782 | 0,4568  | -0,0214     |
| 13,3       | 95,3   | 4,9547 | 0,3841 | 0,3851  | 0,0009      |

|      |      |        |        |        |         |
|------|------|--------|--------|--------|---------|
| 13,5 | 91   | 5,0274 | 0,3213 | 0,346  | 0,0247  |
| 13,7 | 80,8 | 5,1999 | 0,2587 | 0,262  | 0,0033  |
| 14   | 65,4 | 5,4602 | 0,1645 | 0,1629 | -0,0016 |
| 14,3 | 41,9 | 5,8575 | 0,0701 | 0,0723 | 0,0022  |
| 14,5 | 26,6 | 6,1161 | 0,0071 | 0,0412 | 0,0341  |
|      |      |        |        |        |         |

## 8.2 Datos para el sistema $H^+$ -ácido ftálico en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C

| V (KOH) mL | E (mV) | pH     | $Z_L$  | $Z_L^*$ | $Z_L^*-Z_L$ |
|------------|--------|--------|--------|---------|-------------|
| 5          | 241,2  | 2,4019 | 1,5863 | 1,5792  | -0,0071     |
| 5,5        | 235,5  | 2,4934 | 1,5415 | 1,5248  | -0,0167     |
| 6          | 230,8  | 2,5695 | 1,461  | 1,4784  | 0,0174      |
| 6,5        | 224,1  | 2,6788 | 1,3957 | 1,4111  | 0,0154      |
| 7          | 216,7  | 2,8006 | 1,318  | 1,3372  | 0,0192      |
| 7,5        | 206,8  | 2,9648 | 1,2396 | 1,2421  | 0,0026      |
| 7,7        | 203,2  | 3,0247 | 1,1988 | 1,2092  | 0,0105      |
| 8          | 196    | 3,1449 | 1,141  | 1,1462  | 0,0051      |
| 8,2        | 190,7  | 3,2336 | 1,0994 | 1,1019  | 0,0025      |
| 8,4        | 183,7  | 3,351  | 1,059  | 1,0455  | -0,0135     |
| 8,7        | 172,2  | 3,5444 | 0,9907 | 0,9546  | -0,0361     |
| 8,9        | 167,5  | 3,6235 | 0,9352 | 0,9168  | -0,0184     |
| 9          | 163    | 3,6993 | 0,91   | 0,8796  | -0,0303     |
| 9,1        | 159,4  | 3,76   | 0,8827 | 0,849   | -0,0336     |
| 9,2        | 154,8  | 3,8376 | 0,8558 | 0,8086  | -0,0472     |
| 9,4        | 152,2  | 3,8814 | 0,7948 | 0,785   | -0,0098     |
| 9,5        | 149,6  | 3,9253 | 0,7652 | 0,7609  | -0,0044     |
| 9,7        | 143,5  | 4,0283 | 0,7061 | 0,7022  | -0,004      |
| 9,8        | 139,2  | 4,1009 | 0,6769 | 0,6592  | -0,0177     |
| 10         | 134,8  | 4,1752 | 0,6157 | 0,6143  | -0,0014     |
| 10,2       | 128,7  | 4,2782 | 0,5548 | 0,551   | -0,0038     |
| 10,4       | 123,4  | 4,3677 | 0,4931 | 0,4961  | 0,003       |
| 10,6       | 118,4  | 4,4522 | 0,4311 | 0,4452  | 0,0141      |
| 10,7       | 115,5  | 4,5012 | 0,4001 | 0,4164  | 0,0163      |
| 10,8       | 111,3  | 4,5722 | 0,3692 | 0,376   | 0,0068      |
| 11         | 107    | 4,6447 | 0,3066 | 0,3367  | 0,0301      |

|      |       |        |        |        |        |
|------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 11,1 | 102,1 | 4,7275 | 0,2756 | 0,2947 | 0,0191 |
| 11,2 | 98,7  | 4,785  | 0,2443 | 0,2675 | 0,0231 |
| 11,3 | 94,8  | 4,8509 | 0,2131 | 0,2384 | 0,0253 |
| 11,5 | 84,8  | 5,02   | 0,1505 | 0,1744 | 0,0239 |
| 11,6 | 74,7  | 5,1907 | 0,1194 | 0,1245 | 0,0051 |
| 11,7 | 66,3  | 5,3327 | 0,0881 | 0,0929 | 0,0048 |

### 8.3 Datos para el sistema $H^+$ -8-Hidroxiquinolina en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C

| V (KOH) mL | E (mV) | pH     | $Z_L$   | $Z_L^*$ | $Z_L^*-Z_L$ |
|------------|--------|--------|---------|---------|-------------|
| 7,5        | 232,1  | 2,81   | 1,0045  | 0,994   | -0,0105     |
| 7,8        | 220,8  | 3,0039 | 1,0008  | 0,9906  | -0,0102     |
| 8          | 211,5  | 3,1627 | 0,9876  | 0,9866  | -0,001      |
| 8,3        | 187,8  | 3,5655 | 0,9617  | 0,9667  | 0,005       |
| 8,5        | 165,9  | 3,9366 | 0,9244  | 0,9251  | 0,0007      |
| 8,6        | 155,7  | 4,1092 | 0,899   | 0,8925  | -0,0066     |
| 9          | 132,1  | 4,5086 | 0,7799  | 0,7679  | -0,012      |
| 9,1        | 126,7  | 4,5998 | 0,7491  | 0,7284  | -0,0207     |
| 9,4        | 114,6  | 4,8044 | 0,6554  | 0,6261  | -0,0293     |
| 9,5        | 111,8  | 4,8517 | 0,6239  | 0,6002  | -0,0237     |
| 9,6        | 108,6  | 4,9058 | 0,5925  | 0,57    | -0,0224     |
| 9,9        | 98,4   | 5,0783 | 0,4979  | 0,4713  | -0,0266     |
| 10         | 94,2   | 5,1493 | 0,4663  | 0,4308  | -0,0355     |
| 10,2       | 90,1   | 5,2186 | 0,403   | 0,3922  | -0,0108     |
| 10,4       | 83,7   | 5,3268 | 0,3397  | 0,3346  | -0,0051     |
| 10,6       | 76,2   | 5,4535 | 0,2764  | 0,273   | -0,0033     |
| 10,7       | 72,5   | 5,5161 | 0,2447  | 0,2454  | 0,0007      |
| 10,8       | 64,9   | 5,6446 | 0,2131  | 0,1948  | -0,0183     |
| 10,9       | 60     | 5,7274 | 0,1814  | 0,1666  | -0,0148     |
| 11         | 57,4   | 5,7713 | 0,1497  | 0,153   | 0,0034      |
| 11,1       | 50,9   | 5,8812 | 0,118   | 0,123   | 0,0051      |
| 11,3       | 34,4   | 6,1602 | 0,0546  | 0,0687  | 0,0142      |
| 11,4       | 16,9   | 6,456  | 0,0229  | 0,036   | 0,0131      |
| 11,5       | -37,2  | 7,3705 | -0,0088 | 0,0045  | 0,0133      |

#### 8.4 Datos para el sistema $\text{H}^+$ -Cu(II)-Ácido malónico en $\text{KNO}_3$ 1,0 M a 25 °C

##### Relación 1:1

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | $Z_B$  | $Z_B^*$ | $Z_B^*-Z_B$ |
|------------|--------|-------|--------|---------|-------------|
| 0          | 275    | 2,016 | 1,7791 | 1,5804  | -0,1988     |
| 0,6        | 271,2  | 2,08  | 1,7031 | 1,5342  | -0,1689     |
| 2          | 264    | 2,203 | 1,2095 | 1,4397  | 0,2302      |
| 2,3        | 261,1  | 2,252 | 1,19   | 1,3991  | 0,2091      |
| 2,6        | 257,7  | 2,31  | 1,1825 | 1,35    | 0,1675      |
| 2,8        | 255,3  | 2,35  | 1,1705 | 1,3146  | 0,1441      |
| 3          | 249,3  | 2,452 | 1,3348 | 1,2232  | -0,1116     |
| 3,9        | 236,4  | 2,67  | 1,1004 | 1,026   | -0,0744     |
| 4,2        | 230,3  | 2,773 | 1,022  | 0,9349  | -0,087      |
| 4,7        | 218,5  | 2,972 | 0,8473 | 0,7693  | -0,0781     |
| 4,8        | 215,9  | 3,016 | 0,805  | 0,7351  | -0,0699     |
| 5          | 212,1  | 3,08  | 0,6938 | 0,6871  | -0,0068     |
| 5,2        | 206    | 3,184 | 0,5992 | 0,6138  | 0,0147      |
| 5,4        | 199,9  | 3,287 | 0,4912 | 0,546   | 0,0548      |
| 5,5        | 192,6  | 3,41  | 0,4593 | 0,4712  | 0,0119      |
| 5,7        | 177,1  | 3,672 | 0,3662 | 0,3362  | -0,03       |
| 6          | 157,5  | 4,003 | 0,1706 | 0,2068  | 0,0362      |
| 6,1        | 124    | 4,57  | 0,1186 | 0,0697  | -0,0488     |

##### Relación 2:1

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | $Z_B$  | $Z_B^*$ | $Z_B^*-Z_B$ |
|------------|--------|-------|--------|---------|-------------|
| 0          | 279,2  | 1,964 | 3,226  | 3,2406  | 0,0146      |
| 1          | 273,2  | 2,058 | 3,0957 | 3,1182  | 0,0226      |
| 1,4        | 270,4  | 2,102 | 3,0542 | 3,0567  | 0,0025      |
| 1,6        | 268,3  | 2,135 | 3,0932 | 3,0085  | -0,0846     |
| 2          | 266,7  | 2,161 | 2,9046 | 2,9719  | 0,0673      |
| 2,5        | 262,3  | 2,232 | 2,8604 | 2,8652  | 0,0048      |

|     |       |       |         |         |         |
|-----|-------|-------|---------|---------|---------|
| 3   | 258,3 | 2,297 | 2,7451  | 2,7631  | 0,018   |
| 3,2 | 256,7 | 2,323 | 2,6872  | 2,7222  | 0,0349  |
| 3,5 | 253,1 | 2,381 | 2,6623  | 2,6279  | -0,0344 |
| 4   | 248,6 | 2,455 | 2,4946  | 2,5088  | 0,0142  |
| 4,5 | 242,4 | 2,557 | 2,3651  | 2,343   | -0,0221 |
| 4,8 | 238,4 | 2,623 | 2,2715  | 2,237   | -0,0345 |
| 5,1 | 234,7 | 2,684 | 2,1497  | 2,1407  | -0,009  |
| 5,3 | 231,8 | 2,733 | 2,0724  | 2,0665  | -0,0059 |
| 5,4 | 229   | 2,779 | 2,0651  | 1,9959  | -0,0692 |
| 5,7 | 224,6 | 2,853 | 1,9249  | 1,8891  | -0,0357 |
| 6,1 | 217,3 | 2,975 | 1,7396  | 1,7219  | -0,0176 |
| 6,3 | 213   | 3,047 | 1,6438  | 1,6298  | -0,014  |
| 6,5 | 209,3 | 3,109 | 1,5316  | 1,5545  | 0,0229  |
| 6,6 | 204,7 | 3,186 | 1,5024  | 1,4652  | -0,0372 |
| 6,8 | 199,2 | 3,279 | 1,3931  | 1,3655  | -0,0275 |
| 7   | 193,8 | 3,37  | 1,2739  | 1,2743  | 0,0004  |
| 7,3 | 182,4 | 3,562 | 1,0971  | 1,0991  | 0,002   |
| 7,5 | 172,6 | 3,727 | 0,9735  | 0,9637  | -0,0098 |
| 7,6 | 163,6 | 3,879 | 0,9167  | 0,8469  | -0,0698 |
| 7,7 | 156,7 | 3,995 | 0,8501  | 0,7618  | -0,0884 |
| 7,9 | 146,1 | 4,174 | 0,7057  | 0,6373  | -0,0684 |
| 8,2 | 122,5 | 4,573 | 0,4846  | 0,3895  | -0,0951 |
| 8,3 | 116,2 | 4,68  | 0,4078  | 0,3324  | -0,0755 |
| 8,4 | 112,3 | 4,746 | 0,3299  | 0,2993  | -0,0306 |
| 8,6 | 87    | 5,174 | 0,1762  | 0,1279  | -0,0484 |
| 8,8 | 63    | 5,579 | 0,0196  | 0,0203  | 0,0007  |
| 9   | 38    | 6,002 | -0,138  | -0,0806 | 0,0574  |
| 9,1 | 10,4  | 6,468 | -0,2169 | -0,2379 | -0,021  |
| 9,3 | -12,9 | 6,862 | -0,375  | -0,424  | -0,049  |
| 9,7 | -24,7 | 7,062 | -0,6916 | -0,528  | 0,1636  |
| 9,8 | -27,3 | 7,106 | -0,7707 | -0,5508 | 0,2199  |
| 9,9 | -30,8 | 7,165 | -0,8498 | -0,5811 | 0,2687  |

#### **Relación 4:1**

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | Z <sub>B</sub> | Z <sub>B</sub> * | Z <sub>B</sub> *-Z <sub>B</sub> |
|------------|--------|-------|----------------|------------------|---------------------------------|
| 0          | 275,3  | 2,004 | 6,7322         | 6,4729           | -0,2593                         |
| 1          | 270,7  | 2,082 | 6,489          | 6,278            | -0,211                          |

|      |       |       |        |        |         |
|------|-------|-------|--------|--------|---------|
| 2,5  | 267,7 | 2,134 | 5,5698 | 6,1464 | 0,5765  |
| 3    | 259,7 | 2,269 | 5,9355 | 5,7679 | -0,1676 |
| 4    | 254,4 | 2,359 | 5,5111 | 5,511  | 0       |
| 4,3  | 252,3 | 2,394 | 5,4045 | 5,408  | 0,0035  |
| 4,7  | 249   | 2,45  | 5,2767 | 5,2457 | -0,031  |
| 5    | 246,8 | 2,487 | 5,1521 | 5,1382 | -0,0138 |
| 5,5  | 242,4 | 2,562 | 4,959  | 4,9254 | -0,0336 |
| 6    | 237,9 | 2,638 | 4,7395 | 4,7132 | -0,0262 |
| 6,5  | 233,7 | 2,709 | 4,4831 | 4,5223 | 0,0392  |
| 7    | 228   | 2,805 | 4,2477 | 4,2753 | 0,0275  |
| 7,5  | 222,2 | 2,903 | 3,9836 | 4,041  | 0,0574  |
| 7,7  | 220   | 2,94  | 3,8681 | 3,957  | 0,0889  |
| 7,8  | 218,1 | 2,972 | 3,8239 | 3,8861 | 0,0622  |
| 8,1  | 213,4 | 3,052 | 3,6623 | 3,7193 | 0,057   |
| 8,3  | 210,9 | 3,094 | 3,5388 | 3,6354 | 0,0966  |
| 8,8  | 201,2 | 3,258 | 3,2526 | 3,3357 | 0,0832  |
| 9,1  | 194,1 | 3,378 | 3,0734 | 3,1391 | 0,0658  |
| 9,3  | 190,3 | 3,442 | 2,9401 | 3,0403 | 0,1002  |
| 9,5  | 184,1 | 3,547 | 2,816  | 2,8855 | 0,0694  |
| 9,7  | 178,9 | 3,635 | 2,6806 | 2,7607 | 0,0801  |
| 9,8  | 174,7 | 3,706 | 2,617  | 2,6617 | 0,0447  |
| 9,9  | 171,6 | 3,758 | 2,5478 | 2,5895 | 0,0418  |
| 10   | 169,8 | 3,789 | 2,4737 | 2,548  | 0,0743  |
| 10,1 | 164,8 | 3,873 | 2,4074 | 2,432  | 0,0246  |
| 10,3 | 158,3 | 3,983 | 2,2623 | 2,2808 | 0,0185  |
| 10,4 | 155   | 4,039 | 2,1887 | 2,2033 | 0,0146  |
| 10,5 | 149,1 | 4,139 | 2,1179 | 2,0624 | -0,0555 |
| 10,6 | 146,7 | 4,179 | 2,0415 | 2,0045 | -0,037  |
| 10,7 | 143,3 | 4,237 | 1,9659 | 1,9214 | -0,0445 |
| 10,9 | 136,4 | 4,353 | 1,8135 | 1,7497 | -0,0638 |
| 11   | 133,5 | 4,403 | 1,7363 | 1,6765 | -0,0598 |
| 11,2 | 126,5 | 4,521 | 1,582  | 1,4979 | -0,0841 |
| 11,4 | 122,3 | 4,592 | 1,4254 | 1,3906 | -0,0348 |
| 11,5 | 119,2 | 4,644 | 1,3474 | 1,3116 | -0,0357 |
| 11,6 | 115,1 | 4,714 | 1,2696 | 1,2082 | -0,0614 |
| 11,7 | 112,3 | 4,761 | 1,1912 | 1,1386 | -0,0525 |
| 12   | 102,4 | 4,928 | 0,9557 | 0,9038 | -0,0519 |
| 12,1 | 100,9 | 4,954 | 0,8767 | 0,8702 | -0,0065 |
| 12,4 | 92,4  | 5,097 | 0,6401 | 0,692  | 0,0519  |
| 12,6 | 80,5  | 5,298 | 0,4828 | 0,4821 | -0,0007 |

|      |       |       |         |         |         |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|
| 12,7 | 76    | 5,375 | 0,4039  | 0,4155  | 0,0116  |
| 12,8 | 70,9  | 5,461 | 0,3249  | 0,3479  | 0,023   |
| 13   | 54    | 5,746 | 0,167   | 0,1766  | 0,0096  |
| 13,2 | 30,9  | 6,137 | 0,0088  | 0,0273  | 0,0185  |
| 13,5 | -39,5 | 7,327 | -0,2287 | -0,46   | -0,2313 |
| 13,7 | -51,7 | 7,533 | -0,3873 | -0,5733 | -0,186  |
| 13,9 | -55,9 | 7,604 | -0,5459 | -0,6114 | -0,0655 |
| 14   | -58,1 | 7,641 | -0,6252 | -0,6309 | -0,0057 |

### 8.5 Datos para el sistema $H^+$ -Cu(II)-Ácido ftálico en $KNO_3$ 1,0 M a 25 °C

#### Relación 1:1

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | $Z_B$   | $Z_B^*$ | $Z_B^*-Z_B$ |
|------------|--------|-------|---------|---------|-------------|
| 2          | 243,6  | 2,553 | 1,2543  | 1,2661  | 0,0118      |
| 2,5        | 233,1  | 2,731 | 1,2132  | 1,1855  | -0,0277     |
| 2,7        | 229,1  | 2,798 | 1,1568  | 1,1567  | -0,0001     |
| 2,8        | 225,2  | 2,864 | 1,1643  | 1,1294  | -0,0349     |
| 3          | 219,7  | 2,957 | 1,1075  | 1,0924  | -0,0151     |
| 3,2        | 212,6  | 3,077 | 1,0527  | 1,0463  | -0,0064     |
| 3,4        | 203,7  | 3,228 | 0,9903  | 0,9895  | -0,0007     |
| 3,6        | 192,8  | 3,412 | 0,9125  | 0,9177  | 0,0052      |
| 3,8        | 180,7  | 3,617 | 0,8116  | 0,8292  | 0,0175      |
| 4          | 162,6  | 3,922 | 0,7019  | 0,671   | -0,0309     |
| 4,2        | 149,2  | 4,149 | 0,5629  | 0,5374  | -0,0255     |
| 4,3        | 145,9  | 4,205 | 0,487   | 0,5037  | 0,0167      |
| 4,5        | 128,4  | 4,501 | 0,3409  | 0,3322  | -0,0087     |
| 4,6        | 124,2  | 4,572 | 0,2636  | 0,295   | 0,0314      |
| 4,7        | 114    | 4,744 | 0,1879  | 0,2134  | 0,0255      |
| 4,8        | 101,6  | 4,954 | 0,1115  | 0,1318  | 0,0204      |
| 4,9        | 85,8   | 5,221 | 0,0343  | 0,0501  | 0,0158      |
| 5          | 54,1   | 5,757 | -0,0432 | -0,1003 | -0,0571     |
| 5,1        | 43,4   | 5,938 | -0,1222 | -0,169  | -0,0467     |
| 5,2        | 38,7   | 6,017 | -0,2014 | -0,2045 | -0,0032     |
| 5,3        | 37,5   | 6,037 | -0,2806 | -0,2142 | 0,0665      |

**Relación 2:1**

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | Z <sub>B</sub> | Z <sub>B</sub> <sup>*</sup> | Z <sub>B</sub> <sup>*</sup> -Z <sub>B</sub> |
|------------|--------|-------|----------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| 0          | 257,8  | 2,126 | 3,044          | 3,0725                      | 0,0285                                      |
| 1,1        | 250,1  | 2,251 | 2,9397         | 2,9526                      | 0,0129                                      |
| 1,5        | 246,7  | 2,307 | 2,9053         | 2,8983                      | -0,007                                      |
| 1,9        | 243,1  | 2,365 | 2,8572         | 2,8399                      | -0,0173                                     |
| 2,4        | 238,6  | 2,439 | 2,7593         | 2,7664                      | 0,0071                                      |
| 2,8        | 234,6  | 2,505 | 2,6737         | 2,7007                      | 0,027                                       |
| 3,2        | 229,4  | 2,591 | 2,6117         | 2,6155                      | 0,0038                                      |
| 3,7        | 222,5  | 2,706 | 2,4945         | 2,5045                      | 0,01                                        |
| 4          | 217,4  | 2,791 | 2,4236         | 2,4246                      | 0,001                                       |
| 4,3        | 212,6  | 2,872 | 2,3219         | 2,3515                      | 0,0296                                      |
| 4,5        | 209,4  | 2,925 | 2,2439         | 2,3039                      | 0,0601                                      |
| 4,7        | 204,1  | 3,014 | 2,1934         | 2,227                       | 0,0335                                      |
| 4,9        | 199,9  | 3,085 | 2,1119         | 2,1675                      | 0,0556                                      |
| 5,1        | 196,1  | 3,149 | 2,0169         | 2,1145                      | 0,0976                                      |
| 5,3        | 187,9  | 3,287 | 1,9569         | 2,001                       | 0,0442                                      |
| 5,4        | 186,4  | 3,312 | 1,8981         | 1,9802                      | 0,0821                                      |
| 5,5        | 181,9  | 3,388 | 1,8605         | 1,9171                      | 0,0567                                      |
| 5,6        | 178,5  | 3,445 | 1,8111         | 1,8685                      | 0,0574                                      |
| 5,7        | 174,2  | 3,518 | 1,7638         | 1,8053                      | 0,0416                                      |
| 5,8        | 170,6  | 3,578 | 1,7096         | 1,7514                      | 0,0418                                      |
| 5,9        | 166,8  | 3,642 | 1,6543         | 1,6915                      | 0,0372                                      |
| 6          | 165    | 3,672 | 1,5899         | 1,6623                      | 0,0723                                      |
| 6,1        | 157,9  | 3,792 | 1,5412         | 1,5415                      | 0,0002                                      |
| 6,2        | 155,9  | 3,826 | 1,4755         | 1,5058                      | 0,0303                                      |
| 6,5        | 144,3  | 4,022 | 1,2863         | 1,2858                      | -0,0006                                     |
| 6,7        | 137    | 4,146 | 1,1548         | 1,1388                      | -0,016                                      |
| 7          | 127,2  | 4,311 | 0,9521         | 0,939                       | -0,0131                                     |
| 7,1        | 121,8  | 4,403 | 0,8853         | 0,8314                      | -0,0539                                     |
| 7,2        | 118    | 4,467 | 0,8168         | 0,7581                      | -0,0588                                     |
| 7,3        | 112,5  | 4,56  | 0,7489         | 0,6567                      | -0,0922                                     |
| 7,5        | 107    | 4,653 | 0,6095         | 0,5621                      | -0,0474                                     |

|     |       |       |        |        |         |
|-----|-------|-------|--------|--------|---------|
| 7,6 | 100,5 | 4,763 | 0,5409 | 0,4604 | -0,0805 |
| 7,7 | 93,9  | 4,874 | 0,4718 | 0,3686 | -0,1032 |
| 7,8 | 88,6  | 4,964 | 0,402  | 0,3032 | -0,0988 |
| 7,9 | 81,5  | 5,084 | 0,3323 | 0,2261 | -0,1062 |
| 8   | 73,7  | 5,216 | 0,2624 | 0,1534 | -0,109  |
| 8,1 | 64,5  | 5,371 | 0,1924 | 0,0796 | -0,1128 |

#### Relación 4:1

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | Z <sub>B</sub> | Z <sub>B</sub> * | Z <sub>B</sub> *-Z <sub>B</sub> |
|------------|--------|-------|----------------|------------------|---------------------------------|
| 0          | 241,3  | 2,325 | 5,9543         | 6,0279           | 0,0736                          |
| 1          | 233,8  | 2,453 | 5,7199         | 5,7689           | 0,049                           |
| 1,5        | 229,1  | 2,533 | 5,6057         | 5,6024           | -0,0033                         |
| 2          | 224,3  | 2,614 | 5,4572         | 5,4314           | -0,0258                         |
| 2,5        | 218,7  | 2,709 | 5,3022         | 5,2328           | -0,0693                         |
| 3          | 213,1  | 2,804 | 5,1094         | 5,0378           | -0,0715                         |
| 3,5        | 207,3  | 2,903 | 4,8913         | 4,8403           | -0,051                          |
| 4          | 200,9  | 3,011 | 4,6559         | 4,6321           | -0,0238                         |
| 4,2        | 198,3  | 3,055 | 4,5549         | 4,5498           | -0,005                          |
| 4,5        | 193,2  | 3,141 | 4,412          | 4,3921           | -0,0199                         |
| 4,9        | 187,6  | 3,236 | 4,1908         | 4,2232           | 0,0324                          |
| 5,2        | 181,7  | 3,335 | 4,0314         | 4,0477           | 0,0163                          |
| 5,4        | 177,7  | 3,403 | 3,9196         | 3,9287           | 0,0092                          |
| 5,8        | 170,7  | 3,521 | 3,6784         | 3,7169           | 0,0386                          |
| 6          | 166,5  | 3,592 | 3,5572         | 3,5858           | 0,0286                          |
| 6,2        | 163,3  | 3,647 | 3,4289         | 3,4831           | 0,0541                          |
| 6,4        | 159,3  | 3,714 | 3,302          | 3,3506           | 0,0486                          |
| 6,6        | 155,6  | 3,777 | 3,172          | 3,2236           | 0,0515                          |
| 6,8        | 151,6  | 3,844 | 3,0413         | 3,0811           | 0,0398                          |
| 7          | 147,3  | 3,917 | 2,9097         | 2,922            | 0,0124                          |
| 7,2        | 144,6  | 3,963 | 2,7734         | 2,8191           | 0,0458                          |
| 7,5        | 138,3  | 4,069 | 2,5716         | 2,5711           | -0,0005                         |
| 7,7        | 134,4  | 4,135 | 2,4354         | 2,4133           | -0,0221                         |
| 7,9        | 131,8  | 4,179 | 2,2968         | 2,3069           | 0,0101                          |
| 8,1        | 128,3  | 4,238 | 2,1589         | 2,163            | 0,0041                          |
| 8,3        | 123,4  | 4,321 | 2,0218         | 1,9619           | -0,0599                         |
| 8,5        | 120,2  | 4,375 | 1,8826         | 1,8322           | -0,0505                         |

|      |       |       |         |         |         |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|
| 8,7  | 117   | 4,429 | 1,7431  | 1,7045  | -0,0386 |
| 8,9  | 114,1 | 4,478 | 1,6031  | 1,5913  | -0,0118 |
| 9    | 112,2 | 4,51  | 1,5333  | 1,5187  | -0,0146 |
| 9,5  | 102,1 | 4,681 | 1,1835  | 1,159   | -0,0245 |
| 9,7  | 96,9  | 4,769 | 1,0435  | 0,994   | -0,0496 |
| 10   | 90,1  | 4,884 | 0,8327  | 0,801   | -0,0316 |
| 10,2 | 84,8  | 4,974 | 0,692   | 0,6686  | -0,0234 |
| 10,4 | 78,7  | 5,077 | 0,5512  | 0,5348  | -0,0165 |
| 10,6 | 69,5  | 5,232 | 0,4106  | 0,3662  | -0,0445 |
| 10,8 | 62,2  | 5,356 | 0,2695  | 0,2559  | -0,0136 |
| 11   | 50    | 5,562 | 0,1285  | 0,1046  | -0,0239 |
| 11,1 | 42,7  | 5,685 | 0,0579  | 0,0264  | -0,0314 |
| 11,2 | 34,2  | 5,829 | -0,0128 | -0,0591 | -0,0464 |
| 11,5 | 17    | 6,12  | -0,2252 | -0,2317 | -0,0065 |
| 11,7 | 12    | 6,204 | -0,367  | -0,2839 | 0,083   |

### 8.6 Datos para el sistema $\text{H}^+$ -Cu(II)-8-Hidroxiquinolina en $\text{KNO}_3$ 1,0 M a 25 °C

#### Relación 1:1

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | $Z_B$  | $Z_B^*$ | $Z_B^*-Z_B$ |
|------------|--------|-------|--------|---------|-------------|
| 0          | 290,1  | 1,748 | 0,8988 | 0,9104  | 0,0116      |
| 1          | 286,5  | 1,809 | 0,8443 | 0,887   | 0,0427      |
| 2          | 282,1  | 1,883 | 0,8696 | 0,8503  | -0,0193     |
| 3          | 277,7  | 1,957 | 0,7833 | 0,8039  | 0,0206      |
| 4,1        | 271,6  | 2,059 | 0,7463 | 0,7209  | -0,0254     |
| 5          | 266,2  | 2,15  | 0,649  | 0,627   | -0,022      |
| 6          | 258,3  | 2,284 | 0,5829 | 0,4573  | -0,1256     |
| 6,5        | 254,2  | 2,353 | 0,4897 | 0,3578  | -0,1319     |

|     |       |       |        |        |        |
|-----|-------|-------|--------|--------|--------|
| 7   | 251,3 | 2,402 | 0,2774 | 0,2855 | 0,0081 |
| 7,6 | 248,3 | 2,453 | -0,029 | 0,2097 | 0,2387 |

### **Relación 2:1**

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | Z <sub>B</sub> | Z <sub>B</sub> <sup>*</sup> | Z <sub>B</sub> <sup>*</sup> -Z <sub>B</sub> |
|------------|--------|-------|----------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| 0          | 295    | 1,628 | 1,9101         | 1,909                       | -0,001                                      |
| 1          | 292,5  | 1,672 | 1,9249         | 1,8921                      | -0,0327                                     |
| 2          | 290    | 1,716 | 1,875          | 1,8724                      | -0,0026                                     |
| 3          | 287,4  | 1,762 | 1,7976         | 1,8485                      | 0,0509                                      |
| 4,1        | 284,1  | 1,819 | 1,7686         | 1,8121                      | 0,0435                                      |
| 5          | 281,2  | 1,869 | 1,7277         | 1,7739                      | 0,0463                                      |
| 6          | 277,3  | 1,937 | 1,7578         | 1,7122                      | -0,0456                                     |
| 7          | 273,4  | 2,004 | 1,6803         | 1,6383                      | -0,0421                                     |
| 7,5        | 271,3  | 2,04  | 1,6325         | 1,5931                      | -0,0394                                     |
| 9          | 263,7  | 2,171 | 1,5226         | 1,3988                      | -0,1238                                     |
| 10         | 258,6  | 2,258 | 1,3032         | 1,2469                      | -0,0563                                     |
| 11         | 254,3  | 2,331 | 0,9117         | 1,1115                      | 0,1998                                      |

### **Relación 4:1**

| V (KOH) mL | E (mV) | pH    | Z <sub>B</sub> | Z <sub>B</sub> <sup>*</sup> | Z <sub>B</sub> <sup>*</sup> -Z <sub>B</sub> |
|------------|--------|-------|----------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| 0          | 296,6  | 1,591 | 3,9381         | 3,8673                      | -0,0708                                     |
| 1          | 294,7  | 1,623 | 3,8659         | 3,85                        | -0,0159                                     |
| 2          | 292,8  | 1,656 | 3,7543         | 3,8307                      | 0,0765                                      |
| 3          | 290,5  | 1,695 | 3,7701         | 3,8039                      | 0,0338                                      |
| 4,5        | 287,2  | 1,752 | 3,6328         | 3,7591                      | 0,1263                                      |
| 6          | 282,8  | 1,827 | 3,7455         | 3,6844                      | -0,061                                      |
| 7,5        | 278,4  | 1,902 | 3,6774         | 3,5927                      | -0,0847                                     |
| 9          | 273,5  | 1,986 | 3,5687         | 3,4689                      | -0,0997                                     |
| 11,1       | 266,5  | 2,105 | 3,1641         | 3,2575                      | 0,0933                                      |