



UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
FACULTADE DE CIENCIAS

*Departamento de  
Química Fundamental  
e Industrial*

*Mecánica Estadística de fluidos y  
equilibrio químico:  
Aplicación de la teoría MSA al  
estudio del efecto de la fuerza iónica  
sobre equilibrios ácido-base y de  
complejación de moléculas orgánicas*

*M<sup>o</sup> TERESA VILARIÑO BARREIRO*

3



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

*Departamento de  
Química Fundamental  
e Industrial*

*Mecánica Estadística de fluidos y  
equilibrio químico:  
Aplicación de la teoría MSA al  
estudio del efecto de la fuerza iónica  
sobre equilibrios ácido-base y de  
complejación de moléculas orgánicas*

*M<sup>o</sup> TERESA VILARIÑO BARREIRO*



UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
FACULDADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL

---

MECÁNICA ESTADÍSTICA DE FLUIDOS Y EQUILIBRIO  
QUÍMICO: APLICACIÓN DE LA TEORÍA MSA  
AL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA  
SOBRE EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE Y DE COMPLEJACIÓN  
DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS

---

Memoria presentada por M<sup>a</sup> TERESA VILARIÑO BARREIRO  
para optar al Grado de Doctora en CC. Químicas

LA CORUÑA, JUNIO 1996



UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
FACULDADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE  
QUIMICA FUNDAMENTAL  
E INDUSTRIAL

*JOSE M<sup>o</sup> QUINTELA LOPEZ, Director del Departamento de  
Química Fundamental e Industrial de la Universidad de La Coruña,*

**CERTIFICA:**

Que la Licenciada en Ciencias Químicas *M<sup>a</sup> Teresa Vilarinho Barreiro*, ha realizado en este Departamento, bajo la dirección del *Prof. Dr. D. Manuel Sastre de Vicente*, el trabajo que bajo el título: *Mecánica Estadística de fluidos y equilibrios químico: aplicación de la teoría MSA al estudio del efecto de la fuerza iónica sobre equilibrios ácido-base y de complejación de moléculas orgánicas* presenta para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, expido y firmo la presente en La Coruña, a 18 de Abril de 1996.



J.M. Quintela López



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULDADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA FUNDAMENTAL  
E INDUSTRIAL

*MANUEL E. SASTRE DE VICENTE, Catedrático de Química Física  
del Departamento de Química Fundamental e Industrial de la Universidad de  
La Coruña,*

**CERTIFICA:**

Que el presente trabajo de investigación titulado *Mecánica Estadística de fluidos y equilibrio químico: aplicación de la teoría MSA al estudio del efecto de la fuerza iónica sobre equilibrios ácido-base y de complejación de moléculas orgánicas* ha sido realizado por la Licenciada *M<sup>a</sup> Teresa Vilariño Barreiro* en el Departamento de Química Fundamental e Industrial, Laboratorio de Electroquímica, y que, como Director del mismo, autorizo su presentación como Tesis Doctoral a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expido y firmo la presente en La Coruña, a 18 de Abril de 1996.

Fdo. M.E. Sastre de Vicente

*Más allá de nuestros fuertes y granjas acechaba la oscuridad de lo desconocido.  
La sabiduría de los druidas mantenía a raya la oscuridad.*

*¿Cómo envidiaba el conocimiento almacenado en aquellas cabezas encapuchadas!. Mi mente juvenil estaba tan ávida de respuestas como mi vientre lo estaba de comida. ¿Qué fuerza hacía avanzar a las tiernas briznas de hierba a través de la sólida tierra? ¿Por qué de mis rodillas despellejadas una vez brotó sangre pero otra un fluido transparente? ¿Quién daba bocados a la luna?*

*Los druidas lo sabían.*

*También yo quería saberlo.*

*El Druida. Morgan Llywelyn*

# Agradecimientos

En primer lugar desearía señalar que aunque esta tesis se presente como un trabajo individual nunca hubiese sido posible sin la ayuda de toda la gente que ha estado a mi lado durante todos estos años y que, de un modo u otro, ha contribuido a hacerla realidad.

Desearía dar las gracias

al Prof. Manuel E. Castro, a quien le expreso mi más sincera admiración y gratitud. Sólo su constante dedicación e ideas han hecho posible esta memoria;

a Sarah, Isa y Rober, por haberme adoptado con tanto cariño. Como compañeros de laboratorio han estado siempre dispuestos a ayudarme ante cualquier duda, problema o necesidad y como amigos hemos pasado muy buenos momentos y los malos han resultado mucho más llevaderos;

a Barri y Pablo que, entre otras cosas, me han hecho recordar con mucho cariño mis comienzos;

a Emi, que ha tenido que aguantar y sufrir todos estos años de trabajo, por ayudarme y animarme cuando más lo necesitaba, apoyándose más allá de su paciencia y comprensión. Creo que sin él el mare magnum de la Química me habría engullido;

a mis padres y a Jaime que, sin entender nada, han respetado y confiado en mi elección;

a mi abuela;



a toda esa parte de la familia que me ha expresado su admiración y apoyo;

a esos pocos buenos amigos con los que sé que puedo contar; especialmente a Famy, que sigue estando ahí para lo que haga falta

y a los profesores de la carrera que, a lo largo de estos años, me han ofrecido su ayuda y apoyo. En particular, deseo agradecerle a Antonio Suárez sus constantes palabras de ánimo y alabar su admirable visión práctica de la Química, que me ha llevado a recurrir a él tantas veces.

# Indice

---

INDICE .....	1
Indice de tablas .....	5
Indice de figuras .....	7
GLOSARIO DE SÍMBOLOS .....	9
AMINOÁCIDOS ESTUDIADOS .....	15
I. INTRODUCCIÓN .....	19
II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	23
II.1. Introducción a la Mecánica Estadística de disoluciones electrolíticas . . .	25
II.2. Disoluciones diluidas. Teoría de Debye-Hückel .....	31
II.2.1. Funciones termodinámicas de Debye-Hückel a partir de la Mecánica Estadística .....	36
II.3. Disoluciones electrolíticas a concentraciones moderadas o altas .....	39
II.3.1. Expansión en clusters de la función de distribución radial .....	39
II.3.2. Ecuación de Ornstein-Zernicke .....	40
II.3.3. Métodos de ecuaciones integrales .....	42
II.4. Aproximación MSA .....	45
II.4.1. Modelo primitivo restringido .....	47
II.4.2. Modelo primitivo .....	50
II.4.3. Simplificaciones del modelo primitivo .....	56
II.4.3.1. Modelo primitivo simplificado .....	56
II.4.3.2. Diámetros promedio .....	57
II.4.4. Parámetro de escala .....	59

II.4.5. Modelo refinado	63
II.4.5.1. Tamaño de los iones	65
II.4.5.1.1. Diámetros cristalinos de Pauling	66
II.4.5.1.2. Diámetros iónicos optimizados	66
II.4.5.1.2.1. Dependencia con la densidad	66
II.4.5.1.2.2. Dependencia con la temperatura	72
II.4.5.1.2.3. Dependencia con la temperatura y concentración	73
II.4.5.2. Constante dieléctrica.	
Dependencia con la concentración	73
<b>III. EXPERIMENTAL</b>	<b>77</b>
<b>III.1. Experimental</b>	<b>79</b>
III.1.1. <i>Potenciometría</i>	79
III.1.1.1. Calibrados	81
III.1.1.2. Valoraciones	82
III.1.1.3. Procedimiento experimental. Reactivos y aparatos	83
III.1.2. <i>Polarografía</i>	85
III.1.2.1. Métodos de cálculo de constantes de estabilidad polarográficas	86
III.1.2.1.1. Influencia del empleo de electrolitos débilmente complejantes	87
III.1.2.1.2. Métodos de cálculo de las constantes $\beta_n$ a partir de la función $F_o(X)$	90
III.1.2.2. Procedimiento experimental. Reactivos y aparatos	91
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>95</b>
<b>IV.1. Aplicación de la teoría MSA a los equilibrios de ionización de aminoácidos</b>	<b>97</b>
IV.1.1. Equilibrio $AH_2^+ = AH + H^+$	99
IV.1.2. Equilibrio $AH = A^- + H^+$	101
IV.1.3. Equilibrio $LH = L^2 + H^+$	102
<b>IV.2. Aplicación de la MSA al estudio de la variación del potencial formal de electrodos de vidrio comerciales con la fuerza iónica</b>	<b>105</b>
IV.2.1. <i>Calibrado del electrodo en <math>KNO_3</math></i>	106
IV.2.1.1. Aplicación de la MSA	107
IV.2.1.2. Aplicación del modelo de Pitzer	109

---

<b>IV.3. Aplicación de la MSA al estudio de los equilibrios de ionización de la glicina</b> .....	<b>113</b>
<i>IV.3.1. Aplicación de la MSA en medio iónico constante</i> .....	<b>115</b>
<i>IV.3.2. Elección de los radios iónicos</i> .....	<b>118</b>
<i>IV.3.3. Estudio de la glicina en <math>KNO_3</math></i> .....	<b>120</b>
<i>IV.3.4. Estudio de la glicina en <math>NaCl</math></i> .....	<b>129</b>
<i>IV.3.5. Estudio de la glicina en agua de mar sintética</i> .....	<b>132</b>
<b>IV.4. Aplicación de la teoría MSA al estudio del producto iónico del agua</b> ..	<b>137</b>
<i>IV.4.1. Curvas de ajuste obtenidas en diferentes electrolitos</i> .....	<b>139</b>
<b>IV.5. Teoría MSA y equilibrios ácido-base de otros aminoácidos. Comparación con otros tratamientos</b> .....	<b>143</b>
<i>IV.5.1. Aplicación de la MSA</i> .....	<b>144</b>
<i>IV.5.2. Aplicación de otros modelos</i> .....	<b>147</b>
IV.5.2.1. Tratamientos semiempíricos basados en la ecuación de Debye-Hückel .....	<b>150</b>
IV.5.2.2. Modelos de cuasi-red .....	<b>153</b>
<b>IV.6. Estudio del sistema cisteína-cadmio. Aplicación de la teoría MSA a los equilibrios de complejación</b> .....	<b>161</b>
<i>IV.6.1. Equilibrios de ionización de la cisteína</i> .....	<b>162</b>
IV.6.1.1. Análisis comparativo de las constantes de ionización aplicando la MSA y teorías de interacción específica .....	<b>163</b>
<i>IV.6.2. Estudios de la complejación del sistema cisteína-cadmio</i> .....	<b>167</b>
IV.6.2.1. Comportamiento de la cisteína en equilibrios de complejación .....	<b>167</b>
IV.6.2.2. Estudios previos de la complejación del sistema cisteína-cadmio .....	<b>168</b>
IV.6.2.3. Propuesta de un modelo químico y determinación de las constantes de estabilidad .....	<b>169</b>
IV.6.2.4. Aplicación de la MSA al estudio de las constantes de estabilidad. Comparación con el modelo de Pitzer .....	<b>179</b>
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	<b>183</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>187</b>

<b>VII. APENDICES</b> .....	<b>201</b>
<b>VII.1. Determinación polarográfica de constantes de estabilidad de complejos metálicos</b> .....	<b>203</b>
<b>VII.2. Comportamiento redox de la cisteína sobre electrodos de mercurio</b> .	<b>207</b>
<b>VII.3. Potenciales formales obtenidos en los calibrados ácidos del electrodo de vidrio en medio KNO<sub>3</sub></b> .....	<b>211</b>
<b>VII.4. Constantes de ionización de los aminoácidos estudiados en distintos medios electrolíticos</b> .....	<b>215</b>
<b>VII.5. Composición del agua de mar empleada en la determinación de las constantes de ionización de los aminoácidos estudiados</b> .....	<b>219</b>
<b>VII.6. Datos bibliográficos del producto iónico del agua en distintos medios electrolíticos</b> .....	<b>221</b>
<b>VII.7. Revisión bibliográfica de constantes de ionización de la cisteína</b> . . . .	<b>225</b>

## *Indice Tablas*

---

<b>TABLA II.1.</b>	Coefficientes para calcular el diámetro efectivo de los cationes de sales inorgánicas de acuerdo con la ecuación (II.117) . . . . .	<b>70</b>
<b>TABLA III.1</b>	Aparatos y reactivos empleados en las determinaciones potenciométricas . . . . .	<b>84</b>
<b>TABLA III.2</b>	Composición de la disoluciones utilizadas en calibrados y valoraciones potenciométricas . . . . .	<b>85</b>
<b>TABLA III.3</b>	Aparatos y reactivos empleados en las determinaciones polarográficas . . . . .	<b>92</b>
<b>TABLA III.4</b>	Composición de la disoluciones utilizadas en las determinaciones polarográficas . . . . .	<b>93</b>
<b>TABLA IV.1</b>	Pendientes de las simulaciones del comportamiento de $\log \gamma_{H^+}$ vs. I según: (a) la teoría MSA aplicada a distintos tamaños del protón; (b) el modelo de Pitzer . . . . .	<b>110</b>
<b>TABLA IV.2</b>	Ajuste lineal de los datos experimentales $pK_1^*$ -glicina vs. c en $KNO_3$ de acuerdo con las ecuaciones (IV.20) y (IV.23) variando el diámetro de los iones . . . . .	<b>122</b>
<b>TABLA IV.3</b>	Efecto del tamaño de las especies iónicas de la glicina sobre la contribución del término electrostático y el de esferas rígidas al término de los coeficientes de actividad . . . . .	<b>125</b>
<b>TABLA IV.4</b>	Pendiente del término de esferas rígidas al variar el diámetro de la especie $AH_2^+$ de la glicina . . . . .	<b>129</b>
<b>TABLA IV.5</b>	Ajuste lineal de los datos experimentales $pK_1^*$ -glicina vs. c en NaCl de acuerdo con las ecuaciones (IV.20) y (IV.23) variando el diámetro de los iones . . . . .	<b>130</b>
<b>TABLA IV.6</b>	Coefficientes de la ecuación (IV.75) para el cálculo de la densidad del agua de mar . . . . .	<b>133</b>
<b>TABLA IV.7</b>	Concentración molar y fracción de la concentración total de los componentes del agua de mar sintética . . . . .	<b>134</b>
<b>TABLA IV.8</b>	$pK_1^*$ y $pK_2^*$ experimentales (escala de concentración molar) obtenidos para los aminoácidos alanina, leucina, metionina y treonina en $KNO_3$ . . . . .	<b>144</b>
<b>TABLA IV.9</b>	Diámetros de Van der Waals de los aminoácidos leucina, treonina, metionina y alanina y diámetros finales elegidos para las distintas especies iónicas en los cálculo MSA . . . . .	<b>147</b>
<b>TABLA IV.10</b>	Ecuaciones de ajuste de $pK_1^*$ de acuerdo con distintos modelos . . . . .	<b>149</b>

---

<b>TABLA IV.11</b>	$pK_1^*$ y $pK_2^*$ experimentales (escala de concentración molal) obtenidos para los aminoácidos alanina, leucina, metionina y treonina en $KNO_3$ . . . . .	<b>150</b>
<b>TABLA IV.12</b>	Aplicación del modelo de cuasi-red a los datos experimentales del $pK_2^*$ de diversos aminoácidos en diferentes medios electrolíticos. Comparación con el modelo de Guggenheim . . . . .	<b>158</b>
<b>TABLA IV.13</b>	$pK_2^*$ y $pK_3^*$ experimentales obtenidos en $KNO_3$ para la cisteína, escalas de molaridad y molalidad . . . . .	<b>163</b>
<b>TABLA IV.14</b>	Constantes de equilibrio termodinámicas $pK_i^T$ de la cisteína obtenidas aplicando: (a) modelos de interacción específica; (b) teoría MSA . . . . .	<b>165</b>
<b>TABLA IV.15</b>	Valores de la función $(F_0)_{[NO_3]=I}$ en función de la fuerza iónica . . . . .	<b>175</b>
<b>TABLA IV.16</b>	Constantes de estabilidad de los complejos cisteína-cadmio a $pH=7.8$ y $T=25^\circ C$ . . . . .	<b>179</b>
<b>TABLA IV.17</b>	Constantes de estabilidad termodinámicas obtenidas aplicando: (a) modelo MSA; (b) modelo Pitzer . . . . .	<b>182</b>

## *Indice Figuras*

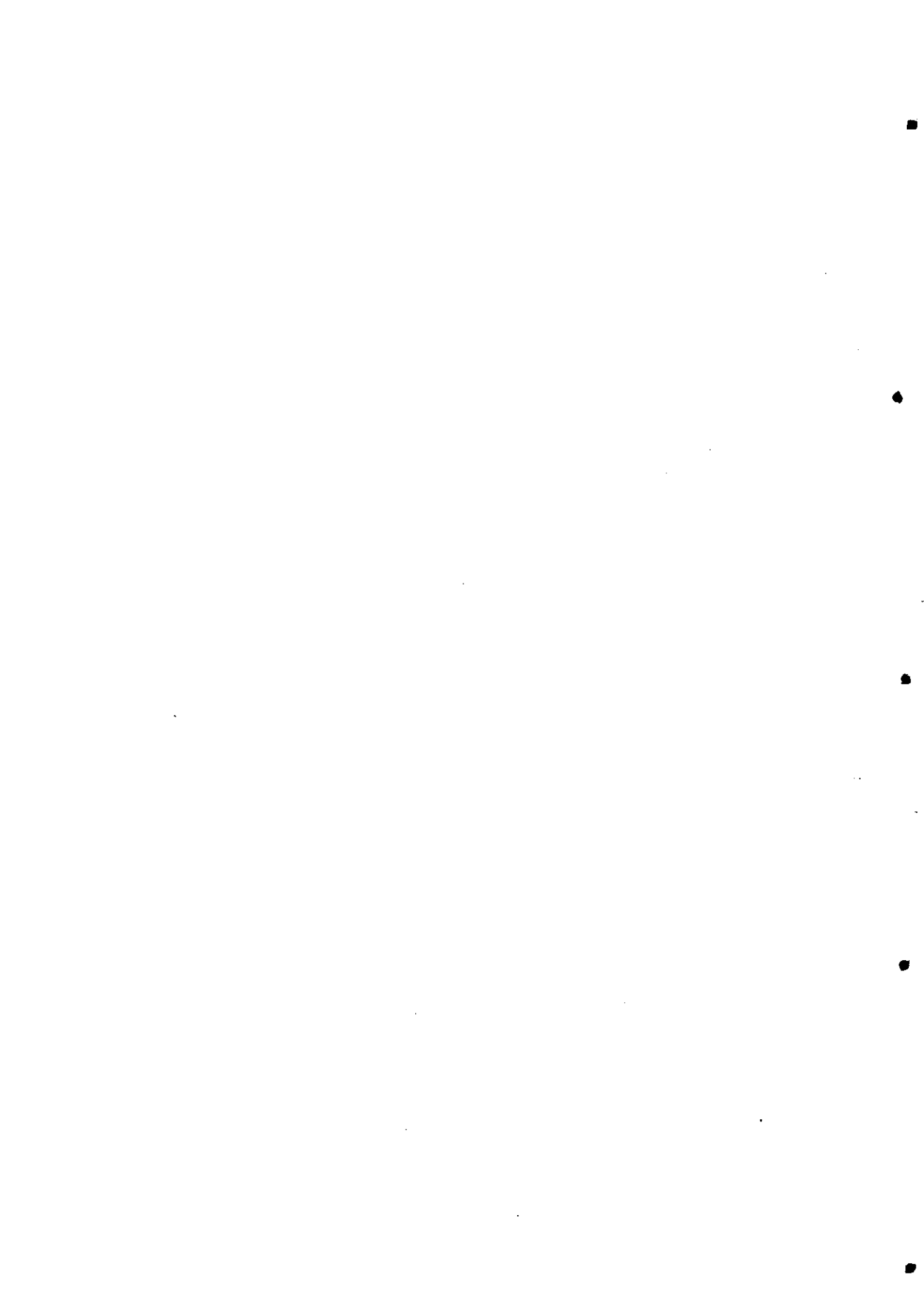
---

<b>FIGURA IV.1</b>	Calibrado del electrodo de vidrio . . . . .	<b>107</b>
<b>FIGURA IV.2</b>	Simulación del comportamiento de $\log \gamma_{H^+}$ vs. $I$ según: (a) la teoría MSA aplicada a distintos tamaños del protón y (b) el modelo de Pitzer . . . . .	<b>109</b>
<b>FIGURA IV.3</b>	Ajuste lineal de los datos experimentales $pK_1^*$ -glicina vs. $I$ en $KNO_3$ de acuerdo con las ecuaciones (IV.20) y (IV.23) variando el diámetro de los iones . . . . .	<b>121</b>
<b>FIGURA IV.4</b>	Ajuste de los datos experimentales de $pK_1^*$ -glicina vs. $c$ en $KNO_3$ de acuerdo con el modelo MSA y variando el diámetro de los iones . . . . .	<b>123</b>
<b>FIGURA IV.5</b>	Representación de los residuos de las curvas que mejor ajustan los datos experimentales $pK_1^*$ - $c$ de la glicina en $KNO_3$ . . . . .	<b>124</b>
<b>FIGURA IV.6</b>	Comportamiento de las contribuciones electrostática y de esferas rígidas según los distintos valores del diámetro de $AH_2^+$ de la glicina en $KNO_3$ . . . . .	<b>128</b>
<b>FIGURA IV.7</b>	Ajuste de los datos experimentales de $pK_1^*$ -glicina vs. $c$ en NaCl de acuerdo con el modelo MSA . . . . .	<b>131</b>
<b>FIGURA IV.8</b>	Ajuste de los datos experimentales de $pK_1^*$ -glicina vs. $c$ en ASW de acuerdo con el modelo MSA . . . . .	<b>136</b>
<b>FIGURA IV.9</b>	Aplicación de la MSA a los datos experimentales de $pK_w^*$ - $c$ obtenidos en $KNO_3$ . . . . .	<b>140</b>
<b>FIGURA IV.10</b>	Aplicación de la MSA a los datos experimentales de $pK_w^*$ - $c$ obtenidos en NaCl . . . . .	<b>140</b>
<b>FIGURA IV.11</b>	Aplicación de la MSA a los datos experimentales de $pK_w^*$ - $c$ obtenidos en KCl . . . . .	<b>141</b>
<b>FIGURA IV.12</b>	Aplicación de la MSA a los datos experimentales de $pK_w^*$ - $c$ obtenidos en $NaClO_4$ . . . . .	<b>141</b>
<b>FIGURA IV.13</b>	Ajuste de los datos experimentales $pK_1^*$ obtenidos en $KNO_3$ para los aminoácidos metionina, leucina, alanina y treonina aplicando la teoría MSA . . . . .	<b>145</b>
<b>FIGURA IV.14</b>	Ajuste de los datos experimentales $pK_2^*$ obtenidos en $KNO_3$ para los aminoácidos metionina, leucina, alanina y treonina aplicando la teoría MSA . . . . .	<b>146</b>



<b>FIGURA IV.15</b> Aplicación de los modelos de interacción específica indicados en la Tabla IV.10 a los datos experimentales del $pK_1^*$ de los distintos aminoácidos de la Tabla IV.11 . . . . .	151
<b>FIGURA IV.16</b> Aplicación de los modelos de interacción específica indicados en la Tabla IV.10 a los datos experimentales del $pK_2^*$ de los distintos aminoácidos de la Tabla IV.11 . . . . .	152
<b>FIGURA IV.17</b> Comportamiento del $\log \gamma_{\pm}$ . . . . .	153
<b>FIGURA IV.18</b> Aplicación de los modelos de cuasi-red a los datos experimentales del $pK_2^*$ de los distintos aminoácidos de la Tabla IV.11 . . . . .	156
<b>FIGURA IV.19</b> Aplicación del modelo de cuasi-red a los datos experimentales del $pK_2^*$ de diversos aminoácidos en diferentes medios electrolíticos . . . . .	157
<b>FIGURA IV.20</b> Curvas de ajuste de los datos experimentales $pK_1^*$ de la cisteína aplicando: (a) diversos modelos de interacción específica; (b) la teoría MSA . . . . .	164
<b>FIGURA IV.21</b> Curvas de distribución de la cisteína ( $I=0.7M$ ( $KNO_3$ ), $T=25^{\circ}C$ ) . . . . .	170
<b>FIGURA IV.22</b> Valoración de una disolución de $Cd^{2+}$ ( $50\mu M$ ) con cisteína . . . . .	171
<b>FIGURA IV.23</b> Ajuste de los datos experimentales de las constantes de estabilidad del sistema cisteína-cadmio aplicando: (a) modelo MSA; (b) modelo Pitzer . . . . .	181

# *Glosario de símbolos*



## SÍMBOLOS LATINOS

---

$a_i$	(a) diámetro del ion $i$ (b) actividad de la especie $i$
$a_{ij}$	valor de contacto entre los iones $i$ y $j$
$a_w$	actividad del agua
$A$	energía libre de Helmholtz
$AH, LH_2, z$	forma zwitteriónica de un aminoácido
$AH_2^+, LH_3^+$	forma catiónica de un aminoácido
$AH^-, LH^-, L^{2-}$	formas aniónicas de un aminoácido
$B_{ij}(r)$	suma de todos los diagramas puente (teoría de diagramas)
$c_i$	concentración molar
$c_+, c_-$	concentración molar del catión y anión, respectivamente
$c_{ij}(r)$	función de correlación directa
$d$	distancia
$d_0$	densidad de la disolución
$d_w$	densidad del agua
$D_j$	coeficiente de difusión de la especie $j$
$e$	carga del electrón
$E_{cel}$	fuerza electromotriz de una reacción
$E_{const}, E^0$	potencial formal
$E^{ex}$	energía interna de exceso por unidad de volumen
$E_{1/2}$	potencial de semionda, donde $i=i_d/i$
$E_{1/2}^c$	potencial de semionda de la especie compleja
$E_{1/2}^s$	potencial de semionda del ion metálico aislado
$\Delta E_{1/2}$	desplazamiento del potencial de semionda
$f^{(s)}$	función de distribución radial
$F$	faraday, carga de 1 mol de electrones
$F_{ij}$	función de Mayer; ecuación (II.34)
$F_j(L)$	función de Leden
$g_{ij}(r)$	función de distribución radial
$G$	energía libre de Gibbs
$h$	constante de Planck
$h_{ij}(r)$	función de correlación total
$i_d$	corriente límite de difusión

i	(a) especie i (b) corriente voltamétrica
I	fuerza iónica
$I_{\text{exp}}$	valor medio experimental de la constante de Ilkovic para una mezcla de complejos
$I_j$	constante de Ilkovic de la especie j; ecuación (VII.6)
k	constante de Boltzman
$K_i^*$	constante estequiométrica de equilibrio
$K_i^T$	constante estequiométrica de equilibrio
$K_j$	constante de estabilidad consecutiva; ecuación (VII.1)
$K_{ij}$	constante de estabilidad mixta consecutiva
L	ligando
m	flujo del mercurio
$m_i$	concentración molal
$[M^{n+}]_0$	concentración del ion $M^{n+}$ sobre la superficie electródica
$ML_m^{n+}$	complejo de carga $n+$ formado por un metal M rodeado de m ligandos L
MX	electrolito soporte
n	número de iones intercambiados en un proceso electródico
N	(a) número de Avogadro (b) número máximo de ligandos coordinados a un ion metálico
$pK_w$	producto iónico del agua
$Pm_i$	peso molecular de la especie i
$P_n$	ecuación (II.66)
$P_{\text{osm}}$	presión osmótica
$q_{ij}$	ecuación (II.45)
$Q_i(\gamma_i)$	cociente de coeficientes de actividad
r	distancia del ion j al ion central i
$r_{ij}$	distancia entre el ion i y el ion j
R	constante de los gases
s	pendiente de Nernst; ecuación (III.7)
$B_{ij}(r)$	suma de todos los diagramas en serie (teoría de diagramas)
t	tiempo de goteo de mercurio
T	temperatura absoluta

---

$u_{ij}(r)$	potencial electrostático de fuerza promedio
$U$	energía interna
$U_N$	energía potencial de un sistema de N partículas
$V$	volumen de la disolución
$w_{ij}(r)$	potencial de Kirkwood de fuerza media
$z_i$	unidad de carga del ion i
$Z$	ligando débilmente complejante del electrolito soporte

## *SÍMBOLOS GRIEGOS*

---

$\alpha$	ecuación (II.65)
$\beta$	$1/kT$
$\beta_i$	coeficiente de estabilidad total del complejo $MX_i$
$\beta_{ij}$	coeficiente de estabilidad total del complejo $MX_iZ_j$
$\gamma_i$	coeficiente actividad de la especie individual j
$\gamma_{\pm}$	coeficiente de actividad iónico medio
$\gamma^{hs}, \gamma^{el}$	contribución de las esferas rígidas y de las cargas, respectivamente, al coeficiente de actividad
$\gamma_z$	coeficiente de actividad del zwitterion
$\Gamma$	parámetro de escala de la MSA; ecuación (II.64)
$\Delta$	fracción del volumen total que ocupa el disolvente; ecuación (II.69)
$\epsilon_0$	permitividad del vacío
$\epsilon$	constante dieléctrica
$\zeta_0$	ecuación (II.68)
$\eta$	ecuación (II.98)
$\kappa$	longitud inversa de Debye; ecuación (II.12)
$\lambda, \lambda'$	coeficiente de salting del zwitterion
$\Lambda_j$	ecuación (II.26)
$\mu_i$	potencial químico
$\xi$	ecuación (II.60)
$\rho$	densidad en volumen (número de moléculas por unidad de volumen)

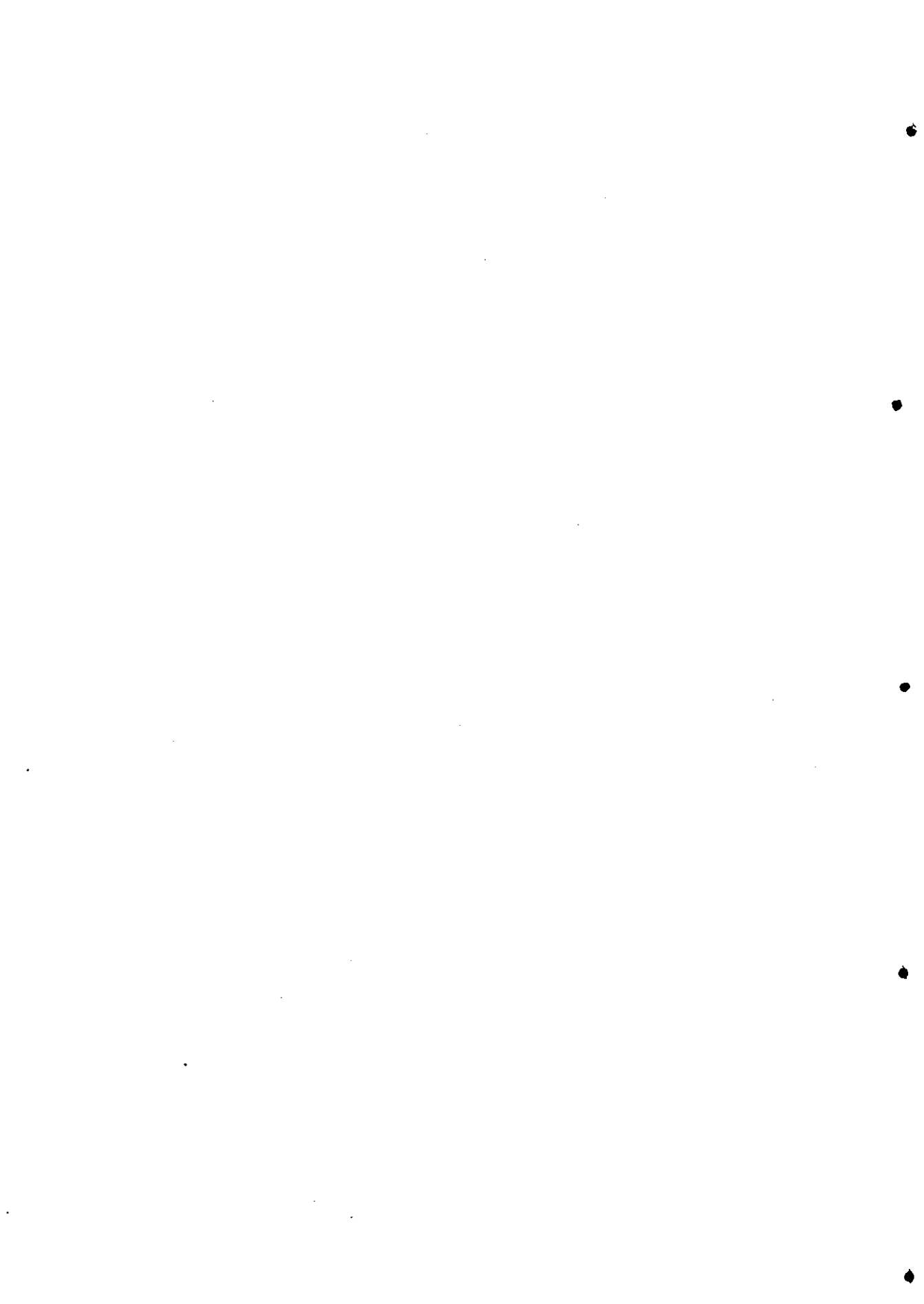
$\rho_i(\mathbf{r})$	densidad de carga (número de cargas por unidad de volumen)
$\rho^{(s)}$	funciones de densidad con respecto a las coordenadas del momento
$\sigma_i$	diámetro del ion $i$
$\sigma_{el}, \sigma_{hs}$	diámetro electrostático medio y de esferas rígidas medio
$\phi$	coeficiente osmótico
$\phi^{hs}, \phi^{el}$	contribución de las esferas rígidas y de las cargas, respectivamente, al coeficiente osmótico
$\nu_+, \nu_-$	coeficientes estequiométrico de catión y anión, respectivamente
$\Psi_i$	potencial electrostático de fuerza media
$\Omega$	ecuación (II.67)

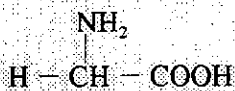
## ABREVIATURAS COMUNES

<b>ASW</b>	<i>artificial sea water</i> (agua de mar sintética)
<b>DH</b>	Debye-Hückel
<b>HNC</b>	<i>hypernetted chain</i> (modelo de cadena hiperreticulada)
<b>GH</b>	Gibbs-Helmholtz
<b>LR</b>	Lewis-Randall
<b>MM</b>	MacMillan-Meyer
<b>MSA</b>	<i>mean spherical approximation</i>
<b>NR</b>	Newton-Rhapson
<b>OZ</b>	Ornstein-Zernicke
<b>PB</b>	Poisson-Boltzman
<b>PM</b>	<i>primitive model</i> (modelo primitivo)
<b>PY</b>	Percus-Yevick
<b>RMSA</b>	<i>restricted MSA</i> (modelo MSA restringido)
<b>RPM</b>	<i>restricted primitive model</i> (modelo primitivo restringido)
<b>SMSA</b>	<i>simplified MSA</i> (modelo MSA simplificado)

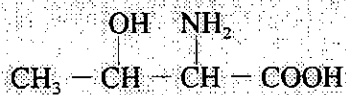
*Aminoácidos estudiados*







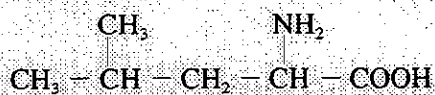
*glicina*



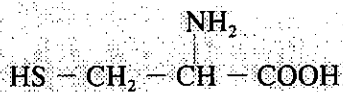
*treonina*



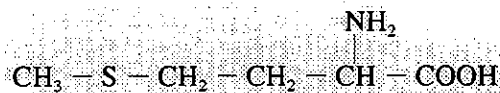
*alanina*



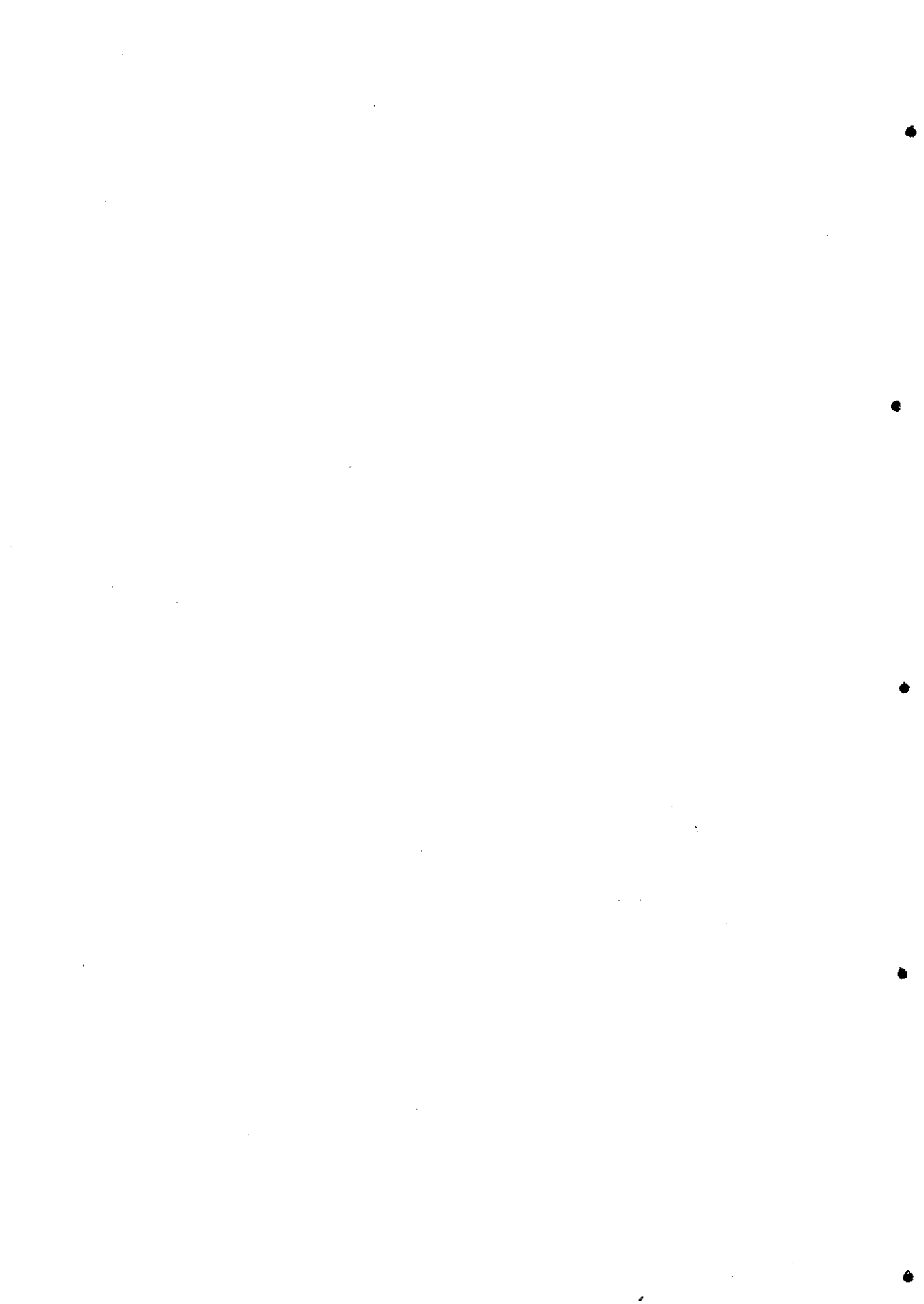
*leucina*



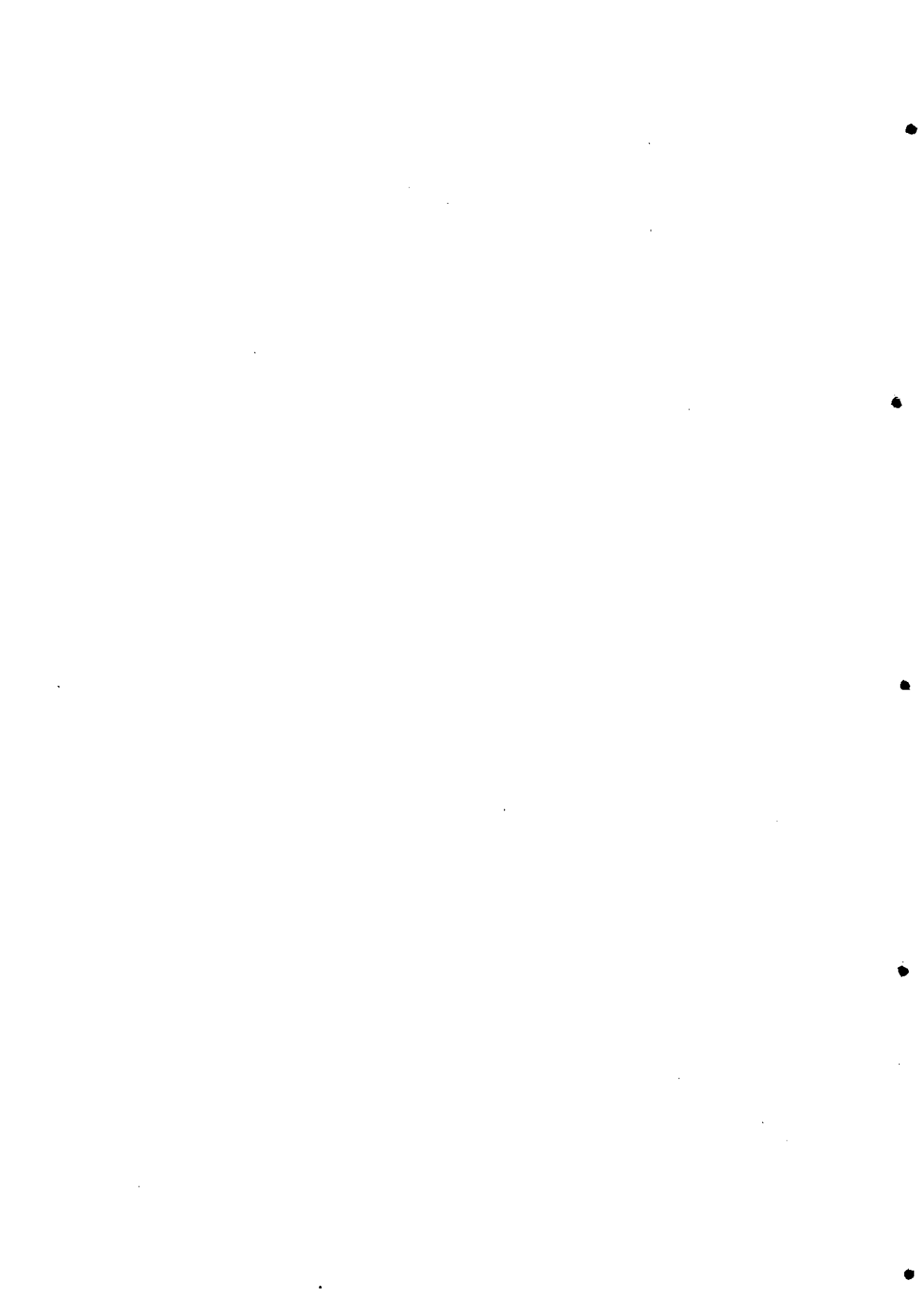
*cisteína*



*metionina*



# *I. Introducción*



# I

---

## *Introducción*

La hipótesis de existencia de un equilibrio químico en el seno de una disolución salina se formula matemáticamente, en el caso más sencillo, en términos de la constante de equilibrio pertinente  $K_1^T = K_1^* \cdot Q(\gamma_i)$  donde  $K_1^T$  representa la constante termodinámica de equilibrio,  $K_1^*$  la constante estequiométrica y  $Q(\gamma_i)$  el cociente de coeficientes de actividad.

Los diferentes estudios del efecto de la fuerza iónica  $I$  sobre las constantes estequiométricas se centran en la modelización del término  $Q(\gamma_i)$ .

Durante los últimos cuatro o cinco años, nuestro grupo ha empleado de forma sistemática diferentes modelos semiempíricos de coeficientes de actividad - Pitzer (fundamentalmente), Scatchard, Guggenheim, ... - que han sido utilizados para obtener distintas funciones  $\text{p}K_1^*$  vs.  $I$  en intervalos moderados de dicha magnitud tanto en electrolitos sencillos como en mezclas. Dicho trabajo ha quedado reflejado en la lectura de cuatro tesinas de licenciatura y dos tesis doctorales y alrededor de 20 publicaciones.

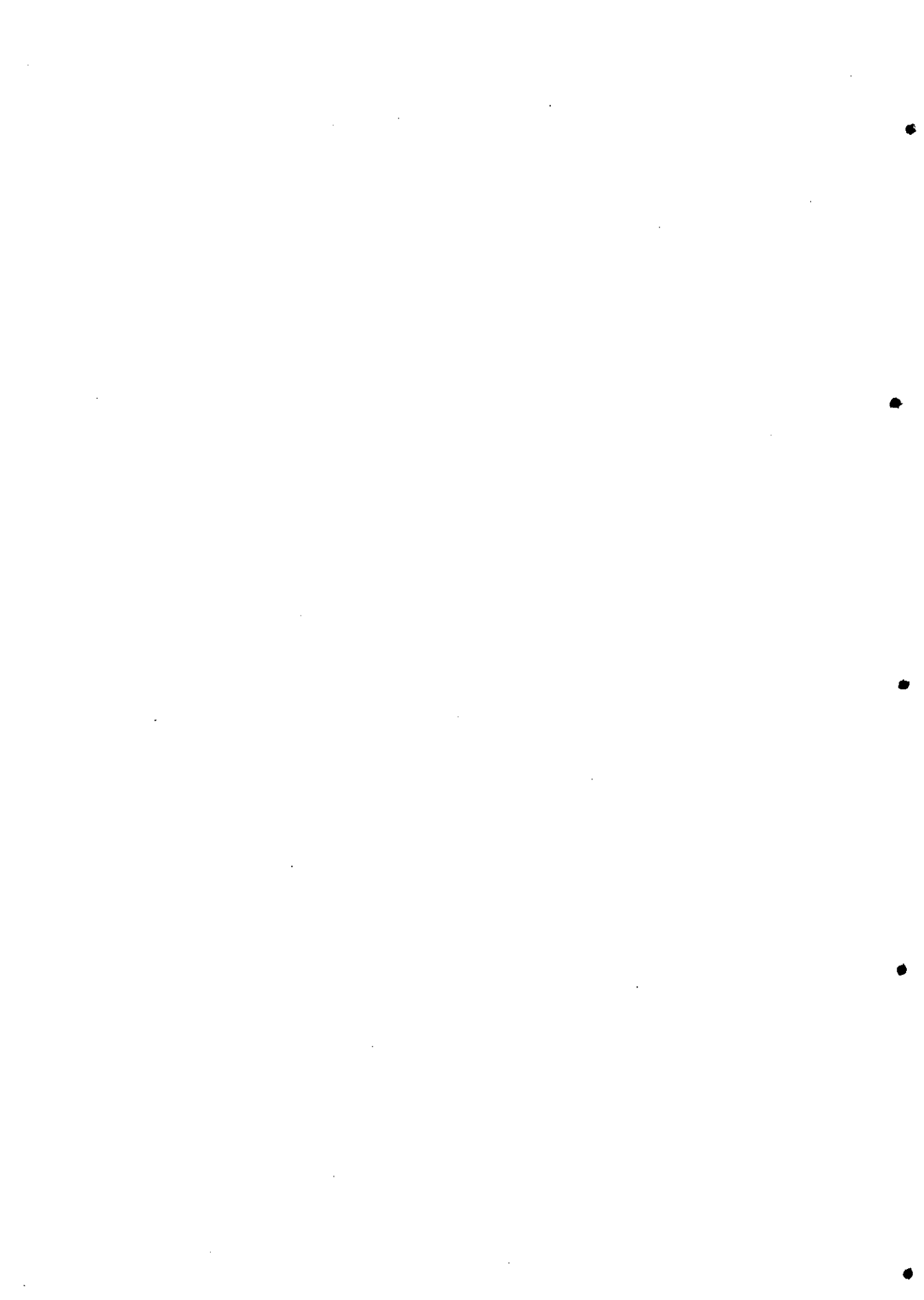
Una ventaja de dichos tratamientos se refiere a que permiten generar explícitamente una ecuación para el  $\text{p}K_1^*$  en función de la fuerza iónica; sin

embargo, en muchos casos, la interpretación de los parámetros obtenidos no es, en absoluto, clara y los errores asociados a dichos parámetros son en general elevados debido fundamentalmente al problema de la multicolinealidad en los intervalos de ajuste normalmente analizados,  $0.1 \leq I \leq 1-2 M$ .

Una alternativa distinta a la hora de modelizar  $Q(\gamma_i)$  tiene como referencia los tratamientos actuales de la Mecánica Estadística, particularmente las aproximaciones basadas en ecuaciones integrales. La más sencilla de todas ellas es la denominada MSA (*mean spherical approximation*). Al igual que la teoría de Debye-Hückel extendida, las propiedades de las disoluciones se representan en función de cargas eléctricas, diámetros y concentraciones; no obstante, la MSA constituye la forma esencialmente correcta de introducir el efecto del tamaño de los iones. Por otra parte, frente a los tratamientos semiempíricos basados en expansiones en serie de términos función de la fuerza iónica, con coeficientes de difícil interpretación teórica, la MSA no conduce a ecuaciones explícitas  $pK_i^*$  vs.  $I$  sino a tablas de valores; no obstante los razonamientos se efectúan sobre la base de conceptos intuitivos como carga, radio y concentración; además la puesta a punto y aplicación de modelos más sofisticados que la MSA, creemos que abre caminos para llevar a cabo estudios que relacionen efectos estructurales y composición salina, campo que, en nuestra humilde opinión, no está explorado. Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la MSA descritos en la presente memoria son alentadores.

## *II. Antecedentes bibliográficos*





## *II.1*

---

### *Introducción a la Mecánica Estadística de disoluciones electrolíticas*

Aunque las propiedades termodinámicas de los electrolitos sencillos se conocen desde hace bastante tiempo, su comprensión a nivel teórico, con resultados cuantitativos en un amplio intervalo de concentraciones, es muy reciente.

Uno de los primeros intentos de describir el comportamiento de las sales disueltas ya lo llevaron a cabo Debye y Hückel (DH) en los años veinte. No obstante no ha sido hasta los años 60-70 que se ha llegado a un planteamiento común de las disoluciones no electrolíticas y las electrolíticas coincidiendo con el desarrollo de las teorías del estado líquido, siendo la base descriptiva común de todas ellas la función de distribución molecular. Uno de los modelos mecano-estadísticos desarrollados para las disoluciones electrolíticas es el de las esferas rígidas cargadas y, aunque simple, representa un importante avance en el estudio de las disoluciones electrolíticas concentradas.

La mecánica estadística trata las especies ionizadas del mismo modo que los fluidos ordinarios, es decir, considerando el hamiltoniano de un sistema de

N partículas formado por cationes, aniones y moléculas de disolvente. La capacidad de los métodos estadísticos reside en su habilidad de tratar las partículas de distinta naturaleza a partir de una misma base. Las fuerzas electrostáticas culombianas desarrolladas inicialmente para estudiar cuerpos macroscópicos, se considera que actúan a nivel molecular. La mecánica estadística se usa para obtener las leyes que gobiernan la distribución de las partículas. Así, por ejemplo, la distribución de Boltzman utilizada en la teoría de DH es un caso particular de distribuciones estadísticas.

Debye y Hückel desarrollaron un modelo para las disoluciones electrolíticas en el que los iones se tratan como cargas eléctricas puntuales (es decir, cargas sin volumen de exclusión) que obedecen los principios electrostáticos clásicos (ecuación de Poisson) y la densidad de carga viene dada por una ley de distribución exponencial (distribución Boltzman).

Esta teoría resultó únicamente satisfactoria en la descripción de propiedades de disoluciones diluidas. La constatación de grandes desviaciones en los coeficientes de actividad iónico medios y osmóticos hizo necesario el desarrollo de teorías nuevas y más exactas en el caso de disoluciones concentradas.

Los estudios a concentraciones moderadas o altas realizados por Guggenheim [GT55] (anterior a los 60), Scatchard [Sc61] (años 60) y Pitzer [Pi73, PM74] (1973) así como los modelos de red [Pi91] deben considerarse fundamentalmente semiempíricos.

El principal problema de la teoría de DH reside en tratarse de un tratamiento estadísticamente inconsistente al considerar los iones como cargas puntuales.

En los años 70, Waisman y Lebowitz [WL72] desarrollaron una teoría de electrolitos basada en los desarrollos de la mecánica estadística de fluidos centrados en la resolución de ecuaciones integrales, la MSA (*mean spherical approximation*), en la que consideraban los iones como esferas rígidas cargadas

y de tamaño finito. Esta aproximación representó otro paso hacia adelante en la modelización de las disoluciones iónicas, al tener en cuenta el tamaño de los iones. La solución dada por la MSA revela una interacción complicada entre el tamaño de los iones y la carga. Desarrollos posteriores en torno a la aproximación de la función de distribución de fluidos, dieron lugar a las teorías de Percus-Yevick (PY) e HNC (*hypernetted chain*) para disoluciones electrolíticas. Al mismo tiempo, se aplicaron las simulaciones Monte Carlo (MC) al llamado modelo primitivo de disoluciones iónicas [Fr85, Le88, Hi86].

Considerando una disolución electrolítica de acuerdo con la MSA, el electrolito modelo consiste en un colectivo de esferas rígidas cargadas y asimétricas inmersas en un dieléctrico continuo [BI75].

Esta idealización de las disoluciones iónicas se denomina *modelo primitivo*. En el caso de disoluciones acuosas, el medio dieléctrico se supone que posee la permitividad del agua, y como consecuencia, las fuerzas electrostáticas de interacción, de naturaleza coulombiana, conservan sus valores en dicho disolvente. Este tratamiento del disolvente fue inicialmente considerado por McMillan y Mayer (MM) y constituye el fondo conceptual de la teoría MM de las disoluciones.

Cabe, no obstante, señalar un cierto número de limitaciones del modelo primitivo [Le88]:

*1. Las moléculas de agua, de similares dimensiones a los iones, son realmente granulares, es decir, visibles para los iones cargados a través de la hidratación o simple exclusión. Estudios recientes han examinado los efectos de la "granularidad" mediante la inyección de esferas dipolares (simulando moléculas de agua) en el modelo primitivo.*

*2. Las interacciones repulsivas entre los iones no son tan fuertes como sugiere el modelo de esferas rígidas. Teniendo presente este hecho, se debería considerar el modelo primitivo como una aproximación a las disoluciones electrolíticas reales.*

Debido a las limitaciones mencionadas, se introdujeron modificaciones posteriores al modelo considerando los diámetros iónicos como parámetros ajustables o una constante dieléctrica dependiente con el fin de obtener resultados cuantitativos. Las diferentes modificaciones han contemplado distintos casos: iones asimétricos, mezcla de esferas rígidas cargadas, esferas dipolares y partículas cargadas próximas a una pared, obteniéndose diferentes ecuaciones.

Puesto que la teoría de DH jugó un papel principal en los primeros estadios de las teorías de las disoluciones, se recordará brevemente más adelante. La aplicación de esta teoría está limitada a disoluciones diluidas donde únicamente las fuerzas electrostáticas de largo alcance son efectivas y las fuerzas de corto alcance no se contemplan. Para disoluciones concentradas, las fuerzas electrostáticas de corto alcance y las de exclusión se vuelven más importantes. Así, el modelo más primitivo postula un *core* finito impenetrable para los iones. Los resultados de la MSA aplicados a este modelo se desarrollan en secciones posteriores. En comparación con datos simulados, los valores de energía que predice la MSA son bastante exactos, aunque la estructura que se deriva del modelo es bastante pobre [Le88]. Se ha constatado que la teoría asociada a la HNC es, con diferencia, la teoría más exacta para los potenciales iónicos [Le88].

La expresión general de una propiedad termodinámica en el contexto de la MSA consiste en la suma de dos términos [BL75, TG76, TB92]:

*(1) Una contribución de carácter electrostático con la forma del de Debye-Hückel, incluyendo un parámetro de escala  $\Gamma$  en lugar de la longitud inversa de Debye  $\kappa$ , que refleja la distinta capacidad de apantallamiento que poseen los iones de acuerdo con su tamaño. Los iones más grandes son menos efectivos que los pequeños en su capacidad de apantallamiento puesto que su tamaño absoluto les impide acercarse al ión central.*

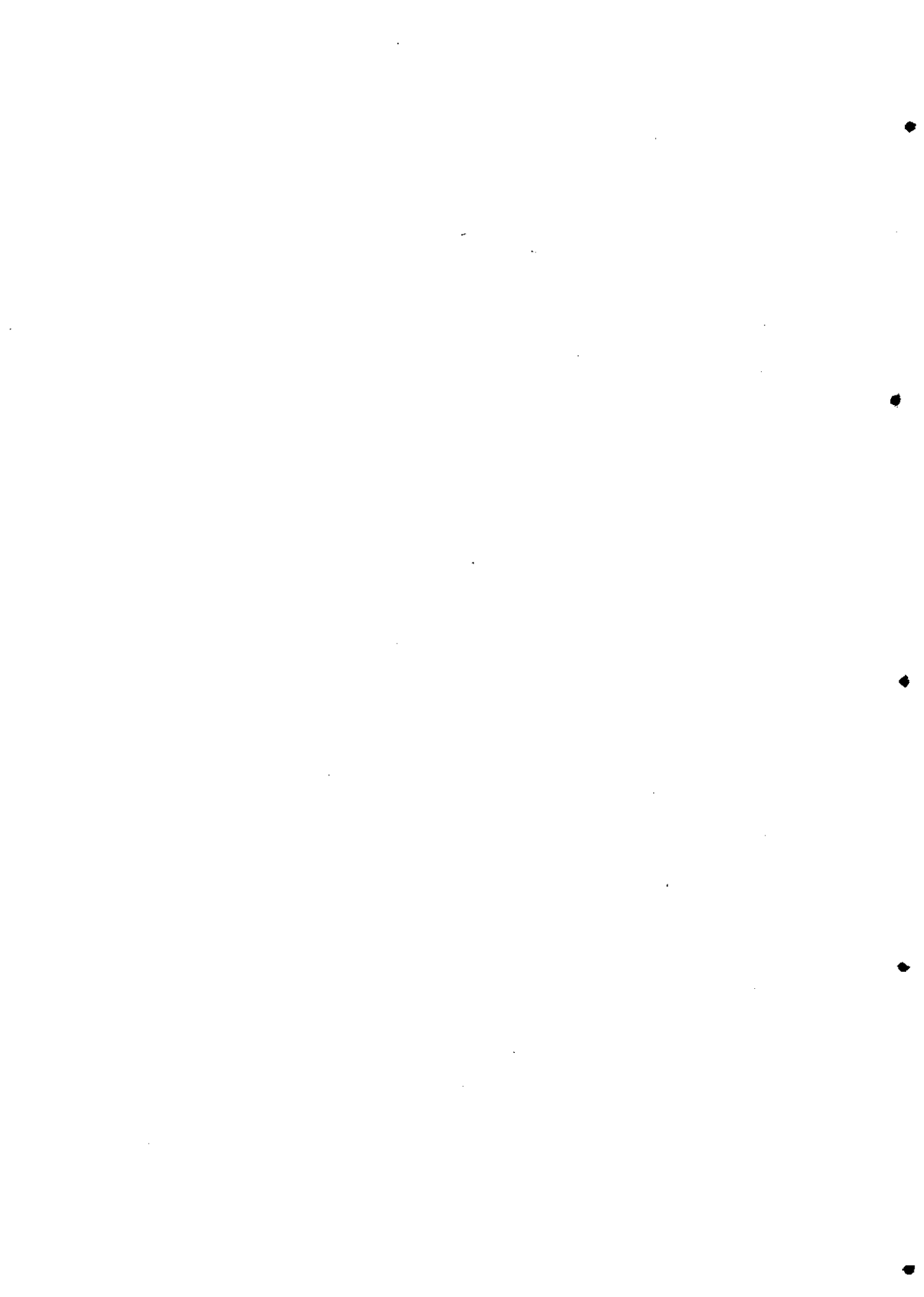
*(2) Un término dependiente de las diferencias de tamaño de los iones y que desaparece cuando se considera que todos los iones poseen igual radio.*

El modelo de la MSA, que tiene en cuenta el tamaño de los iones, se reduce a la teoría de DH de cargas puntuales en el límite de disoluciones electrolíticas a dilución infinita.

En el caso de considerar tamaños iguales (RMSA, modelo restringido de la MSA) y/o bajas concentraciones, los coeficientes osmóticos (y, por tanto, también los coeficientes de actividad) pueden interpretarse explícitamente, obteniéndose una expresión notablemente simple, que es similar a la de Debye de tamaño finito [TB92, Le88].

Friedman y *col.* [RK72, TG76] han mostrado que la ecuación HNC obtiene resultados computacionales muy de acuerdo con los sistemas reales. El problema radica en que resulta difícil trabajar con esta teoría, y además, los cálculos requieren un trabajo sustancial. Esto explica que la MSA sea de gran interés al mejorar la versión de la teoría DH, combinando la interpretación intuitiva con la sencillez en el cálculo.

Se puede decir que la MSA representa la alternativa a medio camino entre la teoría DH y la HNC.



## II.2

---

### *Disoluciones diluidas. Teoría de Debye-Hückel.*

La teoría DH, y en particular la ley límite, posee un gran significado histórico en el campo de las disoluciones electrolíticas. En dicha teoría, los iones se consideran cargas puntuales y las moléculas de disolvente se reemplazan por un dieléctrico continuo de permitividad  $\epsilon$ . Si se toman como referencia dos iones considerados esferas rígidas cargadas, el potencial entre el ion  $i$  y el ion  $j$  viene dado, en función de la distancia, por una interacción de tipo coulombiana a largas distancias y un término de repulsión infinito a distancias cortas.

$$u_{ij}(r) = \infty \quad r \leq d$$
$$u_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r_{ij}} \quad r > d \quad (\text{II.1})$$

De acuerdo con Debye-Hückel, el diámetro  $d$  se toma cero (no hay *core* rígido),  $z$  es la carga del ion y  $e$  es la carga del electrón.

En esta teoría se calcula el potencial electrostático de fuerza media  $\Psi_i(r)$  creado alrededor de un ion tomado de referencia en presencia de los demás, que



posee carga  $ez_i$ . Aunque la interacción directa entre el ion  $i$  y otro ion  $j$  viene dada por (II.1), el trabajo necesario para traer la unidad de carga desde el infinito a una distancia  $r$  del ion  $i$  está influido por la presencia de los iones que rodean a dicho ión. Por otro lado, los iones de carga opuesta tienden a agregarse en torno al ion central  $i$ , formando una esfera iónica (llamada coesfera). Esta coesfera interfiere entre los iones  $i$  y  $j$  y, como consecuencia, apantalla la interacción (II.1). El potencial  $\Psi_i(r)$  creado en torno a  $i$  será la suma de un potencial electrostático puro más el potencial de su coesfera, potencial apantallado de Debye. La base teórica de este modelo es la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi_i(r) = - \frac{4 \pi}{\epsilon_0 \epsilon} \rho_j(r) \quad (\text{II.2})$$

donde  $r$  es la distancia desde la carga central  $i$ , y  $\rho_j(r)$  es la densidad de carga (número de cargas por unidad de volumen) correspondiente a los iones  $1, \dots, n$  a una distancia  $r$  del ion  $i$  y cuya expresión viene dada por la distribución de Boltzman:

$$\rho_i(r) = \sum_{j=1}^n e z_j \rho_j g_{ji}(r) \quad (\text{II.3})$$

siendo  $g_{ij}(r)$  la función de distribución radial. Esta función puede expresarse en términos del potencial de Kirkwood de fuerza media  $w_{ji}(r)$  [Ki35]:

$$g_{ji}(r) = \exp[-\beta w_{ji}(r)] \quad (\text{II.4})$$

Este potencial de fuerza media incluye todas las interacciones entre pares, correspondientes tanto a fuerzas electrostáticas como a las de los volúmenes de exclusión.

La teoría de DH conlleva una serie de aproximaciones. La primera es reemplazar  $w_{ji}$  por  $\Psi_i(r)$ :

$$w_{ji} = e z_j \Psi_i(r) \quad \text{Aproximación 1} \quad (\text{II.5})$$

Puesto que  $\Psi_i$  no contiene la interacción del core, (II.5) ignora los efectos de los volúmenes de exclusión. Por lo tanto, la función de distribución radial adquiere la forma:

$$g_{ji}(r) = \exp[-\beta e z_j \Psi_i(r)] \quad (\text{II.6})$$

Sustituyendo (II.3) en la ecuación de Poisson (II.2) se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzman:

$$\nabla^2 \Psi_i(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon_0 \epsilon} e \sum_j z_j \rho_j \exp[-\beta e z_j \Psi_i(r)] \quad (\text{II.7})$$

La mayor deficiencia de esta ecuación es la ausencia del volumen de exclusión. La linealización que se introducirá posteriormente también conduce a errores; no obstante, éstos no son tan serios como el no considerar la repulsión del core.

Para resolver (II.7), DH linealizaron el término exponencial mediante un desarrollo en serie truncado:

$$\exp[-\beta e z_j \Psi_i(r)] = 1 - [\beta e z_j \Psi_i(r)] \quad (\text{II.8})$$

Teniendo en cuenta la condición de neutralidad eléctrica:

$$\sum_j \rho_j z_j = 0 \quad (\text{II.9})$$

la ecuación (II.7) adquiere la forma:

$$-\frac{4\pi}{\epsilon_0 \epsilon} e \sum_j \rho_j z_j [1 - \beta e z_j \Psi_i(r)] \approx \frac{4\pi}{\epsilon_0 \epsilon} e \sum_j \beta \rho_j z_j^2 e \Psi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

*Aproximación 2*

Por tanto, la ecuación de Poisson-Boltzman linealizada es:

$$\nabla^2 \Psi_i(r) = \kappa^2 \Psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

donde  $\kappa$  se denomina longitud inversa de Debye y posee dimensiones de inverso de longitud:

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum_j \rho_j z_j^2 \quad (\text{II.12})$$

Nótese que

$$I = \frac{1}{2} \sum_j \rho_j (z_j e)^2 \quad (\text{II.13})$$

es la fuerza iónica, de modo que:

$$\kappa^2 = \frac{8 \pi I}{\epsilon_0 \epsilon k T} \quad (\text{II.14})$$

Expresando el operador  $\nabla^2$  en coordenadas esféricas y considerando que  $\Psi_i$  es independiente de  $\theta$  y  $\phi$ , la ecuación (II.11) se transforma en la ecuación diferencial:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi_i}{dr} \right) = \kappa^2 \Psi_i \quad (\text{II.15})$$

cuya solución general es:

$$\Psi_i(r) = \frac{A}{r} e^{-\kappa r} + \frac{B}{r} e^{\kappa r} \quad (\text{II.16})$$

Se necesitan dos condiciones de contorno para determinar las constantes de integración A y B de la expresión anterior:

**1ª condición:**  $r \rightarrow \infty$ :  $\Psi_i(r) = 0$ . A distancias muy alejadas del ion central, el potencial que siente el ion es nulo. Por tanto,  $B = 0$ .

2ª condición:  $\kappa \rightarrow 0$ :  $\Psi_i = z_i e / \epsilon_0 \epsilon r$ . Si el inverso de la longitud de Debye es muy pequeño, estamos en el caso de altas diluciones, los iones están muy separados y el potencial creado por un ion apenas notará la presencia de otros iones alrededor, de modo que el potencial creado por el ion será el mismo que el de una carga aislada.

Entonces:

$$A = \frac{z_i e}{\epsilon \epsilon_0 r} \quad (\text{II.17})$$

y

$$\Psi_i = \frac{z_i e}{\epsilon \epsilon_0 r} e^{-\kappa r} \quad (\text{II.18})$$

Así,  $\Psi_i(r)$  resulta ser el potencial apantallado de Debye. Representa el potencial eléctrico promedio que experimenta una unidad de carga a una distancia  $r$  debido a las interacciones con el ion central  $i$  y su coesfera. Naturalmente, para cada especie  $k$  en la disolución iónica se puede escribir una ecuación con la forma (II.18). Como consecuencia, la teoría de DH implica que la función de distribución radial, después de linealizar la exponencial, tiene la forma:

$$g_{ji}(r) = \exp[-\beta e z_j \Psi_i(r)] = 1 - \frac{e^2 z_j z_i}{\epsilon_0 \epsilon k T} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{II.19})$$

Los resultados de Debye-Hückel se pueden reproducir aplicando los desarrollos actuales de la mecánica estadística, en particular la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ), a las funciones de correlación (véase más adelante).

La obtención de los mismos resultados de Debye a partir de dichos planteamientos resulta útil al menos para dos propósitos:

*(i) Determinar las condiciones bajo las cuales la teoría de DH es válida.*

*(ii) Mejorar la teoría de DH al incorporar correcciones que no aparecían en esta teoría.*

La teoría depende de las aproximaciones aplicadas a las funciones de correlación que resultan más válidas a bajas concentraciones y altas temperaturas. Estudios recientes muestran que para electrolitos 2:2 incluso a concentraciones del orden de  $10^{-5}$  M, los resultados de DH resultan inadecuados tanto en los cálculos de la energía como de los coeficientes osmóticos. Otra imprecisión aparece al resolver la ecuación OZ considerando que las funciones de correlación tienen la forma culombiana dentro del *core* rígido. Los efectos de los volúmenes de exclusión no se han tenido en cuenta de un modo apropiado.

### II.2.1. FUNCIONES TERMODINÁMICAS DE DEBYE-HÜCKEL A PARTIR DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

La energía interna del sistema Debye-Hückel se puede derivar de la expresión de Green [Le88]:

$$\frac{U^c}{V} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j z_i z_j \int \frac{1}{r} [4 \pi r^2 g_{ij}(r)] dr \quad (\text{II.20})$$

donde  $U^c = U - U_{\text{gas ideal}}$ . Sustituyendo la función de correlación radial de Debye (II.20) se obtiene:

$$U^c = - \frac{\kappa^3}{8 \pi \beta} = - \sum_{j=+,-} \frac{\rho_j (z_j e)^2}{(2 \epsilon_0 \epsilon / \kappa)} \quad (\text{II.21})$$

En la obtención de esta expresión se ha supuesto que la constante dieléctrica  $\epsilon$  no es función de la temperatura. Para corregir los efectos de dicha magnitud, habría que considerar la dependencia de esta constante con ella (corrección Born-Bjerrum):

$$U = U^c \left[ 1 + \frac{\partial \ln(\epsilon_0 \epsilon)}{\partial \ln T} \right] \quad (\text{II.22})$$

Usando la relación de Gibbs-Helmholtz se obtiene la energía libre de Helmholtz  $A$ , a partir de la energía interna:

$$\frac{A^c}{V} = - \frac{\kappa^3}{12 \pi \beta} \quad (\text{II.23})$$

La presión osmótica  $P_{\text{osm}}$  o el coeficiente osmótico  $\phi = P_{\text{osm}}/\rho kT$  se obtiene de la derivada  $-P_{\text{osm}} = \partial A/\partial V$ :

$$\phi - 1 = - \frac{\kappa^3}{24 \pi \sum_i \rho_i} \quad (\text{II.24})$$

A partir de las relaciones termodinámicas típicas se obtienen el resto de las magnitudes termodinámicas. Así, la energía libre de Gibbs de exceso viene dada por:

$$G = A + \frac{P}{\sum_i \rho_i} \quad (\text{II.25})$$

El potencial químico  $\mu_j$  se puede obtener como:

$$\frac{\mu_j}{kT} = \ln(\rho_j \Lambda_j^3) - \frac{1}{2} \frac{\kappa z_j^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \quad (\text{II.26})$$

donde  $\Lambda_j = h/(2\pi m_j kT)^{1/2}$ .

El coeficiente de actividad se define como la corrección al comportamiento ideal de las disoluciones:

$$k T \ln \left( \rho_j \Lambda_j^3 \gamma_j \right) \equiv \mu_j \quad (\text{II.27})$$

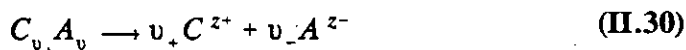
de donde se obtiene:

$$\ln \gamma_j = - \frac{1}{2} \frac{\kappa z_j^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \quad (\text{II.28})$$

Experimentalmente no se pueden determinar coeficientes de actividad individuales, por ello se utiliza el coeficiente de actividad iónico medio:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \gamma_+ + v_- \gamma_-}{v_+ + v_-} \quad (\text{II.29})$$

donde  $v_+$  y  $v_-$  son los coeficientes estequiométricos de la disociación:



Por lo tanto:

$$\ln \gamma_{\pm} = \beta G^c = - \frac{\kappa}{2} \frac{\beta e^2}{\epsilon_0 \epsilon} |z_+ z_-| \quad (\text{II.31})$$

Para finalizar este apartado, conviene señalar que un cierto número de teorías de disoluciones en uso asumen la simplificación de tratar las moléculas de disolvente como un modelo uniforme, denominado continuo dieléctrico. Esta operación de suavizado tiene la ventaja de reducir considerablemente el nivel de dificultad en el cálculo, dado que en la modelización del disolvente los puentes de hidrógeno del agua no figuran explícitamente, manteniéndose como propiedad característica del disolvente su permitividad. Este punto de vista se emplea en la teoría de disoluciones MM. La tarea importante es encontrar el modo de promediar las moléculas de disolvente mientras se conservan sus efectos.

## II.3

---

### *Disoluciones electrolíticas a concentraciones moderadas o altas*

#### II.3.1. EXPANSIÓN EN CLUSTERS DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

---

A concentraciones moderadas o altas las aproximaciones realizadas a bajas concentraciones, conducentes a un sistema de ecuaciones diferenciales de Poisson-Boltzman no pueden admitirse. Un modo de acercamiento a la termodinámica de estas disoluciones iónicas consiste en la resolución de las ecuaciones integrales que relacionan las funciones de distribución radial con sus potenciales radiales.

De la definición de la función de distribución radial  $g_{ij}$  y de la función de distribución molecular  $f^{(s)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s)^{(1)}$  en equilibrio (obtenida por integración de las funciones de densidad  $\rho^{(s)}$  con respecto a las coordenadas del momento) se obtiene la función de distribución radial en el equilibrio:

---

<sup>1)</sup> Las funciones de distribución moleculares muestran la posibilidad de encontrar  $s$ -partículas 1, 2, ...,  $s$  en el espacio configuracional  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s)$  en las posiciones  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s$  sin tener en cuenta las velocidades de las partículas.



$$g_{ij}(r) = \frac{V^2}{Q_N} \int \exp \left[ - \frac{U_N(r)}{kT} \right] dr_3, \dots, dr_N \quad (\text{II.32})$$

donde  $U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  es la energía potencial de un sistema de  $N$  partículas y puede aproximarse de la forma:

$$U_N(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_{i < j} U_{ij}(r_i, r_j) = \sum_{i < j} U_{ij}(r) \quad (\text{II.33})$$

donde  $r = |r_{ij}| = |r_j - r_i|$ , refleja la simetría esférica del sistema.

Sustituyendo  $U_N$  y con la ayuda de las funciones Mayer

$$F_{ij} = \exp \left[ - \frac{U_{ij}(r)}{kT} \right] - 1 \quad (\text{II.34})$$

la expresión (II.32) se puede transformar en:

$$g_{ij}(r) = \frac{V^2}{Q_N} \int \prod_{i < j} [F_{ij}(r) + 1] dr_3, \dots, dr_N \quad (\text{II.35})$$

La **teoría de diagramas** ofrece las herramientas necesarias para reorganizar las sumas y productos infinitos de la integral anterior y reducirlas:

$$g_{ij} = \exp \left[ - \frac{U_{ij}(r)}{kT} S_{ij}(r) + B_{ij}(r) \right] \quad (\text{II.36})$$

donde  $S_{ij}(r)$  es al suma de todos los diagramas serie y  $B_{ij}(r)$  es la suma de todos los diagramas puente.

### II.3.2. ECUACIÓN ORNSTEIN-ZERNIKE

Hay dos efectos que determinan la función de distribución radial al ir

aumentando la concentración de electrolito:

- la correlación directa entre las partículas  $i$  y  $j$
- los efectos indirectos resultantes de la interacción de las partículas  $i$ - $k$ ,  $k$ - $j$  y, sucesivamente,  $i$ - $j$ .

Se utilizan dos nuevas funciones de correlación para tener en cuenta estas contribuciones. La función de correlación total  $h_{ij}(r)$  viene definida por la relación  $h_{ij}(r) = [g_{ij}(r) - 1]$  y se ve afectada por dos contribuciones, la correlación directa  $c_{ij}(r)$  y las correlaciones transmitidas por una tercera partícula. Este hecho viene reflejado por la importantísima ecuación de Ornstein-Zernike:

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_k \rho_k \int_0^\infty c_{ik}(r) h_{kj}(r) dr_k \quad (\text{II.37})$$

Esta ecuación está basada en la representación de las densidades de partículas y sus fluctuaciones en el equilibrio.

Cuando se combinan las ecuaciones integrales con la ecuación de Ornstein-Zernike se obtiene la ecuación que define la función de correlación directa  $c_{ij}(r)$ . Haciendo uso de una expansión en cluster:

$$c_{ij}(r) = -\frac{u_{ij}(r)}{kT} + g_{ij}(r) - 1 - \ln g_{ij}(r) + B_{ij}(r) \quad (\text{II.38})$$

Combinando la expresión obtenida para  $g_{ij}(r)$  se obtiene:

$$c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - S_{ij}(r) \quad (\text{II.39})$$

### II.3.3 MÉTODOS DE ECUACIONES INTEGRALES

La combinación de las funciones de distribución moleculares  $f^{(s)}$  la expresión de la función de distribución radial expandida en cluster  $g_{ij}(r)$  la ecuación de Ornstein-Zernike  $h_{ij}$  y la expresión de la función de correlación directa  $c_{ij}$  permite calcular iterativamente las funciones de distribución radial  $g_{ij}(r)$  basadas en los modelos de disolución electrolíticas que definen los potenciales de interacción a dilución infinita.

Las ecuaciones integrales en sí se obtienen insertando varias aproximaciones de la función de correlación directa  $c_{ij}$  en la ecuación de Ornstein-Zernike. Resulta de práctica común el omitir los diagramas puente  $B_{ij}$  en estas aproximaciones.

Las fuerzas de corto alcance pueden introducirse en la teoría imponiendo una función intermedia al potencial electrostático de fuerza promedio,  $u_{ij}^*(r)$ , pudiendo seleccionarse una función continua de  $r$  (potencial continuo) o una función discontinua de  $r$  (potencial escalonado). Así, la imposición de potenciales tanto coulombianos como no coulombianos conduce a una expresión del tipo:

$$u_{ij}(r) = u_{ij}^*(r) + \frac{2 q_{ij} k T}{r} \quad (\text{II.40})$$

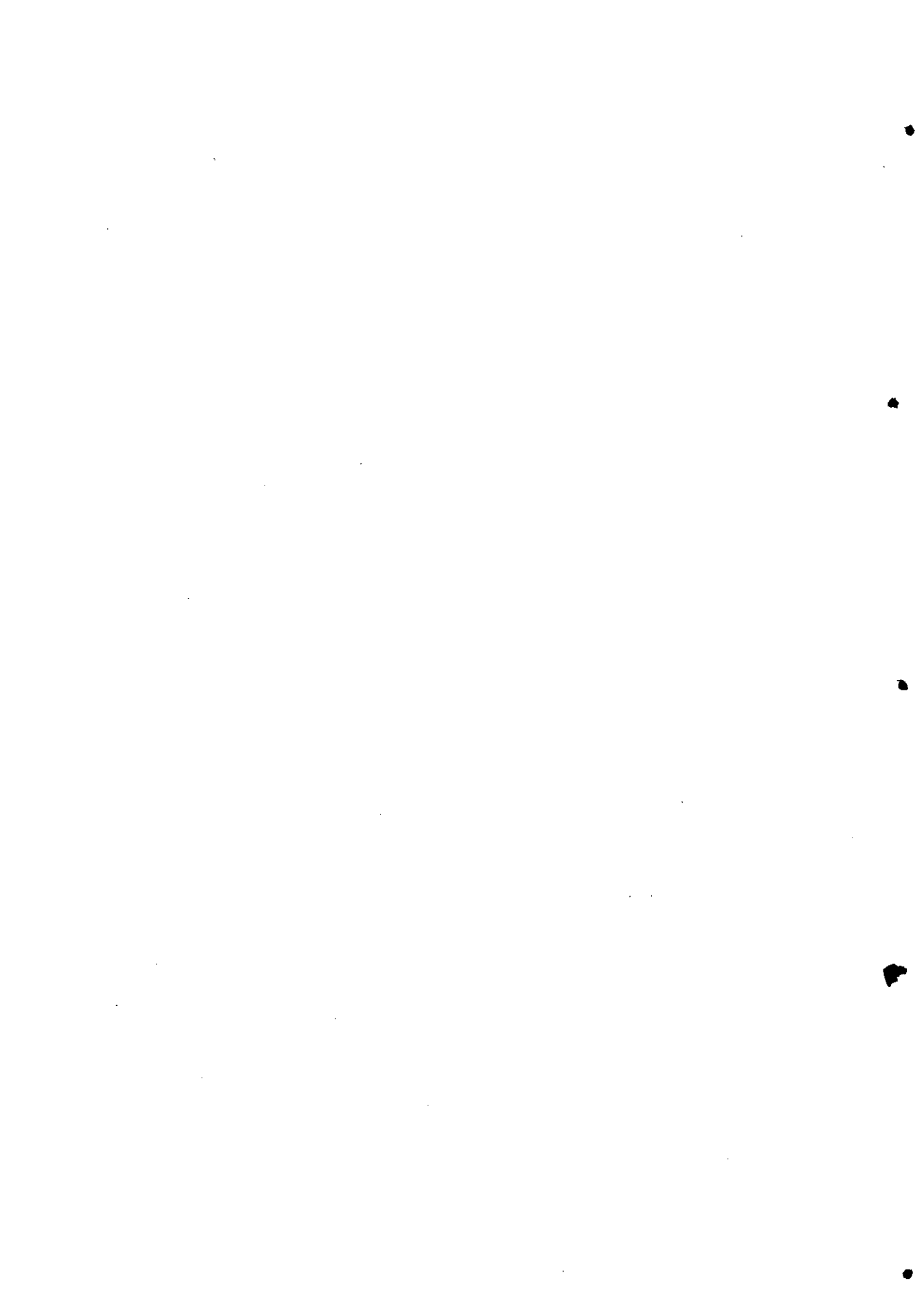
La supresión de las funciones puente en la expresión de  $c_{ij}(r)$  obtenida por expansión cluster conduce a la aproximación HNC:

$$c_{ij}^{HNC}(r) = -\frac{u_{ij}(r)}{k T} + g_{ij}(r) - 1 - \ln g_{ij}(r) \quad (\text{II.41})$$

La ecuación de Percus-Yevick (PY) se obtiene retirando  $B_{ij}(r)$  y linealizando la función exponencial:

$$c_{ij}^{PY}(r) = g_{ij} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{U_{ij}(r)}{kT} \right) \right] \quad (\text{II.42})$$

Ambas ecuaciones pueden únicamente resolverse empleando métodos numéricos y permiten estudiar cualquier modelo de potencial siempre y cuando se posean facilidades computacionales adecuadas.



## II.4

---

### Aproximación MSA

Para un sistema compuesto de esferas rígidas cargadas en un dieléctrico continuo, el potencial de esferas rígidas [Fr85, TB92] definido por:

$$\begin{cases} u_{ij}^* = \infty & \text{si } r \leq a_{ij} \\ u_{ij}^* = 0 & \text{si } r > a_{ij} \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

ofrece la posibilidad de obtener una aproximación en la ecuación integral más simple, llamada MSA (mean spherical approximation), bajo las siguientes condiciones frontera [B175, BH77, TB92]:

(1) Existe una condición exacta para la función de correlación total  $h_{ij}(r)$ , basada en las ecuaciones de potencial definidas anteriormente:

$$h_{ij}(r) = -1 \quad r < a_{ij} \quad (\text{II.44})$$

(2) El comportamiento asintótico que presenta la función de correlación directa por encima del valor de contacto,  $a_{ij}$ :

$$c_{ij}(r) = -\frac{2q_{ij}}{r} \quad \left( q_{ij} = \frac{e^2 z_i z_j}{8\pi \epsilon_0 \epsilon kT} \right) \quad \text{si } r \rightarrow \infty \quad (\text{II.45})$$

se evita mediante la aproximación:

$$c_{ij}^{MSA}(r) = - \frac{e^2 z_i z_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon k T r} \quad r > a_{ij} \quad (II.46)$$

Con estas dos ecuaciones y la de Ornstein-Zernike se puede calcular, para las esferas rígidas cargadas, tanto la función  $c_{ij}$  para  $r < a_{ij}$  como la función  $h_{ij}$  para  $r > a_{ij}$ .

La ventaja de la MSA es la posibilidad de encontrar soluciones analíticas que conducen a obtener propiedades termodinámicas con bastante exactitud.

Hay que hacer hincapié en que la MSA no es la solución exacta del problema mecano-estadístico de una mezcla neutra de esferas rígidas y, por tanto, será inconsistente en el sentido de que la misma cantidad al ser computada por diferentes caminos da lugar a distintas respuestas numéricas. De experiencias previas y comparando con otros cálculos computacionales, se espera que los mejores resultados sean aquellos obtenidos mediante la energía interna.

La MSA contribuye a los efectos estructurales y termodinámicos de las disoluciones electrolíticas a partir de dos términos predominantes responsables de su no idealidad [BH77, TG76]:

**1. Un potencial coulombiano de largo alcance.**

*El modelo escala las propiedades molares parciales de exceso de cada especie de acuerdo con su carga y su tamaño. La ecuación de escala es una función racional y el único parámetro de escala puede obtenerse resolviendo una ecuación algebraica.*

**2. Un potencial de esferas rígidas que describe el efecto del volumen de exclusión.**

*El método de resolución parte de que la solución de la ecuación de Percus-Yevick para una mezcla de esferas rígidas puede generalizarse para una mezcla arbitraria y, en este caso, las propiedades molares parciales de cada especie se escalan de acuerdo con el diámetro del core rígido de cada especie.*

Enfocando la aproximación en dos pasos se ilustra el efecto de cada una de las contribuciones. La supresión de las cargas revela, para mezclas de esferas rígidas, la equivalencia de la MSA y la aproximación de Percus-Yevick [TB92]

$$c_{ij}^{PY-hs}(r) = 0 \quad r > a_{ij} \quad (\text{II.47})$$

de acuerdo con las expresiones del apartado anterior (ecuación PY con la función logarítmicamente linealizada y la expresión de potencial de esferas rígidas).

La solución analítica del problema establecido por las ecuaciones (II.37), (II.44) y (II.47) viene dada en el mejor de los casos por la factorización Wiener-Hopf de la ecuación Ornstein-Zernike [TB92].

Las directrices básicas de la MSA se dan en el próximo apartado sin entrar en detalles de cálculo.

### II.4.1. MODELO PRIMITIVO RESTRINGIDO

Una solución analítica especialmente simple se obtiene en el caso del modelo primitivo restringido (RPM) [TB92, BH77, Le88, Fr85], es decir, aquel en que todos los diámetros iónicos  $a_i$  se consideran iguales,  $a_{ij} = \sigma^{(2)}$ .

Para los cálculos RPM, la contribución de las cargas puede desacoplarse completamente de la contribución de esferas rígidas. El problema de convergencia del potencial electrostático (expresión II.40) se evita al considerar la función del potencial:

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} \left[ \frac{2 q_{ij} k T}{r} \exp(-\mu |r|) \right] \quad \text{en lugar de} \quad \frac{2 q_{ij} k T}{r} \quad (\text{II.48})$$

<sup>2)</sup> Otro caso límite de MSA se obtiene para las partículas en el límite  $a_{ij} \rightarrow 0$ . La condición  $h_{ij}(r) = -1$ ;  $r < a_{ij}$  puede eliminarse y obtenerse la función de correlación de Debye mostrando una decadencia exponencial. La función de correlación directa correspondiente  $c_{ij}(r)$  viene dada por la interacción de Coulomb  $c_{ij}(r) = -2q_{ij}/r$  para  $r \rightarrow \infty$ , en todo el intervalo  $r > 0$ .



que tiende hacia el verdadero potencial culómbico para  $\mu \rightarrow 0$ . La función de correlación directa de la MSA puede dividirse en [Le88, TB92]:

$$c_{ij}^{MSA}(r) = c^{hs-PY}(r) + c_{ij}^{el}(r) \quad r \leq \sigma \quad (\text{II.49})$$

$$c_{ij}^{MSA}(r) = -\frac{2q_{ij}}{r} \quad r > \sigma \quad (\text{II.50})$$

$c_{ij}^{el}(r)$  es una función lineal de  $r$ :

$$c_{ij}^{el}(r) = -\frac{2q_{ij}}{\sigma} \left[ 2B - \frac{B^2 r}{\sigma} \right] \quad (\text{II.51})$$

siendo:

$$B = \frac{\Gamma \sigma}{1 + \Gamma \sigma} \quad (\text{II.52})$$

y:

$$\Gamma = \frac{1}{2\sigma} \left[ (1 + 2\sigma\kappa)^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{II.53})$$

donde  $\sigma$  representa el tamaño de los iones, el parámetro  $\kappa$  viene dado por la ecuación (II.12) y  $\Gamma$  es el parámetro de apantallamiento de la teoría MSA, jugando el papel del parámetro  $\kappa$  en la teoría de Debye. De la ecuación de  $\Gamma$  se obtiene que  $2\Gamma \rightarrow \kappa$  al disminuir la concentración iónica [BH77, TG76].

Con la ayuda de este nuevo parámetro de escala  $\Gamma$ , se pueden deducir algunas expresiones muy sencillas para las contribuciones culombianas de las funciones termodinámicas del RPM [TB92, BH77, TG76]. La energía interna de exceso por unidad de volumen  $E^{ex}$  viene dada por:

$$E^{ex} = -\rho \frac{(ze)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\Gamma}{1 + \Gamma\sigma} \quad (\text{II.54})$$

La contribución de las cargas al coeficiente de actividad iónico medio  $\gamma_{\pm}^{el}$

viene dado por una expresión análoga:

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = \frac{E^{ex}}{\rho k T} \quad (\text{II.55})$$

Por lo que se refiere al potencial de esferas rígidas,  $c_{ij}^{PY-hs}(r)$  adquiere la forma de un polinomio cúbico en la región  $0 \leq r \leq \sigma$ , deducida por primera vez por Wertheim y Thiele [TB92]:

$$c_{ij}^{hs-PY}(r) = a_1 + a_2 \left( \frac{r}{\sigma} \right) + a_3 \left( \frac{r}{\sigma} \right)^3 \quad (\text{II.56})$$

con los coeficientes:

$$a_1 = - \frac{(1 + 2\xi)^2}{(1 - \xi)^4} \quad (\text{II.57})$$

$$a_2 = 6\xi \frac{(1 + \xi/2)^2}{(1 - \xi)^4} \quad (\text{II.58})$$

$$a_3 = \frac{a_1}{2} \xi \quad (\text{II.59})$$

donde:

$$\xi = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6} \quad (\text{II.60})$$

Esta ecuación polinómica cúbica se puede obtener de un modo directo por diferenciación de la ecuación OZ.

Todas las propiedades termodinámicas y estructurales se extraen de este resultado.

A partir de la ecuación (II.56) se obtiene [TB92]:

$$\exp \left[ \frac{\mu - \mu^{id}}{kT} \right] = -c(0) = -a_1 \quad (\text{II.61})$$

con  $a_1$  dado por (II.57).

Las contribuciones de las esferas rígidas al coeficiente de actividad  $\gamma^{hs}$  y al coeficiente osmótico  $\phi^{hs}$  se derivan en la MSA de la teoría PY. Usando la relación:

$$\mu - \mu^{id} = kT \ln \gamma \quad (\text{II.62})$$

y las ecuaciones (II.57) y (II.61) conducen al coeficiente de actividad:

$$\gamma^{hs} = \frac{(1 + 2\xi)^2}{(1 - \xi)^4} \quad (\text{II.63})$$

Este corto desarrollo de la RPM-MSA puede resultar suficiente para reflejar el modo en que la extensión del intervalo de concentración a concentraciones mayores es factible dentro de las aproximaciones de este modelo.

Así, la MSA es la teoría más simple de disoluciones electrolíticas que tiene en cuenta la interacción apantallada de las esferas rígidas cargadas y conserva la estructura correcta de esferas rígidas.

#### II.4.2. MODELO PRIMITIVO

---

El caso general de una mezcla de esferas rígidas cargadas con radios iónicos arbitrarios  $a_i$  y  $a_j$  y cargas  $z_i$  y  $z_j$  ha sido resuelto por Blum [BL75], quién también usó la factorización de Wiener-Hopf. En este caso, la obtención por separado de los efectos de empaquetamiento y carga no es posible y los resultados muestran una estructura complicada [BI75, BH77].

En la solución del caso general de la MSA el cálculo de la contribución

electrostática requiere conocer el valor del parámetro de escala  $\Gamma$ :

$$2\Gamma = \left[ \alpha^2 \sum_{i=1}^n \rho_i \frac{\left( z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 P_n \right)^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.64})$$

donde  $\rho_i$  es la densidad en número de partículas por  $\text{\AA}^3$  y viene dada por  $\rho_i = \rho \nu_i$ , siendo  $\nu_i$  el coeficiente estequiométrico en la reacción de disociación del electrolito,  $\rho = 6.0225 \cdot 10^{24} c$ ,  $c$  es la concentración molar de la sal ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) y

$$\alpha^2 = \frac{4 \pi \beta e^2}{\epsilon} \quad (\text{II.65})$$

donde  $\beta$  es la temperatura recíproca  $1/kT$  ( $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura en  $^\circ\text{K}$ ),  $e$  la carga del electrón y  $\epsilon$  la constante dieléctrica del disolvente,

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{\rho_k \sigma_k z_k}{(1 + \Gamma \sigma_k)} \quad (\text{II.66})$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum \rho_k \sigma_k^3 \quad (\text{II.67})$$

$$\zeta_n = \sum \rho_k \sigma_k^n \quad (n = 0, 1, 2, 3) \quad (\text{II.68})$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \zeta_3 \quad (\text{II.69})$$

$\zeta_3$  representa la fracción del volumen total que ocupan las especies electrolíticas y  $\Delta$  es la fracción del volumen total que ocupa el disolvente.

El cálculo del parámetro  $2\Gamma$  depende del número de iones implicados. En el caso de una sal binaria la ecuación es de orden 6 y debe resolverse numéricamente. Una primera solución aproximada se obtiene de una expresión truncada de  $2\Gamma$  [TG76]:

$$2\Gamma = \left[ \alpha^2 \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i z_i^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.70})$$

expresión que corresponde al caso de  $P_n = 0$ , situación en las que los diámetros iónicos son iguales y que, en general, resulta válida en la mayoría de los casos, siempre y cuando los tamaños iónicos no difieran mucho entre sí y/o la concentración de las especies sea del orden o menor de 1M.

Bien por el método de Newton-Raphon, comenzando a muy bajas concentraciones, bien por un simple método iterativo, se toma como valor inicial la longitud inversa de Debye [TG76]:

$$2\Gamma_0 = \kappa_0 = \left[ \alpha^2 \sum_i \rho_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II.71})$$

La solución iterativa vendrá dada por una expresión tal que:

$$2\Gamma_{n+1} = \left[ \alpha^2 \rho \sum_{i=1}^n \frac{v_i z_i^2}{(1 + \Gamma_n \sigma_i)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.72})$$

Existen distintas aproximaciones para la obtención de expresiones convenientes y más exactas para  $\Gamma$  [SB89], que se estudiarán en un próximo apartado.

Una vez obtenido el parámetro  $2\Gamma$ , las distintas propiedades termodinámicas de exceso pueden determinarse a partir de la expresión de la energía interna de exceso por unidad de volumen debido a las cargas eléctricas del sistema, cuya expresión final ha sido obtenida por Blum y Høye a partir de la función de correlación indirecta  $h_{ij}$  [Bl75, BH77, WB82]:

$$E^{ex} = - \frac{e^2}{\epsilon} \left[ \Gamma \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i z_i^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)} + \frac{\pi}{2\Delta} \Omega P_n^2 \right] \quad (\text{II.73})$$

de la que se obtiene la energía libre de exceso por unidad de volumen a partir de la integración de la expresión:

$$E = \left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} \right] \quad (\text{II.74})$$

Dicha integración conduce a la expresión:

$$A^{ex} = E^{ex} + \frac{1}{\beta} \frac{\Gamma^3}{3\pi} \quad (\text{II.75})$$

La contribución al coeficiente osmótico puede calcularse entonces de acuerdo con la relación termodinámica

$$\Delta \phi = \frac{\rho}{k_B T} \left[ \frac{\partial}{\partial \rho} (A/\rho) \right] \quad (\text{II.76})$$

de donde se obtiene:

$$\phi^{ex} = \frac{-\Gamma^3}{3\pi \sum_i \rho_i} - \frac{1}{8 \sum_i \rho_i} \left[ \frac{\alpha P_n}{\Delta} \right]^2 \quad (\text{II.77})$$

Finalmente, el coeficiente de actividad viene dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\mu_i^{ex}}{k_b T} = \beta \Delta E_i - \frac{P_n \sigma_i}{4 \Delta} \left[ \Gamma a_i + \frac{\pi \sigma_i^2 \alpha^2 P_n}{12 \Delta} \right] \quad (\text{II.78})$$

donde:

$$\beta \Delta E_i = \frac{\alpha^2 z_i M_i}{4 \pi} \quad (\text{II.79})$$

$$M_i = \frac{\left( \frac{2 \Gamma a_i}{\alpha^2} - z_i \right)}{\sigma_i} \quad (\text{II.80})$$

$$a_i = \frac{\alpha^2}{2\Gamma(1+\Gamma\sigma_i)} \left( z_i - \frac{\pi\sigma_i^2 P_n}{2\Delta} \right) \quad (\text{II.81})$$

entonces:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{el} = & \frac{\alpha^2 z_i^2}{4\pi\sigma_i} \left( \frac{1}{(1+\Gamma\sigma_i)} - 1 \right) - \frac{\alpha^2 z_i \sigma_i}{4(1+\Gamma\sigma_i)} \frac{P_n}{\Delta} + \\ & + \frac{\pi\alpha^2\sigma_i^3}{16} \left( \frac{1}{(1+\Gamma\sigma_i)} - \frac{1}{3} \right) \frac{P_n^2}{\Delta^2} \end{aligned} \quad (\text{II.82})$$

Observese que todas las expresiones anteriores de  $\phi^{ex}$  y  $\ln \gamma_i$  de las propiedades termodinámicas de exceso de acuerdo con la MSA consisten en la suma de dos términos, uno que se corresponde exactamente con la forma de Debye-Hückel, pero con  $2\Gamma$  como parámetro de escala, mientras otro contiene el parámetro  $P_n$ . Para el caso de bajas densidades numéricas (en torno a 1M para un electrolito 1:1), este parámetro es muy pequeño y puede despreciarse [TG76, BH77]. En este caso se tiene:

$$\phi^{ex} = - \frac{\Gamma^3}{3\pi\zeta_0} \quad (\text{II.83})$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{\alpha^2 \Gamma}{4\pi\zeta_0} \sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{(1+\Gamma\sigma_i)} \quad (\text{II.84})$$

relaciones muy similares a las expresiones de Debye-Hückel para el caso del modelo primitivo en que los iones tienen un tamaño finito [BH77]:

$$\phi^{ex} = - \frac{\kappa_0^3}{24\pi\zeta_0} \quad (\text{II.85})$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{1}{8\pi\zeta_0} \frac{\kappa_0^3}{(1+\kappa_0\sigma)} \quad (\text{II.86})$$

con la única diferencia de que la longitud inversa de apantallamiento es ahora  $2\Gamma$ .

Para la RPM ( $\sigma_i = \sigma$ ;  $|z_i| = z$ ) las expresiones de  $E^{\text{ex}}$  y  $\gamma_{\pm}^{\text{el}}$  se reducen a las expresiones indicadas anteriormente con los números (II.54) y (II.55).

En la MSA, el exceso de energía libre de una especie iónica individual de carga  $z_i$ , diámetro  $\sigma_i$  y densidad en número  $\rho_i$  en una mezcla arbitraria puede dividirse en dos contribuciones [Co87]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{el}} + \ln \gamma_i^{\text{hs}} \quad (\text{II.87})$$

donde el primer término corresponde a la contribución electrostática o magnitud de exceso, dada por la expresión ya indicada, ecuación (II.82) y el segundo término da cuenta de la contribución de las esferas rígidas.

La contribución de las esferas rígidas al coeficiente de actividad resulta ser una función complicada de las densidades de partículas. Parece que una expresión adecuada es la relación que resulta de la teoría de PY para mezclas de esferas rígidas [CT92, Co87]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{\text{hs}} = & -\ln(1 - X_3) + \frac{\sigma_i^3 X_0 + 3 \sigma_i^2 X_1 + 3 \sigma_i X_2}{(1 - X_3)} + \\ & + \frac{3 \sigma_i^3 X_1 X_2 + 9/2 \sigma_i^2 X_2^2}{(1 - X_3)^2} + \frac{3 \sigma_i^3 X_2^3}{(1 - X_3)^3} \end{aligned} \quad (\text{II.88})$$

donde:

$$X_k = \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i \sigma_i^k \quad (\text{II.89})$$

La ecuación (II.88), derivada para el caso de diámetros iónicos distintos es equivalente a la ecuación (II.63) en el caso de RPM.

De igual modo el coeficiente osmótico de una mezcla vendrá dado por la adición de las contribuciones de las esferas rígidas a la magnitud de exceso [TG76]:



$$\phi = \phi_0^{hs} + \Delta\phi^{el} \quad (\text{II.90})$$

Cuando las concentraciones no son excesivamente altas, resulta suficiente usar una expansión de virial para el cálculo de la contribución del término de esferas rígidas [TG76, CT92]:

$$\phi_0^{hs} = \frac{1}{(1-X_3)} + \frac{3X_1X_2}{X_0(1-X_3)^2} + \frac{X_2^3}{2X_0(1-X_3)^3} \quad (\text{II.91})$$

Por último, reseñar que la asociación iónica se puede introducir en (II.87) con la ayuda de los modelos MSA-Bjerrum [EG80].

### II.4.3. SIMPLIFICACIONES DEL MODELO PRIMITIVO

#### II.4.3.1. Modelo primitivo simplificado

Aunque las ecuaciones anteriores son analíticas, los cálculos iterativos requeridos para evaluar las magnitudes son complicados. Algunos estudios [Le83, SL94] han sugerido que es posible igualar  $P_n=0$  en ciertos casos especiales, por ejemplo cuando los diámetros iónicos son similares o bien cuando la longitud de Bjerrum  $|z_+z_-|e^2/ekTd$  es grande (como ocurre en los sistemas de sales fundidas). En estos casos, los cálculos computacionales resultan más simples. A la aproximación obtenida igualando de un modo arbitrario el término  $P_n=0$  se le denomina MSA simplificada (SMSA).

Sun y col. [SL94] investigaron la influencia del término híbrido  $P_n$  sobre el poder de predicción y correlación del modelo MSA. Por ello, se aplicó tanto la MSA como para la SMSA, a 120 disoluciones electrolíticas simples. Los datos a temperatura ambiente usadas en los cálculos se obtuvieron de las publicaciones

de Hamer y Wu [HW72] o Lobo [Lo89]. Los datos de densidad de la disolución necesarios para convertir los datos de la escala molal a la molar, se obtuvieron de Söhnel y Novotny [SN85a]. Los resultados muestran que ambos métodos correlacionan los datos experimentales con casi el mismo grado de exactitud (diferencias del orden del 0.01 %). No sorprende que ambos conduzcan casi a los mismos resultados en sistemas donde el tamaño del catión y del anión son parecidos, ya que entonces el término  $P_n$  es despreciable; sin embargo, sorprende que cuando la diferencia de tamaño entre anión y catión es significativa, los dos métodos siguen presentando buena concordancia.

Puede resultar instructivo comparar los tres términos de la ecuación de la MSA con los dos términos de la SMSA para una sal particular. Dicha comparación muestra que el término  $P_n$  en la ecuación de la MSA representa aproximadamente un 0.1 % de la contribución total al coeficiente osmótico en un intervalo de concentraciones entre 0.8 y 2.5 M. Para el resto de las concentraciones (por debajo de 0.8 M y por encima de 2.5 M hasta 20 M) el término  $P_n$  es despreciable (contribuye menos del 0.01 % al valor total). Por lo tanto, parece que fijar  $P_n = 0$  no da lugar a muchas diferencias en el modelo.

#### II.4.3.2. Diámetros promedio

Otro modelo simplificado del modelo primitivo no restringido es aquel en que se usan diámetros promedio. Se han de usar dos diámetros distintos, uno para el término electrostático y otro para el término de exclusión de las esferas rígidas [CT92].

De acuerdo con [SB89], el término electrostático de la MSA puede evaluarse con un diámetro electrostático  $\sigma_{el}$  medio:

$$\sigma_{el} = \frac{\sum_i \rho_i \sigma_i z_i^2}{\sum_i \rho_i z_i^2} \quad (\text{II.92})$$

con lo que la parte electrostática del coeficiente osmótico y del coeficiente de actividad iónico viene dadas por:

$$\Delta \phi^{el} = \frac{-\Gamma^3}{3 \pi \rho_0} \quad (\text{II.93})$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = \frac{E^{ex}}{V \rho k_B T} = - \frac{(e z)^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \frac{\Gamma}{1 + \Gamma \sigma_{el}} \quad (\text{II.94})$$

Del mismo modo, la contribución de esferas rígidas puede simplificarse tomando otro diámetro medio, diferente de  $\sigma_{el}$  [SB89, CT92],

$$\sigma_{hs} = \left[ \frac{3 X_1 X_2 / X_0 + X_3}{4 X_0} \right]^{1/3} \quad (\text{II.95})$$

Esta expresión constituye la aproximación correcta para bajas densidades y puede extenderse a alta densidad. De acuerdo con esto, la contribución de las esferas rígidas al coeficiente osmótico y al coeficiente de actividad medio vienen dadas por:

$$\phi^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (\text{II.96})$$

$$\ln \gamma_i^{hs} = -\ln(1 - \eta) + \frac{7 \eta}{(1 - \eta)} + \frac{15 \eta^2}{2(1 - \eta)^2} + \frac{3 \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (\text{II.97})$$

donde:

$$\eta = \frac{\pi}{6} \sigma_{hs}^3 \sum_i \rho_i \quad (\text{II.98})$$

siendo igual este término para cada especie de la mezcla.

### II.4.4. PARAMETRO DE ESCALA.

Uno de los inconvenientes de la MSA es que, para el modelo de una mezcla general, el parámetro  $\Gamma$  tiene que obtenerse resolviendo una ecuación algebraica de orden alto. Por esta razón, se han propuesto diversas aproximaciones [SB89] para la obtención de ecuaciones explícitas de  $\Gamma$  [BH77], cuya expresión general viene dada por la ecuación (II.64).

El grado de esta ecuación depende del número de iones implicado; para una sal binaria es de sexto grado y ha de resolverse numéricamente. De todas las soluciones posibles ha de elegirse aquella físicamente aceptable, es decir, aquella que es positiva y tiende a  $\kappa_0$  a dilución infinita, desde un valor inferior.

En el caso de iones de igual tamaño (modelo MSA restringido), el parámetro está relacionado con el parámetro de Debye  $\kappa$ , según la relación (II.53).

En el caso de iones de diferente tamaño (modelo general MSA) ya se ha mencionado que la solución numérica de la ecuación no lineal de  $2\Gamma$  puede obtenerse bien mediante el método Newton-Raphson o por simple iteración.

Para electrolitos 1:1 también resulta un buen valor inicial de  $2\Gamma$  el obtenido por Waisman-Lebowitz usando el diámetro promedio  $\bar{\sigma} = \zeta_1/\zeta_0$  como el diámetro del core rígido [BH77]:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum \rho_i \sigma_i}{\sum \rho_i} \quad (\text{II.99})$$

$$2\Gamma_0 = \frac{[-1 + (1 + 2\kappa_0 \bar{\sigma})^{1/2}]}{\bar{\sigma}} \quad (\text{II.100})$$

No obstante, se han propuesto diversas expresiones para obtener una forma aproximada. Se han estudiado distintas aproximaciones y se han comparado con

la solución exacta de MSA.

La resolución de la ecuación (II.64) es equivalente a la resolución de la ecuación [SB89]:

$$4 \Gamma^2 = \frac{\kappa^2}{1 + \Gamma \sigma^2} \quad (\text{II.101})$$

o la ecuación (II.100), obteniéndose el diámetro iónico medio  $\sigma$  de la solución de  $f(\sigma) = 0$ , siendo:

$$f(\sigma) = \sum_i \rho_i \left[ \left( \frac{z_i'(\Gamma)}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 - \left( \frac{z_i}{1 + \Gamma \sigma} \right)^2 \right] \quad (\text{II.102})$$

donde:

$$z_i'(\Gamma) = \left( z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 P_n \right) \quad (\text{II.103})$$

y  $P_n$  (ecuación II.66) y  $\Delta$  (ecuación II.69) ya han sido definidos anteriormente.

Resolviendo la ecuación (II.102) explícitamente para  $\sigma$ , se obtiene:

$$\sigma = \frac{1}{\Gamma} \left[ \left( \frac{\sum_i \rho_i z_i^2}{\sum_i \rho_i \left( \frac{z_i'(\Gamma)}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{II.104})$$

En el caso de bajas concentraciones, un valor estimado de  $\sigma$  viene dado por la expresión (II.92), que resulta ser bastante buena.

Una primera corrección al diámetro medio estimado se obtiene aplicando el método Newton-Raphson para la resolución de la ecuación (II.104):

$$\sigma_1 = \sigma_0 - \frac{f(\sigma_0)}{f'(\sigma_0)} \quad (\text{II.105})$$

donde:

$$f' = \frac{df}{d\sigma} = - \sum_i \rho_i \left( \frac{-2z_i'}{(1+\Gamma\sigma_i)^2} \frac{dz_i'}{d\Gamma} + \frac{2\sigma_i(z_i')^2}{(1+\Gamma\sigma_i)^3} + \frac{8z_i'^2\Gamma}{\kappa^2} \right) \frac{d\Gamma}{d\sigma} \quad (\text{II.106})$$

$$\frac{d\Gamma}{d\sigma} = \frac{1}{2\sigma^2} \left( 1 - \frac{1+\kappa\sigma}{(1+2\kappa\sigma)^{1/2}} \right) \quad (\text{II.107})$$

$$\frac{dz_i'}{d\Gamma} = \frac{\pi\sigma_i^2}{2\Delta\Omega} \left[ \sum_i \frac{\rho_i z_i \sigma_i^2}{(1+\Gamma\sigma_i)^2} - \frac{\pi P_n}{2\Delta} \sum_i \frac{\rho_i z_i^4}{(1+\Gamma\sigma_i)^2} \right] \quad (\text{II.108})$$

Esta aproximación se denomina A1. Naturalmente, el valor exacto de  $\sigma$  se puede obtener resolviendo la ecuación (II.105) por iteración. Sin embargo, esto sólo es necesario en casos extremos; para disoluciones iónicas la ecuación (II.105) es suficientemente exacta.

Una expresión considerablemente más simple, que únicamente es válida cuando los diámetros no son demasiado grandes (se excluyen coloides) y las densidades  $\rho_i$  son pequeñas, es la que se obtiene asumiendo  $z_i'(\Gamma) = z_i$  en la ecuación (II.102). Explícitamente, esta aproximación, que se denomina A2, conduce a:

$$\sigma_1 = \sigma_0 \left[ 1 + \sigma_0 \Gamma_0 \frac{\sum_i \rho_i z_i^2 \left[ \left( \frac{1+\Gamma_0\sigma_0}{1+\Gamma_0\sigma_i} \right)^2 - 1 \right]}{\left( 1 - \frac{1+\kappa\sigma_0}{(1+2\kappa\sigma_0)^{1/2}} \right) \sum_i \rho_i z_i^2 \left( \frac{\Gamma_0\sigma_i(1+\sigma_0\Gamma_0)^2}{(1+\Gamma_0\sigma_i)^3} + 1 \right)} \right] \quad (\text{II.109})$$

donde:

$$\Gamma_0 = \frac{(1 + 2 \kappa \sigma_0)^{1/2} - 1}{2 \sigma_0} \quad (\text{II.110})$$

Una tercera aproximación es la de Copeman y Stein, aproximación CS, [SC89] y viene dada por:

$$4 \Gamma^2 = \alpha^2 \sum_i \rho_i M_i^2 \quad (\text{II.111})$$

donde:

$$M_i^2 = z_i + \sigma_i \left[ \frac{\pi S_{1,2}}{4 \Delta} + B_i \left( 1 + \frac{\pi S_{1,3}}{6 z_i \Delta} \right) \right] \quad (\text{II.112})$$

$$B_i = \frac{-z_i \kappa}{2 (1 + \alpha \sqrt{S_{2,2}})} \quad (\text{II.113})$$

$$S_{m,n} = \sum_i \rho_i z_i^m \sigma_i^n \quad (\text{II.114})$$

Conviene recalcar que estas aproximaciones son completamente explícitas y que no es necesario realizar iteración para obtener el diámetro medio  $\sigma_i$  o el parámetro de apantallamiento  $\Gamma_i$ . No obstante, las propiedades termodinámicas se calculan siempre para el caso general no restringido pues los errores que se introducen al usar las expresiones termodinámicas para el caso de tamaños iónicos iguales son grandes en muchos de los casos.

Los cálculos comparativos realizados con las distintas aproximaciones [SB89] para sales acuosas 1:1 muestran que, excepto para concentraciones superiores a 2M y altas relaciones de diámetro (10:1), la aproximación A1 es indiscernible de la solución exacta de la MSA. La aproximación A2, más simple, es más pobre a la hora de estimar el diámetro medio pero, a la hora de calcular y comparar las magnitudes termodinámicas, A1 y A2 resultan casi equivalentes, CS en general conduce a estimaciones pobres de las magnitudes termodinámicas.

Resumiendo, cuando se aplicaron estas aproximaciones para calcular los

parámetros termodinámicos en un amplio intervalo de concentraciones, la aproximación A1 fue la que condujo a mejores resultados sobre el intervalo total; sin embargo, la aproximación considerablemente más simple (A2) resulta suficientemente precisa a la hora de calcular la mayoría de las propiedades termodinámicas y sus valores se enmarcan dentro de los errores típicos de la MSA.

### II.4.5. MODELO REFINADO

---

Hasta la fecha, la teoría MSA parece ser una de las descripciones más prometedoras del modelo primitivo, en el que los iones del soluto de una disolución electrolítica se modelizan como esferas rígidas eléctricamente cargadas y de diámetros distintos, mientras que el disolvente es tratado como un medio dieléctrico continuo. La energía potencial de este sistema resulta de la consideración de las atracciones coulómicas de largo alcance y las repulsiones de las esferas rígidas de corto alcance.

Esta aproximación puede mejorarse de modo sistemático usando potenciales más realistas o incluyendo correcciones al modelo primitivo. Se pueden introducir dos modificaciones simples que incorporen dos efectos que juegan un papel principal en las desviaciones de los electrolitos reales del modelo primitivo: las atracciones y repulsiones débiles y el efecto de las interacciones directas ion-disolvente (efecto de solvatación).

El refinamiento del modelo primitivo puede realizarse [TB77, TB78]:

*1) Incluyendo parte de los efectos anteriormente mencionados en un diámetro iónico de core dependiente de la densidad, obteniéndose un buen acuerdo entre los coeficientes osmóticos calculados y los experimentales. Este es un modo razonable de tener en cuenta las interacciones débiles del core,  $\sigma_i = f(\rho)$ .*



Los diámetros del core son funciones de la densidad, de acuerdo con las siguientes expresiones [TB78]:

$$\begin{aligned}\sigma(\rho) &= \sigma_0(1 + \sum a'_n \rho^n) \\ \sigma(\rho) &= \sigma_0 \frac{\sum a'_n \rho^{n-1}}{1 + b_n \rho^n}\end{aligned}\tag{II.115}$$

donde  $a_n$ ,  $a'_n$  y  $b_n$  son coeficientes a determinar a partir de los datos. La segunda expresión es más flexible que la primera ya que converge para todas las  $\rho$ , aunque se ha encontrado que los coeficientes  $b_n$  son muy pequeños para todas las sales.

2) El segundo modo de incluir los efectos no considerados por el modelo primitivo es el uso de una constante dieléctrica dependiente de la densidad. Desde el punto de vista físico esto se justifica por el hecho de que el apantallamiento dieléctrico debe ser menor en las disoluciones concentradas, donde los iones están más próximos, en promedio, y por tanto menos apantallados por el disolvente. Esta dependencia también aparece sugerida por una solución de la MSA de un modelo no primitivo constituida por iones rígidos y dipolos puntuales rígidos [TB78].

Para simplificar las cosas, se puede aproximar la dependencia funcional de la constante dieléctrica a un simple polinomio de primer orden:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \beta_0 \rho)\tag{II.116}$$

donde  $\epsilon_0$  representa la constante dieléctrica MSA a concentración cero y  $\beta_0$  es una función de las interacciones ión-disolvente.

En un estudio más elaborado, realizado por Ramanathan y Friedman [RK72], estos efectos se incorporaron como una contribución de corto alcance a la interacción ión-disolvente denominada "término Gurney" (los diámetros hard core son función de la densidad y de la temperatura).

### II.4.5.1. Tamaño de los iones

En gran cantidad de estudios de disoluciones electrolíticas el concepto de *radio iónico* juega un papel importante, a veces el más dominante. La gran mayoría de las propiedades de estas disoluciones dependen, de algún modo, de la habilidad del disolvente u otras partículas del soluto de acercarse a un ion dado y sus interacciones son función de la distancia entre ellos. El concepto del tamaño de partículas microscópicas (moléculas, iones, átomos) [Ma88, Me86, WB82], se entiende intuitivamente una vez que se acepta la idea de que la materia está microscópicamente estructurada; sin embargo, ya no resulta tan simple definir el tamaño de un modo preciso. Las funciones de onda que describen la densidad electrónica alrededor de un núcleo de un átomo aislado tienden asintóticamente a cero al aumentar la distancia respecto al núcleo; por lo tanto, un átomo aislado se extiende en el espacio indefinidamente y resulta necesario adoptar alguna decisión arbitraria respecto a su tamaño. Para átomos aislados el radio de Van der Waals describe de modo aceptable su tamaño. Los diámetros de colisión de ciertos átomos se pueden determinar en fase gas y éstos relacionarlos con la suma de los radios de Van der Waals de los átomos que colisionan. Con respecto a las moléculas, en general no esféricas, no se puede simplemente asignarles un radio, sino un radio promedio.

Los iones, por lo general, no se encuentran en fase gas, es decir, en estados relativamente aislados donde las colisiones individuales pueden notarse, sino en sólidos iónicos cristalinos y por ello deben estudiarse de un modo distinto. La mayor parte de la información en lo que respecta a su tamaño procede del estudio de los sólidos asumiendo que las distancias ión-ión en los cristales son aditivas en término de las contribuciones del catión y del anión. Dichas distancias pueden obtenerse con gran exactitud y precisión con las modernas técnicas de difracción de Rayos-X.

Goldschmidt y Pauling (1920) obtuvieron los radios de iones

monoatómicos basados en dichas distancias ion-ion.

El radio de los iones poliatómicos resultan más difícil de definir. Iones tales como nitrato y clorato resultan problemáticos puesto que otras moléculas o iones pueden acercarse a ellos hasta distintas distancias, dependiendo de la dirección en la que se produzca el acercamiento. Es necesario, entonces, asignar un radio promedio a tales iones con lo que su aplicabilidad resulta limitada.

Algunos autores utilizan los radios iónicos cristalinos para dichos propósitos, sin considerar si es necesaria una justificación; aunque no resulte evidente que los radios iónicos determinados en los compuestos cristalinos sean también aplicables a la hora de describir los iones en general, en fases gaseosa y líquida, y las disoluciones electrolíticas en particular. Únicamente si se demuestra su validez para una amplia variedad de iones a partir de pruebas experimentales puede asumirse correcto el uso de los radios iónicos cristalinos en lugar de los radios iónicos en disolución.

#### II.4.5.1.1. Diámetros cristalinos de Pauling

Utilizando los radios cristalinos de Pauling la comparación de los coeficientes osmóticos experimentales y los calculados mediante la MSA, ha mostrado que se obtienen resultados en general buenos, indicando que estos valores resultan una estimación razonable de los radios iónicos [WB82].

#### II.4.5.1.2. Diámetros iónicos optimizados

##### II.4.5.1.2.1. Dependencia con la densidad [TG76, TB77, TB78]

El modelo más simple es aquel en que el hard core del catión  $\sigma^+$  se ajusta de acuerdo con una expresión truncada de (II.115):

$$\sigma_c(c_+) = \sigma_0 + a c_+ + b c_+^2 \quad (\text{II.117})$$

mientras que el diámetro del hard core del anión se mantiene constante e igual al valor cristalográfico de Pauling. Este tratamiento se basa en un hallazgo previo que muestra que el tamaño del catión aumenta más que el tamaño del anión, (explicable en términos de hidratación preferencial).

En la expresión (II.117),  $\sigma_0$ ,  $a$  y  $b$  son coeficientes y  $c_+$  es la concentración molar del catión. Estos coeficientes pueden determinarse para cada electrolito por mínimos cuadrados a partir de datos experimentales, por ejemplo tomando datos tabulados de coeficientes osmóticos molales  $\phi_{m, \text{exp}}$  (coeficientes Lewis-Randall) como función de la molalidad de la sal  $m$ . Para  $T = 298^\circ\text{K}$ , los parámetros se evalúan como sigue [SL94]:

(1) Se comienza fijando el diámetro del anión igual al diámetro de Pauling y asumiendo unos valores iniciales de los coeficientes del diámetro del catión. Típicamente se toma:  $\sigma_0 = 4 \text{ \AA}$ ,  $a = 0.1$  y  $b = 0.01$

(2) La variable experimental  $m$  se convierte a la correspondiente concentración molar  $c$  usando la relación:

$$c_i = \frac{d_0}{(1 + 0.001 m_i Pm_i)} m_i \quad (\text{II.118})$$

donde  $d_0$  es la densidad de la disolución y  $Pm_i$  es el peso molecular del soluto.

(3)  $\Gamma$  se evalúa a partir de la ecuación (II.70).

(4) Las ecuaciones de  $\phi_c$  se resuelven para los coeficientes osmóticos molares  $\phi_{c, \text{calc}}$  y el valor se convierte a la escala molar de acuerdo con el procedimiento sugerido por Friedman [RK72]:

$$\phi_m = \phi_c \frac{V_{\text{disolvente}} c}{Pm_{\text{disolvente}} m} \quad (\text{II.119})$$

$$V_{\text{disolvente}} = \frac{Pm_{\text{disolvente}}}{1000} \left[ V - \frac{m}{d_0} \left( Pm_{\text{disolvente}} - V \frac{\delta d_0}{\delta m} \right) \right] \quad (\text{II.120})$$

donde  $V$  es el volumen de la disolución y  $V_{\text{disolvente}}$  es el volumen molar parcial del disolvente.

Para hacer las cosas más simples, se puede ignorar el hecho de que la MSA realmente es una teoría tipo McMillan-Mayer, y la diferencia debido a la corrección LR a MM, que es pequeña, se tiene en cuenta al ajustar el diámetro del core.

(5) Las desviaciones entre  $\phi_{m, \text{calc}}$  y  $\phi_{m, \text{exp}}$  se minimizan para obtener los parámetros  $\sigma_0$ ,  $a$  y  $b$  para cada electrolito.

Con la MSA se obtuvieron resultados sorprendentemente precisos para los coeficientes osmóticos de 23 sales monovalentes en agua y a 25°C (intervalo  $0.2 \leq M \leq 2.0$ ) [SL94]..

Se ajustó, por mínimos cuadrados, el diámetro del hard core de los iones de 23 sales monovalentes, mayoritariamente haluros alcalinos, a los coeficientes osmóticos LR, tabulados (se ignoró que la MSA es una teoría tipo MM).

En el caso de los haluros alcalinos se usó el radio de Pauling para los halógenos y se ajustó el tamaño del catión, mientras que para  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  y  $\text{NaNO}_3$  se ajustó el tamaño del anión, usando el diámetro medio ajustado de los diámetros ajustados obtenidos en los cálculos de los haluros de litio y sodio.

A partir de los datos de Robinson y Stokes [RS59], interpolando los valores experimentales obtenidos, se ajustó  $\phi_{\text{osm}}$  vs. molaridad por mínimos cuadrados.

Para la mayoría de las sales estudiadas, la concordancia cae dentro de la precisión experimental.

La mayoría de los coeficientes osmóticos calculados y ajustados están dentro del 1% de los valores experimentales, excepto para algunas sales de aniones grandes (yoduros) donde el error llega al 2%, para un intervalo de concentraciones entre 0 y 2M. Los mejores valores de diámetros de core se muestran en la tabla II.4.1.

Un rápido análisis de los datos experimentales muestra resultados interesantes [TB78]:

*(i) el diámetro del hard core disminuye al aumentar la concentración.*

*(ii) el modelo en que los diámetros del hard core dependen linealmente da lugar a mejores ajustes cuanto más grande sea el catión.*

*(iii) el diámetro iónico de la esfera rígida es tanto más pequeña cuanto más polarizable sea el ión.*

Intuitivamente, desde el punto de vista físico, estos hechos están de acuerdo con el hecho de que, cuanto mayor es la densidad y/o la polarización iónica, tanto más próximos están los iones y, por lo tanto, el diámetro iónico de la esfera rígida debe ser más pequeño.

Se observan algunas irregularidades. Iones pequeños, tales como  $H^+$  y  $Li^+$  están fuertemente hidratados. Por ejemplo, el diámetro efectivo del ion  $Li^+$  está muy próximo al radio de Pauling más el diámetro del agua (2.76 Å), aunque este hecho no tiene interpretación geométrica simple. El catión de sodio también tiene un diámetro mayor (2.6 Å) que el valor cristalográfico (1.9 Å). Para estos cationes, su diámetro de *core* rígido es casi constante en la serie de los haluros, o lo que es lo mismo, estos diámetros son aproximadamente aditivos. Para los cationes mayores  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$  los diámetros ajustados son menores que los valores cristalográficos de Pauling y la anterior constancia en la serie de los haluros desaparece. El acuerdo general, es también pobre para estas sales. Se cree que este hecho es consecuencia de los efectos de hidratación que dan como resultado una atracción bastante importante entre los iones. Los resultados están, en general, de acuerdo con las ideas actuales de la hidratación de los iones en el sentido de que los iones pequeños tienden a hidratarse más fuertemente que los más grandes; además, estos últimos presentan fuertes atracciones de corto alcance, probablemente causadas por una fuerte disminución de la constante

dieléctrica en la proximidad de los iones, consecuencia de la ruptura de la estructura del disolvente.

Es interesante resaltar que, sorprendentemente, se obtienen buenos resultados con una teoría tan simple en que sólo se toma un parámetro ajustable por sal, y en algunos casos, por ion.

**TABLA II.1**

*Coefficientes para calcular el diámetro efectivo de los cationes de las sales indicadas de acuerdo con la ecuación (II.117) [TB78]*

	max. m	$\sigma_0$	a	b
CsCl	11.0	2.33	0.185	-0.0119
HCl	16.0	4.94	-0.107	0.00120
KCl	5.0	3.42	-0.327	0.0503
LiCl	19.2	4.59	-0.0268	-0.00320
NH <sub>4</sub> Cl	7.4	3.38	-0.160	0.0114
NaCl	6.1	3.77	-0.190	0.0246
RbCl	7.8	3.01	-0.0575	0.00740
CsBr	5.0	1.97	0.186	-0.00857
HBr	6.0	5.29	-0.218	0.0148
KBr	5.5	3.33	-0.273	0.0390
LiBr	20.0	4.65	-0.0101	-0.00386
NaBr	9.0	3.75	-0.0376	0.000855
RbBr	5.0	2.88	-0.241	0.0403
CsI	3.0	1.91	0.0769	-0.0326
HI	10.0	5.39	-0.152	0.00558
KI	4.5	3.63	-0.298	0.0392
LiI	3.0	5.77	-0.834	0.185
NH <sub>4</sub> I	1.1	3.62	-0.892	0.202
NaI	12.0	4.01	-0.00575	-0.00123
RbI	5.0	2.63	-0.0997	0.0283
CsF	3.5	4.71	-0.300	0.0360
KF	17.5	3.31	0.0431	-0.00367
NaF	1.0	3.31	-1.91	0.754
RbF	3.5	4.60	-0.594	0.717
KOH	20.0	4.10	-0.0562	0.000161

	max. m	$\sigma_0$	a	b
LiOH	4.0	1.22	0.167	-0.0571
NaOH	29.0	2.87	0.0699	-0.00459
HNO <sub>3</sub>	20.0	3.71	-0.175	0.00676
LiNO <sub>3</sub>	13.5	4.06	-0.158	0.00308
NaNO <sub>3</sub>	10.8	2.50	-1.08	0.138
HClO <sub>4</sub>	4.6	3.74	-0.0628	0.00741
LiClO <sub>4</sub>	4.5	3.67	-0.520	0.0523
NaClO <sub>4</sub>	6.0	2.18	-0.728	0.0919
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6.5	1.35	-0.323	0.0980
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.8	1.14	-1.27	0.436
BaCl <sub>2</sub>	1.8	5.53	-0.536	0.0390
CaCl <sub>2</sub>	7.5	5.78	-0.0107	-0.0201
CuCl <sub>2</sub>	5.8	5.73	-0.779	0.0570
FeCl <sub>2</sub>	2.1	6.10	-0.318	0.0194
MgCl <sub>2</sub>	5.9	6.41	-0.214	0.00448
MnCl <sub>2</sub>	7.7	6.15	-0.491	0.0205
NiCl <sub>2</sub>	5.7	6.16	-0.196	-0.0143
ZnCl <sub>2</sub>	6.0	4.97	-1.28	0.202
BaBr <sub>2</sub>	2.3	6.00	-0.694	0.136
CaBr <sub>2</sub>	9.2	6.03	-0.00314	-0.0194
MgBr <sub>2</sub>	5.6	6.87	-0.340	0.0164
MnBr <sub>2</sub>	5.6	6.71	-0.398	0.000922
NiBr <sub>2</sub>	4.7	6.71	-0.347	0.00683
SrBr <sub>2</sub>	2.1	6.39	-0.826	0.253
ZnBr <sub>2</sub>	10.0	6.18	-1.16	0.128
BaI <sub>2</sub>	2.0	6.94	-1.02	0.317
CaI <sub>2</sub>	1.9	7.00	-0.688	0.157
MgI <sub>2</sub>	5.0	7.22	-0.399	0.0233
ZnI <sub>2</sub>	11.9	8.25	-2.20	0.280
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.0	4.28	-0.716	0.0681
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.6	5.46	-1.06	0.191
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.8	3.16	1.07	-0.154
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.0	5.76	-0.446	0.0490
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.0	5.61	-0.414	0.0263
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.5	5.76	-0.504	0.0504
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	1.71	-0.957	0.247
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.1	5.58	-0.342	0.0215
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5.5	4.74	-0.814	0.0793



	max. m	$\sigma_0$	a	b
Cu(CIO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3.6	6.03	-0.542	0.0655
Mg(CIO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4.0	6.06	-0.414	0.0182
BeSO <sub>4</sub>	4.0	5.29	-0.298	0.0714
CdSO <sub>4</sub>	3.5	4.58	-0.611	0.179
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.6	4.02	-0.465	0.0581
CuSO <sub>4</sub>	1.4	4.92	-1.33	0.532
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.0	2.76	0.171	-0.00838
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7	2.79	0.0258	-0.150
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0	4.25	-0.423	0.0500
MgSO <sub>4</sub>	3.6	5.24	-0.737	0.198
MnSO <sub>4</sub>	4.0	4.79	-0.606	0.162
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.5	2.61	-0.134	0.0199
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.5	2.94	-0.423	0.0520
NiSO <sub>4</sub>	2.5	4.99	-1.30	0.461
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.8	4.12	-1.06	0.201
ZnSO <sub>4</sub>	3.5	4.81	-0.724	0.221

Los diámetros de los aniones son Cl = 3.056Å, Br = 3.374Å, I = 3.604Å,  
OH = 3.378Å, F = 2.934Å, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = 2.501Å, NO<sub>3</sub> = 3.774Å, ClO<sub>4</sub> = 4.79Å  
SO<sub>4</sub> = 2.981Å.

#### II.4.5.1.2.2. Dependencia con la temperatura [WB82]

Los resultados previstos para los sistemas a 25°C son superiores a aquellos que cubren un amplio intervalo de temperaturas. Esta observación sugiere que los diámetros iónicos debieran de depender de la temperatura de acuerdo con observaciones previas.

$$\sigma_+ = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (\text{II.121})$$

$$\sigma_- = d + \frac{e}{T} + \frac{f}{T^2} \quad (\text{II.122})$$

Una mejora significativa se observa en las predicciones de los coeficientes osmóticos.

Las ecuaciones (II.121) y (II.122) no consideran el efecto de la concentración en los diámetros iónicos y sólo son aplicables a bajas concentraciones.

#### II.4.5.1.2.3. Dependencia con la concentración y la temperatura

En las ecuaciones (II.121) y (II.122), además de no ser considerado el efecto de la concentración,  $\sigma_+$  y  $\sigma_-$  no son independientes entre sí, por lo tanto, no se podrán determinar los valores independientes de los coeficientes a-f durante el proceso de ajuste. A menudo, resulta muy difícil obtener valores óptimos de los parámetros individuales.

Otra posibilidad es asumir los diámetros de los aniones independientes de la temperatura y los de los cationes con la forma [SL94]:

$$\sigma_+ = (\sigma_{01} + \sigma_{02} \tau + \sigma_{03} \tau^2) + (a_1 + a_2 \tau) c_+ + (b_1 + b_2 \tau) c_+^2 \quad (\text{II.123})$$

donde  $\tau = T - 273$ . Los coeficientes  $\sigma_{03}$  se usan para explicar el efecto complejo de la temperatura, y  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$  son los coeficientes que se corresponden con a y b en las ecuaciones citadas anteriormente y necesarios a concentraciones intermedias y altas.

Con esta modificación, se mejora significativamente la capacidad de predicción del método SMSA en términos de extrapolación con la temperatura.

#### II.4.5.2. Constante dieléctrica. Dependencia con la concentración

---

El uso de una constante dieléctrica variable se justifica para modelos no primitivos de electrolitos tales como un modelo de iones-esferas rígidas y dipolos puntuales de esferas rígidas que en la MSA sugiere una constante dieléctrica dependiente de la concentración [TB77, TB78].

Como resultado de cálculos preliminares, se encontró una dependencia funcional del tipo:

$$f(\varepsilon_0) = f_0 \frac{\sum_i a_i \varepsilon_0^{i-1}}{\sum_i b_i \varepsilon_0^{i-1}} \quad (\text{II.124})$$

donde únicamente se toman los dos primeros términos.

Para probar la importancia de un  $\varepsilon_0$  ajustable se minimizó el cuadrado de la diferencia entre los coeficientes osmóticos calculados y experimentales (corregidos con la conversión LR-MM), tomando  $\varepsilon_0$  como un parámetro ajustable. Durante este proceso, los radios del hard core del anión y del catión se consideraron constantes e iguales al radio de Pauling y al radio ajustado de acuerdo con la referencia [TG76].

Los resultados obtenidos coinciden muy bien con los experimentales, especialmente si se considera la sencillez del modelo usado. Sin embargo, si se representan los residuos del ajuste frente a  $\rho$ , se ve que no están distribuidos aleatoriamente, lo que constituye una evidencia de que no se ha considerado un término en el modelo. Por esta razón, se realizó un nuevo ajuste en el que la constante dieléctrica se relaciona linealmente con  $\rho$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (a + b \rho) \quad (\text{II.125})$$

siendo ( $a \cdot \varepsilon_0$ ) la constante dieléctrica de la MSA a concentración cero y  $b$  una función de las interacciones ion-disolvente.

Los resultados obtenidos de este modo sugieren que considerando  $\varepsilon_0$  ajustable pero no dependiente de la densidad, combinado con un diámetro de hard core dependiente de la densidad, las propiedades termodinámicas de las disoluciones estudiadas son descritas apropiadamente. El acuerdo entre los coeficientes osmóticos y los coeficientes de actividad experimentales y calculados, para la mayoría de las sales, están dentro de la precisión experimental, indicando que este modelo resulta adecuadamente descriptivo para las disoluciones reales.

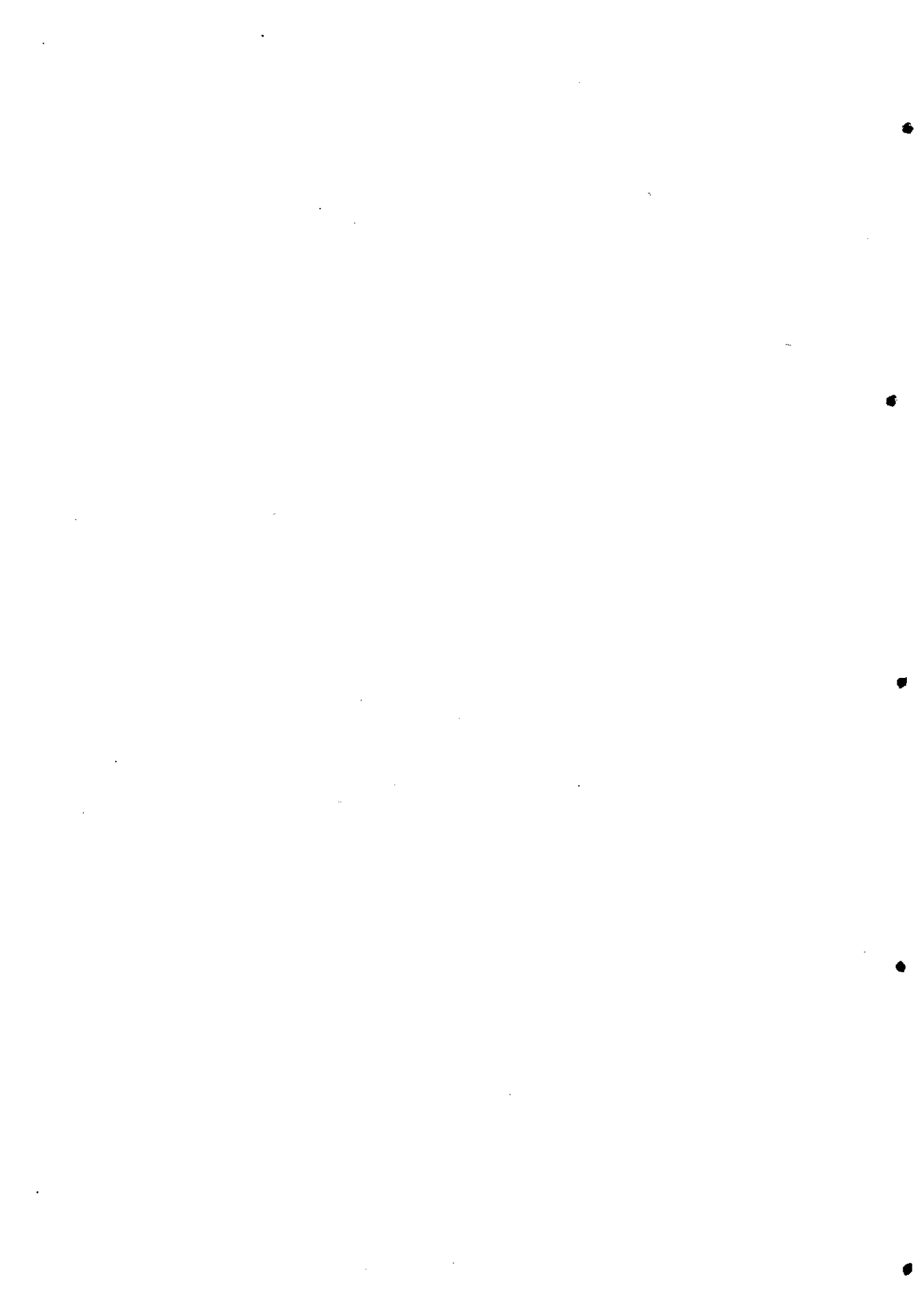
Otro esquema posible sería tomar los radios de Pauling tanto para los aniones como para los cationes y una dependencia de la constante dieléctrica del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 ( 1 + \beta \rho ) \quad (\text{II.126})$$

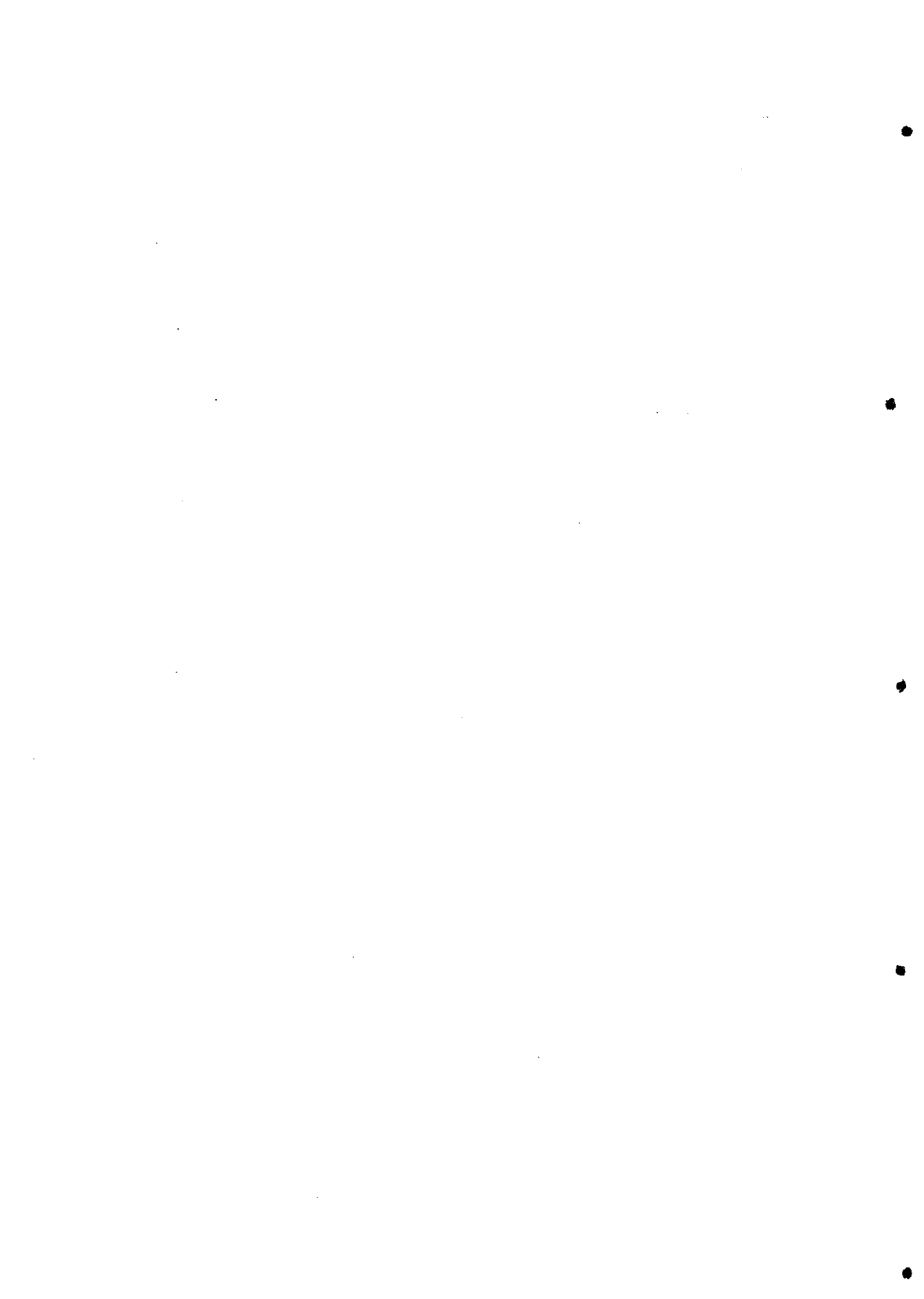
Al optimizar los valores de  $\varepsilon_0$  y  $\beta$  por refinamiento, mediante mínimos cuadrados, de coeficientes osmóticos calculados frente a experimentales, los resultados son muy prometedores.

Por último, reseñar que no se han hecho estudios en los que, tanto los radios como las constantes dieléctricas, dependan de la densidad. De hecho, dentro de nuestro modelo, estos parámetros no son totalmente independientes, de modo que variando ambos se podrían esperar problemas de convergencia durante el proceso de ajuste.

Para concluir, conviene indicar que, un diámetro de hard core linealmente dependiente de la densidad, recoge la mayor parte de los efectos no considerados en el modelo primitivo de la MSA. Además, se obtiene una gran concordancia con los datos experimentales obtenidos en medio acuoso usando una constante dieléctrica ajustable, pero no dependiente de la densidad.



### *III. Experimental*



# ***III.1***

---

## ***Experimental***

### **III.1.1. POTENCIOMETRÍA**

Conocida la composición analítica de una disolución, cualquier método que permita conocer con la suficiente precisión la concentración de al menos una de las especies presentes en el equilibrio proporciona la información necesaria para poder determinar la concentración de todas las especies restantes y, consecuentemente, poder calcular la constante de equilibrio estequiométrica [Br94, Fi94].

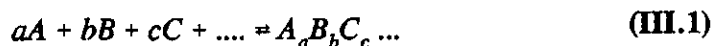
La valoración potenciométrica con electrodos de vidrio comerciales sensibles a la concentración de protones es una de las técnicas experimentales más empleadas para el cálculo de constantes de equilibrio.

En nuestro caso dichas valoraciones se han llevado a cabo mediante un sistema computerizado constituido por un pHmetro y una microbureta conectadas a un ordenador que, a través del programa ALIA [PA], controla las adiciones de valorante y registra los potenciales correspondientes a cada adición.

Los valores de potencial y volumen, junto con las concentraciones de



reactivos, el potencial formal del sistema y un valor aproximado de las constantes se introducen en el programa MINQUAD [VS85] que, empleando el método de mínimos cuadrados y una estrategia de búsqueda del tipo Gauss-Newton, refina las constantes de formación de reacciones tipo:



donde A, B, y C son los reactivos, a, b y c son los coeficientes estequiométricos de la reacción y  $A_a B_b C_c$  es la especie formada.

Se define la constante de formación global como:

$$\beta_{abc\dots} = \frac{[A_a B_b C_c \dots]}{[A]^a [B]^b [C]^c} \quad (\text{III.2})$$

Para cada punto de valoración existirá una ecuación de balance de materia:

$$C_A = [A] + \sum a \beta_{abc\dots} [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (\text{III.3})$$

siendo  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ , ... las concentraciones analíticas de los reactivos independientes A, B, C, ...

El MINQUAD calcula las constantes de formación globales que hacen mínima la suma de los cuadrados de los residuos, extendida a todas las ecuaciones de balance de materia:

$$V = \sum_{i=1}^n (C_i^{\text{exp}} - C_i^{\text{cal}})^2 \quad (\text{III.4})$$

El programa lee los datos de la valoración, las estimaciones iniciales para las constantes y el potencial formal del sistema. En cada punto de la valoración se conoce la concentración de protones, gracias al calibrado, y las concentraciones restantes las determina el programa resolviendo el sistema de ecuaciones de los balances de masa conociendo las concentraciones iniciales de los distintos reactivos. Estas concentraciones las utiliza el MINQUAD como valores

iniciales en el proceso de minimización, que concluye cuando se obtienen unas constantes de formación que hacen mínima la ecuación (III.4).

### III.1.1. Calibrados

Dado que el electrodo de vidrio es sensible a la actividad de los protones y teniendo en cuenta que a la hora de calcular la constantes estequiométricas de equilibrio ácido-base se necesita conocer con suficiente precisión la concentración de al menos una de las especies presentes en dicho equilibrio, se hace necesario realizar un calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones como etapa previa al cálculo de las constantes [Br94, Fi94]. En general, la respuesta obtenida es nernstiana. Si además se utiliza la aproximación del medio iónico constante (adición de electrolito soporte), los coeficientes de actividad de las especies presentes pueden considerarse constantes, y entonces, la fuerza electromotriz. viene dada por la ecuación [Br94, Fi94, BO87, MW82]:

$$E_{cel} = E_{const}(I) + s \log [H^+] \quad (III.5)$$

donde:

$$E_{const}(I) = E_r + E_l + E_g^0 + s \log \gamma_{H^+} \quad (III.6)$$

siendo:

$$s = \ln 10 \frac{RT}{F} = 59.16 \text{ mV} \quad (III.7)$$

y  $E_g^0$ ,  $E_r$  y  $E_l$  los potenciales estándar, de referencia y de unión líquida, respectivamente. Este último puede considerarse constante, puesto que se requieren cambios considerables en la composición de la disolución de trabajo para que se vea alterado significativamente.

Un procedimiento de realización del calibrado consiste en la determinación

de la concentración de protones mediante adición de volúmenes conocidos de ácido ( $V$ ) sobre una disolución que inicialmente contiene únicamente electrolito soporte ( $V_0$ ) a las distintas fuerzas iónicas [FA92]. En cualquier punto la concentración de protones vendrá dada por:

$$[H^+] = \frac{cV}{(V_0 + V)} \quad \text{(III.8)}$$

Resulta conveniente realizar estas determinaciones en el intervalo  $2.3 < -\log[H^+] < 2.9$ , zonas en las que experimentalmente se demuestra que la respuesta frente a  $E$  es lineal [MW82]. De acuerdo con la expresión (III.5), representando  $\log[H^+]$  frente a  $E_{\text{cel}}$ , se debe obtener una recta con pendiente nernstiana de cuya ordenada en el origen se obtendrá  $E_{\text{const}}(I)$ .

Calibrando el electrodo de vidrio combinado para distintos valores de la fuerza iónica se obtienen una serie de potenciales formales  $E_{\text{const}}(I)$  que permiten determinar dicho valor para distintas fuerzas iónicas.

Es importante reseñar que el potencial formal del sistema influye de un modo importante en los cálculos posteriores, ya que cualquier error en su valor afectará de forma sistemática a las constantes de equilibrio determinadas utilizando los resultados de estos calibrados [Br94]. Por ello, se llevaron a cabo gran cantidad de calibrados a cada fuerza iónica en un intento de reducir al máximo errores sistemáticos.

### III.1.1.2. Valoraciones

Las valoraciones se realizaron añadiendo base sobre una disolución del aminoácido con aproximadamente la misma concentración de HCl, de modo que el aminoácido se encuentra como  $AH_2^+$  y la base le sustrae sucesivamente ambos protones.

Cuando se introduzcan los datos de potencial y volumen en el MINIQAD

se deben eliminar aquellos más cercanos al punto de equivalencia, que vienen afectados por un mayor error.

Como existen errores sistemáticos inevitables, es recomendable realizar varias experiencias a la misma fuerza iónica de modo que se pueda calcular el promedio y obtener el error de las constantes a partir de las desviaciones de los valores obtenidos en las distintas experiencias. Una posible causa de error es el error en la concentración de las especies utilizadas. Por ello, en cada valoración se comprobó la concentración de ácido y base representando  $\Delta E/\Delta V$ , calculada numéricamente, frente al volumen. Se debe obtener un punto de inflexión que ha de coincidir con el punto de equivalencia del primer equilibrio [Br94].

### **III.1.1.3. Procedimiento Experimental.**

#### **Reactivos y Aparatos.**

---

Todas las experiencias se han llevado a cabo en una célula de vidrio de doble pared termostatada, que permite mantener constante la temperatura, en nuestro caso  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . La célula se llena con 40 ml de la disolución objeto de estudio. Se hace burbujear nitrógeno durante toda la experiencia con el fin de eliminar el oxígeno y dióxido de carbono presentes y mantener una agitación continua. Mediante una microjeringa de 2.5 ml conectada a una microbureta controlada por ordenador se añade el valorante sobre la disolución. Este proceso se controla mediante el programa ALIA, el cual, después de cada adición, lee los datos de potencial procedentes del pHmetro conectado al electrodo de vidrio inmerso en la disolución (tabla III.1).

**TABLA III.1**  
**Aparatos y reactivos empleados**  
**en las determinaciones potenciométricas**

<b>APARATOS</b>	
<i>Microbureta automática</i>	<i>CRISON microBU 2031</i> <i>jeringas HAMILTON de 2.5 y 10 ml</i>
<i>pH-metro</i>	<i>CRISON micropH 2002</i>
<i>Electrodo</i>	<i>RADIOMETER GK2401C</i> <i>(electrodo de vidrio combinado)</i>
<i>Ordenador</i>	<i>TANDON DATA Pac-286</i>
<i>Termostato</i>	<i>TECTRON 3473100</i>
<i>Tratamiento previo del agua</i>	<i>Sistema Millipore-MilliQ</i> <i>Bidestilador Aquatron A4D</i>
<b>REACTIVOS</b>	
<i>Sales</i> <i>para ajustar la fuerza iónica</i>	<i>KNO<sub>3</sub></i> <i>MERCK p.a.</i> <i>CARLO ERBA grado reactivo</i>
<i>Ácidos</i>	<i>HCl</i> <i>CARLO ERBA</i> <i>37%, ρ=1.186, grado reactivo</i>
<i>Bases</i>	<i>NaOH</i> <i>MERCK, p.a.</i> <i>KOH</i> <i>MERCK, p.a.</i>
<i>Aminoácidos</i>	<i>L-Alanina</i> <i>MERCK para usos bioquímicos</i> <i>L-Cisteína</i> <i>MERCK para usos bioquímicos</i> <i>L-Leucina</i> <i>MERCK para usos bioquímicos</i> <i>L-Metionina</i> <i>MERCK para usos bioquímicos</i> <i>L-Treonina</i> <i>MERCK para usos bioquímicos</i>
<i>Patrón primario para valorar.</i> <i>Ftalato ácido de potasio</i>	<i>HOOC-COOK</i> <i>CARLO ERBA,</i> <i>99.5%, grado reactivo</i>

En la tabla III.2 se indica la composición de las disoluciones en célula y las disoluciones valorantes tanto para los calibrados como para las valoraciones.

Es necesario conocer con precisión las concentraciones del aminoácido, del ácido y de la base. El aminoácido se pesa en una balanza analítica de cuatro decimales, la base se valora frente a biftalato potásico y una vez conocida su concentración exacta, se utiliza para valorar el ácido.

**TABLA III.2**

*Composición de la disoluciones utilizadas  
en calibrados y valoraciones potenciométricas*

	<i>Disolución en célula</i>	<i>Disolución valorante</i>
<b>CALIBRADO</b>	<i>Electrolito soporte de concentración <math>m=I</math></i>	<i>KOH 0.1M + +Electrolito soporte</i>
<b>VALORACIÓN</b>	<i>aa 0.01M en célula + HCl 0.01M en célula + +Electrolito soporte. Fuerza iónica de la disolución I</i>	<i>Fuerza iónica de la disolución I</i>

### **III.1.2. POLAROGRAFÍA**

Los estudios de complejación de la cisteína con la gran mayoría de los metales pesados ha sido llevada a cabo, principalmente, empleando técnicas potenciométricas. Gran parte de estos estudios se han visto frustrados en el caso del sistema cisteína/cadmio debido a la aparición de un precipitado y se ha

recurrido al estudio de sistemas similares que obvian este problema [Vi92].

Para estos estudios la polarografía resulta ser una técnica adecuada pues permite:

- a) Realizar estudios con concentraciones similares a los medios naturales, lo que en nuestro caso nos permite, de un modo simultáneo, obviar el mencionado problema de la precipitación.*
- b) Determinar la concentración total de varios metales pesados a los niveles traza a los que aparecen en los sistemas naturales.*
- c) Estudiar la especiación en sí, ya que la respuesta polarográfica depende de la forma química en que se encuentra el metal.*
- d) Llevar a cabo las determinaciones en medios naturales.*

La potenciometría resulta ser un método complementario al obtenerse resultados más precisos, pero las concentraciones comúnmente empleadas se encuentran más alejadas, por encima de sus valores reales, lo que origina en muchos casos interferencias debido a problemas de precipitación.

#### **III.1.2.1. Métodos de cálculo de constantes de estabilidad polarográficas**

---

Un análisis detallado de los valores obtenidos por distintos autores para las constantes de estabilidad de complejos de iones metálicos en disoluciones acuosas muestran amplias diferencias.

De modo general, tales discrepancias se atribuyen a la diferencia de métodos, condiciones experimentales, técnicas, etc. empleadas en los diversos estudios; sin embargo, una variable que normalmente no se considera a la hora de explicar estas diferencias es la de los distintos métodos de cálculo utilizados.

En la mayoría de los estudios de iones complejos se aplica un método

estándar de cálculo. Así, los datos se obtienen a fuerza iónica constante; para lo cual se añade un electrolito (generalmente nitrato o perclorato) que se supone no complejante. Puesto que normalmente se varía la concentración de este electrolito hasta concentraciones que pueden ser relativamente altas, resulta obvio que no pueda considerarse despreciable la capacidad complejante del electrolito para todos los puntos.

Cualquier resultado obtenido debe verificarse cuidadosamente para determinar si las soluciones son buenas matemáticamente y lógicas desde el punto de vista químico.

#### *III.1.2.1.1. Influencia del empleo de electrolitos débilmente complejantes*

---

La determinación de bajas concentraciones de un ion mediante métodos voltamétricos y, en general, cualquier técnica electroquímica, requiere la presencia de un gran exceso de electrolito soporte, es decir, fuerza iónica constante. Los percloratos son considerados electrolitos apropiados para este cometido puesto que el anión  $\text{ClO}_4^-$  no es complejante; sin embargo, es frecuente el empleo de nitratos y cloruros sin tener en cuenta el carácter complejante de estos aniones con respecto a un gran número de iones metálicos [RD81].

Así, en toda determinación se hace necesario un estudio previo de la capacidad de coordinación de dichos electrolitos inertes. Si bien los complejos detectados son normalmente los mismos que cuando se trabaja con percloratos, los valores de las constantes pueden variar apreciablemente. Debe tenerse presente, por lo tanto, que las constantes obtenidas no son, de hecho, verdaderas constantes de estabilidad, sino que corresponden a agrupamientos definidos de constantes de formación de especies simples y mixtas existentes en el medio.

Rodríguez Placeres y *col.* [RA91, RB91, RC91b] han discutido ampliamente los problemas que se originan en el estudio de los equilibrios de



coordinación, a causa del empleo como "*electrolitos inertes*" de sustancias que aportan al medio aniones que actúan como ligandos débiles del ion metálico en estudio.

Cuando se estudia polarográficamente el sistema coordinado  $M^{n+}$ -X ajustando la fuerza iónica con un electrolito que aporta al medio un nuevo ligando Z, débilmente complejante, la función equivalente a  $F_0$  del método DeFord-Hume (véase apéndice VII.1), ha de responder a una ecuación en la que se introduzcan los datos correspondientes a la descarga del ión metálico en ausencia de los ligandos complejantes X y presencia del anión Z del electrolito complejante [RB84, SR83, RD81]:

$$(F_0)' = \text{antilog} \left[ \frac{(E_{1/2})_{[Z]=I} - (E_{1/2})_{[X]+[Z]=I}}{2.303 RT/nF} + \log \frac{(I_d)_{[Z]=I}}{(I_d)_{[X]+[Z]=I}} \right] \neq F_0 \quad (\text{III.9})$$

Puede demostrarse que esta ecuación puede expresarse como un cociente en el que el numerador se identifica con la función  $F_{00}(X,Z)$  correspondiente a un sistema coordinado mixto  $M^{n+}$ -X-Z y el denominador corresponde a la función  $F_0(Z)$  del sistema coordinado simple  $M^{n+}$ -Z:

$$(F_0)' = \frac{F_{00}(X,Z)}{[F_0(Z)]_{[Z]=I}} \quad (\text{III.10})$$

donde la función  $[F_0(Z)]_{[Z]=I}$  es el valor de la función de DeFord-Hume [DH51], mientras que  $F_{00}(X,Z)$  ha sido definida por Schaap y McMasters [SM61]:

$$F_{00}(X,Z) = \sum_{i+j=0}^N \beta_{ij} [X]^i [Z]^j \quad (\text{III.11})$$

siendo N el número máximo de ligandos coordinados al ión metálico y  $\beta_{ij}$  la constante de estabilidad global del complejo  $MX_iZ_j$ .

Si la función  $(F_0)'$  se expresa sólo en términos de la concentración de ligando X presente en el medio, se llega a la expresión general:

$$(F_0)' = \frac{\sum_{i+j=0}^N \sum_{n-i=0}^j (-1)^{n-i} \binom{j}{n-i} I^{(i+j-n)} m_x^{n-i} m_z^{-j} \beta_{ij} [X]^n}{\sum_{j=0}^{N_j} \left(\frac{I}{m_z}\right)^j \beta_{oj}} \quad (\text{III.12})$$

donde  $m_x$  y  $m_z$  son los factores por los que hay que multiplicar la concentración de electrolito para obtener su correspondiente aportación a la fuerza iónica.

Para el caso concreto en que el ajuste se lleve a cabo con una cantidad "constante" del electrolito débilmente complejante, puesto que el ligando X está en mucha menor proporción que el electrolito soporte (AZ), se puede considerar que la fuerza iónica del medio viene dada por la concentración de éste  $[Z]=I/m_z$  ( $[Z]=I$  para un electrolito 1:1) y se ha comprobado una relación similar a (III.12):

$$(F_0)' = \frac{\sum_{i+j=0}^N \left(\frac{I}{m_z}\right)^i \beta_{ij} [X]^j}{\sum_{j=0}^j \left(\frac{I}{m_z}\right)^j \beta_{oj}} \quad (\text{III.13})$$

El desarrollo de  $(F_0)'$  permite comprobar que es una función polinómica de grado N en  $[X]$  y término independiente la unidad:

$$(F_0)' = 1 + A_0 [X] + B_0 [X]^2 + \dots + Z_0 [X]^N \quad (\text{III.14})$$

expresión en la que los coeficientes  $A_0, B_0, \dots, Z_0$  representan agrupamientos definidos de las constantes de formación de especies coordinadas simples y mixtas presentes en el medio. Como se desprende de la expresión (III.13), la influencia en estos coeficientes del electrolito "inerte" débilmente complejante puede ser importante y su mayor o menor capacidad de coordinación sobre el ión  $M^{n+}$  marcará la discrepancia entre aquellos y las verdaderas constantes de formación del sistema.

Analizando independientemente el numerador y el denominador de

$(F_0)'$ , se puede deducir que [RA91, RB91]:

*A.- Si el sistema coordinado en estudio tiene una elevada estabilidad, el numerador de los coeficientes que definen las constantes aparentes se reducen a la  $\beta_{i0}$  correspondiente, ya que el resto de las constantes serán despreciables frente a ella.*

*B.- Según los valores de las constantes de sistema  $M^{n+}-Z$  y de la fuerza iónica, podrá darse el caso de que el denominador sea prácticamente la unidad o, por el contrario, que tenga un valor significativo.*

El caso más favorable sería aquel en que el sistema es de muy alta estabilidad y además, el denominador es prácticamente la unidad, ya que entonces las constantes aparentes coincidirían con las verdaderas constantes de formación.

Si el denominador no fuese la unidad, en general se pueden calcular las constantes verdaderas a partir del conocimiento del sistema coordinado débilmente complejante, en base a la sistemática propuesta por Rodriguez Placeres y col. [RA91, RB91].

#### *III.1.2.1.2. Métodos de cálculo de las constantes $\beta_n$ a partir de la función $F_0(X)$*

---

Como ya se ha indicado, el método polarográfico de determinación de constantes de estabilidad implica resolver una función de potencias en serie (ecuación III.14).

Los métodos más simples para el cálculo de los valores  $\beta_n$  son los métodos gráficos; sin embargo, un problema importante de éstos, es que la estimación del error se hace de un modo bastante arbitrario y las extrapolaciones llevan implícitas ciertos criterios personales.

Como no existe un único método universalmente aplicable a todos los sistemas, para eliminar el peligro de elegir un método de cálculo al azar, Bond [Bo70] ha sugerido un procedimiento general para el cálculo de los valores  $\beta_n$ :

i) *Representación gráfica de  $\log F_0(X)$  frente a  $\log$  [ligando]. Esto permite obtener una primera idea de la química ion-complejo.*

ii) *Una representación gráfica más compleja, tal como la de tipo Leden, la que permite obtener valores de  $\beta_n$  y también puede revelar el tipo de análisis estadístico que puede conducir a un resultado satisfactorio en (iii).*

iii) *Análisis estadístico con ayuda del ordenador. Con ello se obtiene un segundo grupo de valores de  $\beta_n$  que no están sujetos a la predisposición personal (mientras que las obtenidas mediante la ecuación tipo Leden, sí).*

iv) *Comparar las funciones  $F_0(X)$  calculadas y las experimentales para elegir el mejor grupo de resultados de los obtenidos.*

### III.1.2.2. Procedimiento Experimental.

#### Reactivos y Aparatos

Todas las experiencias se han llevado a cabo en una célula de vidrio de doble pared termostatada, que permite mantener constante la temperatura, en nuestro caso  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . La célula se llena con 20 ml de la disolución objeto de estudio que contiene una disolución tampón con el objeto de mantener el pH constante durante toda la experiencia, cuya constancia se comprobó realizando varias medidas a lo largo de cada experiencia. Se hace burbujear nitrógeno durante 20 minutos con el fin de eliminar el oxígeno presente y durante toda la experiencia se mantiene dicha atmósfera. Mediante una microjeringa Hamilton se añaden volúmenes conocidos, 10-20  $\mu\text{l}$ , de la disolución de ligando, de modo que en célula la concentración de ligando varíe entre 10 y 200  $\mu\text{M}$ ; concentraciones mayores ponen de manifiesto una fuerte adsorción del compuesto mercurial de la cisteína, que se demuestra con la aparición de un segundo pico, que se supone debido a que el aminoácido ha alcanzado la cobertura máxima de

la superficie electródica (ver Apéndice VII.2).

Veáse en la tabla III.3 la descripción de los aparatos y reactivos utilizados.

**TABLA III.3**  
*Aparatos y reactivos empleados  
en las determinaciones polarográficas*

APARATOS	
<i>Stand polarográfico</i>	<i>METROHM E505</i> <i>METROHM 663VA</i>
<i>Registrador gráfico</i>	<i>626 Polarecord</i> <i>E506 Polarecord</i>
<i>Electrodo de referencia (RE)</i>	<i>Ag/AgCl/KCl (3M )</i>
<i>Electrodo de trabajo (WE)</i>	<i>Electrodo Kemula</i> <i>MME (multi mode electrode).</i> <i>Modos: HMDE, SMDE, DME</i>
<i>Electrodo auxiliar (AE)</i>	<i>Barra de Carbono</i>
<i>pHmetro</i>	<i>RADIOMETER PHM84 Research (±0.001)</i>
<i>Electrodo de vidrio combinado para medida del pH</i>	<i>RADIOMETER GK2401C</i>
<i>Termostato</i>	<i>NBE HAAKE D1-L (± 0.02°C)</i>
REACTIVOS	
<i>Sales para ajustar la fuerza iónica</i>	<i>KNO<sub>3</sub> CARLO ERBA,</i> <i>grado reactivo</i> <i>NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O CARLO ERBA,</i> <i>99.8%, grado reactivo</i>
<i>Aminoácidos</i>	<i>L-Cisteína MERCK para usos</i> <i>bioquímicos</i>
<i>Sal metálica</i>	<i>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O MERCK pro analysis</i>
<i>Disolución tampón</i>	<i>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> MERCK p.a.</i> <i>NaOH MERCK p.a.</i>

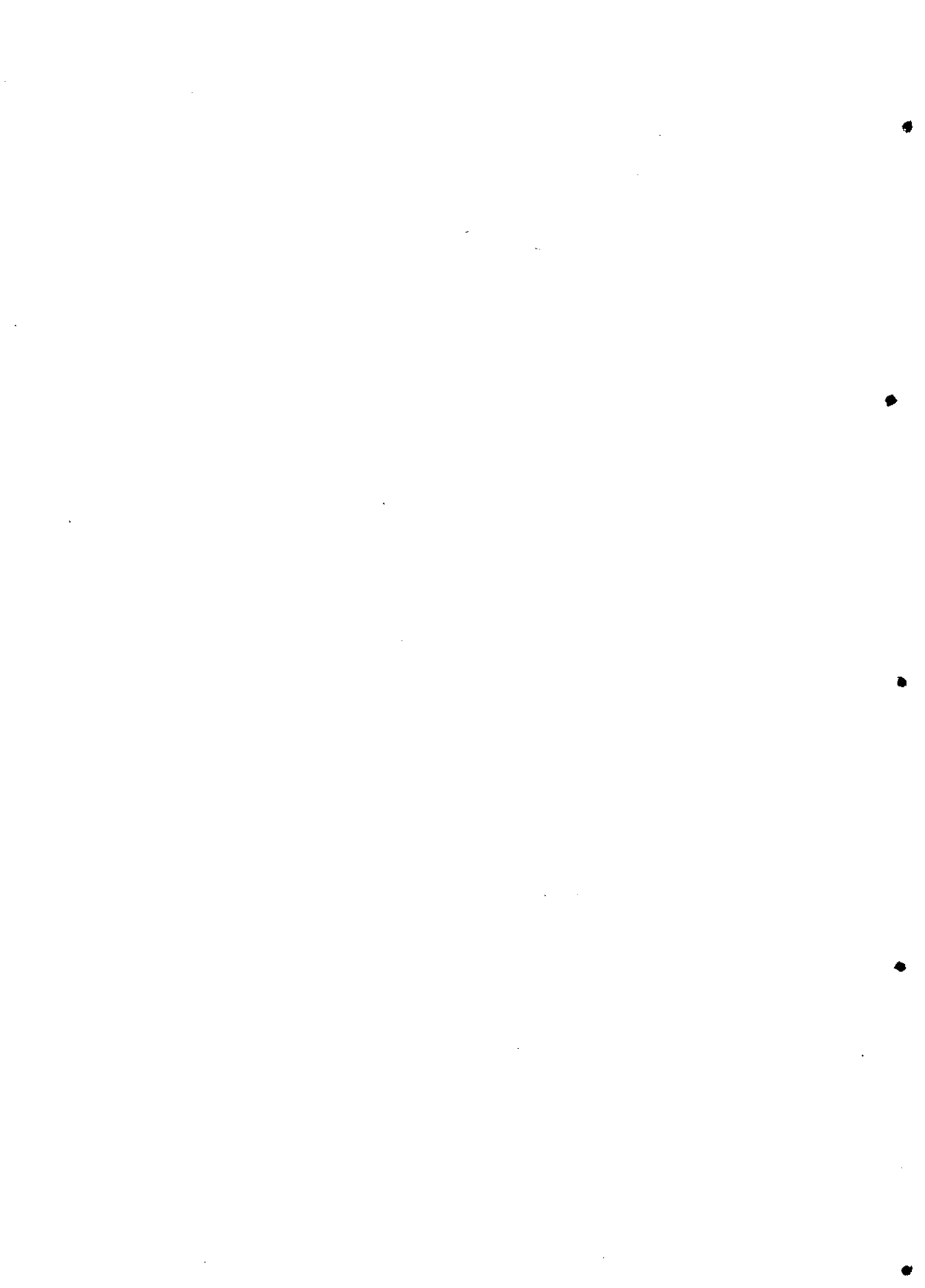
En la tabla III.4 se indica la composición de las disoluciones en célula y las disoluciones de aminoácido que se añaden. Previamente, se ha comprobado que la disolución tampón no interfiere en las determinaciones.

**TABLA III.4**  
*Composición de la disoluciones utilizadas  
en las determinaciones polarográficas*

<i>Disolución inicial en célula</i>	<i>Disolución inicial de ligando</i>
$[Cd^{2+}] = 5.10^{-7}M +$ <i>tampón: <math>H_3BO_3/NaOH +</math> electrolito soporte</i>	$[CySH] = 0.01M +$ $[Cd^{2+}] = 5.10^{-7}M +$ <i>tampón: <math>H_3BO_3/NaOH +</math> Electrolito soporte</i>
<i>Fuerza iónica de la disolución I</i>	<i>Fuerza iónica de la disolución I</i>

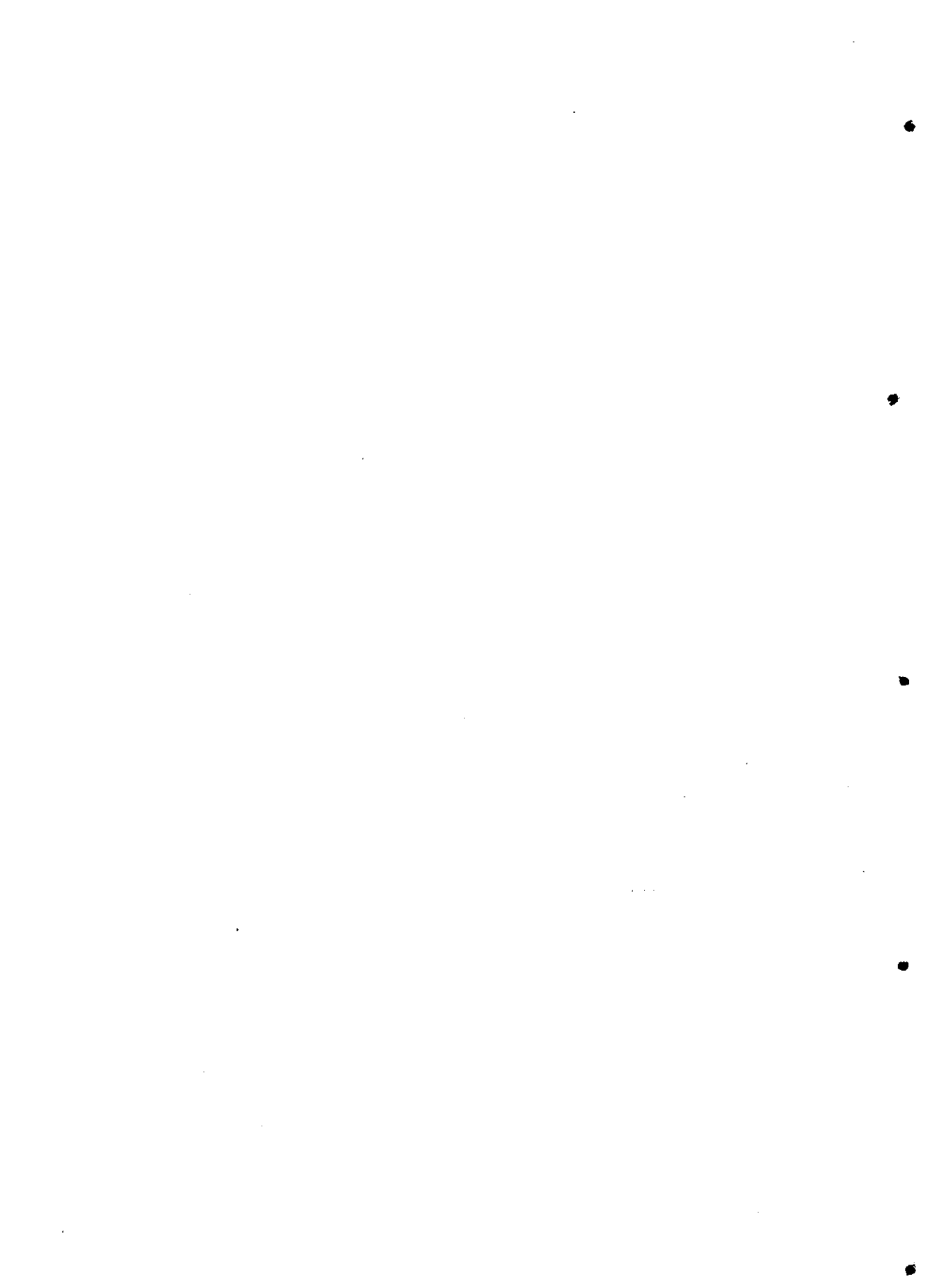
Las disoluciones de cisteína se prepararon cada 36 horas puesto que se ha comprobado su inestabilidad a tiempos superiores.

De acuerdo con lo mencionado en los apartados anteriores, el estudio del sistema cisteína/cadmio en medio  $KNO_3$  conlleva un estudio previo comparativo de los sistemas  $Cd(II)/KNO_3$  y  $Cd(II)/NaClO_4$  a las fuerzas iónicas a las que posteriormente se llevará a cabo el estudio del sistema conteniendo cisteína.



## *IV. Resultados y discusión*





# *IV.1*

---

## *Aplicación de la teoría MSA a los equilibrios de ionización de aminoácidos*

El núcleo central de los distintos estudios de equilibrios de ionización de aminoácidos llevados a cabo lo constituye la formulación habitual de las constantes de equilibrio pertinentes.

Los equilibrios a considerar en un aminoácido con dos grupos disociables son los siguientes:



donde, para simplificar, AH representa al zwitterión,  $AH_2^+$  la molécula de aminoácido protonada y  $A^-$  su anión.

Si se considerase un aminoácido con 3 grupos disociables, como es el caso de la cisteína, los equilibrios de ionización serían entonces:



donde puede verse que tanto el primero como el segundo equilibrio responden al mismo tipo de equilibrio que en el caso anterior. Se pueden formular entonces las constantes de equilibrio correspondientes a los distintos equilibrios como

$$K_1^T = \frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]} \cdot \frac{\gamma_{AH} \gamma_{H^+}}{\gamma_{AH_2^+}} = K_1^* \cdot Q_1(\gamma_i) \quad (IV.6)$$

$$K_2^T = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \cdot \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{AH}} = K_2^* \cdot Q_2(\gamma_i) \quad (IV.7)$$

$$K_3^T = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[LH^-]} \cdot \frac{\gamma_{L^{2-}} \gamma_{H^+}}{\gamma_{LH^-}} = K_3^* \cdot Q_3(\gamma_i) \quad (IV.8)$$

en donde  $K_i^T$  se refiere a la constante termodinámica de equilibrio,  $K_i^*$  la constante estequiométrica y  $Q(\gamma_i)$  el cociente de coeficientes de actividad, cuya modelización conduce a los diferentes tratamientos.

Una alternativa a la hora de modelizar la expresión  $Q(\gamma_i)$  la proporcionan los tratamientos actuales de la mecánica estadística, en particular la MSA. De acuerdo con este modelo se pueden calcular por separado los coeficientes de actividad de cada especie iónica presente en las expresiones anteriores.

Por otra parte, el coeficiente de actividad del zwitterión se considera o nulo o igual al de una especie neutra, sin asimetría de carga, es decir, como una función lineal de la fuerza iónica y, por tanto, de la concentración molar [Pi91]:

$$\ln \gamma_z = 2 \lambda m_{MX} \quad (IV.9)$$

### IV.1.1. EQUILIBRIO $AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$

Tomando logaritmos neperianos en la expresión de la constante de equilibrio  $K_1^T$ , se obtiene:

$$\ln K_1^T = \ln K_1^* + \ln \gamma_{AH^*} + \ln \gamma_{H^*} - \ln \gamma_{AH_2^*} \quad (IV.10)$$

De acuerdo con la expresión (II.82) el término electrostático de las especies iónicas de la igualdad anterior puede expresarse como:

$$\ln \gamma_{AH_2^*}^{el} - \ln \gamma_{H^*}^{el} = B_1^{el}(\Gamma) + C_1^{el}(\Gamma) \frac{P_n}{\Delta} + D_1^{el}(\Gamma) \frac{P_n^2}{\Delta^2} \quad (IV.11)$$

donde:

$$B_1^{el}(\Gamma) = \frac{\alpha^2}{4\pi} \frac{z_{AH_2^*}^2}{\sigma_{AH_2^*}} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{AH_2^*})} - 1 \right) - \frac{\alpha^2}{4\pi} \frac{z_{H^*}^2}{\sigma_{H^*}} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{H^*})} - 1 \right) \quad (IV.12)$$

$$C_1^{el}(\Gamma) = - \frac{\alpha^2}{4} \left( \frac{z_{H^*} \sigma_{H^*}}{(1 + \Gamma \sigma_{H^*})} - \frac{z_{AH_2^*} \sigma_{AH_2^*}}{(1 + \Gamma \sigma_{AH_2^*})} \right) \quad (IV.13)$$

$$D_1^{el}(\Gamma) = \frac{\pi \alpha^2}{16} \sigma_{AH_2^*}^3 \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{AH_2^*})} - \frac{1}{3} \right) - \frac{\pi \alpha^2}{16} \sigma_{H^*}^3 \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{H^*})} - \frac{1}{3} \right) \quad (IV.14)$$

Por su parte, los términos de esferas rígidas de los coeficientes de actividad, de acuerdo con la ecuación (II.88), son:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{AH_2^*}^{hs} - \ln \gamma_{H^*}^{hs} = & \frac{b_1^{hs} \cdot X_0 + 3 c_1^{hs} \cdot X_1 + 3 d_1^{hs} \cdot X_2}{\Delta} + \\ & + \frac{3 b_1^{hs} \cdot X_1 X_2 + \frac{9}{2} c_1^{hs} \cdot X_2^2}{\Delta^2} + \frac{3 b_1^{hs} \cdot X_2^3}{\Delta^3} \end{aligned} \quad (IV.15)$$

donde:

$$b_1^{hs} = (\sigma_{AH_2^+}^3 - \sigma_{H^+}^3) \quad (IV.16)$$

$$c_1^{hs} = (\sigma_{AH_2^+}^2 - \sigma_{H^+}^2) \quad (IV.17)$$

$$d_1^{hs} = (\sigma_{AH_2^+} - \sigma_{H^+}) \quad (IV.18)$$

Sustituyendo las expresiones (IV.11) y (IV.15) y la expresión de los coeficientes de actividad del zwitterión (IV.9) en la ecuación (IV.10), se obtiene:

$$\ln K_1^T = \ln K_1^* + \ln \gamma_{AH^*} - B_1^{el}(\Gamma) - C_1^{el}(\Gamma) \frac{P_n}{\Delta} - D_1^{el}(\Gamma) \frac{P_n^2}{\Delta^2} - \frac{b_1^{hs} \cdot X_0 + 3 c_1^{hs} \cdot X_1 + 3 d_1^{hs} \cdot X_2}{\Delta} - \frac{3 b_1^{hs} \cdot X_1 X_2 + \frac{9}{2} c_1^{hs} \cdot X_2^2}{\Delta^2} - \frac{3 b_1^{hs} \cdot X_2^3}{\Delta^3} \quad (IV.19)$$

Tomando logaritmos decimales, y reorganizando:

$$pK_1^* + \frac{B_1^{el}(\Gamma)}{\ln 10} + \frac{C_1^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{P_n}{\Delta} + \frac{D_1^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{P_n^2}{\Delta^2} + \frac{1}{\ln 10} \frac{b_1^{hs} \cdot X_0 + 3 c_1^{hs} \cdot X_1 + 3 d_1^{hs} \cdot X_2}{\Delta} + \frac{1}{\ln 10} \frac{3 b_1^{hs} \cdot X_1 X_2 + \frac{9}{2} c_1^{hs} \cdot X_2^2}{\Delta^2} + \frac{1}{\ln 10} \frac{3 b_1^{hs} \cdot X_2^3}{\Delta^3} = pK_1^T + \lambda' \cdot C_{MX} \quad (IV.20)$$

La expresión de la izquierda de la igualdad puede calcularse numéricamente para cada concentración, conocidas las cargas, los diámetros y las densidades numéricas de las distintas especies iónicas y los valores de  $pK_1^*$ , determinados experimentalmente. Por lo tanto, el ajuste de esta función frente a la concentración del electrolito nos dará el  $pK_1^T$  como ordenada en el origen de

la recta de ajuste:

$$Y = pK_1^T + \lambda' \cdot C_{MX} \quad (\text{IV.21})$$

#### IV.1.2. EQUILIBRIO $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

Tomando logaritmos neperianos en la expresión de la constante de equilibrio  $K_2^T$ , se obtiene:

$$\ln K_2^T = \ln K_2^* + \ln \gamma_{A^-} + \ln \gamma_{H^+} - \ln \gamma_{AH^+} \quad (\text{IV.22})$$

Realizando un desarrollo totalmente similar al seguido para el primer equilibrio y de acuerdo con las expresiones de las contribuciones electrostáticas y de esferas rígidas se obtiene:

$$\begin{aligned} pK_2^* - \frac{B_2^{el}(\Gamma)}{\ln 10} - \frac{C_2^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{P_n}{\Delta} - \frac{D_2^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{P_n^2}{\Delta^2} - \\ - \frac{1}{\ln 10} \frac{b_2^{hs} \cdot X_0 + 3 c_2^{hs} \cdot X_1 + 3 d_2^{hs} \cdot X_2}{\Delta} - \frac{1}{\ln 10} \frac{3 b_2^{hs} \cdot X_1 X_2 + \frac{9}{2} c_2^{hs} \cdot X_2^2}{\Delta^2} - \\ - \frac{1}{\ln 10} \frac{3 b_2^{hs} \cdot X_2^3}{\Delta^3} = pK_2^T - \lambda' \cdot C_{MX} \end{aligned} \quad (\text{IV.23})$$

donde

$$B_2^{el}(\Gamma) = \frac{\alpha^2}{4\pi} \frac{z_A^2}{\sigma_{A^-}} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{A^-})} - 1 \right) + \frac{\alpha^2}{4\pi} \frac{z_H^2}{\sigma_{H^+}} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{H^+})} - 1 \right) \quad (\text{IV.24})$$

$$C_2^{el}(\Gamma) = -\frac{\alpha^2}{4} \left( \frac{z_{A^-} \sigma_{A^-}}{(1 + \Gamma \sigma_{A^-})} + \frac{z_{H^+} \sigma_{H^+}}{(1 + \Gamma \sigma_{H^+})} \right) \quad (IV.25)$$

$$D_2^{el}(\Gamma) = \frac{\pi \alpha^2 \sigma_{A^-}}{16} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{A^-})} - \frac{1}{3} \right) + \frac{\pi \alpha^2 \sigma_{H^+}}{16} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{H^+})} - \frac{1}{3} \right) \quad (IV.26)$$

$$b_2^{hs} = (\sigma_{A^-}^3 + \sigma_{H^+}^3) \quad (IV.27)$$

$$c_2^{hs} = (\sigma_{A^-}^2 + \sigma_{H^+}^2) \quad (IV.28)$$

$$d_2^{hs} = (\sigma_{A^-} + \sigma_{H^+}) \quad (IV.29)$$

El primer miembro de la expresión (IV.22) es conocido, de modo que se tiene una función:

$$Y = pK_2^T - \lambda' \cdot C_{MX} \quad (IV.30)$$

de donde se obtiene el  $pK_2^T$ .

### IV.1.3. EQUILIBRIO $LH^- \rightleftharpoons L^{2-} + H^+$

Tomando logaritmos neperianos en la expresión de la constante de equilibrio  $K_3^T$ , se obtiene:

$$\ln K_3^T = \ln K_3^* + \ln \gamma_{L^{2-}} + \ln \gamma_{H^+} - \ln \gamma_{LH^-} \quad (IV.31)$$

En este caso no aparece la especie zwitteriónica y los coeficientes de actividad de los tres iones pueden calcularse mediante la MSA, de modo que al tomar logaritmos decimales, reorganizando y sustituyendo los coeficientes de

actividad:

$$\begin{aligned}
 pK_3^* &= \frac{B_3^{el}(\Gamma)}{\ln 10} - \frac{C_3^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{P_n}{\Delta} - \frac{D_3^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{P_n^2}{\Delta^2} - \frac{1}{\ln 10} \ln \Delta - \\
 &\quad - \frac{1}{\ln 10} \frac{b_3^{hs} \cdot X_0 + 3 c_3^{hs} \cdot X_1 + 3 d_3^{hs} \cdot X_2}{\Delta} - \\
 &\quad - \frac{1}{\ln 10} \frac{3 b_3^{hs} \cdot X_1 X_2 + \frac{9}{2} c_3^{hs} \cdot X_2^2}{\Delta^2} - \frac{1}{\ln 10} \frac{3 b_3^{hs} \cdot X_2^3}{\Delta^3} = pK_3^T
 \end{aligned}
 \tag{IV.32}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 B_3^{el}(\Gamma) &= \frac{\alpha^2}{4 \pi} \frac{z_{L^{2-}}^2}{\sigma_{L^{2-}}} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{L^{2-}})} - 1 \right) + \frac{\alpha^2}{4 \pi} \frac{z_{H^+}^2}{\sigma_{H^+}} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{H^+})} - 1 \right) - \\
 &\quad - \frac{\alpha^2}{4 \pi} \frac{z_{LH^-}^2}{\sigma_{LH^-}} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{LH^-})} - 1 \right)
 \end{aligned}
 \tag{IV.33}$$

$$C_3^{el}(\Gamma) = - \frac{\alpha^2}{4} \left( \frac{z_{L^{2-}} \sigma_{L^{2-}}}{(1 + \Gamma \sigma_{L^{2-}})} + \frac{z_{H^+} \sigma_{H^+}}{(1 + \Gamma \sigma_{H^+})} - \frac{z_{LH^-} \sigma_{LH^-}}{(1 + \Gamma \sigma_{LH^-})} \right)
 \tag{IV.34}$$

$$\begin{aligned}
 D_3^{el}(\Gamma) &= \frac{\pi \alpha^2 \sigma_{L^{2-}}^3}{16} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{L^{2-}})} - \frac{1}{3} \right) + \frac{\pi \alpha^2 \sigma_{H^+}^3}{16} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{H^+})} - \frac{1}{3} \right) - \\
 &\quad - \frac{\pi \alpha^2 \sigma_{LH^-}^3}{16} \left( \frac{1}{(1 + \Gamma \sigma_{LH^-})} - \frac{1}{3} \right)
 \end{aligned}
 \tag{IV.35}$$

$$b_3^{hs} = (\sigma_{L^{2-}}^3 + \sigma_{H^+}^3 - \sigma_{LH^-}^3)
 \tag{IV.36}$$



$$c_3^{hs} = (\sigma_{L^{2-}}^2 + \sigma_{H^+}^2 - \sigma_{LH^-}^2) \quad (\text{IV.37})$$

$$d_3^{hs} = (\sigma_{L^{2-}} + \sigma_{H^+} - \sigma_{LH^-}) \quad (\text{IV.38})$$

## *IV.2*

---

### *Aplicación de la MSA al estudio de la variación del potencial formal de electrodos de vidrio comerciales con la fuerza iónica*

Como ya se ha mencionado anteriormente, la técnica potenciométrica con electrodos de vidrio comerciales sensibles al ion  $H^+$  constituye un método destacado en la determinación de constantes de equilibrio [Se84]. La IUPAC recomienda el calibrado de los electrodos de vidrio en concentración de protones a fuerza iónica constante, como etapa previa al cálculo de las constantes [BO87].

Aunque ha habido distintos estudios sobre el calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones, en ninguno de ellos se ha descrito la posible variación de  $E_{\text{const}}$  con la fuerza iónica:  $E_{\text{const}} = f(I)$ .

A partir de la ecuación (IV.6) se deduce que:

$$\frac{\partial E_{const}}{\partial I} \approx s \frac{\partial \log \gamma_{H^+}}{\partial I} = 59.16 p \quad (IV.39)$$

donde:

$$\frac{\partial \log \gamma_{H^+}}{\partial I} = p \quad (IV.40)$$

suponiendo que  $E_g^0$ ,  $E_r$  y  $E_l$  son constantes. Si el comportamiento de  $E_{const}$  vs.  $I$  es lineal, la pendiente de la recta de ajuste representará el cociente del lado izquierdo de la ecuación (IV.39). De la misma forma si  $\log \gamma_{H^+}$  también varía linealmente con  $I$ , de acuerdo con la ec. (IV.40), la pendiente  $p$  de esta nueva recta multiplicada por  $s = 59.16 \text{ mV}$  ha de coincidir con la pendiente del ajuste lineal de  $E_{const}$  vs.  $I$ .

Se han utilizado las ecuaciones que proporciona la teoría MSA para estudiar la dependencia  $\log \gamma_{H^+}$  vs.  $I$  y los resultados se han comparado con aquellos obtenidos aplicando las ecuaciones de Pitzer, utilizadas con anterioridad por nuestro grupo de investigación en la interpretación de la dependencia de las constantes de acidez con la fuerza iónica para algunas moléculas orgánicas [HA92, BA93, HB93a, HB93b, HB93c, BH93, FB93, BF93, FB94].

#### IV.2.1. CALIBRADO DEL ELECTRODO EN $KNO_3$

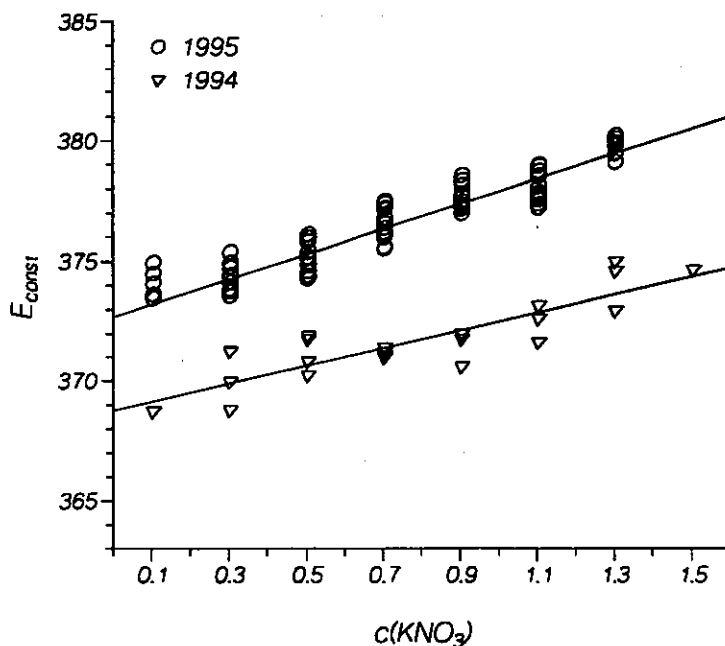
La dependencia con la fuerza iónica observada para  $E_{const}$  utilizando como electrolito  $KNO_3$ , aparece en la figura IV.1. Puede observarse que en el intervalo de fuerza iónica  $\sim 0.3$ - $1.35 \text{ M}$  los puntos se ajustan aproximadamente a una línea recta. Se han especificado la fecha de realización para el mismo electrodo en iguales condiciones. El ajuste lineal de estos datos (apéndice VII.3) condujo a las ecuaciones:

$$E_{const} (\Delta) = 3.95 (\pm 0.35) c_{KNO_3} + 368.58 (\pm 0.32) \quad (IV.41)$$

$$E_{const} (\circ) = 5.18 (\pm 0.22) c_{KNO_3} + 372.68 (\pm 0.19) \quad (IV.42)$$

FIGURA IV.1

Calibrado del electrodo de vidrio



## IV.2.1.1. Aplicación de la MSA

A partir de las expresiones (II.82) y (II.88) se puede calcular el coeficiente de actividad de una especie iónica individual, sin más que conocer carga, diámetro y densidad de todas las especies presentes en la disolución.

Teniendo en cuenta que el electrolito se encuentra en concentración mucho mayor que la del protón se puede considerar que las únicas densidades que contribuyen significativamente a los parámetros a determinar en las ec. (II.82) y (II.88) son las de los iones del  $\text{KNO}_3$ , de modo que se puede considerar que:

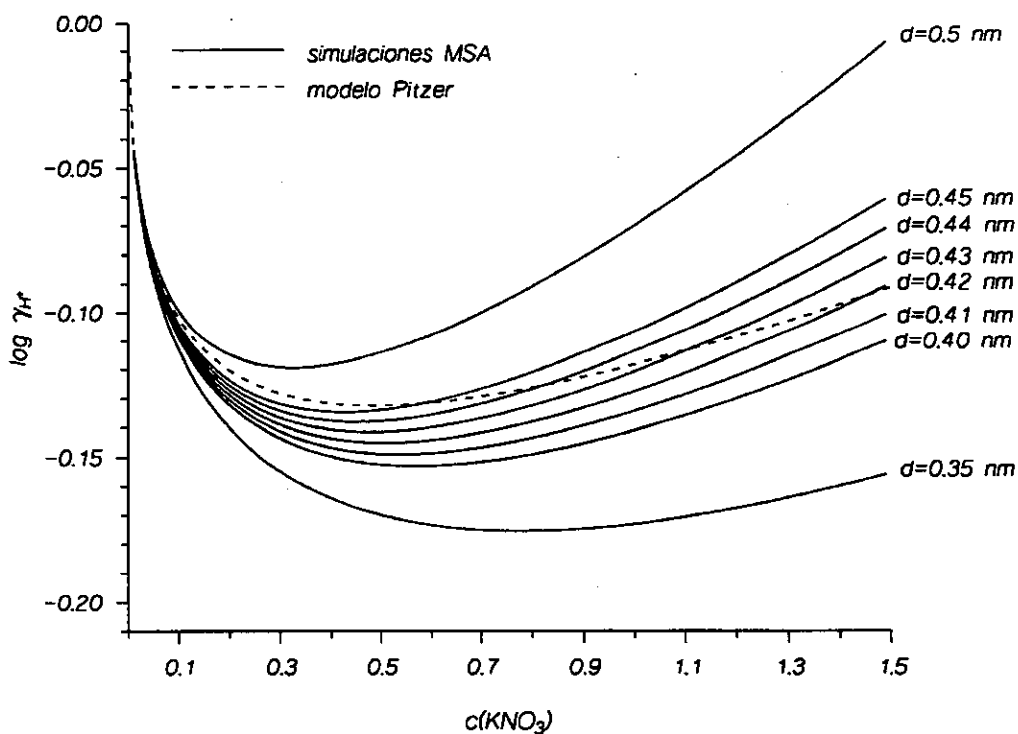
$$\sum_i \rho_i = \rho_{\text{K}^+} + \rho_{\text{NO}_3^-} = 6.0225 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot C_{\text{KNO}_3} \quad (\text{IV.43}).$$

Por lo que respecta a los diámetros de los iones, en el caso del electrolito se consideró el diámetro de Pauling para el ión potasio (2.66Å) y para el ión nitrato se eligió el valor 3.774Å utilizado ya en cálculos de la MSA [SL94]. En el caso del protón son pocos y bastante dispares los valores que se han encontrado en la bibliografía; así por ejemplo, el valor de  $d(\text{H}^+) = 4\text{Å}$  ha sido empleado recientemente por Cartallier y col. [CT92] en el estudio de la ionización de ácidos carboxílicos empleando la MSA, aunque en condiciones experimentales de ausencia de electrolito soporte en el medio. Por otra parte, una reciente revisión de los radios iónicos realizada por Marcus sugiere un diámetro para el protón de  $2.82 \pm 0.04$  (Å) como la mejor estimación en disoluciones diluidas de la distancia internuclear entre el átomo de oxígeno central del  $\text{H}_3\text{O}^+$  y el átomo de oxígeno de la molécula de agua más cercana, realizada a partir de medidas de difracción de neutrones. Muy recientemente, Tawa and Pratt [TP95], en un cálculo teórico del producto iónico del agua, tomaron el valor de 1,65Å como radio de las tres especies  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ . No obstante, estas experiencias también fueron hechas en ausencia de electrolito soporte.

Por todo ello se ha optado por llevar a cabo diversas simulaciones con distintos valores, eligiendo como referencia los valores mencionados anteriormente. En la figura IV.2 se muestran las simulaciones obtenidas para distintos diámetros iónicos del protón y en la tabla IV.1 se recogen las pendientes de cada una de ellas en el intervalo lineal de las curvas comprendido entre 0.6-1.5M.

FIGURA IV.2

Simulación del comportamiento de  $\log \gamma_{H^+}$  vs.  $I$  según: (a) la teoría MSA aplicada a distintos tamaños del protón y (b) el modelo de Pitzer.



#### IV.2.1.2. Aplicación del modelo de Pitzer

De acuerdo con el formalismo de Pitzer, el coeficiente de actividad del ion  $H^+$  en un electrolito  $KX$  viene dado por [Pi73, PM74, Pi91]:

$$\ln \gamma_{H^+} = f^I + 2I(B_{XH} + I \cdot C_{XH}) + I^2(B'_{XK} + C_{XK}) + I(2\theta_{HK} + I \psi_{HXK}) \quad (IV.44)$$

donde  $f^I$ ,  $B$  y  $B'$  dependen de la fuerza iónica, tal y como se recoge en las siguientes ecuaciones:

TABLA IV.1

*Pendientes de las simulaciones del comportamiento de  $\log \gamma_{H^+}$  vs.  $I$  según: (a) la teoría MSA aplicada a distintos tamaños del protón; (b) el modelo de Pitzer.*

	$d (H^+) / \text{Å}$	59.6:p
Modelo MSA	4.0	2.98
	4.1	3.33
	4.2	3.69
	4.3	4.06
	4.4	4.44
	4.5	4.82
	4.6	5.17
	4.7	5.57
	4.8	5.98
	4.9	6.39
	5	6.86
Modelo PITZER		4.25

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right] \quad (\text{IV.45})$$

$$B = \beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I} [1 - (1+2\sqrt{I})\exp(-2\sqrt{I})] \quad (\text{IV.46})$$

$$B' = \frac{\beta^{(1)}}{2I^2} [-1 + (1+2\sqrt{I}+2I)\exp(-2\sqrt{I})] \quad (\text{IV.47})$$

Sustituyendo B y B' en la expresión (IV.44) del coeficiente de actividad del protón se obtiene:

$$\ln \gamma_{H^+} = f^{\gamma} + A \cdot I + B \cdot I^2 + C \cdot I \cdot e^{-2\sqrt{I}} + D \cdot [1 - (1+2\sqrt{I})e^{-2\sqrt{I}}] \quad (\text{IV.48})$$

En esta ecuación las constantes A, B, C y D dependen de los iones

presentes en el medio, su valor para el caso del  $\text{KNO}_3$  son:  $A=0.2338$ ,  $B=0.0043$ ,  $C=0.0494$  y  $D=0.2959$  [Pi91].

Puesto que los coeficientes de actividad en el formalismo de Pitzer vienen dados en la escala de molalidad, es necesario cambiar a la escala de molaridad ya que los coeficientes  $E^0$  han sido determinados usando  $[\text{H}^+]$  en dicha escala. Para ello se utiliza la siguiente ecuación tomada de la referencia [Ma70]:

$$\gamma_c = \gamma_m \cdot \frac{d_w}{d_0} \left( 1 + 0.001 \sum_i m_i \cdot P m_i \right) \quad (\text{IV.49})$$

donde  $\gamma_c$  y  $\gamma_m$  representan, respectivamente, los coeficientes de actividad en la escala de molaridad ( $c_i$ ) y molalidad ( $m_i$ );  $d_w$  y  $d_0$  son, respectivamente, las densidades del agua y de la disolución a la temperatura de trabajo.

Sustituyendo la densidad del agua a  $25^\circ\text{C}$  y las masas moleculares se obtiene, a modo de ejemplo para el  $\text{KNO}_3$ :

$$\gamma_c = \frac{\gamma_m}{d_{\text{KNO}_3}} (0.997075 + 0.100804 \cdot m_{\text{KNO}_3}) \quad (\text{IV.50})$$

Usando la expresión (II.118) se tiene la forma de pasar de molalidad a molaridad, obteniéndose para nuestro electrolito:

$$c_{\text{KNO}_3} = \frac{d_{\text{KNO}_3} \cdot m_{\text{KNO}_3}}{1 + 0.100804 \cdot m_{\text{KNO}_3}} \quad (\text{IV.51})$$

La dependencia de la densidad con la fuerza iónica se consigue ajustando datos tabulados [We86] de densidad vs. molaridad, obteniéndose una función polinómica que relaciona ambas escalas de concentración:

$$m_{\text{KNO}_3} = 1.0022 \cdot c_{\text{KNO}_3} + 0.0376 \cdot c_{\text{KNO}_3}^2 + 0.00343 \cdot c_{\text{KNO}_3}^3 \quad (\text{IV.52})$$

En la figura IV.2 aparecen representado el resultado de la representación de  $\log \gamma_{\text{H}^+}$  vs.  $I$ , utilizando la ec. (IV.48). Puede observarse que en el intervalo



aproximado de 0.5-1.5 M, sí se ajusta a una recta y el valor encontrado con las ecuaciones de Pitzer (véase tabla IV.1) y el calculado utilizando los datos de los calibrados experimentales coinciden con buena aproximación.

## *IV.3*

---

### *Aplicación de la MSA al estudio de los equilibrios de ionización de la glicina*

Existe un claro interés por el estudio de las propiedades de los aminoácidos [Li88]; entre ellos, la glicina es el más sencillo de todos, y el estudio de sus diferentes propiedades posee un claro interés dada su importancia desde el punto de vista biológico al constituirse en el prototipo de unidad estructural de otros aminoácidos y proteínas, por lo que también ha sido objeto de distintos estudios teóricos (ver, por ejemplo, la referencia [JG95] como una entrada a los numerosos artículos dedicados al estudio de este compuesto) en los que se abordan diferentes aspectos estructurales.

Recientemente, la IUPAC ha efectuado una extensa revisión de las constantes de estabilidad de dicho compuesto [KS91]; y entre ellos, lógicamente, se incluyen los distintos estudios sobre la protonación de dicho aminoácido, en donde se ha puesto, claramente, de manifiesto que la mayor parte de ellos se han llevado a cabo en condiciones particulares de fuerza iónica, no encontrándose estudios sistemáticos sobre la influencia de dicha magnitud sobre las constantes del equilibrio ácido-base, si se exceptúan los clásicos trabajos de Harned [HO58], que se refieren a intervalos de fuerza iónica baja, destacando la ausencia de

trabajos en las fuerzas iónicas moderadas o altas. Nuestro grupo ha comenzado a aplicar de forma sistemática distintos modelos semiempíricos de coeficientes de actividad (Pitzer [Pi91], Scatchard [Sc61], Guggenheim [GT55]) a la interpretación de datos  $pK^*$  vs. fuerza iónica en intervalos moderados de dicha magnitud a distintos aa. sencillos tanto en medios electrolíticos sencillos [HA92, BA93, HB93b, FB94] como en mezclas de electrolitos [BH93, FB95, BF95b].

El núcleo central de los distintos trabajos efectuados lo constituye la formulación habitual de las constantes de equilibrio pertinentes (ecuaciones IV.6 y IV.7) que, para el caso de la glicina o aminoácidos análogos, se puede representar de forma general como:

$$K_i^T = K_i^* \cdot Q_i[\gamma_i(I)] \quad (\text{IV.53})$$

La modelización de  $Q(\gamma_i)$  el cociente de coeficientes de actividad centra normalmente en modificaciones más o menos semiempíricas o empíricas de la ley límite de Debye-Hückel que conducen a distintas funciones analíticas  $pK_i$  vs.  $I$  con aplicación en distintos intervalos de fuerza iónica [HA92, BA93, HB93b, FB94, BH93, FB95, BF95b, AK94]. Una alternativa la ofrece la MSA.

Se aplicará esta teoría para interpretar el efecto de la fuerza iónica sobre las constantes de equilibrio ácido-base de la glicina sobre la base de las constantes estequiométricas obtenidas previamente en distintos medios electrolíticos simples,  $KNO_3$  [HB93a] y  $NaCl$ [FB94], y mezclas de electrolitos como el agua de mar sintética [FB95].

La ventaja de la utilización de la MSA frente a modelos semiempíricos basados en desarrollos en serie de términos de la fuerza iónica introducidos de forma empírica y de difícil interpretación en la mayor parte de los casos radica que en la MSA la discusión se centra en conceptos como diámetro y carga.

### IV.3.1. APLICACION DE LA MSA EN MEDIO IÓNICO CONSTANTE

Por lo que a nuestro conocimiento se refiere, aunque la combinación de la MSA y la ley de acción de masas han sido empleadas en alguna ocasión previa [EG82, CT92], las condiciones en las que se realizan los cálculos en el presente trabajo tiene relación directa con el empleo del medio iónico constante [Si58] que conlleva el mantenimiento del coeficiente de actividad de las especies del equilibrio (IV.1) y (IV.2), durante los experimentos, en un valor constante mediante la adición en exceso del denominado electrolito soporte, el cual se supone que no interacciona apreciablemente con las especies formuladas en el equilibrio, lo que supone una hipótesis adicional comúnmente empleada en determinaciones experimentales de constantes de equilibrio. Vale la pena indicar, finalmente, que la mayor parte de las constantes de estabilidad, no sólo de la glicina, sino de la mayoría de las sustancias han sido determinadas potenciométricamente y, en particular, con electrodos de vidrio, lo que limita los estudios de  $pK^*$  con esta técnica, la más utilizada, a intervalos de fuerza iónica no excesivamente altos (2-3 M como mucho) debido a la presencia del conocido error alcalino de los electrodos de vidrio [Co69]. Entre otros, los datos obtenidos por nosotros también han sido empleando esta técnica y, en consecuencia, los intervalos de fuerza iónica empleados tienen como justificación lo anteriormente expuesto.

Teniendo en cuenta que en nuestro sistema el electrolito soporte se encuentra en concentración mucho mayor que la del aminoácido (10:1 es la relación de concentraciones más pequeña, llegando a 150:1) se puede considerar, de nuevo, que las únicas densidades que contribuyen apreciablemente a los distintos parámetros a determinar son las de los iones del electrolito, cuya concentración molar viene dada por  $C_{MX}$ , de modo que se cumple la ec. (IV.43), que para un electrolito 1:1 adquiere la forma general:

$$\sum_i \rho_i = \rho_{M^+} + \rho_{X^-} = 6.0225 \cdot 10^{-4} \cdot 2 C_{MX} \quad (\text{IV.54})$$

Entonces, los parámetros que aparecen en las ecuaciones (IV.20)-(IV.22) adquieren la forma:

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} (\rho_{M^+} \sigma_{M^+}^3 + \rho_{X^-} \sigma_{X^-}^3) = 1 - \frac{\pi}{6} 6.0225 \cdot 10^{-4} C_{MX} (\sigma_{M^+}^3 + \sigma_{X^-}^3) \quad (\text{IV.55})$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2 \Delta} 6.0225 \cdot 10^{-4} C_{MX} \left[ \frac{\sigma_{M^+}^3}{(1 + \Gamma \sigma_{M^+})} + \frac{\sigma_{X^-}^3}{(1 + \Gamma \sigma_{X^-})} \right] \quad (\text{IV.56})$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} 6.0225 \cdot 10^{-4} C_{MX} \left[ \frac{\sigma_{M^+}}{(1 + \Gamma \sigma_{M^+})} - \frac{\sigma_{X^-}}{(1 + \Gamma \sigma_{X^-})} \right] \quad (\text{IV.57})$$

$$X_k = \frac{\pi}{6} 6.0225 \cdot 10^{-4} C_{MX} (\sigma_{M^+}^k + \sigma_{X^-}^k) \quad (k = 0,1,2,3) \quad (\text{IV.58})$$

reagrupando, para obtener expresiones que muestren la dependencia con la concentración del electrolito, se obtiene:

$$\Delta = 1 - \delta C_{MX} \quad (\text{IV.59})$$

$$\Omega = 1 + \frac{\omega}{\Delta} C_{MX} = 1 + \frac{\omega}{(1 - \delta C_{MX})} C_{MX} = \frac{1 + (\omega - \delta) C_{MX}}{(1 - \delta C_{MX})} \quad (\text{IV.60})$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} P C_{MX} = \frac{(1 - \delta C_{MX})}{1 + (\omega - \delta) C_{MX}} P C_{MX} \quad (\text{IV.61})$$

$$X_k = A_k C_{MX} \quad (k = 0,1,2,3) \quad (\text{IV.62})$$

donde:

$$\delta = \frac{\pi}{6} 6.0225 \cdot 10^{-4} \left( \sigma_{M^+}^3 + \sigma_{X^-}^3 \right) \quad (\text{IV.63})$$

$$\omega = \frac{\pi}{2} 6.0225 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\sigma_{M^+}^3}{(1 + \Gamma \sigma_{M^+})} + \frac{\sigma_{X^-}^3}{(1 + \Gamma \sigma_{X^-})} \right] \quad (\text{IV.64})$$

$$p = 6.0225 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\sigma_{M^+}}{(1 + \Gamma \sigma_{M^+})} - \frac{\sigma_{X^-}}{(1 + \Gamma \sigma_{X^-})} \right] \quad (\text{IV.65})$$

$$A_k = \frac{\pi}{6} 6.0225 \cdot 10^{-4} \left( \sigma_{M^+}^k + \sigma_{X^-}^k \right) \quad (k = 0,1,2,3) \quad (\text{IV.66})$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones finales del  $pK_1^*$  y  $pK_2^*$  obtenidas en el apartado IV.1, ecuaciones. (IV.20) y (IV.22), se llega a:

$$\begin{aligned} pK_1^* + \frac{B_1^{el}(\Gamma)}{\ln 10} - \frac{C_1^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{p C_{MX}}{1 + (\omega - \delta) C_{MX}} + \\ + \frac{D_1^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{p^2 C_{MX}^2}{[1 - (\omega - \delta) C_{MX}]^2} + \frac{B_1^{hs}}{\ln 10} \frac{C_{MX}}{(1 - A_3 C_{MX})} + \end{aligned} \quad (\text{IV.67})$$

$$+ \frac{C_1^{hs}}{\ln 10} \frac{C_{MX}^2}{(1 - A_3 C_{MX})^2} + \frac{D_1^{hs}}{\ln 10} \frac{C_{MX}^3}{(1 - A_3 C_{MX})^3} = pK_1^T + \lambda' C_{MX}$$

$$\begin{aligned} pK_2^* - \frac{B_2^{el}(\Gamma)}{\ln 10} - \frac{C_2^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{p C_{MX}}{1 + (\omega - \delta) C_{MX}} - \\ - \frac{D_2^{el}(\Gamma)}{\ln 10} \frac{p^2 C_{MX}^2}{[1 - (\omega - \delta) C_{MX}]^2} - \frac{2}{\ln 10} \ln(1 - A_3 C_{MX}) - \frac{B_2^{hs}}{\ln 10} \frac{C_{MX}}{(1 - A_3 C_{MX})} - \\ - \frac{C_2^{hs}}{\ln 10} \frac{C_{MX}^2}{(1 - A_3 C_{MX})^2} - \frac{D_2^{hs}}{\ln 10} \frac{C_{MX}^3}{(1 - A_3 C_{MX})^3} = pK_2^T - \lambda' C_{MX} \end{aligned} \quad (\text{IV.68})$$

siendo:

$$B_i^{hs} = b_i^{hs} \cdot A_0 + 3 c_i^{hs} \cdot A_1 + 3 d_i^{hs} \cdot A_2 \quad (\text{IV.69})$$

$$C_i^{hs} = 3 b_i^{hs} \cdot A_1 A_2 + \frac{9}{2} c_i^{hs} \cdot A_2^2 \quad (\text{IV.70})$$

$$D_i^{hs} = 3 b_i^{hs} \cdot A_2^3 \quad (\text{IV.71})$$

A la vista de las expresiones (IV.67) y (IV.68) se observa que tanto el término electrostático como el de esferas rígidas depende del tamaño de los iones y de la concentración de electrolito 2:2.

### IV.3.2. ELECCION DE LOS RADIOS IÓNICOS

Al aplicar el modelo MSA para calcular los coeficientes de actividad de las distintas especies iónicas que resultan de la ionización de un aminoácido en medios de distinta composición salina, tal y como se ha visto hasta el momento, se requiere conocer la carga y diámetro de cada uno de los iones presentes. Las cargas están perfectamente determinadas en el modelo (ecuaciones IV.1 y IV.2), no así los diámetros, de modo que, de acuerdo con la bibliografía al respecto, se eligieron aquellos que parecían ser los más idóneos y se estudió como afecta una variación de dicho valor en el cálculo global.

En lo referente a los diámetros de los iones que constituyen los electrolitos utilizados se consideran aquellos utilizados ya por otros autores en situaciones similares o, en el caso de no existir referencias de dicho valor en disolución, los diámetros de Pauling, sobre la base del estudio realizado por Marcus [Ma88] que encontró que los radios iónicos en disolución presentan en su gran mayoría un gran acuerdo con los radios cristalinos de Pauling.

En el caso del nitrato potásico, para el catión se utilizará el diámetro cristalino de Pauling (2.66 Å) y para el anión nitrato un valor muy próximo al diámetro cristalino (3.774 Å) y que ya ha sido utilizado en otros cálculos con la MSA [SL94].

Para el cloruro sódico y resto de los electrolitos que constituyen el agua de mar artificial se ha considerado que el tamaño de anión varía con la concentración [SL94], de acuerdo con la tabla II.1. Teniendo en cuenta el hecho constatado de que el tamaño del catión crece más que el del anión con la concentración, [TB78, SL94] se mantuvo fijo el diámetro de éste e igual a los valores utilizados por Sun y *col.* [SL94].

Merece la pena resaltar que el considerar el diámetro iónico constante durante todo el intervalo de concentraciones conduce, en muchos casos, a resultados tan buenos como los obtenidos con diámetros iónicos dependientes de la concentración [Co87].

Por lo que respecta a los diámetros de las distintas especies iónicas que resultan de la ionización del aminoácido, apenas existe referencia alguna del tamaño de estas moléculas por ello se ha optado por calcular el volumen de Van der Waals a partir de los datos tabulados de Bondi [Bo64]. A partir de este dato se obtendrá un diámetro para la molécula neutra de 4.26Å, resultado muy similar al propuesto por Kielland (1938) [Ki37] para las distintas especies iónicas de la glicina, 4Å para la especie protonada y 4.5Å para la especie aniónica. De acuerdo con esto, se ha decidido utilizar el valor promedio como una primera aproximación del diámetro tanto para el catión ( $AH_2^+$ ) como para el anión ( $A^-$ ). Este valor se modificará aumentándolo un 100% y 200% y disminuyéndolo un 99.77% (8.52 Å, 12.78 Å y 0.01 Å) para estudiar su efecto sobre el resultado final. En relación al diámetro del protón se ha partido del diámetro 4Å usado por Cartallier y *col.* [CT92] y también se ha estudiado el efecto de su variación.



### IV.3.3. ESTUDIO DE LA GLICINA EN $\text{KNO}_3$

Las ecuaciones IV.20 y IV.23, si se cumplen, deben dar lugar a líneas rectas al representar los términos  $Y_1$  vs.  $I$  tal y como queda confirmado en la figura IV.3 para los datos experimentales de la glicina en nitrato potásico; la pendiente de dicha representación gráfica representaría físicamente un coeficiente de salting correspondiente al zwitterion de la glicina; además tal y como se desprende de dichas ecuaciones, se tendría que verificar el siguiente criterio:

$$\frac{\lambda'(pK_1)}{\lambda'(pK_2)} = -1 \quad (\text{IV.72})$$

En la tabla IV.2 figuran los valores del coeficiente  $\lambda'$  obtenidos para distintas combinaciones del diámetro de las especies  $\text{AH}_2^+/A^-$  y del diámetro del ión hidroxonio. Del análisis de dicha tabla se deduce que el criterio anteriormente mencionado se verifica fundamentalmente para dos situaciones, en el caso de los diámetros  $d(\text{AH}_2^+) = 4.26 \text{ \AA}$ ,  $d(A^-) = 3.6 \text{ \AA}$  y  $d(\text{H}^+) = 4 \text{ \AA}$  o en el de  $d(\text{AH}_2^+) = 3.6 \text{ \AA}$ ,  $d(A^-) = 4.26 \text{ \AA}$  y  $d(\text{H}^+) = 3 \text{ \AA}$ , obteniéndose un coeficiente de salting de 0.11 y 0.13, respectivamente. En apoyo de esta argumentación se encuentra el hecho de que distintos estudios previos [CE43] sugieren un valor próximo a  $0,225 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  (en la escala de logaritmos neperianos) para el coeficiente de salting de un  $\alpha$ -aminoácido que conduce a un valor en torno a 0.098 en la escala de logaritmos decimales utilizada por nosotros, lo cual estaría en concordancia con los resultados obtenidos en la simulación empleando  $d(\text{H}^+) = 4 \text{ \AA}$ . Evidentemente la conclusión anterior ha de tomarse con precaución dado que para el ión  $\text{H}^+$  se han propuesto diferentes valores del diámetro tal y como se comentó en el capítulo anterior.

El ajuste de los datos experimentales de  $pK_i^*$ , obtenidas en  $\text{KNO}_3$  [HB93a], frente a la concentración molar del electrolito soporte utilizando la MSA y los distintos diámetros propuestos conducen a los valores de  $pK_i^T$  y del parámetro del

coeficiente de actividad del zwitterión, en medio  $\text{KNO}_3$ , recogidos en la tabla IV.2. Se observa que tanto los errores de los parámetros como el error del ajuste no se ven afectados incluso en los casos más desfavorables.

FIGURA IV.3

Ajuste lineal de los datos experimentales  $\text{pK}_i$ -glicina vs.  $I$  en  $\text{KNO}_3$  de acuerdo con las ecuaciones (IV.20) y (IV.23) variando el diámetro de los iones

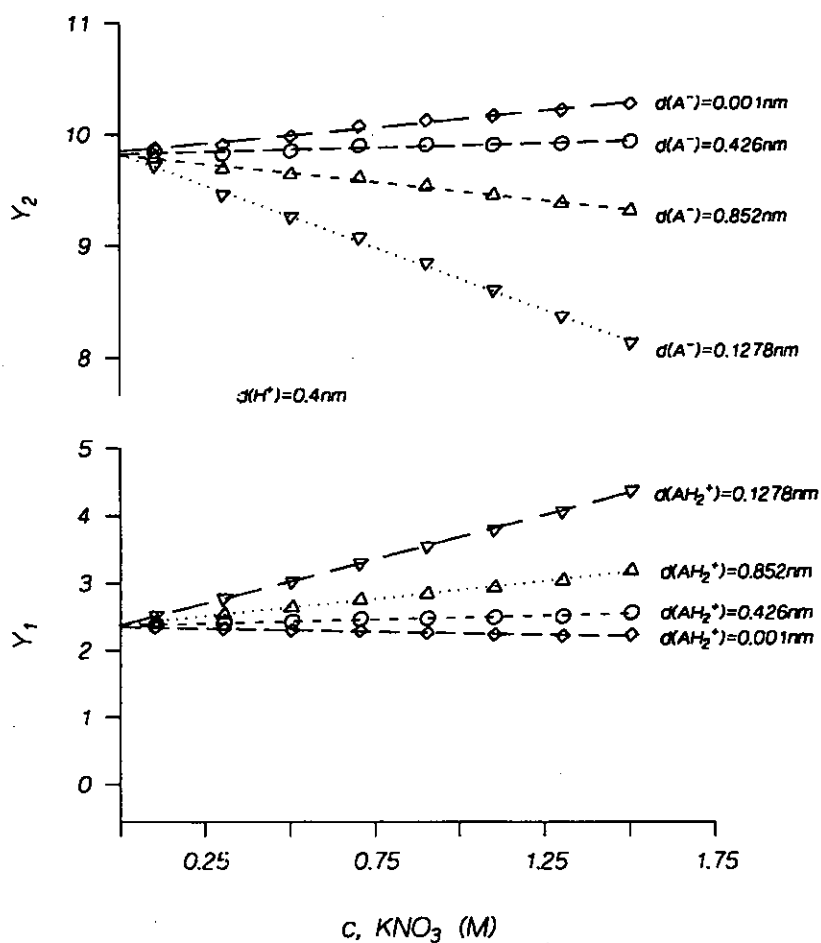


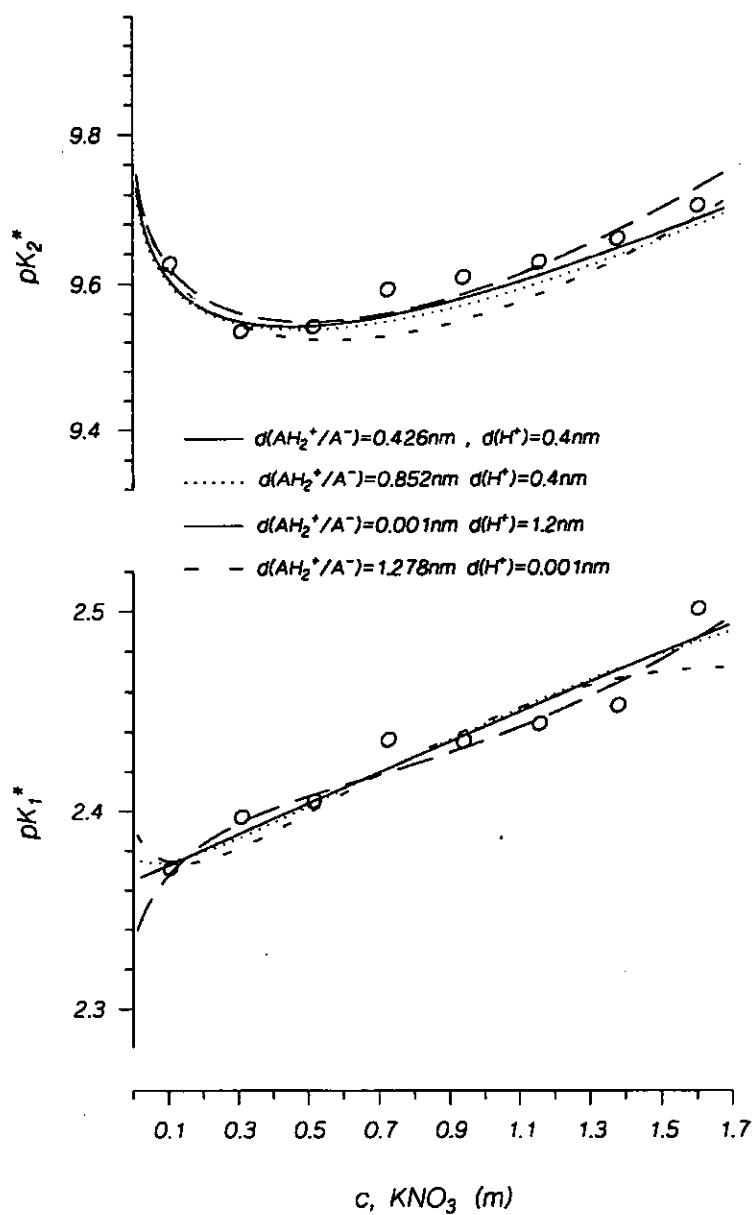
TABLA IV.2

Ajuste lineal de los datos experimentales  $pK_i^*$ -glicina vs.  $c$  en  $KNO_3$  de acuerdo con las ecuaciones (IV.20) y (IV.23) variando el diámetro de los iones

$d(AH_2^+/A^-)/ \text{Å}$	$pK_1^*$	$\lambda'$	$\sigma$	$pK_2^*$	$\lambda'$	$\sigma$
$d(H^+) = 12\text{Å}$						
0.01	2.338 <sub>7</sub>	-1.124 <sub>7</sub>	0.009	9.84 <sub>2</sub>	0.74 <sub>2</sub>	0.02
4.26	2.359 <sub>8</sub>	-0.912 <sub>9</sub>	0.01	9.82 <sub>2</sub>	0.96 <sub>2</sub>	0.02
8.52	2.369 <sub>9</sub>	-0.506 <sub>9</sub>	0.01	9.81 <sub>2</sub>	1.36 <sub>2</sub>	0.02
12.78	2.365 <sub>8</sub>	0.099 <sub>9</sub>	0.01	9.81 <sub>2</sub>	1.97 <sub>2</sub>	0.03
$d(H^+) = 8\text{Å}$						
0.01	2.333 <sub>8</sub>	-0.452 <sub>9</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>	0.02
4.26	2.359 <sub>8</sub>	-0.240 <sub>8</sub>	0.01	9.81 <sub>1</sub>	0.28 <sub>1</sub>	0.02
8.52	2.365 <sub>8</sub>	0.166 <sub>9</sub>	0.01	9.80 <sub>1</sub>	0.69 <sub>1</sub>	0.02
12.78	2.36 <sub>1</sub>	0.95 <sub>1</sub>	0.02	9.80 <sub>2</sub>	1.47 <sub>2</sub>	0.02
$d(H^+) = 4\text{Å}$						
0.01	2.344 <sub>9</sub>	-0.096 <sub>9</sub>	0.01	9.84 <sub>1</sub>	-0.28 <sub>1</sub>	0.02
3.60	2.363 <sub>8</sub>	0.075 <sub>9</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	-0.11 <sub>1</sub>	0.02
4.26	2.366 <sub>8</sub>	0.116 <sub>9</sub>	0.01	9.82 <sub>1</sub>	-0.07 <sub>1</sub>	0.02
5.60	2.371 <sub>8</sub>	0.213 <sub>9</sub>	0.01	9.82 <sub>1</sub>	0.025 <sub>1</sub>	0.02
8.52	2.376 <sub>9</sub>	0.521 <sub>9</sub>	0.01	9.81 <sub>1</sub>	0.33 <sub>1</sub>	0.02
12.78	2.37 <sub>1</sub>	1.31 <sub>1</sub>	0.02	9.81 <sub>2</sub>	1.12 <sub>2</sub>	0.02
$d(H^+) = 3\text{Å}$						
5.60	2.376 <sub>9</sub>	0.269 <sub>9</sub>	0.01	9.82 <sub>1</sub>	-0.03 <sub>1</sub>	0.02
4.26	2.371 <sub>1</sub>	0.172 <sub>9</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	-0.13 <sub>2</sub>	0.02
3.60	2.368 <sub>8</sub>	0.132 <sub>9</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	-0.17 <sub>1</sub>	0.02
$d(H^+) = 2\text{Å}$						
5.60	2.381 <sub>9</sub>	0.318 <sub>9</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	-0.08 <sub>1</sub>	0.02
4.26	2.376 <sub>9</sub>	0.221 <sub>9</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	-0.18 <sub>1</sub>	0.02
3.60	2.373 <sub>8</sub>	0.181 <sub>9</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	-0.22 <sub>1</sub>	0.02
$d(H^+) = 1\text{Å}$						
5.60	2.386 <sub>9</sub>	0.36 <sub>1</sub>	0.01	9.83 <sub>1</sub>	-0.13 <sub>1</sub>	0.02
4.26	2.381 <sub>9</sub>	0.23 <sub>1</sub>	0.01	9.84 <sub>1</sub>	-0.23 <sub>1</sub>	0.02
3.61	2.378 <sub>9</sub>	0.226 <sub>9</sub>	0.01	9.84 <sub>1</sub>	-0.26 <sub>1</sub>	0.02

FIGURA IV.4

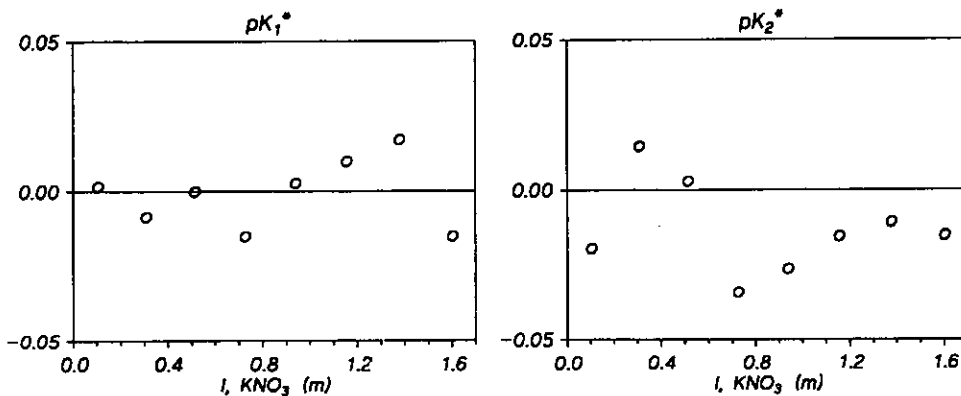
Ajuste de los datos experimentales de  $pK_i^*$ -glicina vs.  $c$  en  $KNO_3$  de acuerdo con el modelo MSA y variando el diámetro de los iones



Por lo que se refiere a las curvas de ajuste (figura IV.4) tampoco se observan diferencias apreciables, siendo prácticamente iguales excepto a concentración molar de electrolito próxima a cero o a valores moderados, en cuyo caso las gráficas adquieren distintas curvaturas. De cualquier modo, las curvas que parecen ajustar mejor los datos experimentales en todo el intervalo de concentración de electrolito son las que corresponden a los valores de referencia, siendo el error del ajuste 0.01 para los datos del  $pK_1^*$  y 0.02 para el  $pK_2^*$  (figura IV.5).

**FIGURA IV.5**

*Representación de los residuos de las curvas que mejor ajustan los datos experimentales  $pK_{i-c}$  de la glicina en  $KNO_3$*



Consecuentemente, los resultados obtenidos sugieren que el valor dado al diámetro de las especies iónicas implicadas en la ionización del aminoácido puede tomarse aproximado, sin afectar apreciablemente (dentro del error experimental 0.01-0.05 pK unidades) al resultado final. Dicho resultado era de esperar si se tiene en cuenta que el aminoácido se encuentra en una concentración mucho menor que la del electrolito soporte, de modo que el mayor peso sobre los coeficientes de actividad debe corresponder al electrolito de fondo.

Por otra parte, puesto que la expresión del coeficiente de actividad en la MSA consta de un término electrostático y otro de esferas rígidas, se ha estudiado el peso de cada una de estas contribuciones sobre el valor total en función del distinto tamaño de los iones.

En la tabla IV.3 y en las figura IV.6 se recogen los resultados obtenidos al variar el diámetro de la especie positiva del aminoácido, habiéndose mantenido constante e igual a 4 Å el diámetro del protón.

TABLA IV.3

*Efecto del tamaño de las especies iónicas de la glicina sobre la contribución del término electrostático y el de esferas rígidas al término de los coeficientes de actividad (\*)*

$C_{MX}$	$\ln \gamma^d$	$\ln \gamma^{hs}$	$(\ln \gamma_{AE} - \ln \gamma_B)$
<b><math>d(AH_2^+) = 4.26 \text{ \AA}</math></b>			
0.1	.002933	.002687 (47.8%)	.005620
0.3	.006318	.008158 (56.4%)	.014476
0.5	.008678	.013762 (61.3%)	.022440
0.7	.010546	.019502 (64.9%)	.030047
0.9	.012108	.025382 (67.7%)	.037490
1.1	.013459	.031405 (70.0%)	.044865
1.3	.014654	.037577 (71.9%)	.052231
1.5	.015727	.043901 (73.6%)	.059627
<b><math>d(AH_2^+) = 8.52 \text{ \AA}</math></b>			
0.1	.043896	.079053 (64.3%)	.122949
0.3	.088853	.240351 (73.0%)	.329204
0.5	.118269	.406005 (77.4%)	.524274
0.7	.140713	.576143 (80.4%)	.716857
0.9	.159029	.750896 (82.5%)	.909925
1.1	.174572	.930399 (84.2%)	1.1050
1.3	.188106	1.1148 (85.6%)	1.3029
1.5	.200113	1.3042 (86.7%)	1.5043

(\*) entre paréntesis se indica el porcentaje sobre el total de la contribución predominante

$d(\text{AH}_2^+) = 12.78\text{\AA}$			
0.1	.074870	.236661 (76.0%)	.311531
0.3	.145068	.720175 (83.2%)	.865243
0.5	.189257	1.2176 (86.5%)	1.4069
0.7	.222350	1.7294 (88.6%)	1.9518
0.9	.249054	2.2560 (90.1%)	2.5051
1.1	.271548	2.7978 (91.2%)	3.0694
1.3	.291036	3.3554 (92.0%)	3.6464
1.5	.308263	3.9291 (92.7%)	4.2373
$d(\text{AH}_2^+) = 0.01\text{\AA}$			
0.1	-.053732 (71.1%)	-.021931	-.075663
0.3	-.127022 (65.7%)	-.066455	-.193478
0.5	-.184178 (62.2%)	-.111882	-.296060
0.7	-.232768 (59.5%)	-.158232	-.391001
0.9	-.275737 (57.3%)	-.205531	-.481268
1.1	-.314628 (55.4%)	-.253800	-.568428
1.3	-.350344 (53.6%)	-.303065	-.653409
1.5	-.383554 (52.0%)	-.353351	-.736905
$C_{MX}$	$\ln \gamma^{\text{el}}$	$\ln \gamma^{\text{hs}}$	$(\ln \gamma_A + \ln \gamma_B)$
$d(A) = 4.26\text{\AA}$			
0.1	-.547527 (91.5%)	.051172	-.496356
0.3	-.803681 (83.8%)	.154970	-.648711
0.5	-.942009 (78.3%)	.260747	-.681261
0.7	-1.0384 (73.8%)	.368553	-.669895
0.9	-1.1127 (69.9%)	.478438	-.634278
1.1	-1.1731 (66.5%)	.590454	-.582675
1.3	-1.2240 (63.5%)	.704654	-.519377
1.5	-1.2680 (60.7%)	.821094	-.446890
$d(A) = 8.52\text{\AA}$			
0.1	-.512454	.127538 (19.9%)	-.384916
0.3	-.732919	.387163 (34.6%)	-.345756
0.5	-.847947	.652991 (43.5%)	-.194956
0.7	-.926616	.925195 (50.0%)	-.001421
0.9	-.986375	1.2040 (55.0%)	.217578
1.1	-1.0345	1.4894 (59.0%)	.454978
1.3	-1.0746	1.7819 (62.4%)	.707236
1.5	-1.1091	2.0814 (65.2%)	.972360

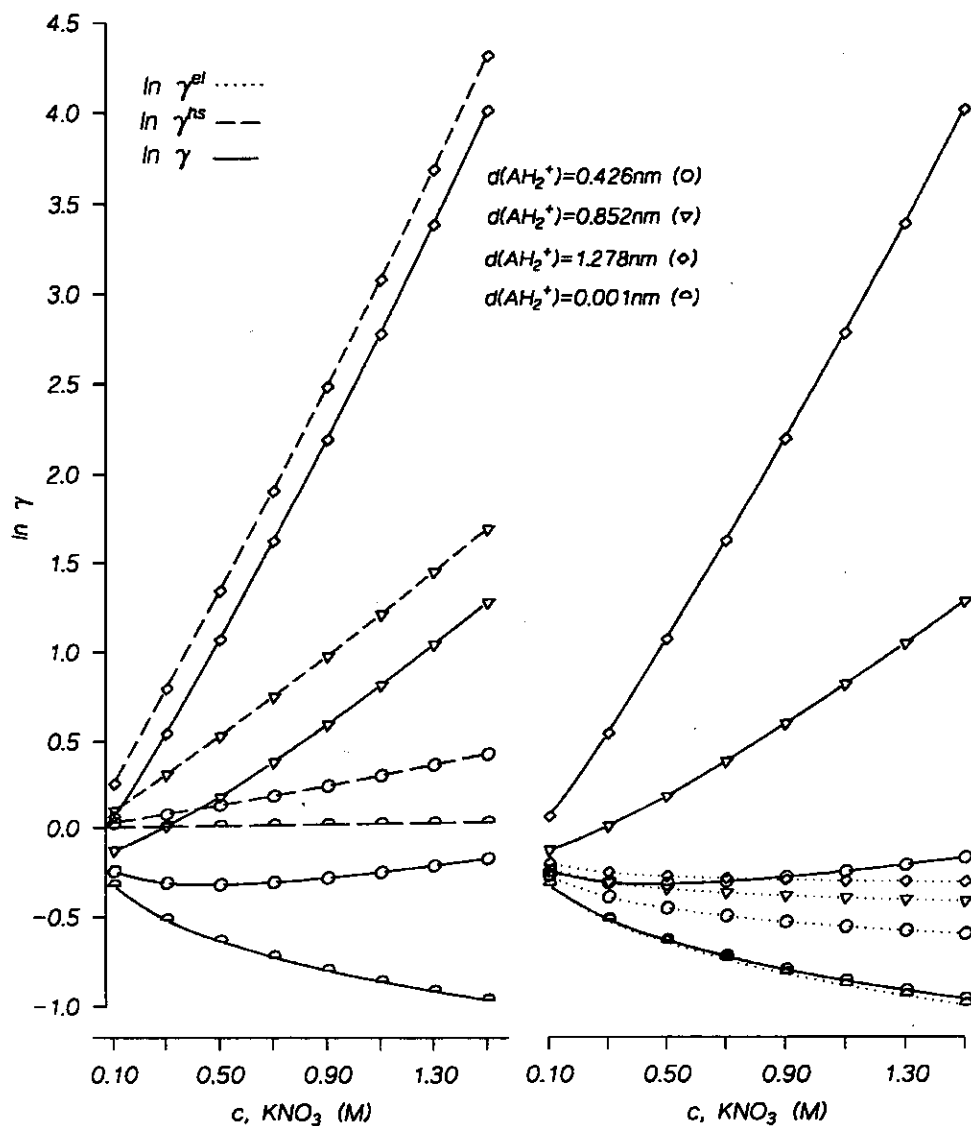
$d(\text{Å})=12.78\text{Å}$			
0.1	-485926	.285146 (37.0%)	-200780
0.3	-684687	.866987 (55.9%)	.182300
0.5	-786941	1.4646 (65.0%)	.677665
0.7	-856352	2.0785 (70.8%)	1.2221
0.9	-908782	2.7091 (74.9%)	1.8003
1.1	-950772	3.3569 (77.9%)	2.4061
1.3	-985685	4.0224 (80.3%)	3.0368
1.5	-1.0155	4.7063 (82.3%)	3.6908
$d(\text{Å})=0.01\text{Å}$			
0.1	-.596036 (95.7%)	.026554	-.569482
0.3	-.917945 (92.0%)	.080356	-.837589
0.5	-1.1074 (89.1%)	.135104	-.972323
0.7	-1.2473 (86.7%)	.190819	-1.0565
0.9	-1.3600 (84.6%)	.247526	-1.1125
1.1	-1.4552 (82.7%)	.305249	-1.1499
1.3	-1.5381 (80.9%)	.364012	-1.1741
1.5	-1.6117 (79.2%)	.423842	-1.1879

Se puede observar que cuando el diámetro es igual a 0.01 Å el término electrostático es el que determina el  $\ln \gamma$ , tal y como cabía esperar. Cuando el diámetro es igual a 4.26 Å el término electrostático tiene gran peso a bajas concentraciones pero a valores moderados de éstas el peso de ambos términos es del mismo orden. Cuando el diámetro posee un valor doble al anterior, excepto a concentraciones  $< 0.1$  M la forma del  $\ln \gamma$  la determina el factor de esferas rígidas, aunque el electrostático sigue teniendo relevancia. En el caso de triplicar el diámetro, excepto a bajas concentraciones es el término de esferas rígidas el responsable, casi total, del valor global. Se constata que la curva de 0.01 Å viene determinada por  $\ln \gamma^{\text{el}}$ , las de 8.52 Å y 12.78 Å por  $\ln \gamma^{\text{hs}}$ , mientras que la de 4.56 Å se ve afectada por ambos términos, a bajas concentraciones pesa el electrostático frente al mayor peso del de esferas rígidas a valores más altos.



FIGURA IV.6

Comportamiento de las contribuciones electrostática y de esferas rígidas según los distintos valores del diámetro de  $AH_2^+$  de la glicina en  $KNO_3$



Observando en la figura IV.6 la tendencia de las distintas contribuciones según los distintos valores del diámetro de  $AH_2^+$ , se aprecia que existe poca diferencia en el término electrostático, como era de esperar puesto que depende

principalmente de las cargas de los iones, sin embargo en el término de esferas rígidas, determinado por los diámetros de los iones, crece ostensiblemente al aumentar el valor del diámetro, la dependencia con la concentración parece ser lineal, obteniéndose las pendientes de la tabla IV.4.

**TABLA IV.4**

*Pendiente del término de esferas rígidas al variar el diámetro de la especie  $AH_2^+$  de la glicina*

$d(AH_2^+) / \text{Å}$	$p$
0.01	$-0.1028 \pm 0.0009$
4.26	$0.0128 \pm 0.0001$
8.52	$0.380 \pm 0.004$
12.78	$1.14 \pm 0.01$

#### IV.3.4. ESTUDIO DE LA GLICINA EN NaCl

A partir de los datos experimentales de  $pK_1^*$ -glicina vs.  $c$  en NaCl [FB95] (véase apéndice VII.4) se estudiaron los distintos valores del coeficiente  $\lambda'$  obtenidos para distintas combinaciones del diámetro de las especies  $AH_2^+/A^-$  y del diámetro protón (tabla IV.5).

Comparando con los resultados obtenidos en  $KNO_3$ , en esta nueva situación la única combinación que satisface el criterio anteriormente mencionado corresponde a un tamaño menor de las distintas especies iónicas del aminoácido,  $d(AH_2^+) = 3.0 \text{Å}$ ,  $d(A^-) = 2.6 \text{Å}$  y  $d(H^+) = 5 \text{Å}$ , conduciendo a un valor medio de coeficiente de salting de 0.105 en total acuerdo con el dato 0.108 (en escala de logaritmos decimales) determinado por Lilley [KL78] en el caso de la glicina en cloruro sódico.

TABLA IV.5

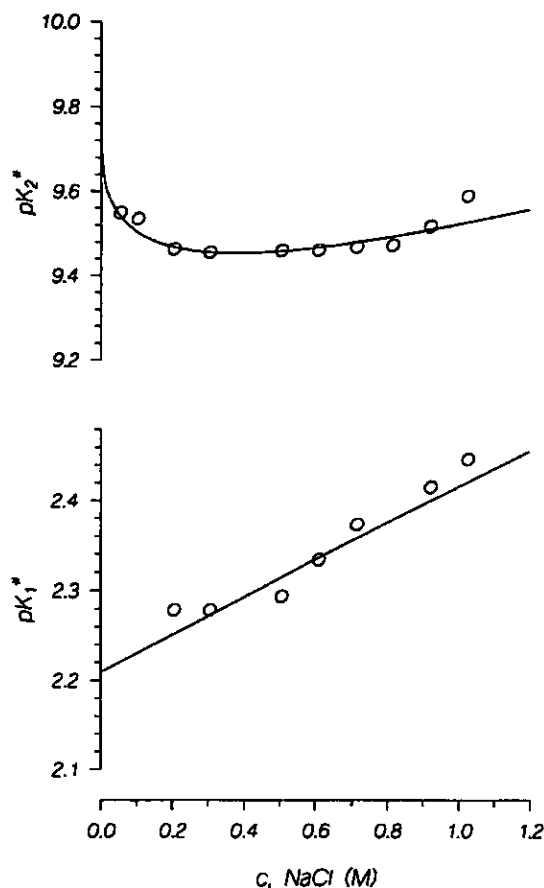
Ajuste lineal de los datos experimentales  $pK_1^*$ -glicina vs.  $c$  en NaCl de acuerdo con las ecuaciones (IV.20) y (IV.23) variando el diámetro de los iones

$d(H^+)$ , Å	$pK_1^T$	$\lambda'$	$\sigma$	$pK_2^T$	$\lambda'$	$\sigma$
$d(AH_2^+/A^-)=8.52$ Å						
8	2.212	0.303	0.02	9.701	0.722	0.02
4	2.222	0.663	0.02	9.711	0.362	0.01
3	2.232	0.723	0.02	9.711	0.302	0.01
1	2.242	0.822	0.02	9.721	0.202	0.01
$d(AH_2^+/A^-)=5.6$ Å						
8	2.202	-0.013	0.02	9.692	0.373	0.03
6	2.212	0.203	0.02	9.702	0.163	0.03
4	2.222	0.352	0.02	9.701	0.021	0.03
3	2.222	0.413	0.02	9.7126	-0.153	.006
1	2.232	0.512	0.02	9.712	-0.163	0.03
$d(AH_2^+/A^-)=4.26$ Å						
8	2.202	-0.113	0.02	9.692	0.273	0.03
6	2.202	0.103	0.02	9.731	0.102	0.02
4	2.212	0.253	0.02	9.7059	0.082	0.02
2	2.222	0.363	0.02	9.7159	-0.192	0.01
$d(AH_2^+/A^-)=3.6$ Å						
5	2.202	0.143	0.02	9.701	-0.052	0.01
4	2.212	0.213	0.02	9.711	-0.122	0.01
3	2.212	0.273	0.02	9.712	-0.193	0.03
2	2.222	0.323	0.02	9.722	-0.253	0.03
1	2.232	0.373	0.02	9.722	-0.293	0.03
$d(AH_2^+/A^-)=3.0$ Å						
5	2.202	0.113	0.02	9.711	-0.082	0.01
4	2.202	0.183	0.02	9.711	-0.152	0.01
3	2.212	0.273	0.02	9.721	-0.212	0.01
2	2.212	0.292	0.02	9.721	-0.262	0.01
$d(AH_2^+/A^-)=2.6$ Å						
5	2.182	0.093	0.02	9.7089	-0.102	0.01
4	2.202	0.163	0.02	9.712	-0.193	0.03
3	2.212	0.213	0.02	9.722	-0.253	0.03
2	2.212	0.263	0.02	9.722	-0.303	0.03

Una vez puesto de manifiesto que los valores  $3.0\text{ \AA}$ ,  $2.6\text{ \AA}$  y  $4\text{ \AA}$  resultaban ser adecuados como diámetros de las especies iónicas del aminoácido y del protón, respectivamente, se ajustaron los datos experimentales obtenidos en NaCl; el resultado puede verse en la figura IV.7, siendo 0.02 el error del ajuste de los datos del  $pK_1^*$  y 0.02 para el  $pK_2^*$ . No obstante, para el  $pK_1$  se ha estudiado la influencia del aumento del diámetro del  $AH_2^+$ , constatándose que, de nuevo, el  $pK$  termodinámico no sufre apenas variación ninguna.

FIGURA IV.7

*Ajuste de los datos experimentales de  $pK_1^*$ -glicina vs.  $c$  en NaCl de acuerdo con el modelo MSA*



### IV.3.5. ESTUDIO DE LA GLICINA EN AGUA DE MAR SINTÉTICA

A continuación se describirán los resultados obtenidos al aplicar la teoría MSA a las constantes de la glicina obtenidas en un medio electrolítico más complejo como es el agua de mar artificial (ASW) [Fi94] y analizadas ya por nuestro grupo de trabajo mediante aplicación del modelo de Pitzer [FB94].

La disolución de ASW utilizada en la determinación de las constantes está constituida por los electrolitos NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Fi94] y, teniendo en cuenta que éstos se encuentran en concentración mucho mayor que la del aminoácido (10:1 es la relación de concentraciones más pequeña) se puede considerar que las únicas densidades que contribuyen apreciablemente a los distintos parámetros a determinar son las de los iones de dichos electrolitos, de modo que:

$$\sum_i \rho_i = \rho_{Na^+} + \rho_{K^+} + \rho_{Mg^{2+}} + \rho_{Ca^{2+}} + \rho_{Cl^-} + \rho_{SO_4^{2-}} \quad (IV.73)$$

La aplicación de la MSA conlleva trabajar con concentraciones molares, por ello los datos tabulados en la referencia [Fi94] (ver apéndice VII.5) para cada electrolito se convirtieron a la escala de molaridad empleando la ecuación (II.118). La concentración molar total se calculó aplicando la misma expresión al conjunto de electrolitos que constituyen la disolución de ASW:

$$c = \frac{d_{sw} \sum m_i}{(1 + 0.001 \sum m_i P m_i)} \quad (IV.74)$$

donde  $d_{sw}$  representa la densidad de la disolución de agua de mar.

Las conversión de escalas requiere el conocimiento la densidad de la disolución electrolítica que puede calcularse empleando la ecuación [CW91]:

$$d_{sw} = d_o + A S + B S^{3/2} + C S^2 \quad (\text{IV.75})$$

donde S representa la salinidad en ‰,  $d_o$  es la densidad del agua pura a la temperatura t (expresada en °C) y A, B y C son coeficientes que dependen de la temperatura de acuerdo con las funciones indicadas en la tabla (IV.6).

**TABLA IV.6**  
*Coefficientes de la ecuación (IV.75) para el cálculo de la densidad del agua de mar<sup>(\*)</sup>*

$$d_o = 999.842594 + 6.793952 \cdot 10^{-2} t - 9.909529 \cdot 10^{-3} t^2 + 1.001685 \cdot 10^{-4} t^3 - 1.120083 \cdot 10^{-6} t^4 + 6.536332 \cdot 10^{-9} t^5 \quad (\text{IV.76})$$

$$A = 8.24493 \cdot 10^{-1} - 4.0899 \cdot 10^{-3} t - 7.6438 \cdot 10^{-5} t^2 - 8.2467 \cdot 10^{-7} t^3 - 5.3875 \cdot 10^{-9} t^4 \quad (\text{IV.77})$$

$$B = - 5.72466 \cdot 10^{-3} + 1.0277 \cdot 10^{-4} t - 1.6546 \cdot 10^{-6} t^2 \quad (\text{IV.78})$$

$$C = 4.8314 \cdot 10^{-4} \quad (\text{IV.79})$$

(\*)  $d_o$  representa la densidad del agua pura a la temperatura t (expresada en °C)

En la tabla IV.7 se encuentran recogidas las molaridades de cada uno de los electrolitos que constituyen la disolución de agua de mar a las distintas salinidades a las que se determinaron las constantes de ionización  $pK_i^*$  [Fi94]. Por razones de comodidad, se ha expresado la concentración de cada electrolito como una fracción molar de la concentración molar total, suponiendo que las proporciones relativas de cada una de las sales permanecen constantes [Ma76]. Dentro del intervalo de salinidades en las que se ha trabajado se puede considerar que la fracción molar de cada electrolito permanece prácticamente constante, tal y como se aprecia en la tabla.

**TABLA IV.7**  
**Concentración molar y fracción de la concentración total**  
**de los componentes del agua de mar sintética**

S‰	c	$c_i$ (mol/l)				
		NaCl	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
35.0	0.518	0.42664	0.01067	0.02942	0.01086	0.05543
50.0	0.739	0.60159	0.01544	0.04249	0.01571	0.08002
26.5	0.392	0.31719	0.00801	0.02209	0.00815	0.04162
25.0	0.370	0.29902	0.00754	0.02080	0.00767	0.03921
12.5	0.184	0.14830	0.00371	0.01024	0.00378	0.01932
10.0	0.147	0.11840	0.00297	0.00817	0.00301	0.01540
5.5	0.081	0.06486	0.00161	0.00446	0.00164	0.00841
5.0	0.073	0.05894	0.00147	0.00405	0.00149	0.00765
		$y_i = C_i / C$				
35.0	0.518	0.82363	0.02060	0.05680	0.02097	0.10701
50.0	0.739	0.81406	0.02089	0.05750	0.02126	0.10828
26.5	0.392	0.80916	0.02043	0.05635	0.02079	0.10617
25.0	0.370	0.80816	0.02038	0.05622	0.02073	0.10597
12.5	0.184	0.8060	0.02016	0.05565	0.02054	0.1050
10.0	0.147	0.80544	0.02020	0.05558	0.02048	0.1048
5.5	0.081	0.80074	0.01988	0.05506	0.02025	0.10383
5.0	0.073	0.8074	0.02014	0.05548	0.02041	0.10479
<i>valor medio</i>		0.8093	0.02034	0.05608	0.02068	0.10573
		$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$	$y_5$

De acuerdo con la tabla anterior se puede definir una contribución molar de cada una de las especies iónicas que constituyen la disolución de agua de mar en función del valor medio de fracción molar obtenido para cada electrolito:

$$\begin{aligned}
 c_{Na^+} &= (y_1 + 2y_3) c = 0.92146 c \\
 c_{Cl^-} &= (y_1 + y_2 + 2y_4 + 2y_5) c = 1.08246 c \\
 c_{SO_4^{2-}} &= y_3 c = 0.05608 c \\
 c_{K^+} &= y_2 c = 0.02034 c \\
 c_{Mg^{2+}} &= y_5 c = 0.10573 c \\
 c_{Ca^{2+}} &= y_4 c = 0.002068 c
 \end{aligned}$$

De acuerdo con las concentraciones anteriores la ecuación (IV.73) adquiere la forma:

$$\sum_i \rho_i = 6.0225 \cdot 10^{-4} (2.207 \cdot C) \quad (\text{IV.80})$$

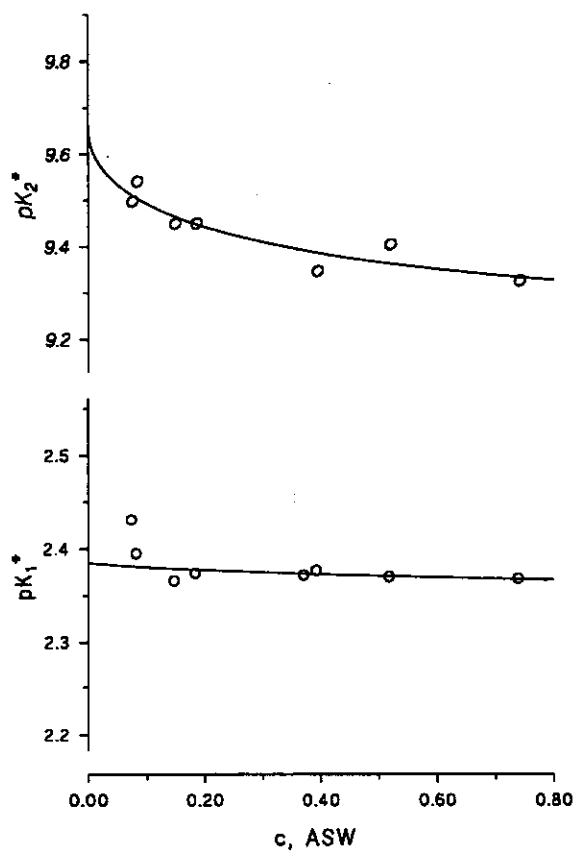
Por lo que respecta al diámetro de los iones, para los iones que constituyen los electrolitos del ASW se tomaron los valores que aparecen en la tabla II.1 para cada uno de los electrolitos, mientras que para el diámetro de las especies iónicas de la glicina y del protón se utilizaron, de nuevo, los valores  $4.26\text{\AA}$  y  $4.0\text{\AA}$ , respectivamente, como primera aproximación.

Los diámetros finales que satisfacen el criterio de que el coeficiente de salting correspondiente al zwitterion de la glicina sea el mismo en las ecuaciones (IV.67) y (IV.68) y que tenga un valor próximo al coeficiente de salting de un  $\alpha$ -aminoácido fueron:  $AH_2^+ = 5.5\text{\AA}$ ,  $A^- = 4.26\text{\AA}$  y  $H^+ = 3\text{\AA}$ .

En la figura IV.8 se muestra las curvas de ajuste obtenidas empleando los diámetros indicados anteriormente.



**FIGURA IV.8**  
*Ajuste de los datos experimentales de  $pK_1^*$ -glicina vs.  $c$  en ASW de acuerdo con el modelo MSA.*



## *IV.4*

---

### *Aplicación de la teoría MSA al estudio del producto iónico del agua*

El equilibrio de ionización del agua es una propiedad fundamental de los sistemas acuosos y ha sido considerado como la reacción química más importante en disolución [St78]. Sin embargo, existen relativamente pocos estudios enfocados a la estimación del producto iónico del agua  $pK_w$ , ya sea experimentalmente o desde un punto de vista teórico. De hecho, los intentos teóricos realizados son muy recientes. Utilizando la mecánica estadística, Guissani et al. obtuvieron el valor 7 para el pH del agua a 293°K [GG88, BG88]. Tawa y Pratt [TP95] han llevado a cabo cálculos teóricos del producto iónico del agua a partir de un modelo continuo de solvatación en un intervalo moderado de densidad y temperatura. Desde el punto de vista experimental, la mayor parte de los valores de  $pK_w$  obtenidos en medios salinos, en particular en medios electrolíticos concentrados, han sido publicados como una pequeña parte de estudios de protonación, complejación metal-ligando o solubilidad y, tal y como ya han indicado otros autores [KM95, BF95], son pocos los estudios llevados a cabo para determinar su dependencia con la naturaleza y composición del medio electrolítico.

Tradicionalmente, estos estudios se han llevado a cabo tomando como referencia las ecuaciones clásicas de DH, a las que se añaden desarrollos en serie de potencias de la fuerza iónica utilizando métodos semiempíricos. Así, nuestro grupo de investigación ha utilizado el modelo de interacción específica de Pitzer para estudiar la influencia de la fuerza iónica sobre el producto iónico del agua [Br94, BF95a].

El equilibrio de ionización del agua puede representarse como:



siendo su constante de ionización:

$$K_w^T = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = [H^+] [OH^-] \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}}{a_{H_2O}} = K_w^* \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (IV.82)$$

donde:

$$K_w^* = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (IV.83)$$

Tomando logaritmos decimales en la expresión (IV.82):

$$pK_w^* = pK_w^T + \frac{1}{\ln 10} (\ln \gamma_{H^+} + \ln \gamma_{OH^-} - \ln a_{H_2O}) \quad (IV.84)$$

En la ecuación anterior, el neperiano de los coeficientes de actividad del protón y del hidroxilo se pueden calcular a partir de las expresiones (II.82) y (II.88).

Por lo que respecta a la actividad del agua dicha magnitud se relaciona con el coeficiente osmótico mediante la ecuación [St91]:

$$\phi = -1000 \frac{\ln a_w}{Pm_w \nu m} = \frac{-250}{9 I} \ln a_w \quad (IV.85)$$

donde  $Pm_w$  es el peso molecular del disolvente,  $\nu$  es la suma de los coeficientes

estequiométricos de los iones del electrolito y  $m$  es la molaridad del soluto, que es igual a la fuerza iónica en el caso de un electrolito 1:1. De acuerdo con la MSA, el coeficiente osmótico se puede obtener sumando la contribución de las esferas rígidas al coeficiente osmótico de exceso, según las expresiones (II.77) y (II.91). En la contribución electrostática se puede ignorar el término  $P_n$  puesto que se trata de un estudio a concentraciones relativamente bajas y tamaños iónicos similares. Por el mismo motivo, es posible utilizar una expansión de virial PY para determinar la contribución de esferas rígidas (ecuación (II.91)).

Sustituyendo la ecuación (IV.85) en la expresión (IV.84) se obtiene la expresión:

$$pK_w^* = 13.997 + \frac{1}{\ln 10} \left[ \ln \gamma_{H^+} + \ln \gamma_{OH^-} + \frac{9I}{250} \phi \right] \quad (IV.86)$$

donde el valor de  $pK^T$  se ha tomado de la bibliografía [HO58].

#### IV.4.1. CURVAS DE AJUSTE OBTENIDAS EN DIFERENTES ELECTROLITOS

En las figuras IV.9 a IV.12 se muestran las curvas  $pK_i$  vs. concentración molar obtenidas teóricamente al aplicar el modelo MSA a los datos experimentales de  $pK_w$  en diferentes medios electrolíticos (KCl, NaCl, NaClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>) obtenidos por diferentes autores [KM95, Br94, BF95a], (véase en apéndice VII.6).

Puede observarse que las curvas teóricas ajustan los datos perfectamente dentro del error experimental habiéndose obtenido sobre la base de los distintos diámetros y cargas de los iones, sin necesidad de recurrir a ecuaciones de carácter semiempírico con coeficientes de difícil interpretación teórica.

FIGURA IV.9

Aplicación de la MSA a los datos experimentales [KM95, BF95a] de  $pK_w^*-c$  obtenidos en  $KNO_3$

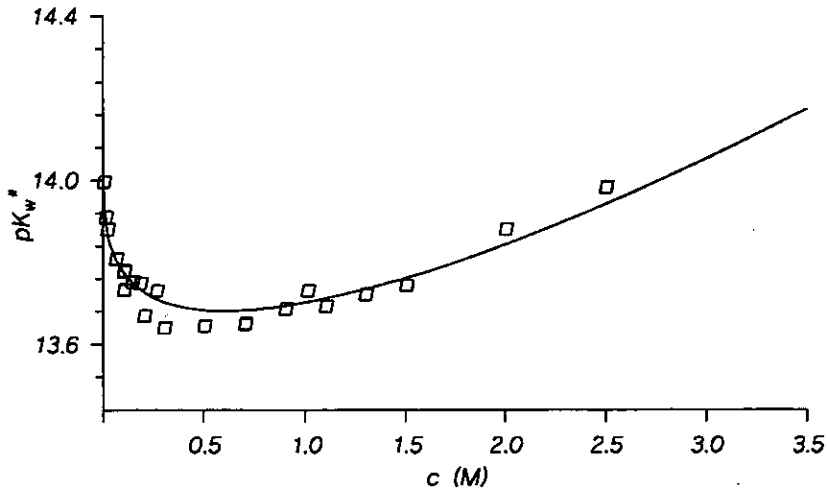


FIGURA IV.10

Aplicación de la MSA a los datos experimentales [KM95] de  $pK_w^*-c$  obtenidos en  $NaCl$

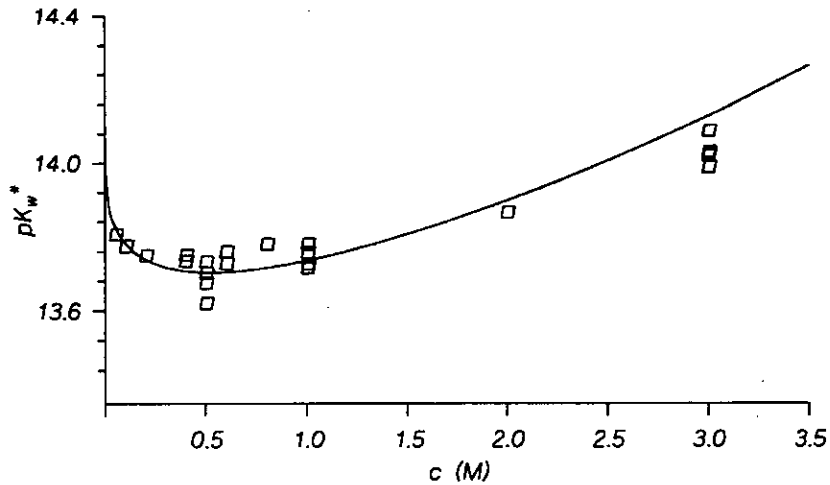


FIGURA IV.11

Aplicación de la MSA a los datos experimentales [KM95] de  $pK_w^*$ - $c$  obtenidos en KCl

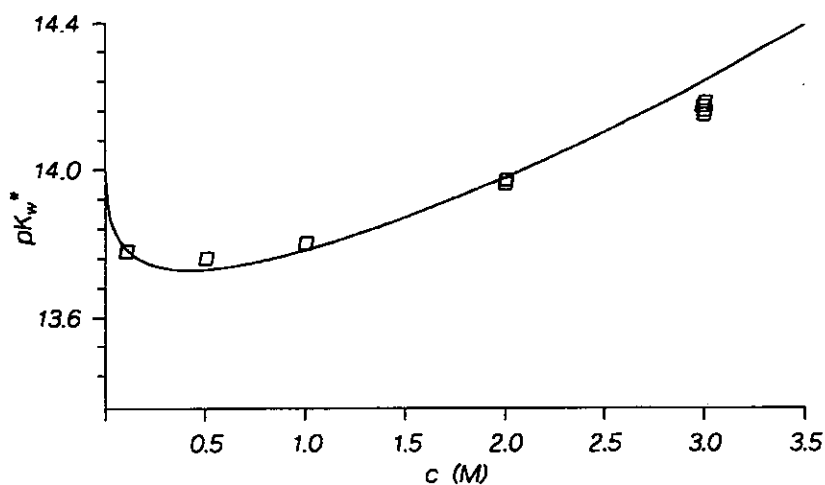
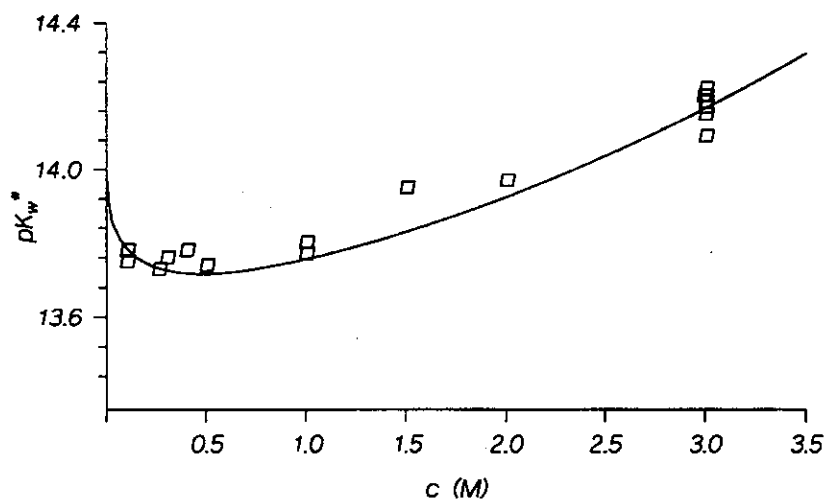


FIGURA IV.12

Aplicación de la MSA a los datos experimentales [KM95] de  $pK_w^*$ - $c$  obtenidos en  $NaClO_4$



Por lo que respecta a los diámetros iónicos de los componentes de los distintos electrolitos estudiados se han elegido los que ya fueron utilizados por otros autores o, en su defecto, aquellos que parecen ser los más adecuados para reproducir los datos experimentales.

En el caso del  $\text{KNO}_3$ , se utilizó el valor  $3.774\text{\AA}$  para el anión nitrato, utilizado ya en el estudio de la glicina aplicando la MSA [SL94], y  $2.82\text{\AA}$  para el catión potasio, valor calculado por Marcus [PH94].

Para el resto de los electrolitos ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaClO}_4$ ), el diámetro del anión se mantuvo constante e igual al valor calculado por Marcus [PH94],  $3.6\text{\AA}$  para el cloruro y  $4.82\text{\AA}$  para el perclorato, mientras que el valor del catión se consideró variable con la concentración y se calculó en base a las ecuaciones de optimización propuestas por Sun y *col.* [SL94] para cada uno de los electrolitos utilizados.

Al igual que para el caso del ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  tampoco existen muchos datos tabulados para el diámetro del anión  $\text{OH}^-$  y los que hay presentan gran dispersión; se ha elegido el diámetro utilizado por Sun y *col.* en cálculos MSA ( $3.378\text{\AA}$ ). Por lo que se refiere al protón, se ha partido del valor de  $4\text{\AA}$  recientemente utilizado por Cartallier y *col.* [EG82] en el estudio de la ionización de ácidos carboxílicos mediante la MSA que, en el caso del  $\text{KNO}_3$  y del  $\text{NaCl}$ , dió lugar a curvas de  $\text{pK}_w^*$  que ajustaban perfectamente los datos experimentales de que se disponía. Partiendo del valor anterior, éste se modificó en el caso de los electrolitos  $\text{NaClO}_4$  y  $\text{KCl}$  utilizándose finalmente los valores  $4.5\text{\AA}$  y  $5\text{\AA}$  por ser los que condujeron a un mejor ajuste de los datos analizados.

## *IV.5*

---

### *Teoría MSA y equilibrios ácido-base de otros aminoácidos. Comparación con otros tratamientos.*

Como continuación del trabajo iniciado con la aplicación de la teoría MSA al estudio de la dependencia de las constantes estequiométricas de ionización de la glicina con la fuerza iónica del medio, se ha considerado interesante ampliar dicho estudio a otros aminoácidos. Las curvas obtenidas se compararan con las que resultan de aplicar modelos semiempíricos de coeficientes de actividad - Pitzer, Scatchard, Guggenheim - que nuestro grupo de investigación ya ha comenzado a aplicar de un modo sistemático a equilibrios ácido-base.

Se han considerado los aminoácidos  $\alpha$ -alanina, leucina, treonina y metionina en medio  $\text{KNO}_3$  con objeto de continuar el estudio de estos aminoácidos iniciado ya en una tesis doctoral anterior [Fi94] y realizado en otros medios electrolíticos ( $\text{NaCl}$  y agua de mar artificial), pudiendo entonces llevarse a cabo un estudio comparativo del comportamiento observado en los distintos electrolitos.

Los valores experimentales de las constantes de disociación de los citados



aminoácidos en  $\text{KNO}_3$  y a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  aparecen en la Tabla IV.8.

**TABLA IV.8**  
 $pK_1^*$  y  $pK_2^*$  experimentales (escala de concentración molar) obtenidos para los aminoácidos alanina, leucina, metionina y treonina en  $\text{KNO}_3$

$c(\text{KNO}_3)$	ALANINA	LEUCINA	METIONINA	TREONINA
$pK_1^*$				
0.1	2.358 (0.005)	2.345 (0.005)	2.259 (0.015)	2.226 (0.024)
0.3	2.401 (0.004)	2.374 (0.03)	2.281 (0.004)	2.266 (0.025)
0.5	2.421 (0.008)	2.417 (0.02)	2.330 (0.036)	2.310 (0.014)
0.7	2.444 (0.01)	2.442 (0.05)	2.340 (0.015)	2.338 (0.002)
0.9	2.464 (0.02)	2.489 (0.03)	2.383 (0.02)	2.358 (0.005)
1.1	2.486 (0.03)	2.490 (0.04)	2.389 (0.006)	2.370 (0.001)
1.3	2.517 (0.008)	2.510 (0.02)	2.401 (0.006)	2.379 (0.01)
1.5	2.529 (0.01)	-	-	-
$pK_2^*$				
0.1	9.705 (0.005)	9.558 (0.006)	9.10 (0.01)	9.004 (0.013)
0.3	9.695 (0.008)	9.550 (0.04)	9.067 (0.005)	8.915 (0.03)
0.5	9.675 (0.05)	9.564 (0.04)	9.09 (0.01)	8.937 (0.012)
0.7	9.722 (0.009)	9.585 (0.04)	9.11 (0.01)	8.943 (0.014)
0.9	9.716 (0.04)	9.629 (0.03)	9.144 (0.007)	8.955 (0.04)
1.1	9.768 (0.03)	9.665 (0.02)	9.16 (0.02)	8.972 (0.04)
1.3	9.806 (0.002)	9.682(0.02)	9.17 (0.04)	9.012 (0.05)
1.5	9.833 (0.006)	-	-	-

(\*) entre paréntesis se indica el error medio de los  $pK$ 's

#### IV.5.1. APLICACIÓN DE LA MSA

En las figuras IV.13 y IV.14 se muestran los ajustes de los datos experimentales  $pK_i^*$  vs.  $C$  obtenidos al aplicar la teoría MSA. El procedimiento seguido para su obtención es totalmente análogo al descrito previamente en el estudio de la glicina.

FIGURA IV.13

Ajuste de los datos experimentales  $pK_1'$  obtenidos en  $KNO_3$  para los aminoácidos metionina, leucina, alanina y treonina aplicando la teoría MSA

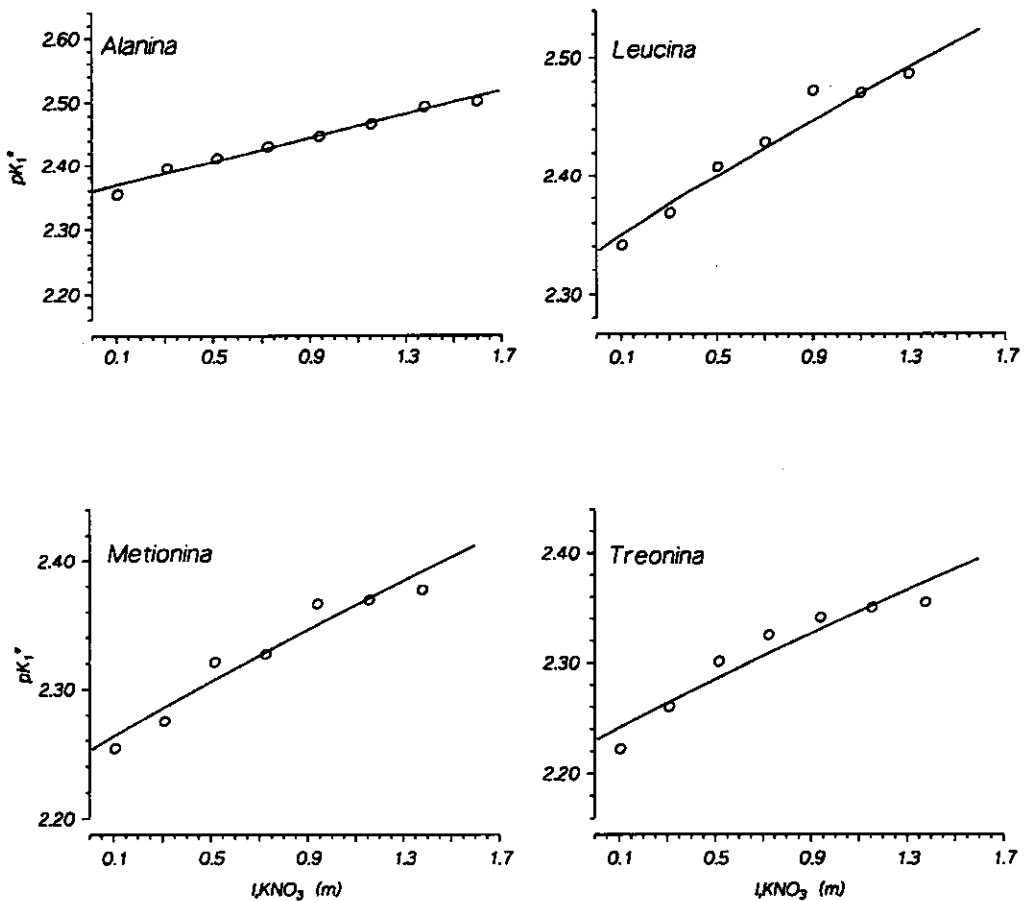
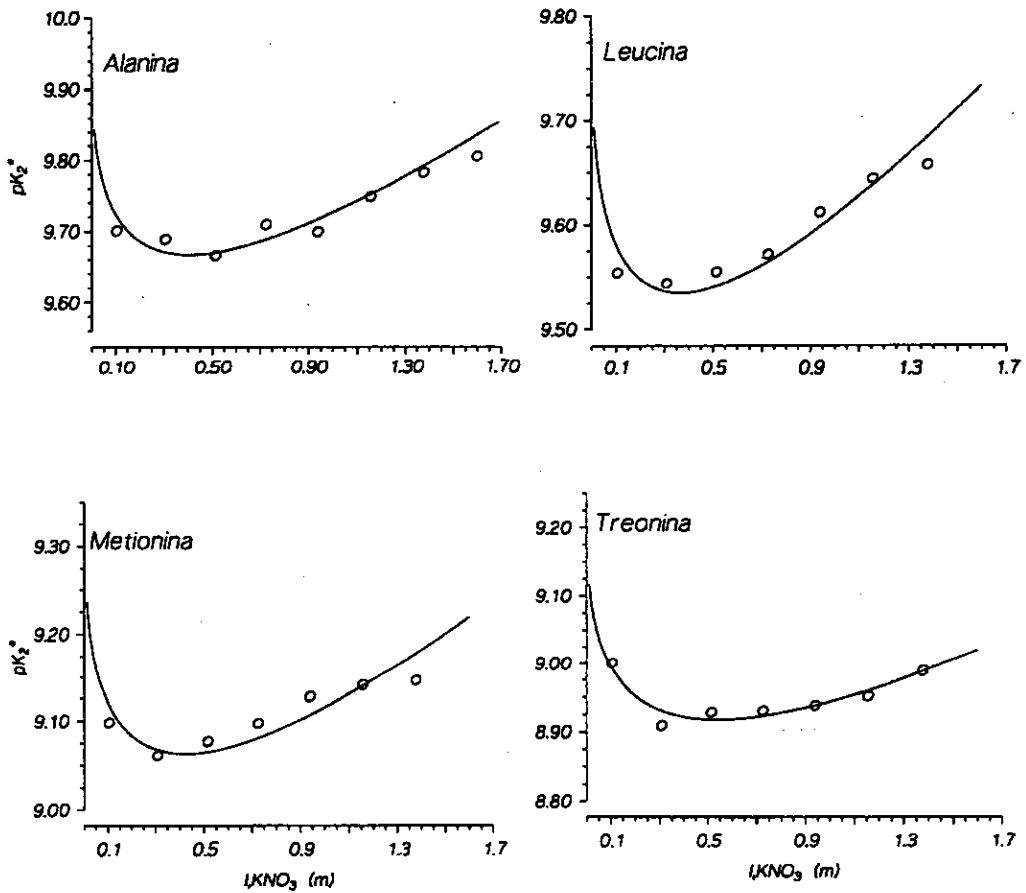


FIGURA IV.14

Ajuste de los datos experimentales  $pK_2^*$  obtenidos en  $KNO_3$  para los aminoácidos metionina, leucina, alanina y treonina aplicando la teoría MSA



Como ya se señaló en el capítulo correspondiente al estudio de la glicina, no se encuentran referencias del tamaño de las distintas especies iónicas que resultan de la ionización de los aminoácidos por ello, para cada aminoácido, se calculó el diámetro de la molécula neutra a partir del volumen de Van der Waals calculado mediante los datos tabulados por Bondi [Bo64], y se utilizó este valor promedio como una primera aproximación para las distintas especies cargadas. En la tabla IV.9 se recogen los diámetros calculados a partir del volumen de Van der Waals y los diámetros finales utilizados para las especies iónicas asociadas a cada aminoácido en los ajustes de los datos experimentales empleando la MSA.

TABLA IV.9

*Diámetros de Van der Waals de los aminoácidos leucina, treonina, metionina y alanina y diámetros finales elegidos para las distintas especies iónicas en los cálculos MSA*

	LEUCINA	TREONINA	METIONINA	ALANINA
d(V.d.W)	5.38Å	5.002Å	5.39Å	4.912Å
d(AH <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	3.45Å	3.7Å	3.78Å	3.26Å
d(A <sup>-</sup> )	6.94Å	6Å	6.56Å	5.8Å

En cuanto a los diámetros del protón se optó por volver a tomar 4Å como valor de referencia.

Por lo que respecta a los diámetros de los iones que constituyen el electrolito KNO<sub>3</sub>, se utilizaron los diámetros empleados previamente en el estudio de la glicina, es decir, el diámetro cristalino de Pauling 2.66Å para el ión potasio, y 3.774Å para el anión nitrato.

### IV.5.2. APLICACIÓN DE OTROS MODELOS

Como ya se ha mencionado anteriormente, la forma habitual de modelizar el cociente  $Q(\gamma_i)$  que engloba los coeficientes de actividad es la aplicación de tratamientos basados en modificaciones de la ley límite de Debye-Huckel, mediante la adición de distintos términos en la fuerza iónica, usualmente de carácter empírico o semiempírico. Entre los modelos más comúnmente empleados destacan los de Pitzer [Pi91], Scatchard [Sc61], Guggenheim [GT55] y otras modificaciones de la ecuación de DH [CS89].

La aplicación de las ecuaciones del modelo de Pitzer (modelo I), Scatchard (modelo II) y Guggenheim (modelo III) han sido descritas en distintas publicaciones de nuestro grupo en intervalos de fuerza iónica moderados  $0.05 \leq I \leq 2M$  tanto en electrolitos sencillos [HA92, BA93, HB93b]55] como en mezclas, incluida agua de mar sintética [HA92, BA93, HB93b]. En la tabla IV.10 se recogen las ecuaciones correspondientes a cada modelo. En la misma tabla también se recoge un modelo semiempírico (IV) empleado de modo habitual por Casale y col. [CS89, AK94 y sus referencias] así como un modelo de cuasi-red (V), tratamiento alternativo a las expresiones basadas en la ecuaciones de DH [Ka85, CC95].

Todas las ecuaciones de la tabla IV.10 expresan la dependencia de los  $pK$ 's con la fuerza iónica de la disolución, siendo necesario entonces la transformación de los datos experimentales a la escala de molalidad. La transformación de concentraciones de escala molar a molal se realiza mediante la ecuación (II.118). Por lo que respecta a la conversión de los  $pK$ 's estequiométricos a la escala de molalidad, para un equilibrio de ionización como el que presentan los aminoácidos en disolución acuosa se cumple que [HB93a]:

$$pK_m^* = pK_c^* + \log \left( \frac{c_i}{m_i} \right) \quad (\text{IV.87})$$

TABLA IV.10

Ecuaciones de ajuste de  $pK_i^*$  de acuerdo con distintos modelos

## MODELO I (Pitzer)\*

$$pK_i^* - z \frac{2}{\ln 10} f^{(4)} - z \frac{\beta_{MX}^{(1)}}{\ln 10} f^{(5)} = pK_i^T + A_i \cdot I + B_i [1 - (1 + 2\sqrt{I}) e^{-2\sqrt{I}}] + C_i \cdot I^2 \quad (\text{IV.88})$$

$$f^{(4)} = -0.392 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right], \quad f^{(5)} = -1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I) e^{-2\sqrt{I}}$$

## MODELO II (Scatchard)\*

$$pK_i^* = pK_i^T - z \frac{1.018 \sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} + P_i I + Q_i I^2 + R_i I^3 \quad (\text{IV.89})$$

## MODELO III (Guggenheim)\*

$$pK_i^* = pK_i^T + \epsilon_i I - z \frac{1.018 \sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \quad (\text{IV.90})$$

MODELO IV (Casale *et al.*)\*

$$pK_i^* = pK_i^T - z \frac{2\sqrt{I}}{2 + 3\sqrt{I}} + b_i I + a_i I^{3/2} \quad (\text{IV.91})$$

## MODELO V (Cuasi-red)\*

$$pK_i^* = pK_i^T - z \cdot a_i \sqrt[3]{I} + b_i I \quad (\text{IV.92})$$

\*)  $z=i-1$

**TABLA IV.11**  
*pK<sub>1</sub>* y *pK<sub>2</sub>* experimentales (escala de concentración molar) obtenidos para los aminoácidos alanina, leucina, metionina y treonina en KNO<sub>3</sub>

<i>c</i> (KNO <sub>3</sub> )	ALANINA	LEUCINA	METIONINA	TREONINA
<i>pK<sub>1</sub></i>				
0.101	2.354	2.341	2.254	2.222
0.304	2.395	2.368	2.275	2.260
0.511	2.412	2.408	2.321	2.301
0.721	2.431	2.429	2.327	2.325
0.935	2.447	2.472	2.366	2.341
1.152	2.466	2.470	2.369	2.350
1.374	2.493	2.486	2.377	2.355
1.596	2.501	-	-	-
<i>pK<sub>2</sub></i>				
0.101	9.701	9.554	9.098	9.000
0.304	9.689	9.544	9.061	8.909
0.511	9.666	9.555	9.077	8.928
0.721	9.709	9.572	9.097	8.930
0.935	9.699	9.612	9.127	8.938
1.152	9.748	9.645	9.140	8.952
1.374	9.782	9.658	9.145	8.988
1.596	9.805	-	-	-

#### IV.5.2.1. Tratamientos semiempíricos basados en la ecuación de Debye-Hückel

En la figura IV.15 y IV.16 se muestran las curvas de ajuste obtenidas aplicando los modelos de interacción específica I, II, III y IV de la tabla IV.10. Cualquiera de ellas reproduce perfectamente, dentro del error permitido, los datos experimentales. La aplicación de los modelos I, II y III puede encontrarse descrita en distintas publicaciones de nuestro grupo de investigación [HA92, BA93, HB93b, BH93, FB95c, BF95b], mientras que el modelo IV ha sido empleado de un modo habitual por otros grupos de investigación [CS89, AK94

y sus referencias]

FIGURA IV.15

Aplicación de los modelos de interacción específica indicados en la Tabla IV.10 a los datos experimentales del  $pK_1'$  de los distintos aminoácidos de la Tabla IV.11

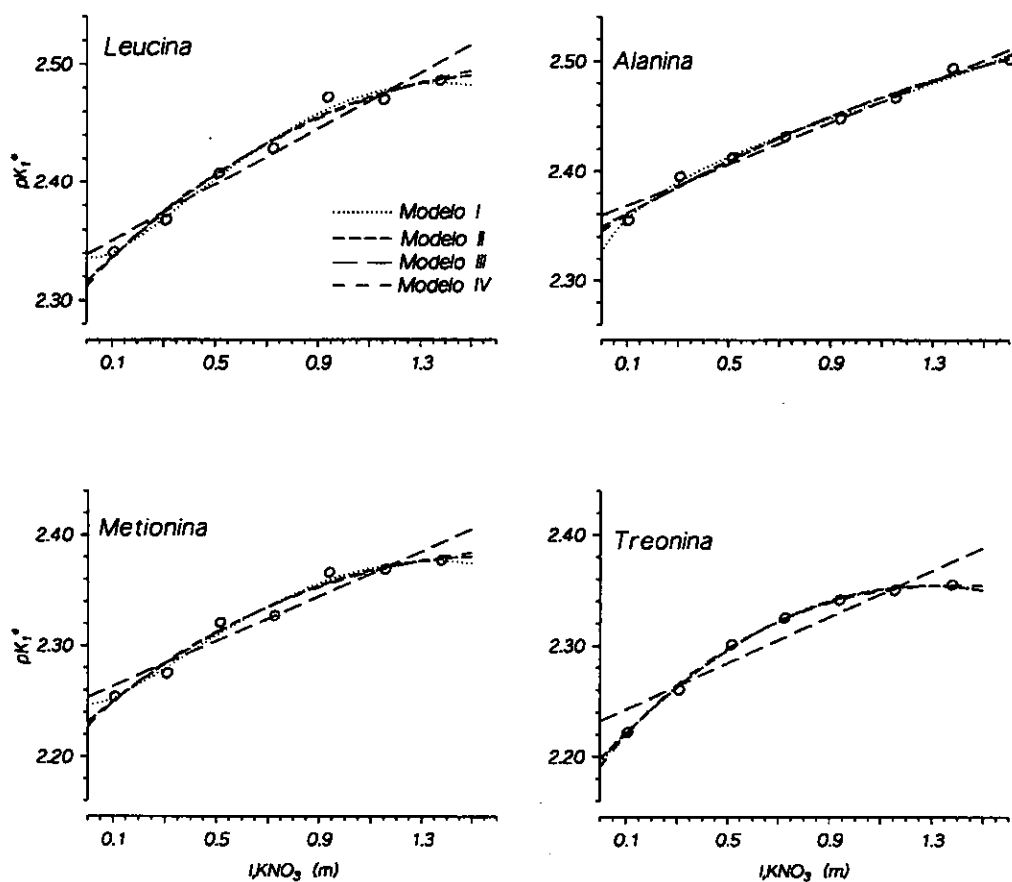
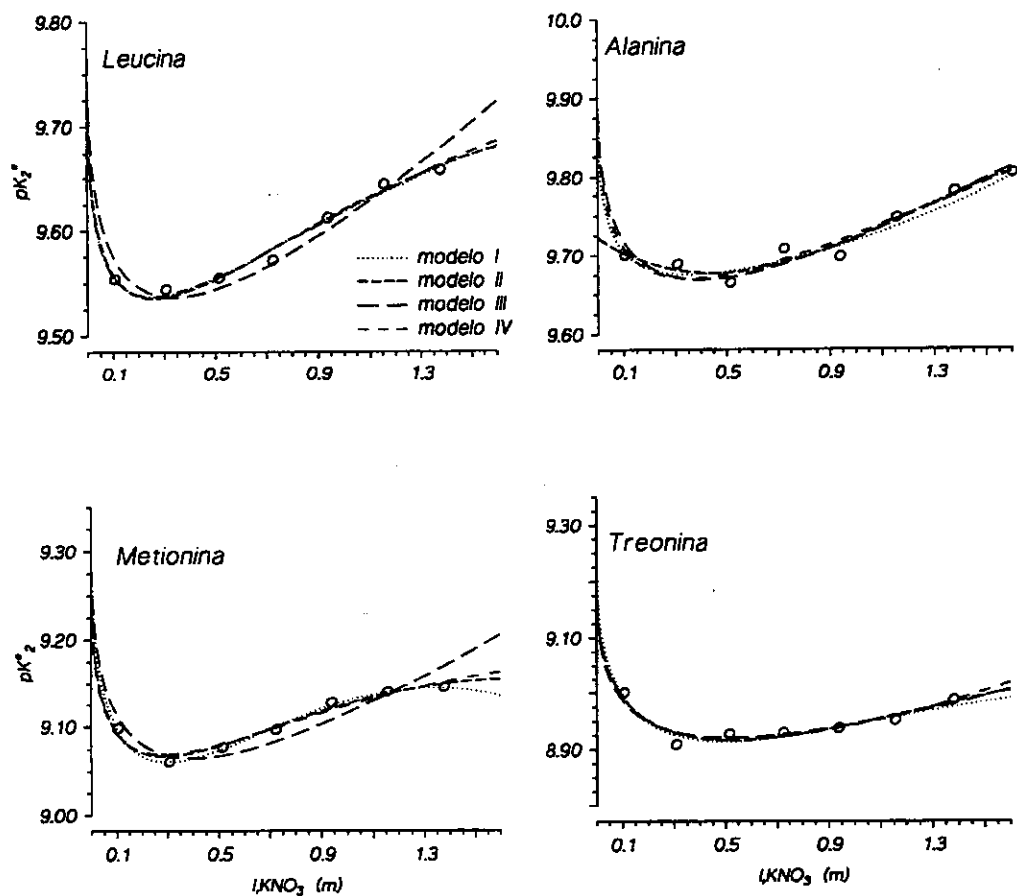




FIGURA IV.16

Aplicación de los modelos de interacción específica indicados en la Tabla IV.10 a los datos experimentales del  $pK_2^*$  de los distintos aminoácidos de la Tabla IV.11



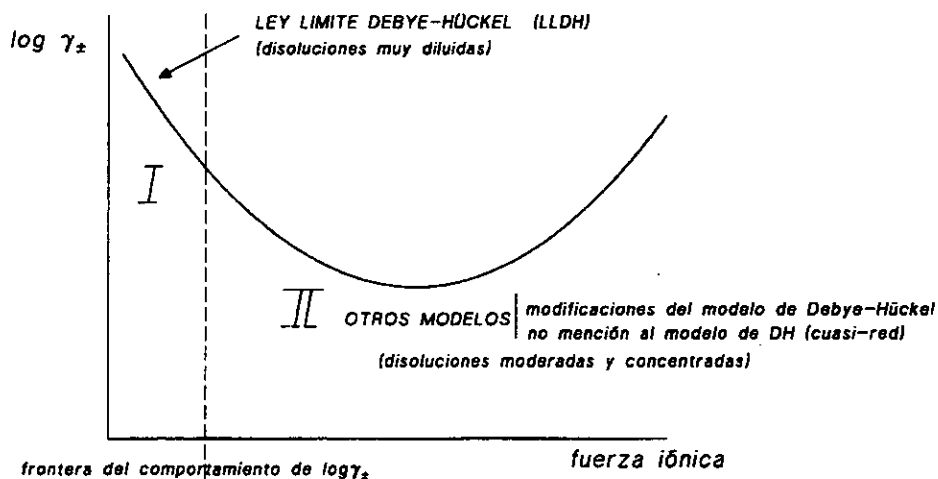
### IV.5.2.2. Modelo de cuasi-red

Aunque la ley límite de Debye-Hückel (DHLL) ha de considerarse válida a altas diluciones (figura IV.17), tal y como han demostrado diferentes autores, a concentraciones moderadas o relativamente altas, un tratamiento alternativo a las expresiones basadas en la ecuaciones de DH, son las teorías de cuasi-red [Ka85, CC95]). Dichos modelos se centran en la idea de una estructura tipo red cristalina para los iones en disolución, basada en estudios de Rayos X sobre disoluciones concentradas de electrolitos, y conducen a una dependencia del  $\log \gamma_{\pm}$  con la raíz cúbica de la fuerza iónica del tipo:

$$\log \gamma_{\pm} = AI^{1/3} + BI \quad (\text{IV.93})$$

donde A y B son constantes asociadas al modelo.

**FIGURA IV.17**  
*Comportamiento del  $\log \gamma_{\pm}$*



Los modelos de cuasi-red, aún cuando no contienen la ley límite, cuya base teórica parece estar firmemente asentada hasta el momento, se han empleado con éxito en la descripción de la variación del logaritmo de coeficientes de actividad con la fuerza iónica, en intervalos moderados de dicha magnitud,  $\approx 0.1$ - $1M$ , alejados de la zona límite.

A partir de la ecuación (IV.7) puede observarse que para el  $pK_2^T$  aparece explícitamente  $\log \gamma_{\pm}$ :

$$K_2^T = K_2^* \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_z} \quad (IV.94)$$

y, por lo tanto, nuestro análisis se centrará inicialmente en el valor del  $pK_2^T$ :

$$pK_2^* = pK_2^T + 2 \log \gamma_{\pm} - \log \gamma_z \quad (IV.95)$$

Considerando un modelo de cuasi-red para el  $\log \gamma_{\pm}$ , ec. (IV.93), y suponiendo inicialmente, tal y como se ha mostrado en diferentes ocasiones, que se cumple la ec. (IV.9) para intervalos moderados de la fuerza iónica [CE43], entonces se obtiene:

$$pK_2^* = pK_2^T + a \cdot I^{1/3} + b \cdot I \quad (IV.96)$$

donde  $b = B - (2\lambda' / \ln 10)$  y  $a = 2A$ .

Se puede demostrar fácilmente que la ec. (IV.96) exhibe un mínimo típico del equilibrio ec. (IV.1) [Da92]. De hecho, la condición

$$\frac{d(pK_2^*)}{dI} = b - \frac{a}{3} I^{-2/3} = 0 \quad (IV.97)$$

conduce a los resultados siguientes:

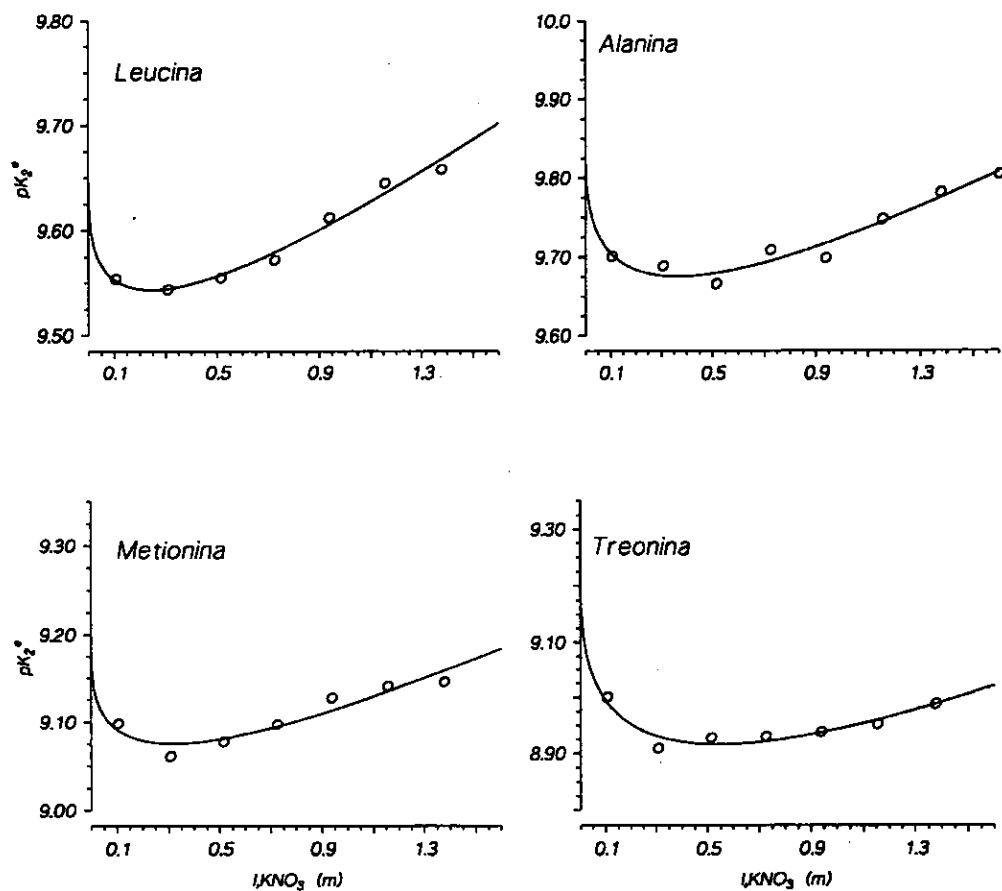
$$I = \begin{cases} -\left(\frac{a^3}{27b^3}\right)^{1/2} & \text{sin significado físico} \\ \left(\frac{a^3}{27b^3}\right)^{1/2} > 0 & \text{mínimo} \end{cases} \quad (\text{IV.98})$$

La figura IV.18 pone de manifiesto claramente que la ecuación (IV.96) ajusta perfectamente dentro del error experimental los datos de  $\text{pK}_2^*$  vs.  $I$  de los distintos aminoácidos de la tabla IV.11 en el intervalo de fuerza iónica estudiado, 0.1-1.5 M.

Por otra parte, hemos efectuado un análisis comparativo de los datos de  $\text{pK}_2^*$  vs.  $I$  para distintos aminoácidos en diferentes medios electrolíticos (véase apéndice VII.4 y figura (IV.19) ) constatándose la misma observación. En la tabla IV.12 se recogen los parámetros de ajuste obtenidos con el ajuste de los datos de  $\text{pK}_2^*$  vs.  $I$  de estos aminoácidos empleando la ec. (IV.96), también se recogen los que resultan al aplicar el modelo de Guggenheim [GT55], ecuación clásica que contiene un término de Debye-Huckel y un término lineal proporcional a la fuerza iónica. Puede observarse que los valores extrapolados en uno y otro caso son muy coincidentes y perfectamente compatibles dentro del error de la técnica pH-métrica con electrodos de vidrio; la más empleada en la determinación de constantes de equilibrio ácido-base y complejación.

FIGURA IV.18

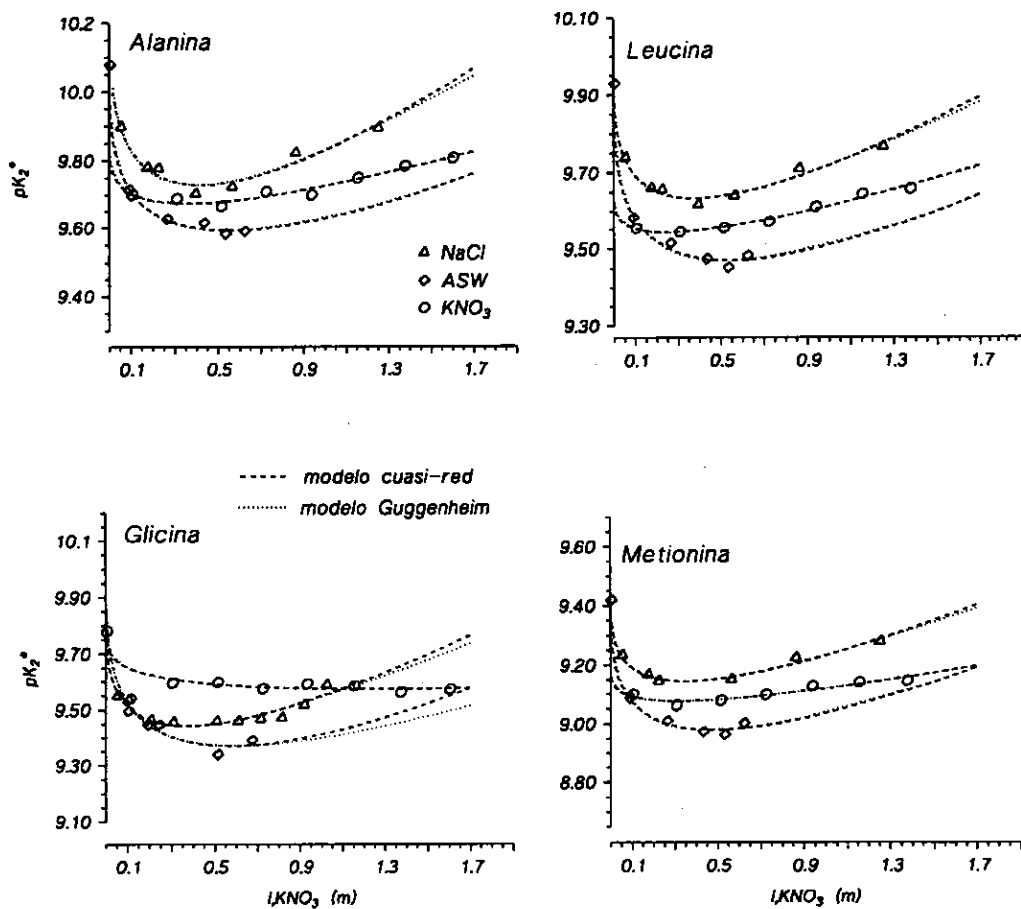
Aplicación de los modelos de cuasi-red a los datos experimentales<sup>(\*)</sup> del  $pK_2^*$  de los distintos aminoácidos de la Tabla IV.11



(\*) apéndice VII.4

FIGURA IV.19

Aplicación del modelo de cuasi-red a los datos experimentales<sup>(\*)</sup> del  $pK_2$  de diversos aminoácidos en diferentes medios electrolíticos



(\*) apéndice VII.4

TABLA IV.12

Aplicación del modelo de cuasi-red a los datos experimentales del  $pK_2^*$  de diversos aminoácidos en diferentes medios electrolíticos. Comparación con el modelo de Guggenheim

$pK_2^* = pK_2^T - a\sqrt{I} + b \cdot I$				$pK_2^* = pK_2^T - \frac{a'\sqrt{I}}{(1+1.5\sqrt{I})} + b' \cdot I$				
$pK_2^T$	a	b	$\sigma$	$pK_2^T$	a'	b'	$\sigma$	
<b>ALANINA</b>								
KNO <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	9.85±.05	.38±.09	.25±.04	.014	9.85±.05	.8±.2	.18±.03	.014
NaCl <sup>(**)</sup>	10.19±.07	.94±.2	.57±.09	.025	10.16±.07	1.8±.3	.39±.06	.026
ASW <sup>(**)</sup>	10.08±.05	.88±.04	.43±.06	.013	10.08±.01	1.8±.1	.29±.06	.015
<b>LEUCINA</b>								
KNO <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	9.65±.03	.26±.07	.22±.03	.009	9.65±.03	.5±.1	.18±.02	.008
NaCl <sup>(**)</sup>	9.98±.04	.71±.09	.45±.05	.015	9.95±.04	1.4±.2	.31±.03	.014
ASW <sup>(**)</sup>	9.93±.015	.85±.05	.43±.07	.015	9.93±.02	1.7±.1	.29±.07	.017
<b>METIONINA</b>								
KNO <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	9.22±.04	.32±.07	.23±.04	.009	9.19±.05	.5±.2	.14±.03	.013
NaCl <sup>(**)</sup>	9.44±.04	.6±.1	.42±.06	.015	9.42±.04	1.2±.2	.30±.03	.013
ASW <sup>(**)</sup>	9.42±.01	.84±.05	.46±.07	.015	9.42±.02	1.7±.1	.32±.06	.015
<b>GLICINA</b>								
KNO <sub>3</sub> <sup>(**)</sup>	9.78±.01	.29±.03	.08±.02	.013	9.78±.01	.60±.06	.04±.02	.013
NaCl <sup>(**)</sup>	9.85±.06	.85±.14	.54±.09	.022	9.82±.06	1.6±.3	.37±.07	.022
ASW <sup>(**)</sup>	9.99±.2	1.1±.6	.54±.4	.034	9.94±.2	2±1	.28±.3	.034

(\*) este trabajo

(\*\*) datos experimentales en Apéndice VII.4.

El aspecto que parece destacar en la tabla IV.12 es el valor de aproximadamente 0.6-0.8 para el coeficiente  $a$  que multiplica a  $I^{1/3}$  en la ecuación (IV.96). Recientemente, Chen y Choppin [CC95] han propuesto para el  $\log \gamma_{\pm}$  la siguiente ecuación:

$$\log \gamma_{\pm} (\text{molar}) = A' |z_+ z_-| I^{1/3} + \frac{B'}{v \epsilon_s} \left( \frac{z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-}{r_+ + r_-} \right) \delta I \quad (\text{IV.99})$$

La constante  $a$  puede compararse con la constante  $A'$ , constante de Madelung, asociada al tipo de cuasi-red considerada. El valor teórico de  $A'$  para una red tipo NaCl es  $A' = 0.6634 \times (7/8) = 0.5805$  que se aproxima bastante a los valores de  $a$  obtenidos para los distintos aminoácidos (tabla IV.12).

Para el  $\text{KNO}_3$ , el valor obtenido está en general alrededor de 0.3, sin embargo, Choppin [CC95] y otros autores [We91] no hacen mención al valor de  $A'$  para el  $\text{KNO}_3$ , por lo que no ha sido posible comparar el valor obtenido para este electrolito.

Por lo que se refiere al coeficiente  $b$  su valor se encuentra, para los datos analizados, entre 0.2-0.5 y consta, si se admite el modelo del zwitterión dado por la ec. (IV.9), de la contribución 2B que, tal y como Choppin describe, está asociado a las interacciones ion-agua de las especies  $A^-$  y  $H^+$  más una contribución  $(2\lambda / \ln 10)$  de salting-in debido a la especie zwitteriónica  $AH$  que, en general, distintos estudios establecen para  $\alpha$ -aminoácidos alrededor de 0.2-0.3 unidades [EW58, KL78], lo que sugeriría un importante peso de este término a la vista de los valores obtenidos (tabla IV.12). Por otra parte y de acuerdo con el análisis efectuado, la posición del mínimo en la curva  $\text{pK}^*$  vs.  $I$  vendría determinado por el tipo de red considerada en el modelo y por el coeficiente de salting del zwitterion (coeficientes  $a$  y  $b$  en la ecuación del mínimo, ecs. (IV.97) y (IV.98).

Vale la pena finalmente reseñar que una ecuación como la del  $\text{pK}_2^*$ , ec.(IV.96), fue empleada en 1985 por Karelson [Ka85] para analizar datos de distintos ácidos carboxílicos obteniendo, igualmente, una buena reproducibilidad



de los datos experimentales.

Evidentemente los aminoácidos analizados son pocos, sin embargo es un hecho constatado en distintas revisiones [KS91, Be95] que no existen estudios sistemáticos sobre el efecto de la fuerza iónica a concentraciones moderadas y esa es una de las razones por las que nuestro grupo ha comenzado un estudio sistemático. El análisis llevado a cabo no debe ser considerado como mejor o peor que los basados en modificaciones de la ecuación de DH sino como una alternativa a éstos en intervalos moderados de fuerza iónica.

## *IV.6*

---

### *Estudio del sistema cisteína-cadmio. Aplicación de la teoría MSA a los equilibrios de complejación*

De todos los posibles sistemas modelo que implican iones metálicos y ligandos biológicamente importantes, los referidos a las interacciones metal-aminoácido han sido los más profunda y extensamente estudiados. La razón de ello es que las proteínas contienen los mismos tipos de grupos dadores y, por lo tanto, los aminoácidos pueden servir como modelos tanto de reacciones simples metal-proteína como de sistemas biológicos en los que las propiedades de las proteínas se modifican mediante iones metálicos unidos a ellas [GS79, Ki90].

En general, los complejos formados por Zn, Cd y Hg con aminoácidos que contienen azufre han sido estudiados con detalle durante largo tiempo, debido, por una parte, al importante papel biológico del Zn(II), y por otra, a la naturaleza tóxica del Cd (II) y Hg (II) [Gs79].

El cadmio es uno de los cinco metales considerados tóxicos en el medio ambiente. Por una parte, posee una gran tendencia a acumularse en organismos

marinos de consumo humano (mejillones, ostras, crustáceos, etc.), habiéndose establecido su nivel de riesgo mínimo en agua de mar es 200 ng/l, considerándose una concentración peligrosa entorno a 10  $\mu\text{g/l}$  [SV82, SV83, SC84, SC85]. Por otra parte, el cuerpo humano no posee ningún mecanismo homeostático que controle su concentración, contrariamente al comportamiento del Zn(II), acumulándose en riñones, hígado y vasos sanguíneos. Además, el cadmio tiene una química similar a la del Zn y los procesos normales del metabolismo del Zn pueden verse alterados o bloqueados por el cadmio.

Los estudios de complejación requieren proponer un modelo químico que dé cuenta de la especiación en condiciones experimentales específicas. Dado que la cisteína es un ácido débil han de tenerse en cuenta sus equilibrios de disociación y, por ello, se ha de determinar potenciométricamente sus constantes de ionización en las mismas condiciones de trabajo en las que se desea estudiar dicho sistema.

#### IV.6.1. EQUILIBRIOS DE IONIZACIÓN DE LA CISTEINA

---

Puesto que las determinaciones polarográficas se querían llevar a cabo en un intervalo de pH comprendido entre 7.5-8 resulta obvio que la constante de ionización del grupo carboxilo no es necesaria determinarla; además, en varias experiencias llevadas a cabo se constató que los valores de  $\text{pK}_1^*$  obtenidos presentaban un error bastante alto, tal y como ya indicaron otros autores con anterioridad. Los pK obtenidos experimentalmente se encuentran reflejados en la tabla IV.13.

TABLA IV.13

$pK_2^*$  y  $pK_3^*$  experimentales obtenidos en  $KNO_3$  para la cisteína,  
escalas de molaridad y molalidad

M	I(m)	$pK_2^*(M)$	$pK_2^*(m)$	$pK_3^*(M)$	$pK_3^*(m)$
0.1	0.101	8.120 (0.02)	8.116	10.250 (0.02)	10.246
0.3	0.304	8.075 (0.007)	8.069	10.090 (0.03)	10.084
0.5	0.511	8.060 (0.014)	8.051	9.956 (0.03)	9.947
0.7	0.721	8.068 (0.02)	8.055	9.987 (0.03)	9.974
0.9	0.935	8.080 (0.02)	8.063	9.993 (0.007)	9.976
1.1	1.152	8.088 (0.02)	8.068	9.953 (0.02)	9.933
1.3	1.374	8.128 (0.01)	8.104	10.018 (0.02)	9.994

Tal y como se describe en una revisión reciente de los equilibrios de la cisteína, los estudios realizados hasta el momento se reducen a valores puntuales de fuerza iónica [Be95] (véase apéndice VII.7). Teniendo en cuenta la importancia de los estudios de protonación de este aminoácido, de importante función biológica, hemos considerado interesante realizar un análisis del efecto de la fuerza iónica sobre los equilibrios de la cisteína en un medio de  $KNO_3$  y analizar los resultados experimentales aplicando la teoría de la MSA así como los distintos modelos de interacción específica indicados en el capítulo anterior.

#### IV.6.1.1. Análisis comparativo de las constantes de ionización aplicando la MSA y teorías de interacción específica

En la figura IV.20 se muestran las curvas obtenidas al estudiar la dependencia de los constantes  $pK_2^*$  y  $pK_3^*$  en función de la fuerza iónica empleando los modelos basados en teorías de interacción específica utilizadas en

el capítulo anterior (tabla IV.10), también se han representado las obtenidas al aplicar el modelo mecano-estadístico basado en la teoría MSA.

FIGURA IV.20

Curvas de ajuste de los datos experimentales  $pK_i^*$  de la cisteína aplicando: (a) diversos modelos de interacción específica; (b) la teoría MSA

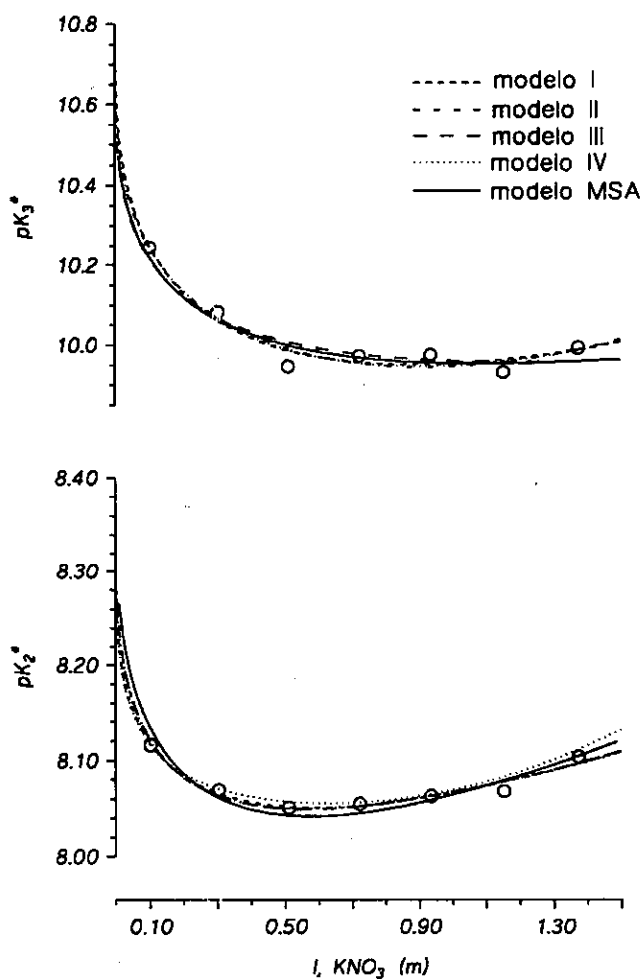


TABLA IV.14

Constantes de equilibrio termodinámicas  $pK_1^T$  de la cisteína obtenidas aplicando: (a) modelos de interacción específica; (b) teoría MSA

Modelo de ajuste	$pK_1^T$	$pK_3^T$
<b>MODELO I</b>	8.30±0.02	10.73±0.01
<b>MODELO I</b> (sin incluir término cuadrático)	8.32±0.01	10.73±0.05
<b>MODELO II</b>	8.310±0.008	10.70±0.06
<b>MODELO II</b> (sin incluir término cúbico)	8.325±0.008	10.69±0.04
<b>MODELO III</b>	8.325±0.005	10.64±0.03
<b>MODELO IV</b>	8.320±0.009	10.69±0.04
<b>MODELO MSA</b>	8.357±0.008	10.65±0.01
<b>Valor recomendado [Be95]</b>	8.36±0.03	10.75±0.05

Tal y como se observa en la figura IV.20, cualquiera de las ecuaciones propuestas ajusta perfectamente, dentro del error experimental, los datos de  $pK_2^*$  y  $pK_3^*$  vs. I de la cisteína y conduce a valores extrapolados ( $pK^T$ ) totalmente compatibles con los recomendados por la IUPAC recientemente a  $T = 25^\circ\text{C}$  [Be95] (tabla IV.14). Puede observarse también en la representación gráfica un mínimo bastante plano en el intervalo de fuerza iónica estudiada 0-1.4. La aparición de un mínimo es típica para equilibrios del tipo ec. (IV.2) o análogos [Da92] pero no por ejemplo para un equilibrio representado por una ecuación como la (IV.1). La forma más sencilla de explicar la aparición del mínimo la proporciona una ecuación como la de Guggenheim [GT55] (modelo III), que contiene el término de DH y un término lineal proporcional a la fuerza iónica cuyo coeficiente se asocia, en general, a la existencia de interacciones específicas de tal forma que la pugna entre estos dos términos, interacciones no específicas y específicas,

determina el lugar de aparición y la amplitud del mínimo para el tercer equilibrio. Una observación similar la realizó Snyder [Sn84] al estudiar el uso de relaciones de Bronsted con el fin de predecir efectos inductivos sobre constantes de velocidad en relación de intercambio tiol-disulfuro encontrando una dependencia con la fuerza iónica despreciable (un mínimo casi plano) para diversos derivados de la cisteína, entre 20mM and 1M, lo que le condujo a sugerir una ecuación del tipo:

$$pK = pK^T + \frac{b\sqrt{I}}{1 + c\sqrt{I}} \quad (\text{IV.100})$$

cuyo valor a fuerza iónica infinita daría lugar a un valor de  $pK^\infty$ :

$$pK^\infty = pK^T + b/c \quad (\text{IV.101})$$

que se veía influido por efectos inductivos y no por efectos puramente electrostáticos, lo que equivale a efectuar una separación del  $pK$  en término electrostático, representado por la contribución  $(b\sqrt{I}/(1 + c\sqrt{I}))$ , y otros términos no electrostáticos que serían afectados por el efecto inductivo. De cualquier modo, suponer que los efectos electrostáticos vienen representados únicamente por  $b\sqrt{I}/(1 + c\sqrt{I})$  hasta  $I \rightarrow \infty$  debe considerarse como una aproximación. Ha de comentarse, sin embargo, que la expresión (IV.100) conduce a un valor finito de  $pK^\infty$  mientras que cualquier otra ecuación, como las indicadas en la figura IV.20, da lugar a un valor infinito de  $pK^\infty$  cuando  $I \rightarrow \infty$ . La respuesta a la cuestión de si una constante de equilibrio ácido-base (o su logaritmo) presenta un valor finito o no cuando la fuerza iónica de la disolución tiende a infinito es una pregunta probablemente no respondida y que va a estar ligada a la forma de manejar distintos modelos de equilibrio químico en una disolución electrolítica concentrada.

## IV.6.2. ESTUDIO DE LA COMPLEJACIÓN DEL SISTEMA CISTEÍNA-CADMIO

### IV.6.2.1. Comportamiento de la cisteína en equilibrios de complejación

La presencia de tres grupos funcionales capaces de complejar ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2$  y  $\text{S}^-$ ) hace que la cisteína sea un ligando típicamente ambidentado, habiéndose encontrado una fuerte tendencia de comportamiento tridentado, con fuerte coordinación del grupo  $-\text{SH}$  de la cadena lateral. Los posibles puntos de enlace con el metal son muy diferentes en cuanto a su naturaleza [Ki90, GS79, DF64, NP71]:

$-\text{COO}^-$	<i>bastante duro</i>
$-\text{S}^-$	<i>ligeramente blando</i>
$-\text{NH}_2$	<i>intermedio</i>

Los átomos de azufre son bases débiles e interaccionan muy favorablemente con iones metálicos *blandos* [Pe73] siendo el cadmio uno de ellos, marginalmente con iones metálicos frontera y no interaccionan con los iones *duros*. Además pueden comportarse como ligandos puente. Por lo tanto, se pueden formar una gran variedad de complejos metálicos, incluyendo complejos protonados y polinucleares, con modos de enlace monodentado, y diferentes bidentados y tridentados.



#### IV.6.2.2. Estudios previos de la complejación del sistema cisteína-cadmio

La similitud entre la estructura atómica del Cd y el Zn hace que el Cd (II) forme complejos muy similares a los que forma el Zn (II) con la cisteína.

En 1972, McAuliffe y Murray [MM72] publicaron un review en el que se recogían todos los resultados obtenidos hasta el momento del estudio de las propiedades de formación de complejos de la D-penicilamina y la L-cisteína

Li y Manning [LM55] informaron de la formación de un complejo insoluble al añadir Cd(II) sobre cisteína. Sakakibara y Katsmota [SK56] encontraron un complejo incoloro  $CdL_2$ , soluble en agua a pH 7. Lenz y Martell [LM64], asumiendo la formación aparente de los complejos ML y  $ML_2$  postularon que el ligando cisteinato se comportaba como tridentado, dato que también ha sido sugerido por Shindo y Brown [SB65] para el complejo 1:1 Cd-cisteína. Hay y Porter [HP67] mostraron que el metiléster-cisteína reacciona con el ión Cd(II) dando un complejo  $ML_2$  con coordinación a través de N y S. En un estudio posterior informaron de la existencia de las especies  $CdL^+$ ,  $CdL_2$  y  $Cd_2L_3^+$ . Perrin y Sayce [PS68] señalaron que, aunque es factible que la cisteína funcione como quelato tridentado en complejos octaédricos, con Ni(II) y Zn(II) se forman complejos con estructura plana o tetraédrica que responden a la forma  $ML_2^{2-}$  y coordinando a través de los grupos amino y el tiólico. Además propusieron por primera vez la formación de especies polinucleares en sistemas que contenían cisteína y Ni(II) o Zn(II). Los resultados obtenidos por Sigiura y col. [SY70] al estudiar los complejos de Cd(II), Hg(II) y Pb(II) con D-penicilamina y otros ligandos que contienen S presentan la misma tendencia que los obtenidos por Perrin y Sayce: formación de especies polinucleares es característica de los complejos de cisteína cuando la relación ión metálico/ligando es muy pequeña ( $10^{-3} \leq C_M \leq 10^{-2}$ ,  $4 \cdot 10^{-3} \leq C_L \leq 10^{-2}$ ).

Sobre la base de medidas termodinámicas y espectroscópicas, Srivastava

y col. [SR73] concluyen que la formación de especies polinucleares en el sistema Ni(II)-cisteína es despreciable para una relación grande de ligando/ion metálico

Walker y Williams encontraron que el sistema Cd(II)-cisteinato precipita incluso a concentraciones tan bajas como  $10^{-3}$  de Cd(II),  $2 \cdot 10^{-3}$  de cisteína, produciéndose complejos insolubles a lo largo de un amplio espectro de pH [CW76]. En un estudio posterior, Zhegzda y col. [ZK75] han preparado la especie  $\text{Cd}(\text{CysSH})_2$ . En este compuesto, de modo similar al Zn (II), el aminoácido permanece protonado, es decir, con coordinación S-O.

Los estudios realizados por Strand, Lund y Aaseth [SL83] con penicilamina (2,2-dimetilcisteína) han apoyado las conclusiones anteriores, proponiendo la formación de 2 complejos mayoritarios  $\text{CdL}_2^{2-}$  y  $\text{CdL}$ . Este último, predominante en disoluciones ácidas y con el ligando comportándose como tridentado (posible geometría tetraédrica). Por su parte, el  $\text{CdL}_2^{2-}$  predomina casi como único quelato presente en todo el rango básico (existe la posibilidad de geometría octaédrica, no demostrada). También proponen otros 2 complejos muy minoritarios:  $\text{CdHL}_2$ , que únicamente tiene cierto peso a un pH entorno a 7, y  $\text{CdL}_3^+$  que sólo aparece a pH superiores a 9 pero en una proporción muy limitada.

Entre los pocos estudios polarográficos existentes, Wagner-Ross y col. [WZ89] han puesto de manifiesto la formación de los complejos  $\text{Cd}(\text{CyS})$  y  $\text{Cd}(\text{CyS})_2$  a  $\text{pH}=9.1$  e  $I=0.01$ .

#### IV.6.2.3. Propuesta de un modelo químico y determinación de las constantes de estabilidad

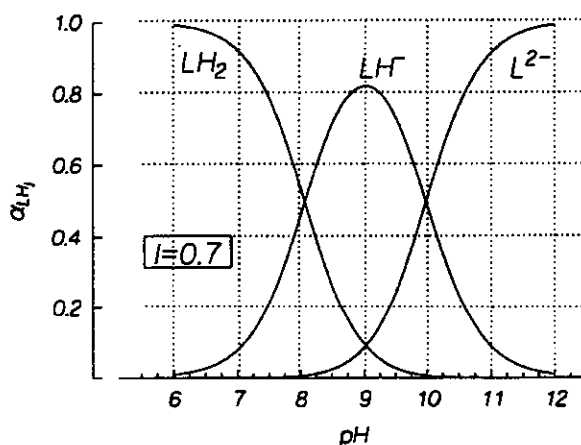
---

A partir del valor de las constantes de ionización obtenidas (tabla IV.13) se han representado las curvas de distribución de las distintas especies de la cisteína en función del pH (fig. IV.21), observándose que en el intervalo de pH de este estudio ( $\text{pH}=7.5-8.0$ ), sea cual sea la fuerza iónica del medio, se ha de

considerar exclusivamente el segundo equilibrio de ionización correspondiente al aminoácido en forma zwitteriónica y el anión correspondiente, ambos presentes en porcentajes muy similares.

FIGURA IV.21

*Curvas de distribución de la cisteína ( $I=0.7M$  ( $KNO_3$ ),  $T=25^\circ C$ )*



Dado que la concentración de los aminoácidos en aguas naturales es muy baja, los estudios de complejación se han llevado a cabo en la zona lineal de bajas concentraciones de cisteína, evitándose así las interferencias de un segundo pico correspondiente a un compuesto mercurial de la cisteína adsorbido sobre la superficie electródica (véase apéndice VII.2).

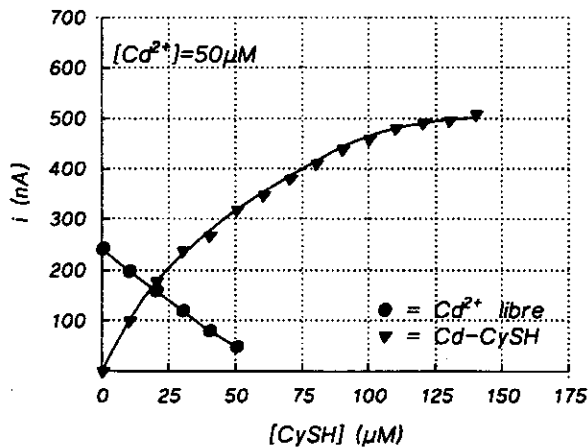
Como ayuda a la hora de proponer el modelo de complejación se realizó una valoración polarográfica de una disolución de cadmio con cisteína. Los polarogramas, de impulsos diferencial DP con barrido catódico, muestran el pico de reducción del cadmio libre, a  $-0.71$  V, que disminuye a medida que se añade cisteína, al mismo tiempo aparece un pico alrededor de  $-0.84$  V (dependiendo de la concentración de ligando). Una vez que el aminoácido ha alcanzado una cierta

concentración aparece un tercer pico, a  $-0.61\text{V}$ , correspondiente a la reducción del cisteinato de mercurio.

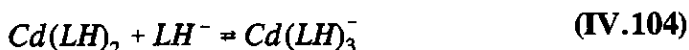
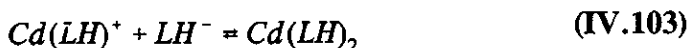
Se analizó la disminución del pico del metal libre así como el crecimiento del pico que aparece a  $-0.84\text{V}$  (fig. IV.22). Puede observarse que después de haberse añadido cantidades equimoleculares de cisteína, el pico correspondiente al ión libre desaparece, lo que hace pensar en una fácil formación del complejo 1:1 Cd-CySH. Posteriores adiciones de aminoácido resultan en un aumento del pico del complejo hasta alcanzar un máximo, aproximadamente, cuando la concentración de cisteína duplica a la de cadmio. A partir de esta concentración, la formación de complejos parece casi finalizada y, aparece entonces el pico correspondiente a la reducción del cisteinato de mercurio, como consecuencia del exceso no complejo de cisteína.

FIGURA IV.22

Valoración de una disolución de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $50\mu\text{M}$ ) con cisteína



Los resultados anteriores sugieren la formación de un complejo intermedio estable, de estequiometría 1:1, en equilibrio móvil con el complejo 1:2, así como la posibilidad de formación del complejo 1:3 :



Los esquemas (IV.102-IV.104) están de acuerdo con los propuestos por otros autores con otros metales, si bien las constantes de estabilidad no se han determinado, probablemente, debido a que la mayoría de los estudios se han realizado potenciométricamente en condiciones tales que dan lugar a precipitados.

Considerando que nuestro sistema se estudia en un intervalo de pH comprendido entre 7.5-8, la especie predominante es la forma monoaniónica  $LH^{-}$ , pudiendo despreciarse la formación de complejos con la forma neutra puesto que sería necesaria una concentración muy alta de dicha especie en relación a la forma aniónica.

Puesto que el anión implicado en la complejación corresponde al implicado en el segundo equilibrio de disociación, la coordinación del metal podría producirse a través del grupo ácido y el grupo amino libre o bien a través del grupo ácido y el grupo tiólico ionizado. Es más probable la coordinación a través del ácido y del tiol, ya que el cadmio es un ácido blando que coordina mejor con el azufre, base blanda, que con el nitrógeno, base dura.

Como el cadmio tiende a formar complejos lábiles, y una vez propuesto un modelo químico, su complejación con la cisteína puede estudiarse a partir del desplazamiento del potencial de pico de los complejos al variar la concentración de ligando. Obtenidas las constantes de estabilidad habrá que estudiar su

significado real pues no debe olvidarse que se ha utilizado el nitrato potásico como electrolito de fondo y por lo tanto hay que considerar la posible formación de complejos  $\text{Cd(II)-NO}_3$  y su influencia sobre los valores calculados.

Puesto que la cisteína, al igual que el resto de los aminoácidos, es un ácido débil, la concentración de ligando libre a considerar no va a ser igual a la analítica, habiéndose de tener en cuenta los equilibrios de disociación. En las condiciones de pH de nuestro estudio (7.5-8.0) se ha de considerar la constante de ionización (ec. (IV.7)) correspondiente al segundo equilibrio de ionización del aminoácido, ec. (IV.4).

Al llevar a cabo los balances de masa para metal y ligando, considerando que la formación de hidróxidos del metal es despreciable al pH de este estudio y teniendo presente que en las condiciones de trabajo en las que se realizaron las experiencias suponían un exceso de ligando respecto al metal, es decir  $C_L \gg C_M$ , se llega a [Vi92]:

$$[\text{LH}^-] = \frac{C_L}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2^*}} \quad (\text{IV.105})$$

donde  $C_L$  y  $C_M$  representan las concentraciones analíticas de cisteína y cadmio, respectivamente, y  $[\text{LH}^-]$  la concentración de ligando libre.

De acuerdo con el método general sugerido por Bond [Bo70] para el cálculo de los valores de las constantes de estabilidad, se han representado, para cada una de las fuerzas iónicas estudiadas,  $\log (\{F_0(\text{LH})\}-1)$  frente a  $\log[\text{LH}^-]$ , donde  $F_0(\text{LH})$  viene definida por la ecuación (III.14) y  $[\text{LH}^-]$  representa la concentración de ligando libre, ec. (IV.102). Los resultados obtenidos nos muestran que para bajas concentraciones de ligando, inferiores a  $2.5 \cdot 10^{-5}$ - $3.0 \cdot 10^{-5}$  M, se puede trazar una recta con una pendiente menor que dos (aproximadamente 1.7-1.9), mientras que para concentraciones superiores se puede trazar una con pendiente próxima a tres.

A partir de estas representaciones, parece claro que el complejo 1:2

predomina en casi todo el intervalo de concentraciones de ligando. Además, a bajas concentraciones se manifiesta también la presencia del complejo 1:1 y a valores más altos aparece un complejo de mayor orden, 1:3.

Las gráficas sugieren que no todas las especies se encuentran presentes en concentraciones significativas en todo el intervalo de concentraciones de ligando. Por lo tanto, el mero ajuste por mínimos cuadrados de todos los resultados no conducirá al resultado más fiable y se hace necesario un cálculo considerando el peso estadístico de los datos. Así por ejemplo, se puede considerar que a bajas concentraciones de ligando no se encuentran concentraciones significativas de complejo 1:3, mientras que a concentraciones más altas, el complejo 1:1 probablemente no exista.

El cálculo gráfico de Leden puede fácilmente adaptarse a la necesidad de un cálculo con peso estadístico de los datos. Las constantes aparentes B, C pueden obtenerse fácilmente a bajas concentraciones de ligando, donde ambos complejos se encuentran en concentraciones significativas, considerándose que no hay datos relevantes para complejos de mayor orden en este intervalo de concentraciones. Los puntos se ajustan satisfactoriamente mediante una ecuación cuadrática:

$$F_0 = 1 + B [LH^-] + C [LH^-]^2 \quad (\text{IV.106})$$

Para las concentraciones de ligando superiores se evidencia la presencia de un complejo de orden mayor. El ajuste de estos datos a una ecuación cúbica  $F_3[LH]$  permite obtener la constante D.

Respecto a la utilización de esta metodología considerando el peso estadístico de los datos, ha de indicarse que Hall, Slater y Bond [Bo70, HS68] estudiaron el sistema Sn-F<sup>-</sup> de este modo y, comparando el resultado aplicando el método gráfico con el obtenido mediante cálculos computacionales utilizando el método Marquardt refinado (empleando peso estadístico de los datos) observaron un resultado satisfactorio. Es decir, la comparación de la función  $F_0(X)$  experimental y la calculada condujo a valores perfectamente compatibles

dentro del error experimental

Addison y *col.* [Ad71] llevaron a cabo una extensa revisión bibliográfica de los aspectos estructurales de la capacidad coordinativa de los iones nitrato, deduciendo que la estructura bidentada se presenta más que la monodentada. Rodríguez Placeres y *col.* obtuvieron resultados similares con ambos complejos. El estudio del sistema Cd(II)-NaNO<sub>3</sub>-NaClO<sub>4</sub> por parte de estos autores [RB91] a distintas fuerzas iónicas propone la existencia de los complejos [Cd(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> y Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. De acuerdo con los valores de la función  $(F_0)_{[NO_3]=I}$  obtenidos por ellos se ha constatado que la función  $(F_0)_{[NO_3]=I}$  aumenta apreciablemente con la fuerza iónica, lo que supone, en general, una mayor diferencia entre las constantes aparentes (coeficientes B, C,...) y las verdaderas constantes de formación ( $\beta_1, \beta_2, \dots$ ).

Por lo tanto, por lo que respecta a nuestro sistema cisteína/cadmio, habrá que considerar un sistema mixto con el cisteinato y el nitrato como aniones complejantes. A partir de los datos obtenidos por Rodríguez-Placeres y *col.* se han extrapolado los valores de la función  $(F_0)_{[NO_3]=I}$  que le corresponderían a las fuerzas iónicas que son objeto de nuestro estudio (tabla IV.15).

**TABLA IV.15**  
Valores de la función  $(F_0)_{[NO_3]=I}$  en  
función de la fuerza iónica

I	$(F_0)_{[NO_3]=I}$
0.1	1.040
0.3	1.133
0.5	1.242
0.7	1.369
0.9	1.512
1.1	1.672
1.3	1.849



De acuerdo con estos resultados, la influencia del ión nitrato sobre los iones Cd(II) no será muy significativa en el caso de estudios de complejos de alta estabilidad y habrá que considerarla siempre en el análisis de sistemas coordinados de baja capacidad complejante dada su influencia en el numerador de la expresión de la función  $(F_0)'$ .

Considerando nuestro sistema mixto Cd(II)/CySH/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y en un intervalo de pH próximo a 7.8, la especie predominante es la forma monoaniónica LH<sup>-</sup>, y se puede despreciar la formación de complejos con la forma neutra puesto que sería necesaria una concentración muy alta de dicha especie en relación a la forma aniónica. Por lo tanto, se tiene un ligando bidentado, procedente de un electrolito 1:1 (H<sup>+</sup> + LH<sup>-</sup> ⇌ LH<sub>2</sub>) que en principio supondremos que puede formar complejos mono, di o tricoordinados, y un ligando monodentado Z procedente de un electrolito soporte 1:1 (KNO<sub>3</sub>) que únicamente puede formar complejos mono o dicoordinados, N<sub>i</sub>=3 y N<sub>j</sub>=2 y [Z]=I, de acuerdo con la ecuación (III.13) la función  $(F_0)'$  vendrá dada por:

$$(F_0)' = A + B[L^-] + C[L^-]^2 + D[L^-]^3 \quad (\text{IV.107})$$

donde:

$$A = \frac{\beta_{00} + \beta_{01}I + \beta_{02}I^2}{\beta_{00} + \beta_{01}I + \beta_{02}I^2} \quad (\text{IV.108})$$

$$B = \frac{-\beta_{01} - 2\beta_{02}I + \beta_{10} + \beta_{11}I + \beta_{12}I^2}{\beta_{00} + \beta_{01}I + \beta_{02}I^2} \quad (\text{IV.109})$$

$$C = \frac{\beta_{02} - \beta_{11} + 2\beta_{12}I + \beta_{20} + \beta_{21}I}{\beta_{00} + \beta_{01}I + \beta_{02}I^2} \quad (\text{IV.110})$$

$$D = \frac{\beta_{12} - \beta_{21} + \beta_{30}}{\beta_{00} + \beta_{01}I + \beta_{02}I^2} \quad (\text{IV.111})$$

El cálculo de B, C y D requiere, por lo tanto, el conocimiento de los

valores de la constantes de formación de los complejos mixtos ( $\beta_{11}$ ,  $\beta_{21}$  y  $\beta_{12}$ ) que, o bien se determinan experimentalmente o si no se puede obtener un valor aproximado a partir de una estimación basada en las ecuaciones de Watters y Dewitt [WD60] y conocidos los valores de las constantes  $\beta_{20}$ ,  $\beta_{02}$ ,  $\beta_{30}$  y  $\beta_{03}$ :

$$\beta_{11} = 2 \sqrt{\beta_{02} \beta_{20}} \quad (\text{IV.112})$$

$$\beta_{12} = 3 \sqrt[3]{\beta_{30}} \sqrt[3]{(\beta_{03})^2} \quad (\text{IV.113})$$

$$\beta_{21} = 3 \sqrt[3]{\beta_{03}} \sqrt[3]{(\beta_{30})^2} \quad (\text{IV.114})$$

Sobre la base de los estudios realizados por Rodríguez Placeres y *col.* [RD81], en la ecuación (IV.111)  $\beta_{01}$  y  $\beta_{02}$  pueden despreciarse frente a los valores de  $\beta_{10}$  y  $\beta_{11}$  respectivamente, ocurre lo mismo en la ecuación (IV.112) con  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$  frente a  $\beta_{21}$  y  $\beta_{02}$  frente a  $\beta_{20}$  y en la ecuación (IV.113)  $\beta_{21}$  frente a  $\beta_{30}$ , de modo que:

$$D \approx \frac{-\beta_{21} + \beta_{30}}{[F_0(NO_3^-)]} \quad (\text{IV.115})$$

$$C \approx \frac{\beta_{20} + \beta_{21} I}{[F_0(NO_3^-)]} \quad (\text{IV.116})$$

$$B \approx \frac{\beta_{10} + \beta_{11} I + \beta_{12} I^2}{[F_0(NO_3^-)]} \quad (\text{IV.117})$$

Comparando los valores de la función  $(F_0)_{[NO_3]=I}$  obtenidos a partir de los datos de Rodríguez Placeres y *col.* con los órdenes de magnitud de los valores de constantes aparentes del sistema Cd(II)-CySH, cabe esperar que la simple inclusión del valor de la función  $F_0(NO_3^-)$  en el denominador resulta suficiente a la hora de tener en cuenta la capacidad complejante del ión nitrato sobre los iones Cd(II) no siendo necesario conocer las constantes individuales.

No obstante hemos realizado un análisis de las distintas constantes que definen los valores B, C y D estimando la contribución de cada una de ellas sobre el valor total.

El valor de las constantes mixtas se ha aproximado basándose en las ecuaciones de Watters y Dewitt [WD60]. Además, se ha tenido en cuenta el valor de  $\beta_{03}$  estimado por Rodríguez Placeres y *col.* [RD81] en base a consideraciones estadísticas para el caso en que el nitrato actúe como monodentado y a fuerza iónica  $I=1.0m$ , obteniendo un valor de  $\beta_{03}=8.4 \cdot 10^{-3}$ .

De acuerdo con lo expuesto previamente, realizando cálculos con valores de constantes en los casos más desfavorables se ha llegado a la conclusión de que en el caso de las constantes D y C, las constantes mixtas no tienen peso alguno y se pueden obtener directamente las constantes de estabilidad del sistema Cd(II)-CySH:

$$\beta_{30} \approx D \cdot [F_0(NO_3^-)] \quad (IV.118)$$

$$\beta_{20} \approx C \cdot [F_0(NO_3^-)] \quad (IV.119)$$

sin embargo, en el caso de la constante B, a la hora de calcular la constante de estabilidad  $\beta_{10}$  se ha de tener en cuenta la constante mixta  $\beta_{11}$ , cuyo valor se estima mediante la ecuación (IV.114):

$$\beta_{10} \approx B \cdot [F_0(NO_3^-)] - 2I \sqrt{\beta_{02} \beta_{20}} \quad (IV.120)$$

Consecuentemente, las constantes de estabilidad del sistema Cd(II)-CySH que se obtienen aparecen en la tabla IV.16.

**TABLA IV.16**  
**Constantes de estabilidad de los complejos**  
**cisteína-cadmio a pH=7.8 y T=25°C**

c	log $\beta_{30}$	log $\beta_{20}$	log $\beta_{10}$
0.3	17.06 ± .03	12.39 ± .02	6.46 ± .8
0.5	16.98 ± .03	12.31 ± .4	6.14 ± .9
0.7	-	12.20 ± .05	5.64 ± .4
0.9	16.94 ± .02	12.54 ± .03	6.98 ± .4
1.1	17.22 ± .03	12.57 ± .01	6.06 ± .3
1.3	17.51 ± .02	12.91 ± .02	6.36 ± .9

**IV.6.2.4. Aplicación de la MSA al estudio de las constantes de estabilidad. Comparación con el modelo de Pitzer.**

Una vez obtenidos los valores de las constantes de estabilidad del sistema Cd(II)/CySH, se realiza el ajuste de dichas constantes de acuerdo con el modelo de Pitzer y de la MSA, para ello se ha preferido el uso de las constantes de formación consecutivas, relacionadas con las anteriores según:

$$\log K_1^T = \log \beta_1^T = \log K_1^* + \log Cd(LH)^+ - \log Cd^{2+} - \log LH^- \quad (IV.121)$$

$$\log K_2^T = \log \beta_2^T - \log \beta_1^T = \log K_2^* + \log Cd(LH)_2 - \log Cd(LH)^+ - \log LH^- \quad (IV.122)$$

$$\log K_3^T = \log \beta_3^T - \log \beta_2^T = \log K_3^* + \log Cd(LH)_3^- - \log Cd(LH)_2 - \log LH^- \quad (IV.123)$$

Por lo que se refiere al modelo de la MSA, los coeficientes de actividad de las especies iónicas se calculan a partir de las expresiones (II.82) y (II.88).

Igual que en los capítulos anteriores, puesto que en nuestro sistema el electrolito soporte se encuentra en concentración mucho mayor que la del aminoácido se puede considerar que las únicas densidades que contribuyen apreciablemente a los distintos parámetros a determinar son las de los iones del electrolito. De igual modo, el coeficiente de actividad de la especie neutra se considera linealmente dependiente de la concentración (ecuación (IV.9)).

En lo referente al diámetro de las distintos iones empleados, para el ión metálico se tomó el valor dado por Marcus,  $1.82\text{\AA}$ , mientras que para las especies cisteinato se utilizó el valor de  $3.26\text{\AA}$ , anteriormente utilizado en el estudio de las constantes de ionización de la cisteína y con el que se obtenían buenos resultados. Respecto a las especies complejas  $\text{CdL}^+$  y  $\text{CdL}_3^-$ , se tomó como valor inicial la suma de los diámetros de las especies individuales y posteriormente se optimizaron, resultando los valores de  $7.5\text{\AA}$  y  $6.6\text{\AA}$  respectivamente.

En cuanto a los diámetros de los iones que constituyen el electrolito  $\text{KNO}_3$  se utilizaron los diámetros anteriormente empleados en los cálculos con la MSA, el diámetro cristalino de Pauling  $2.66\text{\AA}$  para el ión potasio y  $3.774\text{\AA}$  para el anión nitrato.

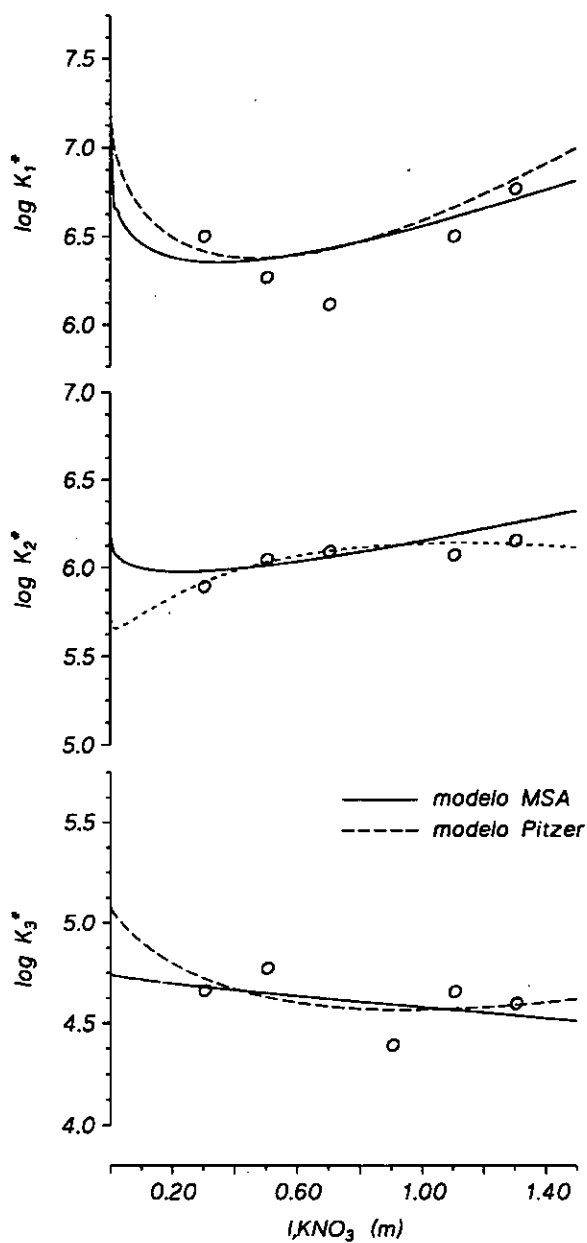
De acuerdo con las ecuaciones de Pitzer, la ecuación de ajuste será la indicada en la tabla IV.10 como modelo I, ec. (IV.88), en la que no se tendrá en cuenta el término cuadrático.

En la figura IV.23 se muestran las curvas de ajuste para ambos modelos.

A la vista de la figura se observa que la MSA da lugar a curvas típicas mientras que el modelo de Pitzer puede conducir a curvas cuyo significado físico está poco claro.

FIGURA IV.23

Ajuste de los datos experimentales de las constantes de estabilidad del sistema cisteína-cadmio aplicando: (a) modelo MSA; (b) modelo Pitzer



En la tabla IV.17 se dan las constantes termodinámicas obtenidas aplicando ambos modelos.

**TABLA IV.17**

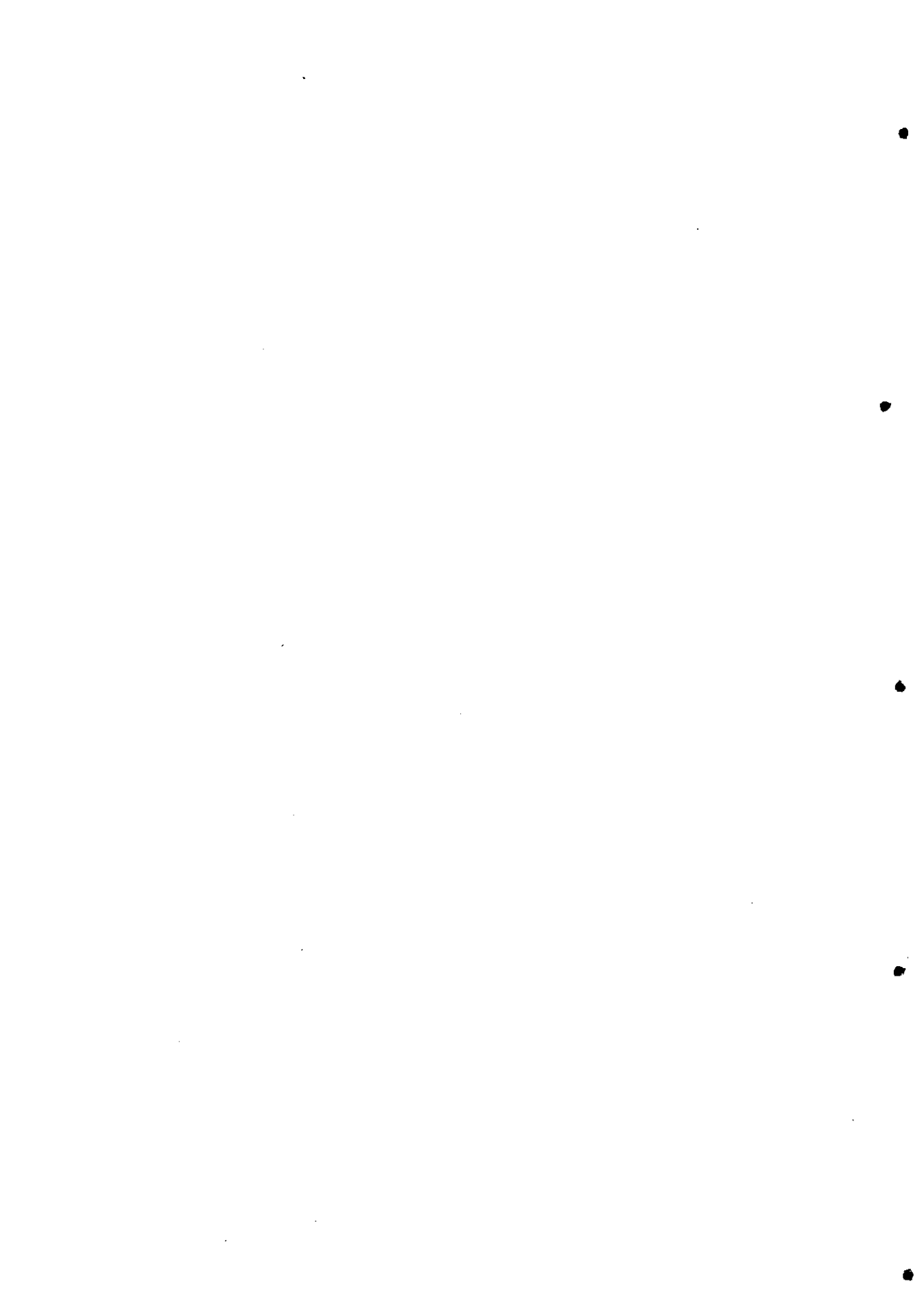
*Constantes de estabilidad termodinámicas obtenidas aplicando:*

*(a) modelo MSA; (b) modelo Pitzer*

	$\log K_1^T$	$\log K_2^T$	$\log K_3^T$
<b>Modelo MSA</b>	7.39±0.03	6.21±0.08	4.74±0.16
<b>Modelo Pitzer</b>	7.23±1.6	5.72±0.2	5.07±0.9

## *V. Conclusiones*





# V

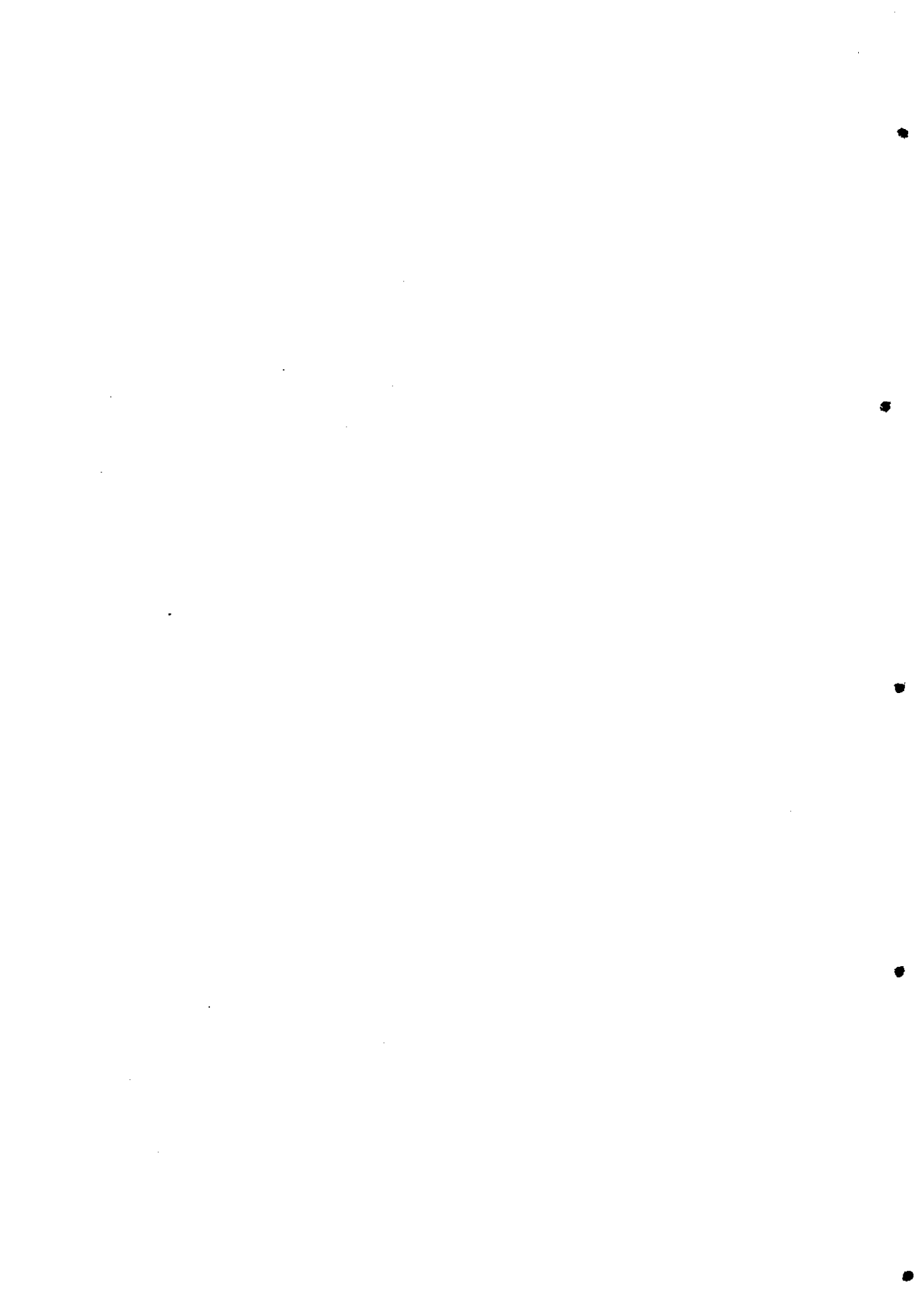
---

## Conclusiones

- 1 Se ha aplicado la teoría MSA (mean spherical approximation) al estudio del efecto de la fuerza iónica sobre la constante estequiométrica asociada a diferentes tipos de equilibrio lo que da lugar a una serie de ecuaciones implícitas en la fuerza iónica a diferencia de los procedimientos habituales que conducen a funciones explícitas de dicha magnitud con parámetros lineales.*
- 2 Se ha puesto a punto un procedimiento de cálculo mediante la aplicación del método de Newton-Raphson que conduce a tablas de valores  $pK^*$  vs.  $I$ . Las gráficas asociadas a dichas tablas ajustan perfectamente los datos experimentales dentro del error asociado a la metodología experimental.*

- 3 *Aunque la MSA conduce a ecuaciones que ajustan perfectamente los datos experimentales de manera análoga a como lo hacen distintas ecuaciones basadas en diferentes términos de la fuerza iónica, la aplicación de dicha teoría posee un claro atractivo frente a los modelos semiempíricos que conducen a términos en la fuerza iónica cuyos coeficientes no poseen interpretación teórica clara, dado que maneja directamente los conceptos de diámetro y carga eléctrica como parámetros.*
- 4 *El estudio de la influencia del diámetro de los iones en la aplicación de la MSA pone de manifiesto que no se observa un efecto importante para el caso de los iones que intervienen en el equilibrio y poco importante para los del electrolito soporte (éste último modelizado con diferentes aproximaciones empleadas por distintos autores). Para las especies en el equilibrio, el radio de Van der Waals de los diferentes aminoácidos es perfectamente válido.*
- 5 *El análisis de la influencia del término de esferas rígidas evidencia la proporcionalidad de dicho factor con la fuerza iónica de la disolución en los intervalos de fuerza iónica analizados.*
- 6 *Aunque la ley límite de Debye-Hückel es la relación teórica admitida como correcta a altas diluciones para el  $\log \gamma_{\pm}$ , la utilización de una ecuación basada en modelos de cuasi-red permite obtener expresiones de  $pK'$  que reproducen excelentemente bien los datos experimentales en el intervalo de fuerza iónica estudiado. Aunque la extrapolación a  $I \rightarrow 0$  no se realiza sobre la base de la ecuación de Debye-Hückel, los valores obtenidos en este estudio considerando ambas aproximaciones, conducen a valores perfectamente compatibles en la mayoría de los casos. La utilización de dicha ecuación en regiones alejadas del límite de alta dilución está perfectamente justificado teóricamente como alternativa a modificaciones que añaden términos empíricos de la fuerza iónica o incluso la propia MSA.*

## *VI. Bibliografía*



# VI

---

## *Bibliografía*

- [Ad71] Addison, *Q. Rev. Chem. Soc.* **25**, 289, (1971).
- [AC83] Arnold, A.P.; Canty, A.J.; *Can. J. Chem.*, **61**, 1428, (1983).
- [AK94] Anderegg, G., Kholeif, S., *Talanta*, **41** (9), 1507, (1994).
- [An93] Anderegg, G.; *Talanta*, **40**(2), 243, (1993).
- [AS84] Albert, A., Serjeant, E.P., *The determination of Ionization Constants*, 3<sup>a</sup> ed., Ed. Chapman & Hall, Londres, 1984.
- [BA88] Benzakour, J.; Antonetti, G.; Ferroni, G.; *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **97**, 541, (1988).
- [BA93] Brandariz, I.; Arce, F.; Armesto, X.L.; Penedo, F.; Sastre de Vicente, M.; *Monatsh. Chem.* **124**, 249, (1993).
- [BC82] Bizri, Y.; Cromer-Morin, M.; Scharff, J.P.; *J. Chem. Res.*, 192, (1982).
- [BC85] Benhallam, R.; Collange, E.; Pâris, M.R.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1159, (1985).
- [Be95] Berthon, G., *Pure and Appl. Chem.* **67** (7), 1117, (1995).
- [BE37] Borsook, H.; Ellis, E.L.; Huffman, H.M.; *J. Biol. Chem.*, **117**, 281, (1937).

- [BF93] **Brandariz, L.; Fiol, S.; Herrero, R.; Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M.;** *J. Chem. Eng. Data* **38**, 531, (1993).
- [BF95a] **Brandariz, L.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M.;** *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (5), 749, (1995).
- [BF95b] **Brandariz, L.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M.;** *J. Solution Chem.*, **24** (10), 1051, (1995).
- [BG88] **Bratos, S.; Guisani, Y.; Guillot, B.;** *Chemical Reactivity in Liquids: Fundamental Aspects*, pp 241-253, Ed. Plenum, New York, USA, 1988.
- [BH76] **Bianco, P.; Haladjian, J.; Pilard, R.;** *J. Electroanal. Chem.*, **72**, 341, (1976).
- [BH77] **Blum, L.; Høye, J. S.;** *J. Phys. Chem.* **81** (13), 1311, (1977).
- [BH93] **Brandariz, L.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M.;** *J. Chim. Phys.* **90**, 63, (1993).
- [Bl75] **Blum, L.;** *Mol. Phys.* **30** (5), 1529, (1975).
- [Bo64] **Bondi, A.;** *Phys. Chem.* **68** (3), 441, (1964).
- [Bo70] **Bond, A.M.;** *Coord. Chem. Rev.* **6**, 377, (1971).
- [BO87] **Braibante, A.; Ostaroli, G.; Paoletti, P.; Peñit, D.; Sammartano, S.;** *Pure Appl. Chem.* **59** (12), 1721, (1987).
- [BR81] **Barrera, M.; Rodríguez-Placeres, J.C.; García, J.E.; Arévalo, A.;** *An. Quím.* **77**, 194, (1981).
- [Br42] **Brdicka, R.;** *Z. Electrochem.*, **48**, 278, (1942).
- [Br94] **Brandariz, L.;** *Teorías de Interacción Iónica y Equilibrio Químico: Estudio de la Protonación de Aminoácidos en Medios Salinos*. Tesis Doctoral. La Coruña, 1994.
- [BS85] **Brown, P.L.; Sylva, R.N.; Ellis, J.;** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **723**, (1985).
- [Bu90] **Burger, K.;** *Biocoordination Chemistry*. Ed. Ellis Horwood, Chichester, Inglaterra, (1990).
- [BV83] **Bagiyan, G.A.; Valeen, A.K.; Koroleva, Soroka, N.V.;** *Russ. J. Inorg. Chem.*, **28**, 1142, (1983).

- [CC92] **Cuesta, M.; Contreras, A.M.; Velázquez, R.M.; Rodríguez-Placeres, J.C.;** *XXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química*. Comunicación 10-C-29. Torremolinos, (1992).
- [CC95] **Chen, J.F.; Choppin, G.R.;** *J. Solution Chem.* **24** (5), 465, (1995).
- [CE43] **Cohn, E.J.; Edsall, J.T.;** *Proteins, Acids, and Peptides*, Cap. 4, Ed. Reinhold Pub. Corp., New York, 1943.
- [CH71] **Clement, C.H.; Hartz, T.P.;** *J. Chem. Educ.*, **48**(6), 395, (1971).
- [CM65] **Conley, H.L.; Martin, R.B.;** *J. Phys. Chem.*, **69**, 2923, (1965).
- [CM69a] **Coates, E.; Marsden, C.G.; Rigg, B.;** *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 863, (1969).
- [CM69b] **Coates, E.; Marsden, C.G.; Rigg, B.;** *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3032, (1969).
- [Co69] **Convigton, A.K.;** *Ion Selective Electrodes*, Ed. R.A.Dust, N.B.S. Spec. Publ., No 314, Washington, D.C., 1969.
- [Co87] **Corti, H. R.;** *J. Phys. Chem.* **91**, 686, (1987).
- [Cr69] **Crow, D.R.;** *Polarography of Metal Complexes*. Ed. Academic Press Inc. Ltd., Londres, 1969.
- [CS86] **Correia dos Santos, M.M.; Simões Gonçalves, M.L.S.;** *J. Electroanal. Chem.* **208**, 137, (1986).
- [CS89] **Casale, A.; de Stefano, C.; Sammartano, S.; Daniele, P.G.;** *Talanta*, **36**(9), 903, (1989).
- [CT92] **Cartailler, T.; Turq, P.; Blum, L.; Condamine, N.;** *J. Phys. Chem.* **96**, 6766, (1992).
- [CW76] **Corrie, A.M.; Walker, M.D.; Williams, D.R.;** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1012, (1976).
- [CW91] **Clegg, S.L.; Whitfield, M.;** en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Cap. 6, K. Pitzer (ed.), CRC Press, Boca Ratón, Florida, USA, 1991.
- [Da92] **Davies, C.W.;** *Ionic Association*, Cap. 3, Ed. Butterworths, Londres, 1992.
- [DF64] **Doornbos, D. A.; Faber, J. S.;** *Pharm. Weekblad*, **99**, 289, (1964).



- [DH51] **DeFord, D.D.; Hume, D.N.**; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4699 (1951).
- [Di79] **Díaz Peña, M.**, *Termodinámica Estadística*. Ed. Alhambra. Madrid, 1979.
- [EG80] **Ebeling, W.; Grigo, M.**; *Ann. Phys (Leipzig)*. **37**, 21, (1980).
- [EG82] **Ebeling, W.; Grigo, M.**; *J. Sol. Chem.*, **11** (3), 151, (1982).
- [EW58] **Edsall, J.T.; Wyman, J.**; *Biophysical Chemistry*, Vol. 1, Cap. 5, Ed. Academic Press, New York, USA, 1958.
- [FA92] **Fiol, S.; Arce, F; Armesto, X.L.; Penedo, F.; Sastre de Vicente, M.**; *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 469, (1992).
- [FB64] **Fischer, R.; Byé, J.**; *Mémoires Présentés a la Société Chimique Française* 2920, (1964).
- [FB93a] **Fiol, S.; Brandariz, L; Armesto, X.L.; Arce, F.; Sastre de Vicente, M.**; *Ann. Chim.(Rome)* **83**, 175, (1993).
- [FB94] **Fiol, S.; Brandariz, L; Herrero, R.; Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M.**; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (2), 164, (1994).
- [FB95a] **Fiol, S.; Brandariz, L; Herrero, R.; Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M.**; *J. Chem. Eng. Data* **40** (1), 117, (1995).
- [FB95b] **Fiol, S.; Brandariz, L; Sastre de Vicente, M.**; *Talanta* **42** (6), 797, (1995).
- [FB95c] **Fiol, S.; Brandariz, L; Sastre de Vicente, M.**; *Mar. Chem.*, **49**, 215, (1995).
- [FB95d] **Fiol, S.; Brandariz, L; Herrero, R.; Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M.**; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (3), 137, (1995).
- [FH85] **de la Fuente García, M.P.; Herráez Zarza; M.A.; González Hernández, J.L.**; *Acta Científica Compostelana*, **22**(1), 257, (1985).
- [Fi94] **Fiol, S.**; *Aplicación de las Ecuaciones de Pitzer a Equilibrios Ácido-Base: Estudio de la ionización de Aminoácidos en Agua de Mar Sintética*. Tesis Doctoral. La Coruña, 1994.
- [Fr85] **Friedman, H. L.**; *A Course in Statistical Mechanics*. Prentice-Hall. New Jersey, 1985.
- [Ga94] **Galus, Z.**, *Fundamentals of electrochemical Analysis*. Ed. Ellis Horwood Ltd., Polonia, 1994.

- [GG88] Guisani, Y.; Guillot, B.; Bratos, S.; *J. Chem. Phys.* **88** (9), (1988).
- [GN55] Grafius, M.A.; Neilands, J.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3389, (1955).
- [Go56] Gorin, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 767, (1956).
- [GS79] Gergely, A.; Sóvágó, L.; *Met. Ions Biol. Syst.* **9**, 77, (1979).
- [GT55] Guggenheim, L.A.; Turgeon, J.C.; *Trans. Faraday Soc.* **51**, 747, (1955).
- [GW72] Graham, R.D.; Williams, D.R.; Yeo, P.A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1876, (1972).
- [HA92] Herrero, R.; Armesto, X.L.; Arce, F.; Sastre de Vicente, M.; *J. Solution Chem.* **21** (11), 1185, (1992).
- [HB93a] Herrero, R.; Brandariz, L.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **58**, 1269, (1993).
- [HB93b] Herrero, R.; Brandariz, L.; Sastre de Vicente, M.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1), 59, (1993).
- [HB93c] Herrero, R.; Brandariz, L.; Fiol, S.; Vilarriño, T.; Sastre de Vicente, M.; *An. Quím.* **89** (5), 602, (1993).
- [Hi86] Hill, T.L.; *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Ed. Dover, New York, USA, 1986.
- [HK66] Heyrovsky, J.; Kuta, J.; *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, (1966).
- [HO58] Harned, H.S.; Owen, B.B.; *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold Publishing Corporation, Chapman and Hall: London, 1958.
- [HP67] Hay, R.W.; Porter, L.J.; *Aust. J. Chem.* **20**, 675, (1967).
- [HS68] Hall, F.M.; Slater, S.J.; *Australian J. Chem.* **21**, 2663, (1968).
- [HS83] Harman, B.; Sovago, L.; *Inorg. Chim. Acta*, **80**, 75, (1983).
- [HS76] Hojo, I.; Sugiura, L.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 641, (1976).
- [HV73] Heyrovsky, J.; Vavricka, S.; Heyrovsky, R.; *Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, **46**, 391, (1973).
- [HW72] Hamer, W.J.; Wu, Y.C.J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 1047, (1972)

- [JB72] Jung, G.; Breitmaier, E.; Voelter, W.; *Eur. J. Biochem.*, **24**, 438, (1972).
- [JG95] Jensen, S.M.; Gordon, M.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8159, (1985).
- [JI81] Jawaid, M.; Ingman, F.; *Talanta*, **28**, 137, (1981).
- [JW72] Jameson, R.F.; Wilson, M.F.; *J. Chem. Soc. Dalton*, 2607, (1972).
- [Ka85] Karelson, M.M.; *Org. Reactivity*, **223** (79), 387, (1985).
- [Ki35] Kirkwood, J.G.; *J. Chem. Phys.*, **75**, 4060, (1935).
- [Ki37] Kielland, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1675, (1937).
- [KL78] Kelley, B.P.; Lilley, T.H.; *J. Chem. Soc. Faraday I*, **74**, 2771, (1978).
- [KM95] Kron, I.; Marshall, S.L.; May, P.M.; Hefter, G.; Königsberger, E.; *Monatsh. Chem.* **126**, 819, (1995).
- [KP83] Kusalik, P.G.; Patey, G.N.; *J. Chem. Phys.* **79** (9), 4468, (1983).
- [KS91] Kiss, T.; Sóvágó, I.; Gergely, A.; *Pure and Appl. Chem.* **63** (4), 597, (1991).
- [LB73] Van der Linden, W.E.; Beers, C.; *Anal. Chim. Acta*, **68**, 143, (1973).
- [Le76] Leyendekkers, J.V.; *Thermodynamics of Seawater as a multicomponent electrolyte solution*. Parte 1. Marine Science. Series Editor Donald W. Hood. Volumen 3. Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1976.
- [Le83] Lee, L.L.; *J. Phys. Chem.* **78**, 5270, (1983).
- [Le88] Lee, L.L.; *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluid*. Butterworths Series in Chemical Engineering. Cap. XII. USA, 1988.
- [Li88] Lilley, T.H.; *Thermodynamic of Peptides and Model Systems*, Ed. M.N. Jones, Studies in Modern Thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [LM55] Li, N.C.; Manning, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5225, (1955).
- [LM64] Lenz, G.R.; Martell, A.E.; *Biochemistry*, **3**, 745, (1964).
- [Lo89] Lobo, V.M.M.; *Handbook of Electrolyte Solutions*. **41**. Elsevier Science Publishers. B.V., Amsterdam, 1989.
- [Ma70] Macintyre, F.; *Mar. Chem.* **4**, 164, (1970).

- [Ma88] Marcus, Y.; *Chem. Rev.* **88**, 1475, (1988).
- [MB71] Masterton, W.L.; Bolokofsky, D.; Lee, T.P.; *J. Phys. Chem.* **75** (18), 2809, (1971).
- [MC81] Maslowska, J.; Chruscinski, L.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3398, (1981).
- [Me86] Meyer, A. Y.; *Chem. Soc. Rev.* **15**, 449, (1986).
- [MH87] Maeda, M.; Hisada, O.; Kinjo, Y.; Ito, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (9), 3233, (1987).
- [MM72] McAuliffe, C.A.; Murray, S.C.; *Inorg. Chem. Acta Rev.* **6**, 103, (1972).
- [MS91] Morales, R.; Sanz, M.T.; Rodríguez-Placeres, J.C.; García, F.J.; *An. Quim.* **87**, 638, (1991).
- [MW82] May, P.M.; Williams, D.R.; Linder, P.W.; Torrington, R.G.; *Talanta*, **29**, 249, (1982).
- [Na82] Napoli, A.; *Ann. Chim. (Rome)*, **72**, 575, (1972).
- [NM82] Nourmand, M.; Meissami, N.; *Polyhedron*, **1**, 537, (1982).
- [NM83] Nourmand, M.; Meissami, N.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1529, (1983).
- [NP71] Natusch, D.F.S.; Porter, L.J.; *J. Chem. Soc. (A)* 2527, (1971).
- [OM93] Outhwaite, C.W.; Molero, M.; Bhuiyan, L.B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (9), 1315, (1993).
- [Ou75] Outhwaite, C.W.; *Statistical Mechanics*. Specialist periodical reports. Vol. 2, cap. 3. The Chemical Society. London, 1975.
- [PA] Penedo, F.; Arce, F.; resultados no publicados.
- [PB79] Pillai, L.; Boss, R.D.; Greenberg, M.S.; *J. Sol. Chem.*, **8**, 635, (1979).
- [Pe73] Pearson, R.G. (ed.); *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson, and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1973.
- [PH94] Pratt, L.R.; Hummer, G.; García A.E.; *Biophys. Chem.* **51**, 147, (1994).
- [Pi73] Pitzer, K.S.; *J. Phys. Chem.* **77**(2), 268, (1973).
- [Pi91] Pitzer, K.S.; *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. Cap.3. 2ªed. Edition. CRC Press. USA, 1991.

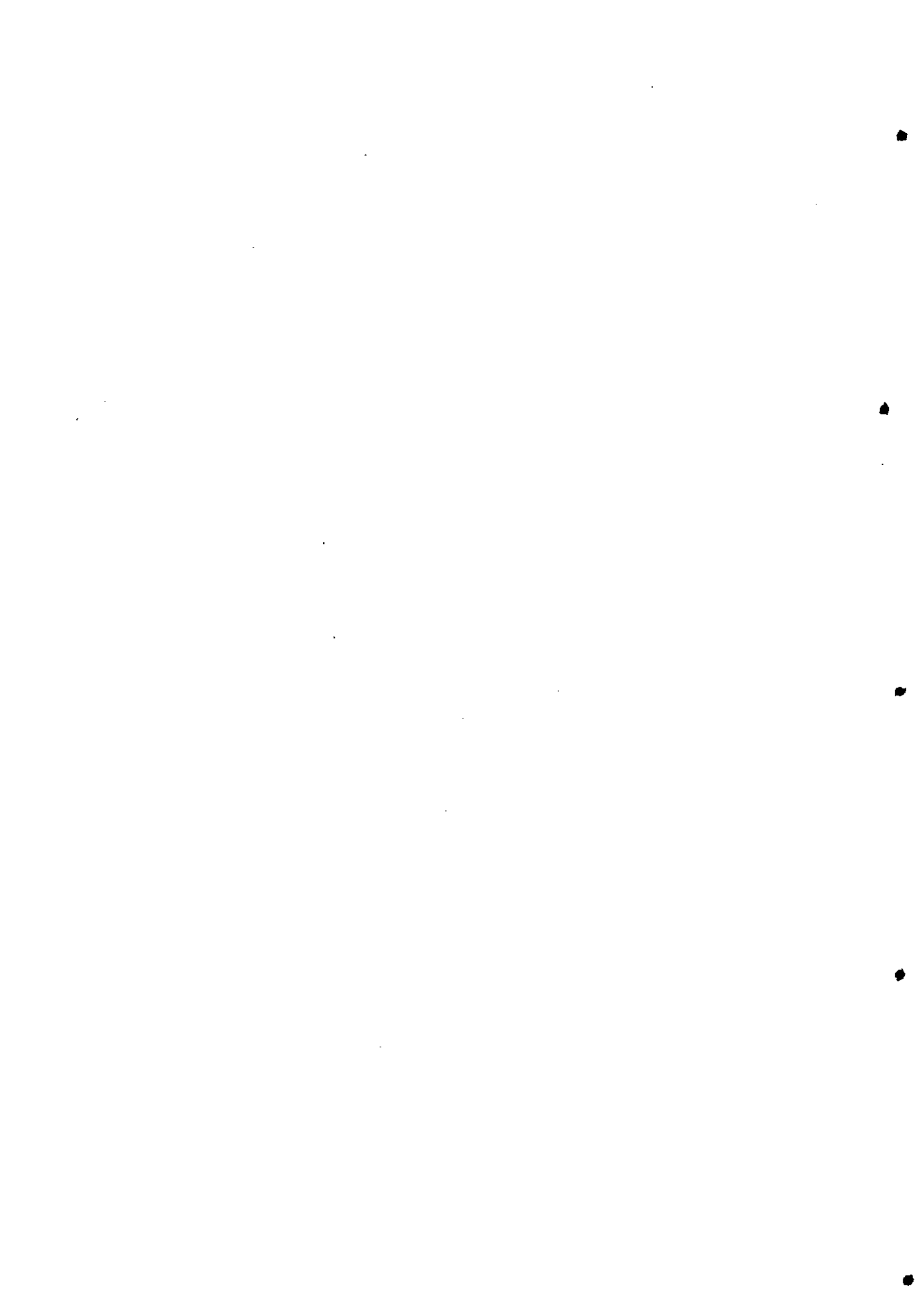
- [PM74] Pitzer, K.S.; Mayorga, G.; *J. Sol. Chem.* **3**, 539, (1974).
- [PR83] Pérez, M.; Ruíz, G.; Rodríguez-Placeres, J.C.; Arévalo, A., *An. Quím.* **79**, 643, (1983).
- [PS68] Perrin, D.D.; Sayce, Y.C.; *J. Chem. Soc. (A) Inorg. Phys. Theor.* **53**, (1968).
- [RA91a] Ruíz, G.; Alloza, A.M.; Segura, J.; Rodríguez-Placeres, J.C.; Borges, T.M.; *An. Quím.* **87**, 153, (1991).
- [RA91b] Ruíz, G.; Alloza, A.M.; Lemus, M.; Rodríguez-Placeres, J.C.; *An. Quím.* **87**, 873, (1991).
- [RA91] Rodríguez-Placeres, J.C.; Alloza, A.M.; Borges, T.M.; Ruíz, G.; *An. Quím.* **87**, 10, (1991).
- [RB84] Rodríguez-Placeres, J.C.; Barrera, M.; Fernández, R.M.; Arévalo, A.; *J. Electroanal. Chem.* **169**, 69, (1984).
- [RB91] Rodríguez-Placeres, J.C.; Barrera, M.; Borges, T.M.; Llorente, M.L.; *An. Quím.* **87**, 31, (1991).
- [RC72] Rassaiah, J.C.; Card, D.N.; Valleau, J.P.; *J. Chem. Phys.* **56** (1), 248, (1972).
- [RC91] Rodríguez-Placeres, J.C.; Cuesta, M.; Ruíz, G.; Alloza, A.M.; *An. Quím.* **87**, 405, (1991).
- [RD81] Rodríguez-Placeres, J.C.; Darias, J.; Arévalo, A.; *An. Quím.* **77**, 176, (1981).
- [RF75] Rabenstein, D.L.; Fairhurst, M.T.; *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2086, (1975).
- [RK72] Ramanathan, P.S.; Krishnan, C.V.; Friedman, H.L.; *J. Solution Chem.* **1**, 237, (1972).
- [RR81] Reid, R.S.; Rabenstein, D.L.; *Can. J. Chem.* **59**, 1505, (1981).
- [RR87] Ruíz, G.; Rodríguez-Placeres, J.C.; Ramos, F.; Arévalo, A.; *An. Quím.* **83**, 251, (1987).
- [RS59] Robinson, R.A.; Stokes, R.H.; *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London, 1959.
- [SB65] Shindo, H.; Brown, T.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1904, (1965).

- [SB89] **Sánchez-Castro, C.; Blum, L.**; *J. Phys. Chem.* **93**, 7478, (1989).
- [Sc61] **Scatchard, G.**; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2636, (1961).
- [SC84] **Simões Gonçalves, M.L.S.; Correia dos Santos, M.M.**; *J. Electroanal. Chem.* **163**, 315, (1984).
- [SC85] **Simões Gonçalves, M.L.S.; Correia dos Santos, M.M.**; *J. Electroanal. Chem.* **187**, 333, (1985).
- [SD75] **Sze, Y.K.; Davies, A.R.; Neville, G.A.**; *Inorg. Chem.* **4**, 163, (1965).
- [Se84] **Serjeant, E.P.**; *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, Ed. Wiley, New York, USA, 1984.
- [SG79] **Sóvágó, L.; Gergely, A.; Harman, B.; Kiss, T.**; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 1629, (1979).
- [SK56] **Sakakibara, E.; Katsumata, M.**; *Saikagaku*, **27**, 771 (1956).
- [Si58] **Sillen, L.G.**; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 176, (1958).
- [Si79] **Sigel, H.**; *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 9. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1979.
- [SL83] **Strand, R.; Lund, W.; Aaseth, J.**; *J. Inorg. Biochem.* **19**, 301, (1983).
- [SL93] **Sastre de Vicente, M.E.; López Fonseca, J.M.**; *Métodos voltamétricos. Aplicación al estudio de reacciones electroquímicas complejas*. Monografía 14., Servicio de Publicaciones da Universidade da Coruña, La Coruña, 1993.
- [SL94] **Sun, T.; Lénard, J.L.; Teja, A.S.**; *J. Phys. Chem.* **98**, 6870, (1994).
- [SM61] **Schaap, W.B.; McMasters, D.L.**; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4699, (1961).
- [Sn84] **Snyder, J.** *Biol. Chem.* **259** (12), 7468, (1984).
- [SN85a] **Söhnel, O.; Novotny, P.**; *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*. Elsevier Science, Amsterdam, 1985.
- [SN85b] **Sharma C.L.; Narvi, S.S.**; *Thermochim. Acta*, **90**, 1, (1985).
- [Sh89] **Shoukry, M.**; *Talanta*, **36**, 1151, (1989).
- [SR73] **Srivastava, S.K.; Raju, E.V.; Mathor, H.B.**; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 253, (1973).

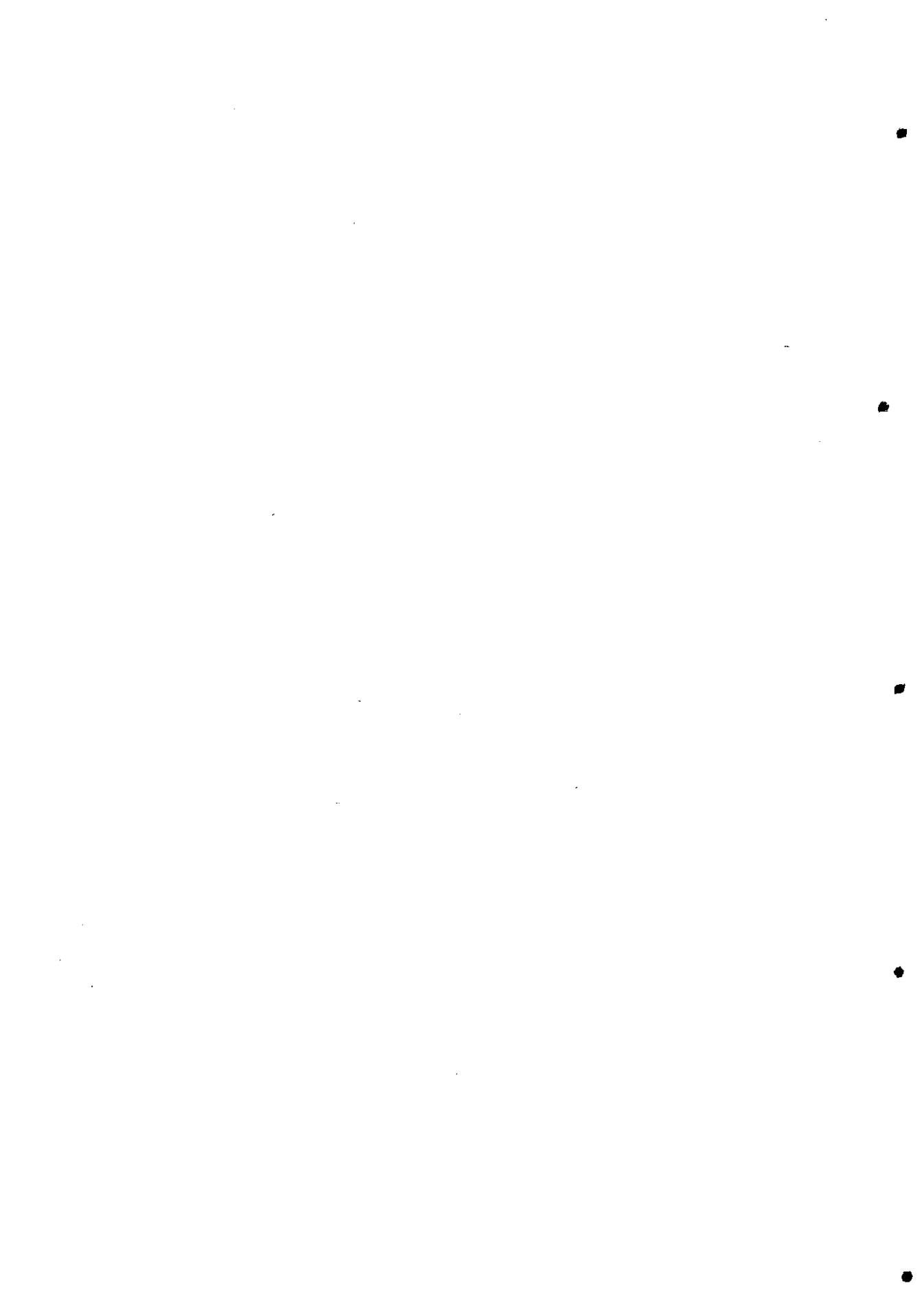
- [SR91] **Shishin, L.P.; Rubchevskaya, L.A.**; *Krasnoyarsk Civil Engineering Institute. Traducido de Élektrokhimiya* **27** (9), 1123, (1991).
- [St78] **Stillinger, F.H.**; *Theoretical Chemistry. Advanced and Perspectives*; Eyring, H.; Henderson, D.: Eds. Academic New York, vol. 3, pag. 177-234, New York, 1978.
- [St91a] **Stokes, R.H.**; en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Cap. 1, K. Pitzer (ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1991.
- [St91b] **Stulíková, M.**; *Talanta*, **38**(7), 805, (1991).
- [SV82] **Simões Gonçalves, M.L.S.; Valenta, P.**; *J. Electroanal. Chem.* **132**, 357, (1982).
- [SV83] **Simões Gonçalves, M.L.S.; Valenta, P.; Nürnberg, H.W.**; *J. Electroanal. Chem.* **149**, 249, (1983).
- [SY70] **Sigiura, Y.; Yokayama, A.; Tanaka, H.**; *Chem. Pharm. Bull.* **18**, 693, (1970).
- [TB77] **Triolo, R.; Blum, L.; Floriano, M. A.**; *J. Phys. Chem.* **67** (12), 5956, (1977).
- [TB78] **Triolo, R.; Blum, L.; Floriano, M.A.**; *J. Phys. Chem.* **82** (12), 1368, (1978).
- [TB92] **Turq, P.; Barthel, J.; Chemla, M.**; *Transport, Relaxation and Kinetic Processes in Electrolyte Solutions. Lectures Notes in Chemistry* 57. Cap. 4. Springer-Verlag. Berlín, 1992.
- [TG76] **Triolo, R.; Grigera, J.R.; Blum, L.**; *J. Phys. Chem.* **80** (17), 1858, (1976).
- [TH85] **Theodorou, V.; Hadjiliadis, N.**; *Polyhedron*, **4**, 1283, (1985).
- [TP95] **Tawa, G.L.; Pratt, L.R.**; *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 1625, (1995).
- [VB93] **Vilariño, T.; Brandariz, I.; Fiol, S.; López Fonseca, J.; Sastre de Vicente, M.**; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **102** (11-12), 699, (1993).
- [Vi92] **Vilariño, T.**; *Determinación de las constantes de estabilidad del sistema cisteína-Cd<sup>2+</sup> en condiciones de pH y fuerza iónica típicas de agua de mar.* Tesina de Licenciatura. Universidad de La Coruña, 1992.
- [VS85] **Vacca, A.; Sabatini, A.**; *Miniquad and Miniquiv en Computational Methods for the Determination of Formation Constants.* D.J. Legget (ed.), Plenum, New York, 1985.

- [WB82] Watanasiri, S.; Brulé, M.R.; Lee, L.L.; *J. Phys. Chem.* **86**, 292, (1982).
- [WD60] Watters, J.I.; Dewitt, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1333, (1960).
- [We86] Weast, R.C. (ed.); *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 67th Edition. CRC Press, Inc. USA, 1986.
- [We91] Wells, A.F.; *Structural Inorganic Chemistry*, 5ª ed., Ed. Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [WI64] Wrathall, D.P.; Izatt, R.M.; Christensen, J.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4779, (1964).
- [WL72] Waisman, E.; Lebowitz, J.L.; *J. Chem. Phys.*, **56**, 3093, (1972).
- [WL74] Walters, D.B.; Leyden, D.E.; *Anal. Chim. Acta*, **72**, 275, (1974).
- [WR68] Wu, Y.C.; Rush, R.M.; Scatchard, G.; *J. Phys. Chem.* **72** (12), 4048, (1968).
- [WR69] Wu, Y.C.; Rush, R.M.; Scatchard, G.; *J. Phys. Chem.* **73** (6), 2047, (1969).
- [WW74] Walker, M.D.; Williams, D.R.; *J. Chem. Soc. Dalton*, 1012, (1976).
- [WZ89] Wagner-Ross, L.; Zahn, H.; Sequaris, J.M.; Valenta, P.; *Toxic. and Environ. Chem.* **22**, 77, (1989).
- [ZK75] Zegzhda, G.D.; Kabanova, V.N.; Tulyupa, F.M.; *Russian J. Inorg. Chem.* **20** (9), 1289, (1975).





## *VII. Apéndices*



# VII.1

---

## *Determinación polarográfica de constantes de estabilidad de complejos metálicos*

Los estudios polarográficos de estabilidad de complejos metálicos conllevan la determinación de desplazamientos de potenciales de semionda o de corrientes de difusión de los iones metálicos en presencia de cantidades crecientes de ligandos complejantes [HK66, Cr69, Ga94].

En el caso de coexistir en disolución varios complejos  $ML^{n+}$ ,  $ML_2^{n+}$ , ...,  $ML_j^{n+}$  generalmente sus constantes de estabilidad son muy parecidas de modo que todos los complejos se encuentran en equilibrio entre sí -equilibrios consecutivos- y en el proceso de reducción es imposible determinar cual de las especies es la que está implicada en el proceso de transferencia de carga.

El primer tratamiento matemático de los datos polarográficos para la determinación de constantes de formación de equilibrios consecutivos de complejos fue descrito con detalle por DeFord y Hume en 1951 [DH51], haciendo uso de la aproximación gráfica tipo Leden [DH51, Cr69].

Las constantes de estabilidad consecutivas de los equilibrios mencionados anteriormente tienen la forma:

$$K_j = \frac{[ML_j^{n+}]}{[L][ML_{j-1}^{n+}]} \quad (\text{VII.1})$$

Teniendo en cuenta que la constante de estabilidad global de un complejo coordinado con  $j$  ligandos se expresa como:

$$\beta_j = K_1 K_2 \dots K_j = \frac{[ML_j^{n+}]}{[M^{n+}][L]^j} \quad (\text{VII.2})$$

se puede escribir la concentración total del ión metálico sobre la superficie electródica en función de todas las constantes de estabilidad:

$$[M^{n+}]_0^T = \frac{[M^{n+}]_0 + [ML^{n+}]_0 + [ML_2^{n+}]_0 + \dots + [ML_j^{n+}]_0}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j} = \frac{\sum_{j=0}^N [ML_j^{n+}]_0}{\sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j} \quad (\text{VII.3})$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de Nernst, se obtiene:

$$E = E_o' - \frac{RT}{nF} \ln [M]_0 \frac{\sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j}{\sum_{j=0}^N [ML_j^{n+}]_0} \quad (\text{VII.4})$$

Las únicas especies que llegan por difusión a la superficie electródica son los iones complejados. Puesto que se ha supuesto la existencia de equilibrios muy rápidos (móviles) a la corriente total contribuye el flujo difusivo de todas las especies<sup>(1)</sup> consecuentemente, de acuerdo con el modelo de la capa de difusión, se verifica:

$$\begin{aligned} i &= \sum_{j=0}^N i_{ML_j} = \sum_{j=0}^N I_{ML_j} \left( [ML_j^{n+}] - [ML_j^{n+}]_0 \right) = \\ &= I_{\text{exp}} \sum_{j=0}^N \left( [ML_j^{n+}] - [ML_j^{n+}]_0 \right) \end{aligned} \quad (\text{VII.5})$$

donde :

<sup>1)</sup> Este hecho se comprende teniendo en cuenta que aunque se reduce una especie, y por lo tanto disminuye su concentración en la superficie electródica, la existencia de equilibrio móvil produce la disminución "instantánea" del resto, lo que origina un flujo difusivo global, proporcional por lo tanto a la concentración total de especies complejas, hacia el electrodo.

$$I_{ML_j} = 0.627 n F D_{ML_j}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (\text{VII.6})$$

son las constantes de Ilkovic individuales e  $I_{\text{exp}}$  es el valor medio experimental de la constante de Ilkovic para la mezcla de complejos.

Cuando la concentración de complejo sobre la superficie electródica es nula, la expresión anterior conduce a la corriente límite:

$$i_d = I_{\text{exp}} \sum_{j=0}^N [ML_j^{n+}] \quad (\text{VII.7})$$

Recordando que el ión no complejo procede exclusivamente del equilibrio de disociación, la concentración de metal en la amalgama viene dada por:

$$i = I_M [M]_0 \quad (\text{VII.8})$$

De modo que la expresión (VII.4) queda de la siguiente forma:

$$E = E_o' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{exp}}}{I_{M^{n+}}} \frac{i}{(i_d - i)} \sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j \quad (\text{VII.9})$$

A partir de la ecuación (VII.9), se obtiene fácilmente el potencial de semionda, que comparado con la expresión de  $E_{1/2}$  correspondiente al ión no complejo, conduce a un desplazamiento del potencial de semionda:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^s - E_{1/2}^c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{exp}}}{I_{M^{n+}}} + \frac{RT}{nF} \ln \sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j \quad (\text{VII.10})$$

La ecuación anterior puede reorganizarse:

$$\frac{nF}{RT} (E_{1/2}^s - E_{1/2}^c) + \ln \frac{I_{M^{n+}}}{I_{\text{exp}}} = \ln \sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j \quad (\text{VII.11})$$

De tal modo que la expresión de la izquierda de la igualdad puede determinarse experimentalmente, definiéndose una función  $F_0(L)$ , tipo Leden:

$$F_0(L) = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E_{1/2}^s - E_{1/2}^c) + \ln \frac{I_{M^{n+}}}{I_{\text{exp}}} \right] \quad (\text{VII.12})$$

que permite reescribir la ecuación (VII.11) de la forma:

$$F_o(L) = \sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \quad (\text{VII.13})$$

De modo que una vez hallados los valores de  $F_o(L)$  a partir de los datos experimentales obtenidos a distintas concentraciones de ligando, se pueden determinar las distintas constantes de estabilidad definiendo tantas funciones  $F_j(L)$  como complejos se postulan:

$$F_1 = \frac{F_o - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots + \beta_j [L]^j$$

.....

$$F_{j-1} = \frac{F_{j-2} - \beta_{j-2}}{[L]} = \beta_{j-1} + \beta_j [L]$$

$$F_j = \frac{F_{j-1} - \beta_{j-1}}{[L]} = \beta_j$$

(VII.14)

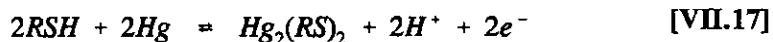
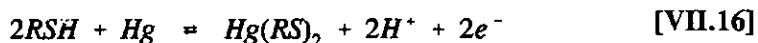
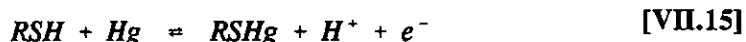
La precisión de las distintas constantes obtenidas depende de la precisión con que se haya determinado la primera de las funciones, lo que depende, a su vez, de la precisión de las medidas de los potenciales de semionda. Los errores cometidos en el cálculo de las funciones  $F_j(L)$  son acumulativos, de modo que cuando se determinen una serie de constantes, las más altas presentarán un error superior.

## VII.2

---

### *Comportamiento redox de la cisteína sobre electrodos de mercurio*

Para los tioles, la formación de un compuesto mercurial como consecuencia de la oxidación del mercurio en su presencia, es algo admitido y comprobado experimentalmente en muchos casos. Sin embargo, todavía no se ha llegado a un acuerdo sobre su estructura, habiéndose propuesto diferentes reacciones [KB40, Pe86], (los tioles se representarán de modo genérico como RSH):



De entre los compuestos tiólicicos, la cisteína ha sido uno de los más ampliamente estudiados dada su importancia en el campo bioquímico.

Los polarogramas DPP con barrido inverso, correspondientes al proceso de reducción del producto mercurial, presentan un único pico "A" a concentraciones bajas de cisteína. La corriente del pico aumenta linealmente con la concentración hasta alcanzar un valor límite entorno a una concentración de cisteína de  $2 \cdot 10^{-4}$  M, es entonces cuando aparece un segundo pico "B", a potenciales más positivos y que crece al aumentar la concentración [Vi92].



Estas observaciones están de acuerdo con las interpretaciones de Brdička [Br42, HV73, SL93] respecto a los efectos de la adsorción, y así la onda "B" que únicamente aparece cuando la superficie electródica ha alcanzado la cobertura máxima de especie electroactiva se corresponde con la *onda principal* asociada a la reacción electródica en disolución, mientras que "A", aparecida a potenciales más negativos, se comporta como una típica *post-onda de adsorción*, implicando la reducción del reactivo adsorbido, en este caso la adsorción ya esperada del compuesto mercurial.

El estudio de los polarogramas DPP con *barrido directo* ofrece unos resultados similares: aparición de una onda de adsorción "A" que varía linealmente con la concentración hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual aparece una segunda onda "B" a potenciales más positivos, de características análogas a las descritas anteriormente [Vi92]. Considerando que se trata de un proceso anódico esto significa que la onda "A" se corresponde con una *pre-onda de adsorción*, asociada a la adsorción del producto de reacción.

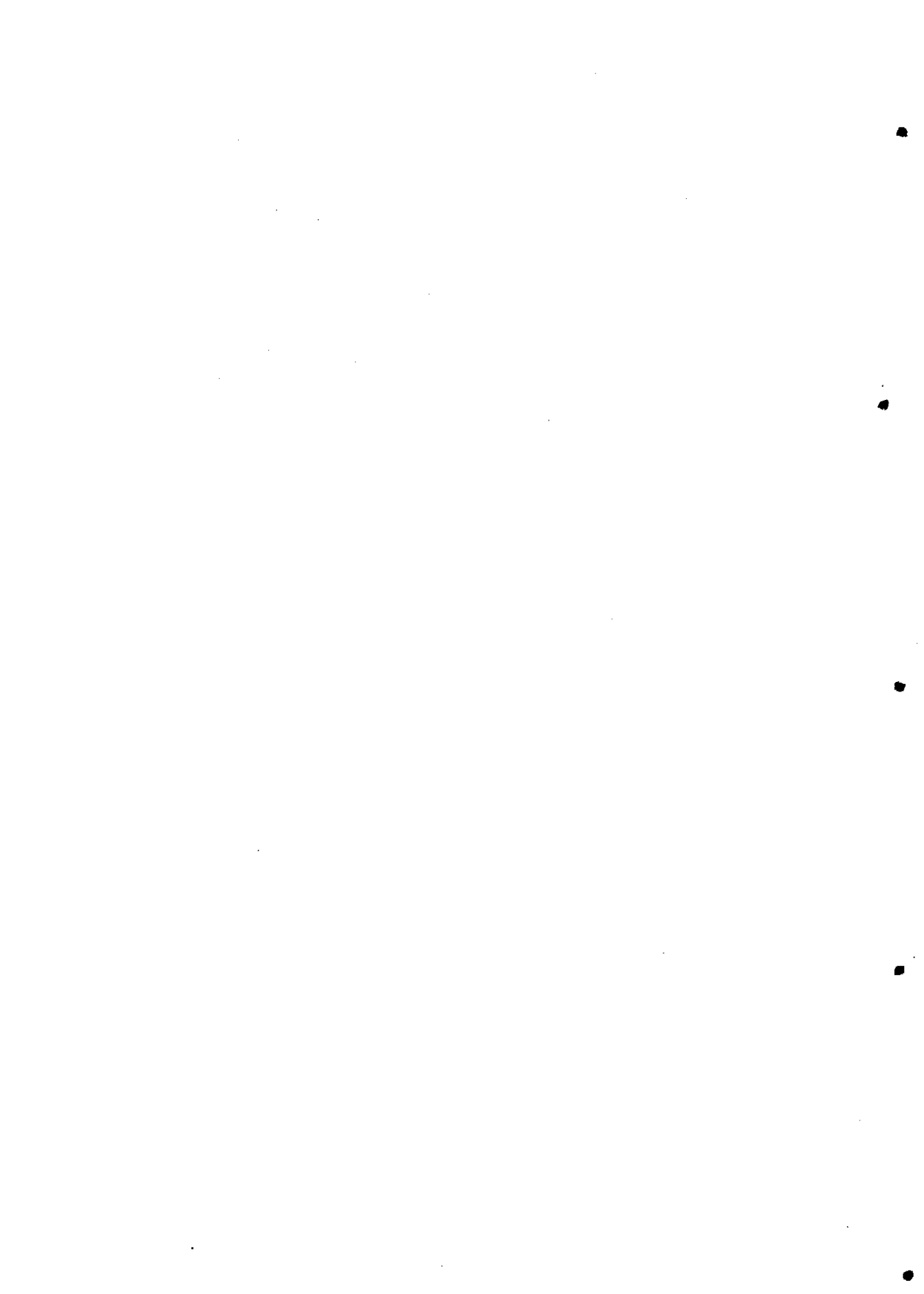
En ambos barridos, los potenciales de pico correspondientes tanto al barrido directo como al inverso varían con la concentración de sustancia electroactiva.

En NPP y en el rango de bajas concentraciones únicamente se observa una onda debido mientras que a concentraciones más altas los polarogramas obtenidos presentan irregularidades [Vi92], que en general están asociadas a procesos de electrocristalización de tiomercuriales sobre la superficie de mercurio y resultan difíciles de interpretar y analizar.

Observando los polarogramas RPP, proceso catódico, se aprecia un marcado máximo de corriente, que confirma la fuerte adsorción del reactivo. Por el contrario, estos máximos no se aprecian en los polarogramas con barrido directo de potencial, correspondientes al proceso de oxidación de la cisteína, lo que indicaría que la cisteína como tal no se debe adsorber, o al menos lo hace en un grado menor que el producto, sobre la superficie electródica. Este hecho se evidencia examinando la morfología de las curvas electrocapilares las cuales ponen de manifiesto una ligera adsorción de la cisteína a todas las concentraciones, si bien a altas concentraciones esta adsorción es menor que la correspondiente a la adsorción del producto de la reacción electródica [Vi92]. Además, las curvas ponen de manifiesto una fuerte adsorción del compuesto mercurial una vez que la cisteína alcanza una concentración superior a  $1 \cdot 10^{-4}$  M; a este valor se puede suponer, aproximadamente, que se alcanza la cobertura máxima de la superficie electródica (aparición de un segundo pico en DPP y una segunda onda en NPP y polarografía dc), [Vi92].

Por otra parte la presencia de una única onda con componente catódica y anódica en RPP evidencia la reversibilidad de la reacción [Vi92]. Los análisis semi-logarítmicos de las ondas se llevaron a cabo sobre los polarogramas obtenidos en NPP con barrido directo, la representación de  $E$  vs.  $\log i/(i_a-i)^2$  dió lugar a rectas de pendientes alrededor de 30 mV, lo que parece evidenciar la implicación de 2 electrones en el proceso.

Los resultados anteriores parecen apuntar, por lo tanto, hacia un mecanismo con 2 electrones más que a uno monoelectrónico de acuerdo con las reacciones (VII.16) y (VII.17) indicadas anteriormente.



## VII.3

### *Potenciales formales obtenidos en los calibrados ácidos del electrodo de vidrio en medio $KNO_3$*

En la tabla inferior se dan los datos de potencial formal  $E^0$  en  $KNO_3$  obtenidos en los calibrados ácidos del electrodo de vidrio en las fechas indicadas.  $p$  representa la pendiente nerstiana. Todos estos valores se encuentran representados en la figura IV.1.

$c$	$E^0$	$p$	$r$	Fecha
1.5	374.62	58.92	0.9999	/02/94
1.3	374.58	58.70	0.9999	/02/94
1.3	374.98	59.23	1.0000	16/03/94
1.3	372.93	58.85	0.99999	18/03/94
1.3	379.07	60.45	0.9999	08/02/95
1.3	379.78	60.39	0.99999	09/02/95
1.3	379.45	60.55	0.9999	13/02/95
1.3	379.81	60.47	0.9999	15/02/95
1.3	379.43	60.27	0.9999	17/02/95
1.3	378.25	59.97	0.9999	20/02/95
1.3	379.80	60.25	0.9999	21/02/95
1.3	379.93	60.22	0.9999	23/02/95
1.3	380.07	60.40	0.9999	02/03/95

I	E"	p	r	Fecha
1.3	380.20	60.42	0.9999	03/03/95
1.1	372.61	58.99	0.9999	/02/94
1.1	373.14	59.30	0.9999	/02/94
1.1	371.62	58.29	1.000	18/03/94
1.1	377.20	60.25	0.9999	06/02/95
1.1	378.54	60.25	0.9999	09/02/95
1.1	377.36	59.95	0.999	13/02/95
1.1	377.62	60.13	0.9999	14/02/95
1.1	378.08	60.13	0.99999	17/02/95
1.1	377.74	60.11	0.9999	20/02/95
1.1	378.98	60.38	0.9999	21/02/95
1.1	377.21	59.59	0.9999	22/02/95
1.1	377.63	59.83	0.9999	22/02/95
1.1	377.73	59.79	0.9999	23/02/95
1.1	378.72	60.14	0.9999	24/02/95
1.1	378.51	60.19	0.9999	24/02/95
1.1	377.84	59.94	0.9999	01/03/95
1.1	377.19	59.57	0.9999	02/03/95
1.1	378.92	60.28	0.9999	03/03/95
1.1	377.53	59.84	0.9999	03/03/95
0.9	371.99	58.97	0.9999	/02/94
0.9	371.94	59.03	0.9999	/02/94
0.9	370.58	58.82	0.9999	14/03/94
0.9	371.95	58.57	1.0000	16/06/94
0.9	371.76	59.17	1.0000	18/03/94
0.9	376.95	59.95	0.9999	08/02/95
0.9	377.14	60.05	0.9999	08/02/95
0.9	377.80	60.26	0.9999	09/02/95
0.9	377.65	60.45	0.9999	13/02/95
0.9	376.24	59.87	0.9999	14/02/95
0.9	377.46	60.08	0.9999	21/02/95
0.9	378.32	60.50	0.9999	22/02/95
0.9	377.25	59.97	0.9999	23/02/95
0.9	378.13	60.26	0.9999	24/02/95
0.9	377.33	59.97	0.9999	24/02/95
0.9	378.54	60.52	0.9999	24/02/95
0.7	371.40	58.83	0.9999	/02/94
0.7	371.07	58.84	0.9999	/02/94
0.7	370.97	59.00	0.9999	14/03/94
0.7	371.2	58.85	1.0000	16/03/94
0.7	375.98	59.83	0.9999	08/02/95

I	E''	p	r	Fecha
0.7	376.07	59.91	0.99999	08/02/95
0.7	377.20	60.27	0.9999	09/02/95
0.7	377.40	60.44	0.9999	10/02/95
0.7	375.53	59.90	0.9999	14/02/95
0.7	376.79	60.11	0.9999	15/02/95
0.7	376.76	60.20	0.9999	16/02/95
0.7	377.15	60.40	0.9999	16/02/95
0.7	377.51	60.39	0.9999	17/02/95
0.7	376.54	60.04	0.9999	17/02/95
0.7	375.58	60.02	0.9999	20/02/95
0.7	376.11	59.82	0.9999	21/02/95
0.7	376.77	60.03	0.9999	22/02/95
0.7	375.58	59.50	0.9999	23/02/95
0.7	376.18	59.76	0.9999	24/02/95
0.7	376.35	59.92	0.9999	24/02/95
0.7	374.40	59.27	0.9999	01/03/95
0.7	374.96	59.32	0.9999	02/03/95
0.5	370.23	58.95	0.9999	/02/94
0.5	371.90	59.08	0.9999	/02/94
0.5	371.76	59.19	0.9999	/02/94
0.5	370.81	59.28	0.9999	15/03/94
0.5	375.17	59.80	0.9999	08/02/95
0.5	374.88	59.61	0.9999	09/02/95
0.5	375.39	59.99	0.9999	13/02/95
0.5	374.28	59.60	0.9999	13/02/95
0.5	373.14	59.20	0.9999	14/02/95
0.5	375.94	59.96	0.9999	15/02/95
0.5	375.95	59.95	0.9999	16/02/95
0.5	375.81	60.03	0.9999	21/02/95
0.5	375.13	59.64	0.9999	22/02/95
0.5	374.40	59.25	0.9999	23/02/95
0.5	376.09	59.96	0.9999	24/02/95
0.5	374.56	59.81	0.9999	01/03/95
0.3	368.79	58.94	0.9999	/02/94
0.3	371.24	59.03	0.9999	/02/94
0.3	369.97	59.22	1.0000	15/03/94
0.3	373.55	59.52	0.9999	08/02/95
0.3	373.74	59.27	0.9999	09/02/95
0.3	373.57	59.60	0.9999	13/02/95
0.3	374.39	59.56	0.9999	14/02/95
0.3	374.34	59.71	0.9999	15/02/95

I	E''	p	r	Fecha
0.3	374.76	59.80	0.9999	16/02/95
0.3	373.72	59.53	0.99999	16/02/95
0.3	374.13	59.50	0.9999	17/02/95
0.3	373.81	59.35	0.9999	17/02/95
0.3	374.44	59.50	0.9999	21/02/95
0.3	373.57	59.18	0.9999	22/02/95
0.3	373.83	59.17	0.9999	23/02/95
0.3	375.38	59.89	0.999	24/02/95
0.3	374.95	59.81	0.9999	01/03/95
0.1	368.73	58.67	0.9999	14/03/94
0.1	374.96	59.46	0.9999	02/03/95
0.1	374.08	59.23	0.9999	02/03/95
0.1	374.50	59.49	0.9999	02/03/95
0.1	372.87	58.80	0.99999	03/03/95
0.1	373.62	59.02	0.99999	03/03/95

## VII.4

---

### *Constantes de ionización de los aminoácidos estudiados en distintos medios electrolíticos*

En las tablas siguientes figuran los valores de las constantes estequiométricas de los aminoácidos glicina, alanina, leucina, treonina y metionina en NaCl y agua de mar sintética (ASW). Dichos datos han sido utilizados en esta memoria y fueron determinados con anterioridad por nuestro grupo de trabajo [Fi94, Br94].

La conversión de escalas molalidad/molaridad de las constantes de ionización en medio NaCl se llevó a cabo de acuerdo con la expresión (IV.5.1) donde la relación ( $c_i/m_i$ ) se estableció a partir de datos volumétricos tabulados [We86], habiéndose obtenido la relación [Fi94]:

$$m_{NaCl} = 1.6 \cdot 10^{-4} + 1.0009 \cdot c_{NaCl} + 0.0180 \cdot c_{NaCl}^2 + 0.0011 \cdot c_{NaCl}^3 \quad (\text{VII.18})$$

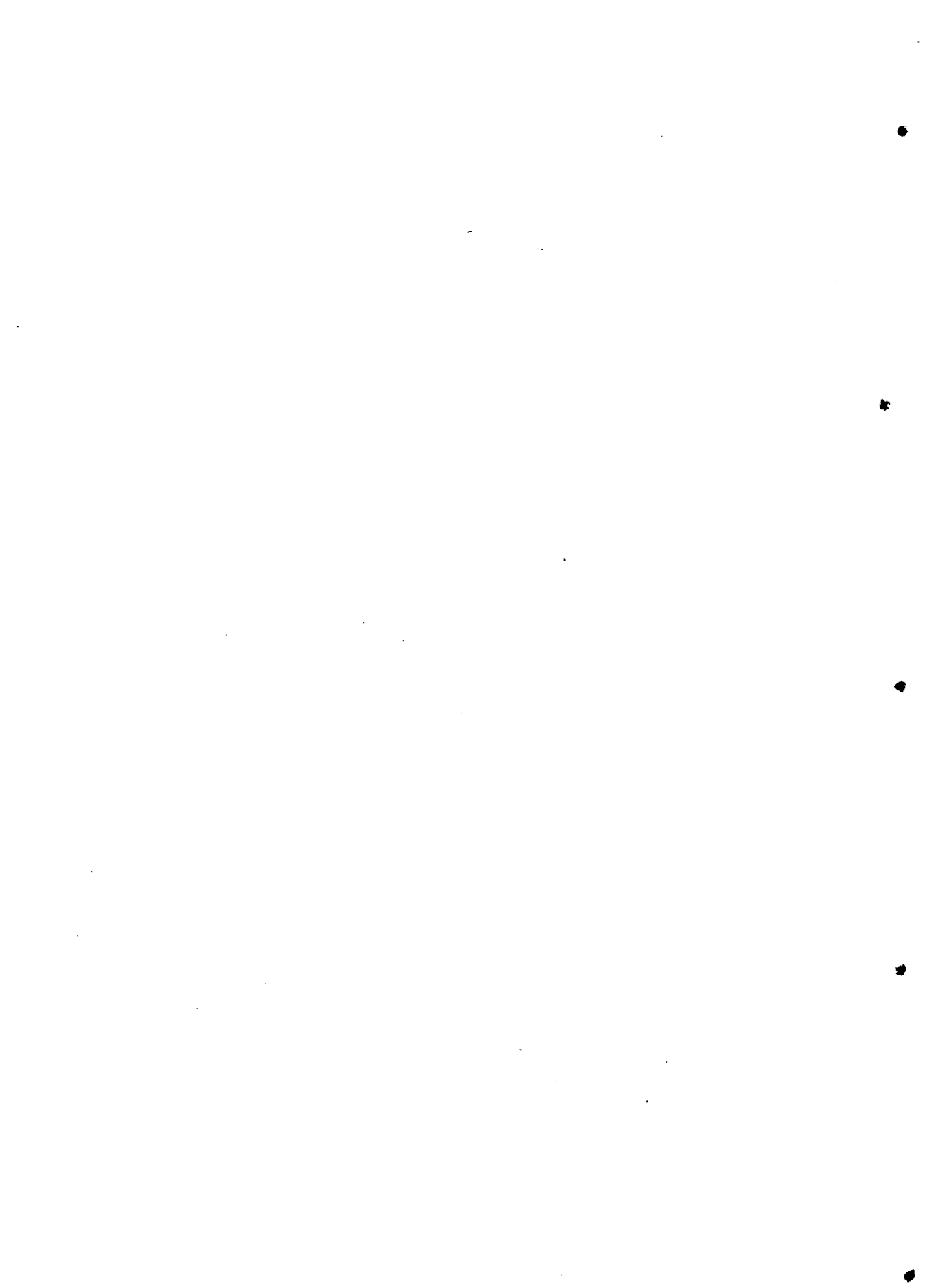
Por lo que respecta a la conversión de escalas en ASW véase el apartado (IV.3.5).



## glicina

<i>c</i>	<i>m</i>	$pK_1'(m)$	$pK_1'(c)$	$pK_2'(m)$	$pK_2'(c)$
<i>ASW</i>					
0.07	0.07	2.429	2.429	9.496	9.496
0.08	0.08	2.393	2.393	9.539	9.539
0.15	0.15	2.363	2.363	9.447	9.447
0.18	0.18	2.371	2.371	9.447	9.447
0.37	0.37	2.365	2.365	-	-
0.39	0.39	2.370	2.370	9.339	9.339
0.52	0.52	2.358	2.358	9.392	9.392
0.74	0.74	2.349	2.368	9.306	9.325
<i>KNO<sub>3</sub> [HB93a]</i>					
0.10	0.10	2.371	2.371	9.627	9.627
0.30	0.30	2.397	2.397	9.536	9.536
0.50	0.51	2.405	2.414	9.542	9.551
0.70	0.72	2.436	2.448	9.592	9.604
0.90	0.94	2.435	2.454	9.608	9.627
1.10	1.15	2.444	2.463	9.628	9.647
1.30	1.38	2.453	2.479	9.659	9.685
1.50	1.60	2.501	2.529	9.703	9.731
<i>NaCl [FB94]</i>					
0.05	0.05	2.327	2.327	9.549	9.549
0.10	0.10	-	-	9.535	9.535
0.20	0.20	2.279	2.279	9.464	9.464
0.30	0.30	2.279	2.279	9.456	9.456
0.50	0.50	2.294	2.294	9.460	9.460
0.60	0.61	2.334	2.338	9.461	9.465
0.70	0.71	2.373	2.379	9.468	9.474
0.80	0.81	-	-	9.472	9.477
0.90	0.92	2.415	2.423	9.516	9.524
1.00	1.02	2.446	2.455	9.587	9.596

	<i>alanina</i>	<i>leucina</i>	<i>metionina</i>	<i>treonina</i>
<i>NaCl [FB95b, FB95d]</i>				
<i>I(NaCl)</i>	<i>pK<sub>1</sub>'</i>			
0.05	2.534	2.516	2.399	2.392
0.17	2.521	2.504	2.343	2.357
0.39	2.478	2.470	2.324	2.338
0.56	2.554	2.356	2.405	2.398
0.86	2.627	2.623	2.488	2.480
1.25	2.700	2.693	2.560	2.585
	<i>pK<sub>2</sub>'</i>			
0.05	9.868	9.739	9.234	9.095
0.17	9.780	9.661	9.167	9.015
0.22	9.777	9.657	9.145	9.029
0.39	9.704	9.618		8.979
0.56	9.723	9.641	9.150	8.992
0.86	9.821	9.710	9.223	9.063
1.25	9.892	9.766	9.227	9.135
<i>ASW [FB95a, FB95c]</i>				
<i>I(ASW)</i>	<i>pK<sub>1</sub>'</i>			
0.09	2.478	2.424	2.251	2.293
0.26	2.415	2.414	2.271	2.261
0.43	2.414	2.388	2.261	2.223
0.53	2.422	2.396	2.272	2.290
0.62	2.465	2.473	2.384	2.342
	<i>pK<sub>2</sub>'</i>			
0.09	9.715	9.583	9.087	8.985
0.26	9.626	9.514	9.010	8.842
0.43	9.614	9.474	8.973	8.767
0.53	9.581	9.452	8.963	8.791
0.62	9.589	9.482	9.001	8.790



## VII.5

---

### *Composición del agua de mar empleada en la determinación de las constantes de ionización de los aminoácidos estudiados*

La disolución de ASW empleada en la determinación de las constantes de ionización de los aminoácidos que han sido estudiados en esta tesis doctoral está constituida por los electrolitos NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Fi94]. A partir de una disolución de salinidad 35‰, preparada de acuerdo con la receta de Millero, [Fi94],

$$m_{NaCl} = 0.42664$$

$$m_{KCl} = 0.01058$$

$$m_{MgCl_2} = 0.05518$$

$$m_{CaCl_2} = 0.05518$$

$$m_{Na_2SO_4} = 0.02926$$

$$m_{CaCl_2} = 0.01077$$

la molalidad de cada electrolito a cualquier otra salinidad se determina mediante la relación:

$$m_i = m_{35} \frac{27.570 \cdot S}{1000 - 1.0016 \cdot S} \quad (\text{VII.19})$$

donde  $m_{35}$  es la molalidad del componente  $i$  a salinidad  $S=35\text{‰}$

Por otra parte, la salinidad del agua de mar se puede relacionar con la fuerza iónica real mediante la expresión:

$$I = 0.0029 + 0.018575 \cdot S + 1.639 \cdot S^2 \quad (\text{VII.20})$$

S‰	I (molal)	$m_i$ (mol/kg agua)				
		NaCl	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
35.0	0.673	0.42664	0.01058	0.02926	0.01077	0.05518
50.0	0.973	0.61913	0.01535	0.04246	0.01563	0.08008
26.5	0.507	0.32020	0.00794	0.02196	0.00808	0.04141
25.0	0.478	0.30161	0.00748	0.02068	0.00761	0.03901
12.5	0.238	0.14889	0.00369	0.01021	0.00376	0.01926
10.0	0.190	0.11881	0.00296	0.00815	0.00300	0.01537
5.5	0.106	0.06505	0.00161	0.00446	0.00164	0.00841
5.0	0.096	0.05911	0.00147	0.00405	0.00149	0.00765

## VII.6

---

### *Datos bibliográficos del producto iónico del agua en distintos medios electrolíticos*

Recientemente, Kron y *col.* [KM95] han realizado una revisión bibliográfica de la constante del producto iónico del agua. Los valores recogidos en dicha revisión junto con los obtenidos por nuestro grupo de investigación [Br94, BF95a] se figuran en la tabla siguiente y han sido utilizados en el capítulo IV.4. dedicado al estudio del producto iónico del agua. Todos ellos fueron determinados mediante técnica potenciométrica con electrodo de vidrio o electrodo de hidrógeno. Los números entre paréntesis indican la desviación estándar en la última cifra decimal. Se incluye también el valor termodinámico obtenido por Harned y Owen [HO58].

La conversión del  $pK_w$  a la escala de molalidad se ha llevado a cabo mediante la ecuación [Br94]:

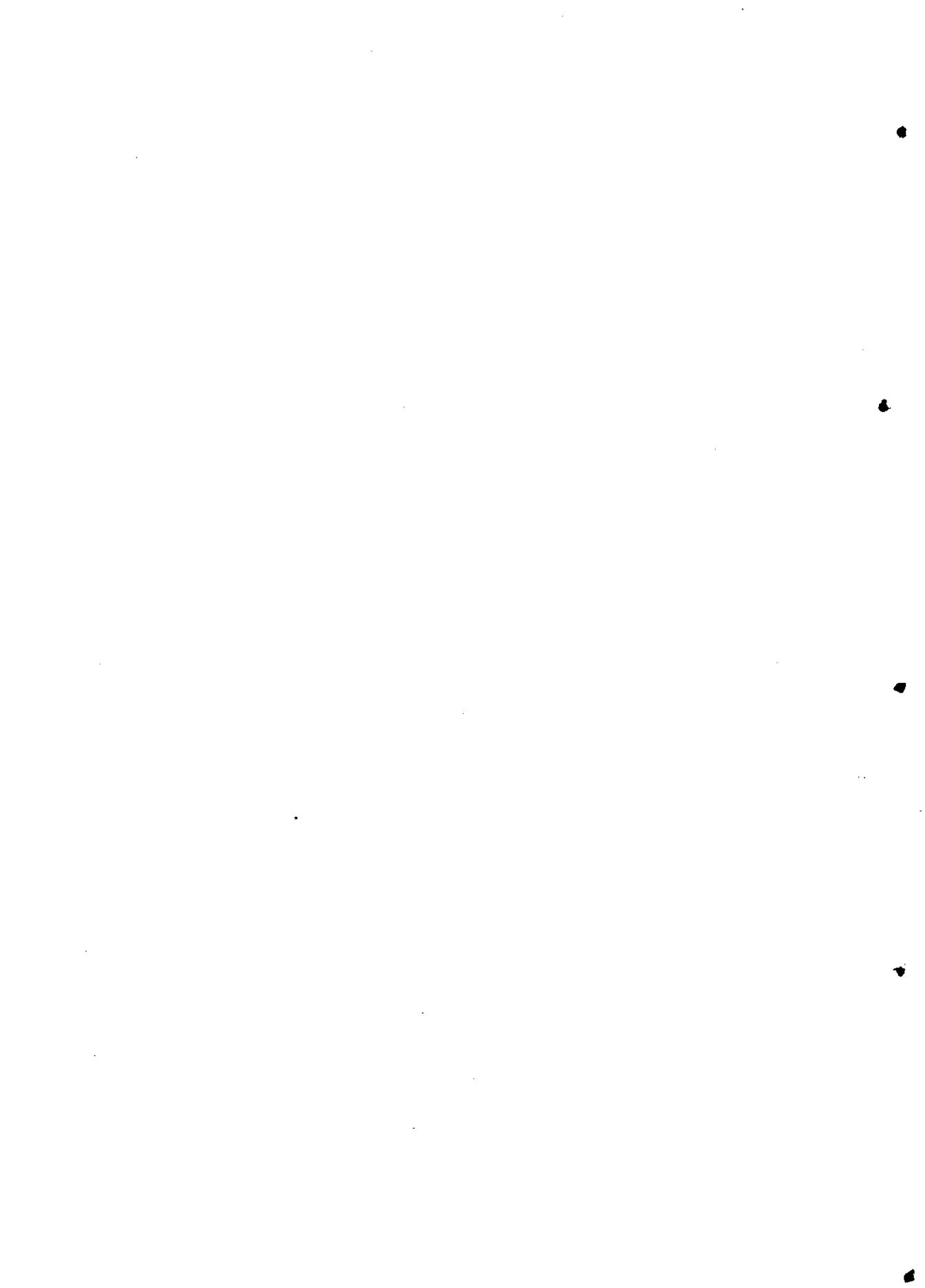
$$pK_w(m) = pK_w(c) + 2 \log \left( \frac{c_i}{m_i} \right) \quad (\text{VII.21})$$

donde la relación molaridad/molalidad para cada electrolito  $i$  se estima a partir de datos volumétricos tabulados [We86].

electrolito	molalidad (c)	molalidad (m)	pK <sub>a</sub> (c)	pK <sub>a</sub> (m)
KCl	2.0	2.1332	13.97	13.91
	3.0	3.3131	14.18	14.09
	sat.		14.39	
KCl	0.1	0.1006	13.78	13.77
	0.5	0.5087	13.76	13.74
	1.0	1.0329	13.80	13.77
	2.0	2.1332	13.96	13.90
	2.99	3.3008	14.17	14.08
	3.72	4.2186	14.34	14.23
KCl	3.0	3.3131	14.1462	14.0600
			14.1574	14.0712
KNO <sub>3</sub>	0.06	0.0603	13.809	13.805
	0.10	0.1007	13.778	13.772
	0.14	0.1412	13.753	13.746
	0.18	0.1818	13.749	13.740
KNO <sub>3</sub>	0.1	0.1007	13.78	13.77
KNO <sub>3</sub>	0.0087	0.0087	13.91	13.91
	0.0182	0.0183	13.88	13.88
	0.262	0.2655	13.73	13.72
	1.010	1.0557	13.73	13.69
	2.000	2.1870	13.88	13.80
KNO <sub>3</sub>	2.5	2.8020	13.9820	13.8830
NaCl	1	1.0220	13.78	13.76
	3	3.2030	14.03	13.97
NaCl	0.4	0.4041	13.75	13.76
	0.6	0.6084	13.76	13.75
	0.8	0.8144	13.78	13.74
NaCl	0.05	0.0502	13.805	13.802
	0.1	0.1005	13.775	13.771
	0.2	0.2013	13.749	13.743
	0.4	0.4041	13.733	13.724
	0.6	0.6084	13.727	13.715
	2.0	2.0873	13.866	13.829
NaCl	0.5	0.5060	13.7004	13.6900
			13.7319	13.7215
	1.0	1.0220	13.7169	13.6980
			13.7560	13.7371
	3.0	3.2030	14.0248	13.9680
14.0887			14.0318	
5.0	5.6124	14.4890	14.3872	
		14.5383	14.4379	

electrolito	molaridad (c)	molalidad (m)	pK <sub>a</sub> (c)	pK <sub>a</sub> (m)
NaCl	0.5	0.5060	13.6742	13.6638
	1.0	1.0220	13.714	13.695
	3.0	3.2030	13.989	13.932
NaCl	0.5	0.5060	13.62	13.61
	1.0	1.0220	13.7267	13.7078
	3.0	3.2030	14.02	13.96
NaClO <sub>4</sub>	1	1.0504	13.77	13.73
	3	3.4956	14.17	14.04
NaClO <sub>4</sub>	0.260	0.2638	13.73	13.72
NaClO <sub>4</sub>	1	1.0504	13.77	13.73
NaClO <sub>4</sub>	3	3.4956	14.22	14.09
NaClO <sub>4</sub>	0.1	0.1007	13.78	13.77
	0.5	0.5130	13.74	13.72
	1.0	1.0504	13.80	13.76
	2.0	2.2083	13.97	13.88
	2.99	3.4820	14.20	14.07
	3.8	4.6369	14.42	14.25
NaClO <sub>4</sub>	0.3	0.3050	13.76	13.75
NaClO <sub>4</sub>	0.1	0.1007	13.75	13.74
	0.4	0.5130	13.78	13.76
	1	1.0504	13.77	13.73
	?	3.4956	14.20	14.07
	5	6.5755	14.94	14.70
NaClO <sub>4</sub>	1.5	1.6146	13.95	13.89
	3.0	3.4956	14.09	13.96
NaClO <sub>4</sub>	3.0	3.4956	14.184	14.051
NaClO <sub>4</sub>	3.0	3.4956	14.15	14.02
KNO <sub>3</sub>	0.10	0.10	13.732	13.732
	0.20	0.20	13.669	13.669
	0.30	0.30	13.640	13.640
	0.50	0.51	13.644	13.627
	0.70	0.72	13.649	13.625
	0.90	0.94	13.686	13.648
	1.10	1.15	13.692	13.653
	1.30	1.38	13.721	13.669
	1.50	1.60	13.743	13.687
	0	0	13.996	13.996





## VII.7

### *Revisión bibliográfica de constantes de ionización de la cisteína*

Se han realizado una revisión bibliográfica de las constantes de protonación del aminoácido cisteína, la recopilación de estas constantes para el resto de los aminoácidos estudiados en esta tesis ya se llevó a cabo en una tesis doctoral anterior [Fi94]. Todos los valores indicados están determinados a 25°C, se indica también la fuerza iónica y, en algunos casos, el electrolito empleado. La gran mayoría de estas constantes fueron determinadas potenciométricamente.

c	log K <sub>1</sub>	log K <sub>2</sub>	log K <sub>3</sub>	Referencia
0.02-0.18	10.78	8.33	1.71	[BE37]
0.5	10.28	8.18	1.96	[CE43]
0.15 NaCl	10.40	8.30	-	[GN55]
0.15 KNO <sub>3</sub>	10.55	8.48	-	[LM55]
0.1 KCl	10.42	8.27	-	[Go56]
0.1 KNO <sub>3</sub>	10.11	8.13	-	[LM64]
0.02-1.00	10.76	8.39	-	[WI64]
0.16KNO <sub>3</sub>	10.36	8.21	-	[CM65]
0.01	10.70	8.37	-	[CM69a] [CM69b]
-	10.38	8.21	2.12	[CH71]

c	log K <sub>1</sub>	log K <sub>2</sub>	log K <sub>3</sub>	Referencia
3.0 NaClO <sub>4</sub>	10.709	8.784	2.44	[GW72]
-	10.25	8.25	-	[JB72]
0.1 KCl	10.361	8.178	1.896	[RJ72]
0.2 KNO <sub>3</sub>	10.36	8.27	2.28	[SR73]
0.5	10.48	8.48	2.02	[WL74]
0.5 NaClO <sub>4</sub>	10.55	8.48	1.96	[ZK75]
3.0 NaClO <sub>4</sub>	10.68	8.64	2.36	[BH76]
0.1 KCl	10.87	8.20	1.97	[PB79]
1.0 NaNO <sub>3</sub>	10.15	8.12	1.90	[JI81]
0.1 NaClO <sub>4</sub>	10.36	8.35	1.71	[MC81]
1.0 NaClO <sub>4</sub>	10.19	8.25	2.09	[BC82]
0.5 NaClO <sub>4</sub>	10.10	8.15	1.85	[Na82]
0.1 KNO <sub>3</sub>	10.552	8.244	-	[NM82]
0.1 KNO <sub>3</sub>	10.37	8.23	1.98	[AC83]
0.1 NaClO <sub>4</sub>	10.70	8.37	-	[BV83]
0.2 KCl	10.16	8.10	1.86	[HS83]
0.1 KNO <sub>3</sub>	-	8.244	2.308	[NM83]
0.5 NaClO <sub>4</sub>	10.407	8.286	-	[BC85]
-	10.4	8.25	2.10	[FH85]
0.1 NaClO <sub>4</sub>	10.75	8.95	2.96	[SN85b]
0.25 NaClO <sub>4</sub>	10.40	8.84	2.53	[SN85b]
0.5 NaClO <sub>4</sub>	10.37	8.77	2.50	[SN85b]
1.0 NaClO <sub>4</sub>	10.35	8.67	1.96	[SN85b]
1.0 NaNO <sub>3</sub>	10.26	8.07	2.02	[BA88]
0.1 KNO <sub>3</sub>	10.15	8.16	-	[Sh89]
3.0 NaClO <sub>4</sub>	10.69(2)	8.71(7)	2.40(4)	[Be95]
0	10.75(5)	8.36(3)	1.71	[Be95]

UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
Servicio de Bibliotecas



1700759618